НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису

ГАЙДУКІВСЬКА Христина Аркадіївна

УДК 538.9, 539.2

ПОЛІМЕРИ В АНІЗОТРОПНОМУ СЕРЕДОВИЩІ: УНІВЕРСАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ

01.04.0.2 – теоретична фізика

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

> Науковий керівник: доктор фіз.-мат.наук В.Б.Блавацька

Львів - 2016

3MICT

всту	Π	5
Розділ	1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	16
1.1.	Універсальні властивості полімерів	16
	1.1.1. Скейлінгові показники	17
	1.1.2. Властивості форми макромолекул	19
	1.1.3. Імовірності утворення петель і кілець	20
	1.1.4. Властивості напівгнучкості	23
1.2.	Полімери під дією спрямовуючого поля	25
1.3.	Полімери в середовищі з структурними неоднорідностями та в	
	обмежених середовищах	27
	1.3.1. Точковий безлад та перколяційний кластер	27
	1.3.2. Далекосяжно-скорельований безлад	28
	1.3.3. Капіляри та щілини	29
	1.3.4. Анізотропне середовище	30
1.4.	Висновки	32
Розділ	2. ГНУЧКІ ПОЛІМЕРИ В АНІЗОТРОПНОМУ СЕРЕ-	
	ДОВИЩІ	33
2.1.	Граткова модель полімеру в середовищі з безладом	33
2.2.	Побудова анізотропного безладу на гратці	35
2.3.	Метод дослідження	36
2.4.	Результати	38
	2.4.1. Скейлінгові показники	38
	2.4.2. Властивості форми	43

	2.4.3. Жорсткість в системі	45		
	2.4.4. Розподіл густини мономерів на мембрані	48		
2.5.	Неперервна модель	51		
2.6.	Розрахунок фізичних величин	54		
2.7.	Метод перенормування	58		
2.8.	Результати пренормування для моделі з анізотропією	60		
2.9.	Висновки	64		
Розділ	3. НАПІВГНУЧКІ ТА СПРЯМОВАНІ ПОЛІМЕРИ В АНІ-			
	ЗОТРОПНОМУ СЕРЕДОВИЩІ	67		
3.1.	ϵ -модель напівгнучних та надгнучких полімерів на гратці	67		
3.2.	Результати досліджень	69		
	3.2.1. Конформаційні переходи	69		
	3.2.2. Розподіли кількості найближчих сусідів	71		
	3.2.3. Персистентна довжина	73		
3.3.	<i>k</i> -модель напівгнучких полімерів	74		
3.4.	Результати	76		
	3.4.1. Кількість поворотів та середня довжина прямого сегменту	76		
	3.4.2. Питома теплоємність	77		
	3.4.3. Скейлінгові функції	79		
3.5.	Модель частково спрямованих полімерів	82		
3.6.	Результати	84		
	3.6.1. Спрямовані полімери	84		
	3.6.2. Частково спрямовані полімери	86		
3.7.	Висновки	88		
Розділ 4. КІЛЬЦЕВІ ПОЛІМЕРИ ТА ПЕТЛІ В НЕВПОРЯДКО-				
	ВАНОМУ СЕРЕДОВИЩІ	91		

3

4.1.	Неперервна модель кільцевих полімерів в середовищі з далеко-	
	сяжно-скорельованим безладом	91
4.2.	Розмірні співвідношення для кілець	93
	4.2.1. Розрахунок статистичної суми кільця	94
	4.2.2. Розрахунок радіуса гірації та відповідного розмірного спів-	
	відношення	96
	4.2.3. Розрахунок половинного радіуса та відповідного співвід-	
	ношення	103
4.3.	Імовірність утворення петель різної топології	106
	4.3.1. Опис петель в рамках неперервної моделі	106
	4.3.2. Результати	107
4.4.	Імовірність утворення кілець в анізотропному середовищі	113
4.5.	Висновки	116
ВИСНОВКИ		
Список використаних джерел		

4

вступ

Для широкого класу систем характерна наявність властивостей, залежних від напрямку в середовищі: анізотропія, що спостерігається як в маленьких монокристалах з низькою симетрією, так і в масштабах всесвіту (анізотропія реліктового випромінювання). Анізотропні властивості деяких систем є давно відомі, грунтовно досліджені, як, наприклад, подвійне променезаломлення, інші ж усе ще мало досліджені, а, можливо, й невідомі. Варто також зазначити, що анізотропія системи може проявлятись лише під дією деяких зовнішніх чинників, або ж змінювати свої властивості [1]. Найчастіше різними властивостями вздовж різних осей характеризуються кристали, для яких в загальному випадку показник заломлення, електропроникність, теплопровідність та низка інших чинників залежать від вибраного напрямку в системі, однак і в м'якій речовині, зокрема в рідкокристалічних та колоїдних системах, спостерігаються анізотропні властивості.

Анізотропія суцільного середовища може бути спричинена низкою чинників, серед яких, зокрема, і порушення симетрії кристалу, такі як деформації дислокації, чи наявності в кристалі домішок. Так, для магнітних систем було показано, що для цього типу об'єктів характерна анізотропія магнітних властивостей [2,3]. Такі системи характеризуються різною намагніченістю вздовж осей анізотропії [4,5]. А відповідні кореляційні довжини підпорядковуються законам скейлінгу:

$$\xi_{\parallel} \sim \tau^{\nu_{\parallel}} \qquad \xi_{\perp} \sim \tau^{\nu_{\perp}} \tag{1}$$

де $\tau = \frac{T-T_c}{T_c}$ з критичною температурою - T_c , а $\nu_{\perp} \nu_{\parallel}$ – універсальні критичні показники.

Разом з тим анізотропія може спостерігатись і в низці систем, таких як гелі

з протяжними волокнами [6], колоїдні розчини, всередині клітин [7] (комплекс Гольджі), та у міжклітинному середовищі, як наприклад, у м'язовій тканині чи тканині головного мозку [8]. Так, як було показано на експерименті, для останнього прикладу спостерігається анізотропія дифузії протеїнів [9].

В таких середовищах об'єм між протяжними просторовими неоднорідностями часто заповнений рідиною, що може містити розчинені у собі полімери природного чи штучного походження. Макромолекули в розчині володіють низкою властивостей, що не залежать від деталей хімічної структури [10–12]. Зокрема, це конформаційні властивості полімерів в хорошому розчиннику, а саме статистично усереднені за ансамблем всіх можливих конформацій величини, що є характерними для макромолекул в стані, коли мономери радше оточені молекулами розчинника, ніж іншими мономерами. Ціла низка таких властивостей є універсальними, тобто такими, що залежать лише від вимірності простору в якому знаходиться полімер. Так, до переліку універсальних характеристик макромолекул зокрема належать скейлінгові показники, які описують залежність фізичних параметрів від довжини ланцюжка в асимптотиці довгих ланцюжків [11], ротаційно інваріантні характеристики форми, як до прикладу асферичність [13], а також розмірні співвідношення, що відіграють ту ж роль в теорії полімерів, що співвідношення критичних амплітуд для магнетиків.

Варто зазначити, що у випадку середовищ з наявними домішками, вимірність простору в якому знаходиться макромолекула може бути фрактальною, на відміну від чистого середовища, де вона завжди набуває лише цілих значень. Кореляції густини домішок можуть спричинити появу складних протяжних просторових неоднорідностей, часто фрактальної структури [14].

Варто також зазначити, що анізотропна поведінка полімерних макромолекул може бути спричинена не лише наявністю домішок в середовищі, але і присутністю певного силового поля [15]. Так, до прикладу, заряджені макромолекули в електричному полі будуть видовжуватись в напрямку вздовж поля з більшою імовірністю, ніж в іншому напрямку. Теоретично такі моделі описуються спрямованим випадковим блуканням, для якого була встановлена наявність двох характерних масштабів середньоквадратичної відстані між кінцями полімеру $\langle R^2 \rangle$ в напрямку спрямовуючого поля (R_{\parallel}) , та перпендикулярно до нього (R_{\perp}) , які описуються різними скейлінговими законами:

$$\langle R_{\parallel}^2 \rangle \sim N^{2\nu_{\parallel}} \qquad \langle R_{\perp}^2 \rangle \sim N^{2\nu_{\perp}}$$
 (2)

де $\langle \ldots \rangle$ означає усереднення за ансамблем можливих конфігурацій, а N - молекулярна маса(кількість мономерів), а $\nu_{\parallel} = 1$, $\nu_{\perp} = 1/2$ універсальні критичні показники [16].

В цій роботі розглядаються конформаційні властивості макромолекул різної жорсткості (як гнучкі, так і напівгнучкі), а також спрямовані полімери в середовищі з дефектами складної структури, що можуть спричиняти просторову анізотропію.

Актуальність теми. В останні десятиліття багато уваги приділяється дослідженню статистичних властивостей макромолекул в середовищі з домішками тієї чи іншої структури [17–21]. Такий широкий інтерес пояснюється тим, що як природні, так і штучні полімери дуже часто знаходяться в розчині, що містить 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 внутріклітинне середовище з його органелами та дрібними включеннями, а також міжклітинне середовище, зокрема м'язова тканина, де клітини протяжної форми утворюють анізотропну структуру. Подібна ситуація спостерігається і в тканині мозку, де нейрони утворюють мережу з аксонів, а області між ними можна наближено вважати анізотропними [8]. В таких середовищах перебуває ціла низка життєво важливих макромолекул, як, до прикладу, ДНК, РНК та протеїни. Важливо відзначити, що тоді, 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, як гелі [6], колоїдні розчини, рідкокристалічні системи чи системи нанотрубок впорядкованих в заданому напрямку [22] володіє подібними властивостями, оскільки протяжні волокна в гелях чи кластери колоїдів утворюють в розчиннику домішки ненульової вимірності, що змінюватимуть універсальні властивості макромолекул [21,22] та не можуть більше вважатись тривіальними.

Однаково в природі й в техніці важливу роль відіграють не лише макромолекули лінійної структури, але і більш складні утворення, як зірки [23], полімерні сітки, квіткові полімери [24] та кільця [25]. Останні зокрема цікаві і тому, що деякі бактерії, як і деякі еукаріоти, мають ДНК кільцевої форми [26].

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 дослідження. *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 дефектами вимірності $0 < \varepsilon_d < 2$.

 Аналіз універсальних характеристик розміру та форми гнучких кільцевих макромолекул в середовищах зі 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. В роботі використовувались як чисельні так і аналітичні *методи дослідження*. Чисельне моделювання проводилось в рамках граткової моделі блукань без самоперетинів з використанням збіднено-збагаченого методу Розеблюта, досліджувались конформаційні властивості макромолекул в середовищах з дефектами складної структури, що можуть спричиняти анізотропію. Аналітичні дослідження проводились в рамках моделі неперервного ланцюжка із застосуванням методу прямого полімерного перенормування, де досліджувались універсальні характеристики макромолекул в середовищах з безладом. Наукова новизна одержаних результатів. Проаналізовано конформаційні властивості полімерних макромолекул в розчині за присутності структурних неоднорідностей вимірності ε_d , що спричиняють анізотропію середовища. Застосовуючи збіднено-збагачений метод Розенблюта 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 орієнтацій вздовж спрямовуючого поля) та напівгнучких 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 полімерних кілець у розчині за присутності структурних неоднорідностей, скорельованих на великих відстанях як r^{-a} . В рамках підходу прямого полімерного перенормування вперше отримано універсальні розмірні співвідношення.

Досліджено статистичні властивості напівгнучких макромолекул в рамках граткової моделі блукання без самоперетинів з енергією згину ϵ , 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 граткової 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 як: у роботі [27] здобувачем було отримано залежності кількості поворотів від енергії згину в дво- та тривимірному просторах; в роботах [28,29] 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 [30] в рамках неперервної моделі в ε —, δ -наближенні отримані значення універсальних розмірних співвідношень для кільцевих полімерів у середовищі з далекосяжно-скорельованим безладом, в роботі [31] 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 [32] аналітично отримані значення скейлінгових показників ймовірностей утворення петель в середовищі зі скорельованим безладом.

Апробація результатів дисертації. 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); 4th 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 Жаня Лямура (Нансі, Франція).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 6 статей у наукових виданнях [27–32], та 8 тез міжнародних конференцій [33–40].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, трьох розділів основної частини, загальних висновків та списку використаних джерел із 123 найменувань, містить 46 рисунків та 4 таблиць. Повний обсяг дисертації 130 сторінок.

У першому розділі здійснено огляд робіт присвячених дослідженню універсальних властивостей макромолекул в хорошому розчиннику.

У **другому розділі** проведено чисельні та аналітичні дослідження гнучких макромолекул в анізотропних середовищах.

В рамках чисельного моделювання дослідженні скейлінгові показники радіуса гірації для дефектів вимірності $0 < \varepsilon_d < 2$ із використанням збідненозбагаченого методу Розенблюта, в усіх випадках показано наявність різної поведінки в напрямку паралельному та перпендикулярному до дефектів. Також було досліджено особливості форми макромолекул в середовищі з безладом лінійної структури та показано зростання анізотропії форми макромолекул в таких середовищах. В розділі було досліджено особливості розподілу густини мономерів для полімеру між двома частково проникними площинами та показано наявність трьох максимумів в такому розподілі.

Використовуючи метод точного підрахунку блукань на гратці було досліджено властивості жорсткості макромолекул в середовищі з дефектами лінійної структури. Показано зростання жорсткості в таких середовищах.

Аналітично, для моделі неперервного ланцюжка було показано наявність двох характерних масштабів довжини для макромолекул в середовищі з дефектами вимірності ε_d , в просторі загальної вимірності d.

У **третьому розділі** в рамках граткової моделі без самоперетинів з використанням збіднено-збагаченого методу Розенблюта було досліджено особливості поведінки напівгнучких та спрямованих полімерів. Для моделі напівгнучких полімерів, з енергією згину ϵ , досліджено особливості переходів як напівгнучкий так і надгнучкий стан в залежності від значень енергії згину, для чого було запропоновано дослідження кількості згинів траєкторії. Досліджено особливості конфігурацій блукання в надгнучкому стані.

В рамках моделі упередженого блукання (biased Self Avoiding Walk) з параметром жорсткості k з використанням чисельного моделювання, було проаналізовано поведінку напівгнучких макромолекул в середовищі з дефектами лінійної структури, що спричиняють анізотропію середовища. Досліджуючи кількість згинів траєкторії та середню довжину прямого сегменту було показано ефективне зростання жорсткості макромолекул в анізотропному середовищі.

Для дослідження спрямованих полімерів в анізотропному середовищі було запропоновано розширення моделі із введенням параметру спрямування *p*. Чисельні дослідження моделі були проведені із застосуванням збіднено-збагаченого методу Розенблюта. Досліджувався випадок взаємно-перпендикулярно спрямованих лінійних дефектів та спрямовуючого поля. Для моделі було показано наявність трьох характерних масштабів довжини в напрямках дії обох анізотропій та в перпендикулярному до них напрямку. Показано існування конформаційного переходу від стану коли полімер спрямований вздовж дефектів, до стану спрямування вздовж поля.

В четвертому розділі було проведено аналітичні дослідження гнучких полімерних кілець та ймовірностей утворення петель на полімерному ланцюжку в рамках моделі неперервного ланцюжка з використанням прямого полімерного ланцюжка. Розглядався випадок макромолекул в середовищі з далекосяжноскорельованим безладом, коли дефекти скорельовані на великих відстанях за степеневим законом.

Для полімерних кілець були розраховані розмірні співвідношення: відношення радіусу гірації кільця до радіусу гірації ланцюжка та відношення половинного радіусу кільця до його ж радіусу гірації. Було показано, зростання обох параметрів в середовищі з безладом по відношенню до їх значень в чистому середовищі.

В розділі були розраховані скейлінгові показники, що визначають поведінку ймовірностей утворення петель на полімерному ланцюжку. Розглядався випадок утворення однієї петлі на ланцюжку з урахуванням взаємодії лише між двома мономерами. Було показано пониження ймовірностей формування петель в середовищі з безладом.

Також в розділі було проведене чисельне дослідження імовірності утворення кілець (петель між двома кінцевими мономерами) в середовищі з дефектами лінійної структури, що спричиняють анізотропію. Для них було показано зростання відповідного скейлінгового показника із зростанням концентрації дефектів.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У розділі представлено огляд робіт присвячених опису властивостей полімерних макромолекул різної топології як в чистих середовищах, так і в середовищах з наявними структурними неоднорідностями.

1.1. Універсальні властивості полімерів

В 20-х роках минулого століття Штаудінгер висунув гіпотезу про існування міцно зв'язаних структур високої молекулярної маси, що складаються з довгих ланцюжків - незалежних або з'єднаних в сітки. Ця гіпотеза була наслідком численних експериментів як в фізиці, так і в хімії впродовж понад ста років, та викликала тривалі дискусії поки не була остаточно прийнята на початку тридцятих років [10]. Такі об'єкти сьогодні називають полімерами, та розуміють під цим довгі ланцюжки, що складаються з окремих ланок – мономерів, що з'єднані хімічними зв'язками та можуть бути як однакової структури, так і різної. [15]

Полімери відіграють важливу роль як в біологічних процесах (ДНК, РНК, білки) так і в промисловості (поліетилен, поліхлорвініл, поліпропілен). Хіміки приділяють значну увагу отриманню макромолекул з наперед заданими фізичними та хімічними властивостями. Такі властивості найчастіше визначаються внутрішньою структурою мономерів та зв'язками між ними, або інакше кажучи – на локальному рівні, однак, як було показано, сам факт існування довгих ланцюжків є в своїй природі фундаментальним та володіє низкою унікальних властивостей [10]. Що дозволяє фізикам працювати у дусі Фейнмана "беручи найпростіші риси будь-якого явища і називати це "фізикою" залишаючи більш



Рис. 1.1. Зображення траєкторії SAW з 60000 кроків в двовимірному просторі отриманої в симуляції методом Розенблюта на простій квадратній гратці.

складні випадки на розгляд інших галузей" [41].

Ця особливість стає найбільш помітною при дослідженні статистичних властивостей макромолекул, коли основна увага приділяється їх універсальним характеристикам, тобто властивостям, що залежать в основному лише від факту, що полімер є довгою лінійною молекулою, та визначаються, зокрема, такими характеристиками, як якість розчинника чи наявність поверхонь та вимірність простору [15].

1.1.1. Скейлінгові показники. Дослідження універсальних властивостей полімерних ниток в хорошому розчиннику історично розпочалось із вивчення скейлінгових показників, що описують поведінку довгих полімерів в асимптотичному наближенні [12], з тим, що найбільша увага приділялась вивченню скейлінгового показника розміру (див.рис. 1.1):

$$\langle R_e^2 \rangle \sim \langle R_g^2 \rangle \sim N^{2\nu}$$
 (1.1)

де $\langle ... \rangle$ означає усереднення за ансамблем можливих конфігурацій ланцюжка $\langle R_e^2 \rangle$ середня відстань між кінцями ланцюжка, $\langle R_g^2 \rangle$ - радіус гірації, а ν скейлінговий показник, який рівний 1/2 для вимірностей простору $d \ge 4$, а для d < 4 залежить від вимірності простору. В рамках феноменологічної теорії Флорі цей показник задається виразом [12]:

$$\nu = \frac{3}{2+d} \tag{1.2}$$

З тим, що у випадку всіх цілих вимірностей простору, окрім d = 3 в діапазоні $d \le 4$ формула Флорі дає точний результат, який узгоджується з результатами чисельних симуляцій для цих вимірностей простору [42,43].

Інтерес до цього параметру може бути пояснений тим фактом, що він може бути виміряний на експерименті, як і розрахований в рамках цілої низки моделей (прикладом такої моделі є SAW (див.рис. 1.1)), а їх величини добре узгоджуються між собою. Так, для макромолекул в тривимірному просторі метод атомної мікроскопії дає $\nu = 0.585(14)$ [26], з чим не узгоджується показник отриманий в теорії Флорі,який дає $\nu = 0.6$ у тривимірному просторі, однак показник отриманий в рамках теоретико-польового підходу - $\nu = 0.5882(11)$ [44] значно краще узгоджується з експериментальними даними, як і результати отримані в підході чисельного моделювання *N*-крокової траєкторії SAW $\nu = 0.5877(6)$ [45].

Ще одним прикладом скейлінгового закону в описі універсальних властивостей полімерів є показник γ , що описує поведінку статистичної суми (кількості конфігурацій) макромолекули в розчині:

$$Z_N = \mu^N N^{1-\gamma},\tag{1.3}$$

де μ фугативність, що є неуніверсальною величиною і залежить від параметрів гратки на якій проводиться моделювання (на гіперкубічній гратці $\mu = 2d$, де d вимірність простору), однак разом з тим є фізичною величиною оскільки навіть в неперервному просторі відображає кількість можливих положень мономеру відносно сусідніх.

На відміну від фугативності скейлінговий показник γ є універсальною величиною та залежить лише від вимірності простору. Так для $d \ge 4$ ця величина рівна одиниці, а для нижчих вимірностей, як і у випадку з розмірним скейлінговим показником зберігається залежність від вимірності простору. З тим, що для двовимірного простору ця величина точно обчислювана: $\gamma = 43/32$ [46], а в тривимірному випадку в рамках теоретико-польової ренормгрупи дається приблизною оцінкою як: $\gamma = 1.1596(2)$ [44].

1.1.2. Властивості форми макромолекул. В процесі дослідження полімерних макромолекул було виявлено, що знання про форму макромолекул відіграє важливу роль в розумінні цілої низки властивостей, серед яких каталітичні [47], властивості в'язкості полімерних розчинів [48–50]. З тим, що для останніх було показано, що опис макромолекул, як сфер з радіусом R_g не узгоджується з результатами експерименту [51].

Для подолання цієї проблеми було запропоновано описувати форму полімерних макромолекул в термінах нормованих власних значень тензора гірації \hat{Q} , з тим, що для сферичної форми всі власні значення повинні бути однаковими. Проте, як було показано [51], навіть для найпростішої моделі полімеру випадкового блукання - форма окремої конфігурації не є сферичною, а радше видовженою, оскільки одне власне значення тензора гірації суттєво перевищує інші. Ці результати були пізніше підтверджені чисельним моделюванням [52].

Однак, як для випадку складніших аналітичних моделей, так і у випадку довгих ланцюжків в чисельному моделюванні, такий підхід для опису виявляється неефективним, позаяк вимагає значної затрати ресурсів (розв'язок багатьох кубічних рівнянь для тривимірного простору) та не дає універсальних ротаційно інваріантних характеристик макромолекул. Тим не менше, такі характеристики можуть бути представлені, як інваріанти того ж таки тензора гірації, а саме радіус гірації R_g , що виражається як слід тензора гірації та підпорядковується скейлінговому закону з показником ν . Як зазначалось вище тим же показником характеризується і середня відстань між кінцями ланцюга, а їх відношення - $\langle R_g \rangle / \langle R_e \rangle$ також дає універсальний параметр - так зване розмірне співвідношення, яке відіграє в теорії полімерів таку ж роль, що й відношення амплітуд в теорії магнетизму.

Два інші інваріанти, що можуть бути сформовані з компонентів тензора гірації це асферичність A_d , яка дозволяє описати відхилення форми від сферичної, позаяк рівна нулю для сфери і додатна та менша одиниці для інших форм з ним, що чим більше значення параметру тим форма макромолекули сильніше віддаляється від сфери та наближається до стержня для якого характерним значенням асферичності є одиниця. І врешті третій параметр - видовженість S_d , що відокремлює видовжені від сплющених форм полімеру, оскільки її значення для перших від'ємні, а для других додатні.

Параметр асферичності для гаусового ланцюжка рівний 1/2 [53,54], та трошки знижується для ланцюжка з забороненим об'ємом [13], однак не досягає нуля характерного для сферичної конфігурації, а додатні значення видовженості відрізняють видовжену конфігурацію еліпсоїда від сплюсненої [13].

1.1.3. Імовірності утворення петель і кілець. Для довгих полімерних ланцюжків важливу роль відіграють процеси заплутування ланцюжка. Під процесом заплутування розуміють випадок, коли декілька мономерів, розділених значною відстанню вздовж ланцюжка, наближаються один до одного на відстань, коли між ними виникатиме взаємодія в результаті чого утворюється петля на полімері, яка відіграє важливу роль в низці процесів таких, як регулювання генів [57] чи стабілізація білків [55, 56].

Найімовірнішим та найпростішим з погляду опису випадком петель є ті, що утворюються в результаті взаємодії лише двох мономерів. Для таких об'єктів було показано, що імовірність знайти петлю заданої довжини підпорядковується скейлінговому закону [58]:

$$P \sim |i - j|^{-d/2}$$
 (1.4)

де P імовірність утворення петлі довжиною |i - j| з тим, що i та j номери мономерів вздовж ланцюжка. Подальше дослідження властивостей цих об'єктів з урахуванням ефекту забороненого об'єму вказує на те, що положення мономеру на ланцюжку відіграє вирішальну роль [59], позаяк імовірність утворення петлі між мономерами всередині ланцюжка значно нижча від тієї для двох кінцевих мономерів [60], а скейлінговий закон в загальному випадку може бути записаний як:

$$P^a \sim |i - j|^{\lambda_a} \tag{1.5}$$

де λ_a - скейлінговий показник для певного типу петлі. Аналітичні [61] та чисельні [62,63] дослідження підтверджують ці результати. Зазначимо, що таких типів петель може бути лише три, а саме: петля утворена двома кінцевими (λ_0) , одним кінцевим і одним внутрішнім (λ_1) та двома внутрішніми (λ_2) мономерами, а відповідні значення цих величин, отримані в підході чисельного моделювання, відповідно є [62]:

$$\lambda_0 = 1.920, \quad \lambda_1 = 2.035, \quad \lambda_2 = 2.242.$$
 (1.6)

Із трьох типів петель найбільш поширений тип - кільце є також і найдосліжуванішим, оскільки важливий не лише для розуміння вищезгаданих явищ, але й існує як окремий об'єкт (див. рис. 1.2), наприклад, ДНК деяких бактерій [64] та еукаріотів [65], а отже є цікавим для досліджень.

Так для кілець було показано, що розмірний скейлінговий показник залишається таким самим, що і для звичайного ланцюжка [25]. Звичайно розраховувати цей параметр для цього об'єкту неможливо, виходячи з параметру середньоквадратичної відстані між кінцями ланцюга, позаяк вона не має сенсу



Рис. 1.2. Зображення кільцевої ДНК отриманої на експерименті [26]

для нього. Тим не менше, його можна розрахувати з радіусу гірації чи половинного радіусу (під останнім розуміється усереднена за конфігураціями відстань між мономерами i та i + N/2). Завдяки тому, що скейлінгові показники однакові, є сенс говорити, про розмірні співвідношення, які дозволяють отримати додаткову інформацію про досліджуваний об'єкт.

Першим з таких співвідношень є розмірне відношення *g*, яке означається як:

$$g \equiv \frac{\langle R_{g\,ring}^2 \rangle}{\langle R_{g\,chain}^2 \rangle} \tag{1.7}$$

де $\langle R_{gring}^2 \rangle$ та $\langle R_{gchain}^2 \rangle$ відповідно квадрати радіусів гірації кільця та ланцюжка, а співвідношення дозволяє кількісно оцінити відношення розмірів об'єктів та є універсальною величиною, що залежить лише від вимірності простору. В гаусовому наближенні було показано, що даний параметр рівний 1/2 [66] та зростає при врахуванні ефекту забороненого об'єму [67–69].

Іншим універсальним параметром, що описує поведінку кілець, є відношення

половинного радіуса до радіуса гірації кільцевого полімеру - *p*, який дається виразом [69, 70]:

$$p \equiv \frac{\langle R_{1/2\,ring}^2 \rangle}{\langle R_{g\,ring}^2 \rangle},\tag{1.8}$$

який описує розподіл мономерів вздовж макромолекули.

Варто зазначити, що кількість конфігурацій кільцевого полімеру описується розмірним скейлінговим показником ν , який співвідноситься з показником γ через гіперскейлінгове співвідношення [25]:

$$\gamma_{ring} = 1 - d\nu, \tag{1.9}$$

Це співвідношення можна отримати враховуючи, що в рамках O(n) моделі $\gamma_{ring} = \alpha - 1$, де α - показник теплоємності, що співвідноситься з розмірним скейлінговим показником через відоме гіперскейлінгове співвідношення: $\alpha = 2 - d\nu$.

1.1.4. Властивості напівгнучкості. Однак існує низка властивостей макромолекул, що не можуть бути описані в рамках вищезгаданих моделей і однією з них є властивість напівгнучкості, що характерна для макромолекул з внутрішньою жорсткістю. Такими властивостями володіє ціла низка біополімерів як ДНК чи білки. Жорсткість таких систем описується в термінах персистентної довжини l_p , що відображає відстань на якій вектор дотичної до траєкторії макромолекули є скорельованим. Типові значення персистентної довжини коливаються між кількома нанометрами та кількома міліметрами, що на кілька порядків перевищує типову персистентну довжину для гнучких полімерів. Таким чином, макромолекули з довжиною співмірною персистентній будуть абсолютно жорсткими [71], а у випадку довжин ланцюжків, що значно перевищують персистентну спостерігається закон скейлінгу характерний для гнучких полімерів.

Для абсолютно жорсткого полімеру можна вважати, що скейлінговий показник рівний одиниці ($\nu = 1$), як в одновимірному випадку, отож, спостерігається своєрідний перехід від поведінки стержня до клубка (перехід клубок-стрижень), який описується скейлінговою функцією [72]:

$$f(x) = \begin{cases} const & x \le 1\\ x^{2\nu-2} & x \gg 1 \end{cases}$$
(1.10)

де $x = N/l_p$ перенормована довжина ланцюжка, коли вважається, що довжина мономера співпадає з персистентною. Подальші дослідження конформаційного переходу, зокрема, в рамках моделі упередженого блукання (biased SAW) [72] показали, що запис скейлінгової функції, параметром якої є саме $x = N/l_p$ дозволяє описати перехід від стержневої конформації до клубка [73–75], а квадрат середньоквадратичної відстані між кінцями може бути представлений у вигляді:

$$\langle R_e^2 \rangle = N^2 f\left(\frac{N}{l_p}\right).$$
 (1.11)

Згодом було показано, що перехід "клубок-стержень" для випадку врахування ефекту забороненого об'єму відбувається через проміжну область, що описується гаусовим скейлінговим показником [76] (див. рис. 1.3).

Не менше уваги в дослідженнях приділялось і властивостям та визначенню персистентної довжини [72–74,77]. В рамках моделі упередженого блукання (BSAW), - для якої в її оригінальному означенні [72] характерна різна імовірність для кроків, що утворюють та не утворюють згин траєкторії, таким чином, що крок при якому утворюється згин буде менш ймовірний, - було показано, що персистентна довжина обернено пропорційна імовірності кроку, що утворює згин:

$$l_p \sim k^{-1} \tag{1.12}$$

де k імовірність зробити крок в напрямку відмінному від попереднього.



Рис. 1.3. Схематичне зображення залежності середньоквадратичної відстані між кінцями ланцюжка як функції його довжини для напівгнучкого полімеру [80]

З іншого боку, якщо із кожним згином асоціювати певну енергію, яку система набуває при згині, то персистентну довжину можна представити у формі [78,79]:

$$l_p \sim e^{\epsilon} \tag{1.13}$$

де ϵ енергія згину. Чим більше значення цього параметру, тим жорсткіша макромолекула і тим менша імовірність згину на траєкторії.

1.2. Полімери під дією спрямовуючого поля

Близькою за своїм означенням до моделі випадкового блукання є модель спрямованого блукання, що визначається вибором певного напрямку в просторі



Рис. 1.4. Приклади спрямованого блукання на простій квадратній гратці [15]

вздовж якого мономери можуть набувати лише додатних, або нульових проекцій (див. рис. 1.4). Така модель застосовується для опису макромолекули, що перебуває під дією певного поля напрямленого у вибраному напрямку. Це може бути як потік, так й електричне поле, останнє у випадку заряджених полімерів [15].

Модель спрямованого блукання була запропонована в 1983 році в роботі [82], хоча деякі автори вказують, що модель бере свій початок із роботи [81]. В роботі [82] було показано, що для даної моделі середньоквадратична відстань між кінцями ланцюжка на великих довжинах описується законом скейлінгу з показником відмінним від характерних для випадкового блукання чи блукання без самоперетинів.

Згодом в тому ж році ці результати було спростовано та показано, що цій моделі притаманна анізотропія й компоненти R_e у напрямку спрямування та перпендикулярно до нього підпорядковуються скейлінгу з різними показниками [16,83]:

$$\langle R_{\perp}^2 \rangle \sim N^{2\nu_{\perp}}, \qquad \langle R_{\parallel}^2 \rangle \sim N^{2\nu_{\parallel}}$$
 (1.14)

де ν_{\perp} та ν_{\parallel} відповідні скейлінгові показники, які для всіх вимірностей простору та незалежно від присутності чи відсутності ефекту забороненого об'єму мають

одні й ті ж значення [16]

$$\nu_{\perp} = \frac{1}{2}, \qquad \nu_{\parallel} = 1$$
 (1.15)

Варто також зазначити, що не лише розмірний скейлінг моделі спрямованого блукання відрізняється від блукань без самоперетинів, але і показник γ як і розмірні показники не залежатиме від ефекту забороненого та відповідає показнику характерному для гаусової моделі, а саме $\gamma = 1$.

1.3. Полімери в середовищі з структурними неоднорідностями та в обмежених середовищах

1.3.1. Точковий безлад та перколяційний кластер. В своїй статті 1981-го року Кремер [17] відкриває нову сторінку в дослідженні полімерів, а саме дослідження полімерів за присутності структурних неоднорідностей. В цій роботі він розглядає кубічну гранецентровану гратку з випадково розподіленими вузлами, що заборонені для блукання. Чисельне моделювання такої задачі показало, що для низьких концентрацій заборонених вузлів універсальна поведінка макромолекул не зміниться, однак при концентрації дефектів, що відповідає перколяційній, спостерігається поведінка з новим скейлінговим показником ν_{perc} , тобто система належить до нового класу універсальності.

Згодом Кім [18] аналітично в рамках *m*-векторної моделі довів тривіальність слабкого безладу в усіх порядках теорії збурень.

Однак питання із класом універсальності полімерів на перколяційному кластері викликало тривалі дискусії. Так, в низці робіт були отримані результати, що стверджували відсутність нового класу універсальності [84–86]. В той же час низка робіт для просторів різної розмірності, різними методами та на різних гратках [19,87–95] отримувала скейлінгові показники, що узгоджувались з результатом Кремера та відповідали значенню, що може даватись формулою Флорі, аналітичний аналог якої в рамках феноменологічної теорії для перколяційного кластера на деяких інших фракталів був отриманий в роботі [96].

Дослідження напівгнучких полімерів на фракталах вказують на існування цілої низки скейлінгових показників в залежності від енергії згину [78]:

$$\nu(\mu) = \frac{\log 3}{\log(3 + \mu^3 A^3(\mu))},\tag{1.16}$$

де $\mu = e^{\epsilon}$, а $A^{3}(\mu)$ є розв'язком рівняння $A^{3}(\mu) + \mu^{3}A^{3}(\mu) = 1$

У випадку спрямованих полімерів дослідження поведінки в середовищі з розведеним точковим безладом вказує на приналежність їх до того ж класу універсальності, що й у випадку чистого середовища [20], а у випадку перколяційного кластера спостерігається поведінка з показниками відмінними від чистого середовища [97], а саме:

$$\nu_{\perp} = \frac{2}{3}, \qquad \nu_{\parallel} = 1.$$
 (1.17)

1.3.2. Далекосяжно-скорельований безлад. Інша ситуація спостерігається коли в просторі наявні дефекти ненульової розмірності, розміри яких співмірні з розмірами самих полімерів, або ж пронизують всю систему, у формі ліній чи площин. Така ситуація може спостерігатись в аерогелях, колоїдних системах чи внутрішньоклітинному середовищі, яке значною мірою заповнене біохімічними елементами клітини.

Середовище зі структурними неоднорідностями фрактальної структури може бути змодельоване як точковий безлад, дефекти якого скорельовані згідно з певним законом [14]. В найпростішому для аналітичного опису випадку такі дефекти розглядаються як скорельовані на великих відстанях згідно зі степеневим законом [98]

$$g(r) \sim r^{-a} \tag{1.18}$$

де a параметр, що може бути співвіднесений з фрактальною вимірністю дефектів : $a = d - d_f$.

Така модель широко застосовувалась для опису скейлінгових властивостей полімерних систем як в підході теоретико-польової ренормгрупи, так і в рамках прямого перенормування. Було показано, що присутність в системі далекосяжно-скорельованого безладу змінює клас універсальності полімерних макромолекул, з тим, що розмірний показник зростає в порівнянні з чистим, що вказує на набухання клубка [21], а форма макромолекули в такому середовищі видовжується, на що вказує зростання анізотропії [23].

Дослідження полімерів складнішої структури, як зіркових макромолекул, чи поліелектролітів в далекосяжно-скорельованому середовищі вказують на існування цілого спектру показників для зіркових полімерів [99] та приналежність до різних класів універсальності заряджених полімерів в залежності від їх заряду [100].

1.3.3. Капіляри та щілини. Широко досліджуваним є випадок обмеженого середовища, коли полімерна макромолекула знаходиться в капілярі чи між двома площинами, та характеризується різною скейлінговою поведінкою на різних масштабах довжини макромолекули [101,102]. Для клубків, розмір яких співмірний з розмірами щілини чи капіляру ($\langle R_g^2 \rangle \sim D$), зберігається скейлінговий показник характерний для тривимірного простору, однак для макромолекул, розміри яких значно перевищують розміри щілини (капіляру), описуються скейлінговими показниками характерними для двовимірного (одновимірного) простору, з тим, що роль мономерів в цьому випадку відіграють блоби (див. рис. 1.5) [102]. Це означає, що для полімерів в обмеженому середовищі є характерним скейлінговий перехід [103–105].

Аналітичний опис такого переходу передбачає розгляд двох характерних масштабів – в паралельному та перпендикулярному до площин напрямках [104].



Рис. 1.5. Схематичне зображення Полімеру в щілині товщиною *D* полімеру із концепцією блобів [102]

З тим, що для малих значень N – поведінка в обох напрямках описується тривимірним скейлінговим показником, а зі зростанням довжини ланцюжка поведінка в паралельному напрямку поступово змінюється досягаючи типової для двовимірного простору, а в перпендикулярному напрямку прямує до константи.

Важливою особливістю поведінки макромолекул в щілинах є розподіл мономерів. Для випадкового блукання (RW) така поведінка описується законом:

$$\rho = 2sin^2 \left(\frac{\pi z}{D}\right) \tag{1.19}$$

де D відстань між площинами, а z відстань від однієї з площин до точки визначення густини. Варто зауважити, що для випадку, коли заборонений об'єм враховується, розподіл мономерів в перпендикулярному напрямку дещо розширюється порівняно з характерним для випадку випадкового блукання [103].

1.3.4. Анізотропне середовище. Схожа ситуація спостерігається, коли в середовищі наявні дефекти ненульової розмірності (див. рис. 1.6), що впорядковані в певному напрямку та випадково розподілені в перпендикулярному підпросторі. Така ситуація може спостерігатись в колоїдних системах, внутрі-



Рис. 1.6. Схематичне зображення полімеру в середовищі з протяжними дефектами лінійної вимірності $\varepsilon_d = 1$ [108].

шньоклітинному, міжклітинному середовищі, як до прикладу м'язова тканина [6, 106] чи тканини головного мозку [8, 9]. Таке середовище може бути змодельоване як точкові дефекти скорельовані в підпросторі розмірності ε_d та випадково розподілені в перпендикулярнопу підпросторі. З тим, що $\varepsilon_d = 1$ описує лінії, а $\varepsilon_d = 2$ відповідає площинам. Вперше така модель була представлена для магнетиків [5]. Для такої моделі було показано наявність нового класу універсальності для *m*-векторної моделі [4, 107]. В границі де Жена ця модель описує полімерні макромолекули в хорошому розчиннику з урахуванням забороненого об'єму. Однак для випадку анізотропії взяття границі веде до нефізичних значень показника.

Чисельно для моделі блукання на гратці, коли частина вузлів містить дефекти, що формують лінії, які проникають через всю систему було показано наявність двох характерних масштабів довжини, що підлягають скейлінговим законам з різними показниками [22]. Автори цієї роботи наводять скейлінгові аргументи, що дозволяють приблизно оцінити значення розмірних показників, що повинні спостерігатись у випадку анізотропії спричиненої наявністю в системі протяжних дефектів лінійної розмірності, які дають:

$$R_{\perp} \sim N^{0.27} \qquad R_{\parallel} \sim N^{0.81}$$
 (1.20)

що підтверджуються результатами чисельного моделювання на гратці.

Подібна модель розглядалась в роботі [108], з тим, що в даному випадку розглядалась адсорбція макромолекули на анізотропну структуру та отриманий результат індикує поведінку типову для полімеру в одновимірному просторі.

Варто також зазначити, що в роботі [20] розглядається вплив лінійного анізотропного безладу на поведінку спрямованих полімерів, який згідно з результатами моделювання не впливає на скейлінгову поведінку спрямованих макромолекул, однак автори не вказують в тексті роботи на паралельне чи перпендикулярне спрямування анізотропії у відношенні до спрямовуючого поля.

1.4. Висновки

Універсальні властивості макромолекул в чистих розчинниках, та за присутності нескорельованих дефектів, чи на фракталах грунтовно досліджені, тоді, як багато принципових питань, що відносяться до середовищ зі скорельованими дефектами, які можуть спричиняти просторову анізотропію залишаються нерозв'язаними. Зокрема:

- Конформаційні характеристики розміру та форми гнучких, напівгнучких та спрямованих полімерів в середовищі з безладом складної структури,що може спричиняти просторову анізотропію.

- Аналіз конформаційних переходів типу «гнучкість-жорсткість» в анізотропних середовищах.

- Дослідження поведінки макромолекул в середовищах з частково проникними стінками.

РОЗДІЛ 2

ГНУЧКІ ПОЛІМЕРИ В АНІЗОТРОПНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

У розділі досліджені конформаційні властивості гнучких полімерних макромолекул в хорошому розчиннику за присутності структурних неоднорідностей орієнтованих в заданому напрямку, що спричиняє появу в системі анізотропії. Розглядаються структурні неоднорідності фрактальної вимірності $0 < \varepsilon_d < 2$, які впорядковані в підпросторі ε_d та випадково розподілені в перпендикулярному $d - \varepsilon_d$ підпросторі. Система досліджується чисельно та аналітично. Чисельні результати отримуються в рамках граткової моделі SAW з використанням збіднено-збагаченого методу Розенблюта. Аналітично система досліджується методом прямого перенормування в рамках неперервної моделі Едвардса. Аналітично та чисельно підтверджено існування двох характерних масштабів довжини в системі, а також чисельно отримано значення скейлінгових показників для дефектів різної фрактальної вимірності. Чисельно проаналізовано властивості форми макромолекул в анізотропному середовищі, а також досліджені та обговорені властивості жорсткості в системі. Також в розділі були розглянуті властивості розподілу густини мономерів за присутності частково проникної мембрани, що є частковим випадком анізотропного середовища з дефектами вимірності $(1 < \varepsilon_d < 2)$. Результати досліджень опубліковані в роботах [28, 29].

2.1. Граткова модель полімеру в середовищі з безладом

Дослідження універсальних властивостей полімерів в хорошому розчиннику може бути проведене в рамках моделей блукань на гратці, однією з яких є блукання без самоперетинів (self awoiding walk - SAW). Полімерна макромолекула з N мономерів асоціюється з блуканням, що містить N кроків (див. 2.1а). В



Рис. 2.1. а:Схематичне представлення блукання без самоперетинів на простій квадратній гратці, де чорною лінією зображений полімер з 14 мономерів. б:Схематичне представлення блукання без самоперетинів на простій квадратній гратці з безладом, де чорною лінією зображений полімер з 14 мономерів, а червоними кружками зображені заборонені вузли.

рамках цієї моделі заборона двічі відвідувати один і той самий вузол моделює ефект забороненого об'єму, при якому мономеру енергетично вигідніше бути оточеному молекулами розчинника, ніж іншими мономерами. Так, на кубічній (квадратній) гратці будь-який мономер може займати не більше 2d - 1 позицій, де d вимірність простору [11].

Було показано, що універсальні властивості SAW не залежать від типу гратки і добре узгоджуються з результатами, отриманими в рамках аналітичних моделей та на експериментах. Так, скейлінговий показник радіусу гірації, отриманий чисельно для граткової моделі ($\nu = 0.587597(7)$ [109]), мало відрізняється від результату отриманого аналітично у двопетлевому наближенні ($\nu = 0.5882(1)$ [44]).

Узагальнення моделі для середовища з домішками було запропоновано на початку 1980-х років [17], де домішки були представлені як випадково вибрані вузли гратки, які блуканню заборонено відвідувати. Незважаючи на зовнішню простоту моделі, її дослідження викликали тривалу дискусію в літературі [17, 18, 84], в результаті якої низкою числових експериментів було підтверджено незмінність універсальних властивостей макромолекул за присутності домішок невеликої концентрації [84, 86] та появу нового класу універсальності



Рис. 2.2. Схематичне зображення полімеру в анізотропних середовищах. а: середовище з лінійними дефектами; б: середовище з дефектами фрактальної вимірності $0 < \varepsilon_d \leq 1$; в: середовище з дефектами фрактальної вимірності $1 < \varepsilon_d \leq 2$

при концентрації рівній перколяційній [19,95].

2.2. Побудова анізотропного безладу на гратці

Оскільки, як було показано в низці робіт, властивості, якими ми цікавимось, не залежать від типу гратки [10], в цій роботі було обрано кубічну гратку завдяки як її простоті, так і наявності очевидних строго перпендикулярних напрямків, що дозволяє сконструювати на її основі середовище з наперед заданими різними властивостями вздовж різних напрямків. На такій гратці анізотропія створена домішками цілої вимірності може виникнути за рахунок ліній ($\varepsilon_d = 1$) або площин ($\varepsilon_d = 2$) розташованих паралельно одна одній (див.рис.2.2а). Випадок з площинами не представляє для нас жодного інтересу, позаяк в цьому випадку простір автоматично поділяється на обмежені незв'язані області, і задача зводиться до розгляду полімеру в обмеженому просторі, що вже було досліджено в інших роботах, і що не є необмеженим анізотропним середовищем. Однак такий висновок не може стосуватись об'єктів фрактальної розмірності близької до двовимірної. З цих міркувань ми можемо виділити два типи, що однаково даватимуть анізотропію в паралельному та перпендикулярному до себе напрямку, проте дещо різнитимуться методом їх утворення на гратці (див.рис.2.2 б,в).

Перший тип - це домішки вимірності $0 < \varepsilon_d \leq 1$, орієнтовані вздовж вибраної осі (у нашому випадку – вісь "z") та випадково розподілені у перпендикулярній площині("xy"). Для побудови такого типу безладу випадковим чином на площині "xy" при фіксованій третій координаті вибираються вузли, кількість яких буде відповідати заданій концентрації від c = 0 до c = 0.9. Через ці вузли у напрямку осі "z" уявно проводимо лінії та випадковим чином вибираємо вузли вздовж цих ліній, які будуть заборонені для блукання. Концентрації цих вузлів змінюємо від p = 0.1 до p = 1, де останнє значення відповідає абсолютно непроникним лініям. Вимірність такого об'єкту може бути розрахована із відомого співвідношення між лінійним розміром та "кількістю частинок": $\varepsilon_d = \ln(pL)/\ln(L)$, де L лінійний розмір системи.

Подібним чином будуємо і об'єкти вимірності $1 < \varepsilon_d \leq 2$ з тим, що в цьому випадку розгляд розпочинаємо з випадкового вибору точок (0 < c < 0.9) вздовж осі "z", через які перпендикулярно осі проводимо уявні площини, на яких розміщуємо випадковим чином домішки, частка яких на площині змінюється від p = 0.1 до p = 0.9.

Варто зазначити, що для великих значень c та p в середовищах спостерігатимуться невеликі обмежені області у формі капілярів (на рисунку 2.3 зображено проекцію полімеру в лінійному безладі на площину "ху") чи щілин, в той час, як при малих значеннях обох параметрів об'ємна частка домішок cp буде незначною, що дозволятиме трактувати такий простір як безмежний та анізотропний, а в системі повинен спостерігатись перехід від безмежного до обмеженого середовища в залежності від об'ємної частки дефектів.

2.3. Метод дослідження

Полімери в середовищі з безладом у рамках граткових моделей можуть бути досліджені з використанням алгоритмів зростаючого ланцюжка. Для цих


Рис. 2.3. Проекція блукання в середовищі з лінійним безладом на площину "ху". Червона лінія - блукання, чорні вузли містять дефекти

алгоритмів характерний розрахунок фізичних характеристик на кожному кроці із послідовним додаванням мономерів один за одним. Так в рамках методу Розенблют-Розенблюта на *n*-му кроці є найбільше $m_n = 2d - 1$ можливостей зробити наступний крок [110], оскільки заборонено повертатись назад, однак величина може зменшуватись, якщо частина сусідніх вузлів вже зайнята траєкторією (див. рис. 2.4). Процедура повторюється, поки ланцюжок не досягне заданої довжини *N*. В рамках цього методу кожній траєкторії приписується вага:

$$W_n = \prod_{i=1}^n m_i. \tag{2.1}$$

Представлення ваги в алгоритм, дозволяє однаково враховувати всі отримані траєкторії, позаяк імовірність появи різних траєкторій різна. Спостережувані величини в рамках методу розраховуються як:

$$\langle (\ldots) \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{k=1}^M W_N^k(\ldots), \quad Z_N = \sum_{k=1}^M W_N^k,$$
 (2.2)

де підсумовування ведеться за всіма побудованими M конфігураціями, а W_N^k вага k-го ланцюжка. У випадку для системи з замороженим безладом проводиться також усереднення за різними реалізаціями безладу у вигляді:



Рис. 2.4. Схематичне представлення алгоритму зростаючого ланцюжка на простій квадратній гратці

$$\overline{(\ldots)} = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^{p} (\ldots).$$
(2.3)

Отримувана статистика може бути покращена представленням в алгоритм так званих параметрів контролю популяції [111–113], які знижують флуктуації ваги - ланцюжки з великою вагою подвоюються, а з малою викидаються з імовірністю 1/2, або ж зберігаються з вагою вдвічі збільшеною. Вагові обмеження: верхнє, вище якого відбувається збагачення, та нижнє, яке відповідає збідненню, задаються виразами:

$$W_n^> = C(Z_n/Z_1)(c_n/c_1)^2, \quad W_n^< = 0.2W_n^>,$$
(2.4)

де c_n - кількість ланцюжків довжиною n, а C-константа, що вибирається так, щоб кількість конфігурацій довжиною N за один тур циклу була близько 10-ти.

2.4. Результати

2.4.1. Скейлінгові показники. Дослідження властивостей полімерних макромолекул в середовищі з анізотропним безладом розпочинаємо з розгляду скейлінгових показників, а саме розмірних показників ν , яких у випадку анізотропії повинно бути два: один у напрямку перпендикулярному до дефектів, інший – у паралельному.

Моделювання проводилось на гратках, розміри яких в кілька раз перевищували середні розміри траєкторій, з тим, щоб ефекти скінченності граток не були присутні на результатах. Так для випадку суцільних ліній для ланцюжків довжиною до 300 ланок розглядались гратки розміром L = 900 вузлів, а для випадків з фрактальними дефектами – L = 300 при довжинах траєкторій до 150, що цілком задовільняє вимогу $N \ll L^{1/\nu}$, де ν розмірний показник для вибраної моделі, а в цьому випадку два показники для анізотропного середовища. Для всіх концентрацій c та p розглядається до 400 реплік безладу з побудовою до 10⁵ траєкторій SAW на кожній з реплік. Усереднення спостережуваних величин проводиться згідно з процедурою описаною вище (див.2.3).

Для дослідження розмірних показників розглядаються окремо компоненти відстані між кінцями ланцюжка в площині "xy" та паралельно осі "z":

$$\overline{\langle R_{||}^2 \rangle} = (z_N - z_0)^2 \sim N^{2\nu_{||}}, \qquad \overline{\langle R_{\perp}^2 \rangle} = (x_N - x_0)^2 + (y_N - y_0)^2 \sim N^{2\nu_{\perp}}, \quad (2.5)$$

з тим, що повний квадрат вектора визначається як: $R^2 = R_{\parallel}^2 + R_{\perp}^2$, а у випадку ізотропного середовища показники ν_{\parallel} та ν_{\perp} повинні співпадати [28,108]. Результати симуляцій в подвійному логарифмічному масштабі представлені на рисунку 2.5. У випадку чистого середовища (чорні криві) результати для всіх довжин добре лягають на пряму, однак у випадку наявності ліній ситуація змінюється і спостерігається перехід від поведінки характерної для чистого середовища до анізотропної. Так, для довжин ланцюжка менше 40-ка криві для різних концентрацій безладу йдуть паралельно одна одній та кривій для випадку відсутніх дефектів, тоді, як для великих довжин спостерігається поведінка, що сильно відрізняється від чистого випадку: відстань між кінцями ланцюжка зростає у паралельному, та спадає у перпендикулярному напрямках. Така ситуація добре узгоджується, з результатами відомими для поведінки макромолекул в капілярах чи щілинах, де для коротких ланцюжків спостерігається тривимірна поведінка, а для великих – одновимірна чи двовимірна відповідно. У



Рис. 2.5. Компоненти відстані між кінцями ланцюжка для різних концентрацій ліній (*p* = 1). а: перпендикулярна; b: паралельна.

випадках обмежених середовищ перехід пояснюється тим, що короткі ланцюжки не відчувають обмеження, яке стає відчутнім для довжин $N \sim D^{1/\nu_3}$, де Dдіаметр капіляру чи товщина щілини, а ν_3 скейлінговий показник в тривимірному просторі. Беручи до уваги сказане вище, факт, що скейлінгові показники означаються для великих $N \to \infty$, розраховуємо показники на ділянці N > 40. З цією метою апроксимуємо обрану ділянку прямою лінією:

$$\ln \overline{\langle R_a^2 \rangle} = 2\nu_a \ln N + Const, \qquad (2.6)$$

де $\overline{\langle R_a^2 \rangle}$ та ν_a відповідно компонента відстані між кінцями та скейлінговий показник у паралельному чи перпендикулярному напрямках. Результати апроксимування наведені на рисунку 2.6. Як і очікувалось, для великих концентрацій показники виходять на 1 у перпендикулярному напрямку, та на 0 у паралельному, що фактично означає існування одного скейлінгового показника характерного для SAW в одновимірному просторі. Цей перехід відбувається близько концентрації c = 0.4. Варто зазначити, що близькою до цього значення є перколяційна концентрація на простій квадратній гратці. Таким чином для концентрацій, що перевищують перколяційну, на гратці спостерігатимуться окремі області - капіляри - в межах яких може перебувати макромолекула, однак проникати з однієї



Рис. 2.6. Скейлінгові показники ν_{\parallel} (червона крива) та ν_{\perp} (чорна крива) для різної концентрації лінійних дефектів.

області в іншу заборонено (див. рис. 2.4).

Зовсім інша ситуація спостерігається у випадку малих концентрацій, де поведінка описується двома показниками, значення яких відмінні від нуля чи одиниці. З тим, що в паралельному напрямку показник більший за значення у чистому середовищі, а в перпендикулярному - менший. Також варто зазначити, що при концентрації безладу c = 0.2 значення показників добре узгоджуються з результатами представленими у статті [22], де також досліджувався вплив лінійного, анізотропного безладу на поведінку макромолекул, однак він проводився методом рептації та для меншого числа значень концентрації домішок.

Відзначимо, що при концентраціях нижче перколяційної спостерігається неперервна залежність ν_{\parallel} та ν_{\perp} від концентрації складних дефектів, на відміну від випадку ізотропного точкового безладу. З фізичного погляду це можна трактувати як чутливість показників до зростання анізотропії середовища.

Таким чином, зі сказаного вище можна зробити висновок, що полімери в середовищі з анізотропним безладом у формі лінійних дефектів з $\varepsilon_d = 1$ належать до окремого класу універсальності, однак залишається відкритим питання



Рис. 2.7. Компоненти відстані між кінцями ланцюжка для. а: частково проникні ліній; b: частково проникних площин.

чи справджуватиметься таке ж твердження у випадку анізотропії спричиненої фрактальними об'єктами. Щоб дати відповідь на це запитання було досліджено властивості блукання без самоперетинів за присутності частково проникних ліній чи площин. Розглядається широкий спектр значень як концентрації об'єктів c, так і концентрації дефектів на них p. Скейлінгові показники розраховуються за тією ж схемою, що і в попередньому випадку. Результати представлені на рисунку 2.7.

Для всього діапазону значень концентрацій c та p справджується твердження про зростання скейлінгового показника в паралельному напрямку, та спадання в перпендикулярному. З тим, що для дефектів з вимірністю $1 < \varepsilon_d < 2$ в границі високих концентрацій досягається поведінка двовимірного полімеру.

Розгляд широкого класу об'єктів, що спричиняють анізотропію в системі зі спостереженням двох характерних масштабів з різними скейлінговими показниками в напрямках паралельному та перпендикулярному до дефектів, дозволяє зробити висновок про приналежність таких систем до інших класів універсальності, де скейлінгові показники залежатимуть не лише від вимірності простору, але і від вимірності об'єктів, що утворюють анізотропію. Таке твердження добре узгоджується з відомим фактом залежності скейлінгових показників від параметрів безладу для випадку далекосяжно-скорельованого безладу, який може трактуватись як середовище з невпорядкованими домішками фрактальної вимірності.

2.4.2. Властивості форми. Розглянуті вище скейлінгові показники є лише однією із універсальних величин, що описують властивості макромолекул в розчинах, характеризуючи їх середні лінійні розміри. Так, показник ν описує не лише скейлінг відстані між кінцями ланцюжка, але і скейлінг радіуса гірації R_g , який в свою чергу визначається як шпур тензора гірації:

$$R_g = Sp\hat{Q},\tag{2.7}$$

тут \hat{Q} - тензор гірації, компоненти якого визначаються як:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{i=1}^{N} (x_i^{\alpha} - x_j^{\alpha}) (x_i^{\beta} - x_j^{\beta}), \ \alpha, \beta = 1, \dots, 3$$
(2.8)

де x^{α} , x^{β} компоненти радіус-вектора $\vec{r_i}$ *i*-го мономера. Даний тензор містить повну інформацію про взаєморозташування мономерів, а його власні значення дозволяють отримати інформацію про форму макромолекули. Однак в підході чисельного моделювання розв'язання такої задачі впирається в проблеми, оскільки для знаходження власних значень необхідно розв'язувати кубічні рівняння для кожної побудованої траєкторії, а це близько 10⁵ рівнянь, що вимагає суттєвих затрат комп'ютерного часу. З метою подолання цієї проблеми було запропоновано ввести ротаційно інваріантні характеристики: асферичність A_3 та видовженість S_3 , що є комбінаціями компонент тензора гірації та означаються для тривимірного простору як [13,54]:

$$A_3 = \frac{3}{2} \frac{\text{Tr}\,\check{Q}^2}{(\text{Tr}\,Q)^2}, \qquad S_3 = 27 \frac{\det \hat{Q}^2}{(\text{Tr}Q)^2}, \tag{2.9}$$

де $\check{Q} = Q - \hat{I} \text{Tr}Q/3$ (\hat{I} - одинична матриця). Асферичність змінюється в межа від 0 до 1, де нижня межа відповідає повністю сферичній формі, а верхня



Рис. 2.8. Схематичне представлення форми макромолекул.

– стержнеподібній (див. рис 2.8). Усі проміжні можливості форм - еліпсоїди відповідають проміжним значенням параметру. Так, для полімеру в чистому середовищі $A_3 \approx 0.45$, а значить навіть для випадку чистого середовища макромолекула не має сферичної форми. Однак асферичність не дає інформації про те, який це еліпсоїд - витягнений чи сплюснений. З цією метою вводиться другий параметр - видовженість. Його значення повинні змінюватись від -1/4до 2, де від'ємним значенням відповідатимуть сплюснені форми, а додатнім видовжені. З тим що $S_3 = 0$ відповідає сфері, а $S_3 = 2$ - лінії.

В цій роботі були розглянуті ланцюжки довжиною до 100 мономерів на простій кубічній гратці з анізотропним безладом, утвореним лінійними дефектами паралельної орієнтації. Оскільки через концентраційну залежність параметрів моделі можливо отримати лише якісні характеристики, а поведінка макромолекул в анізотропних середовищах, утворених різними дефектами, є якісно однаковою, як було показано вище, тут і надалі в чисельному моделюванні ми обмежуємось випадком лінійних дефектів як найпростіших та найпрозоріших для розгляду.

Так, для асферичності (див. рис 2.9) в анізотропному середовищі (c < 0.4) спостерігається невелике зростання, яке майже відсутнє для низьких значень концентрації, та збільшується із наближенням до перколяційного порогу, з тим,



Рис. 2.9. Асферичність полімерного ланцюжка в середовищі з анізотропним безладом. а: залежність асферичності від концентрації безладу *с* для різних довжин ланцюжка *N*; б: залежність асферичності від довжини ланцюжка *N* для різних концентрацій безладу *с*.

що вище критичної концентрації дефектів значення параметру зростають стрімко із довжиною ланцюжка та виходять на значення близькі до одиниці, а для граничних концентрацій досягають порогового значення характерного для стержнеподібної форми, що добре узгоджується з результатами для опису макромолекул в капілярах. Результати отримані в моделюванні ідентифікують розтяг макромолекули, однак для чисельного підтвердження такого висновку варто розглянути параметр видовженості - видовженість (див. рис 2.10). Як видно з рисунків, форми кривих дуже схожі на поведінку асферичності з тим же висновком про стержнеподібну форму для високих концентрацій. Однак більш суттєвим в цьому випадку є строго додатні значення параметру, що характеризують видовжену форму еліпсоїду, а разом з даними для скейлінгових показників та асферичності дозволяють зробити висновок про розтягування макромолекули в анізотропному середовищі вздовж напрямку анізотропії.

2.4.3. Жорсткість в системі. Одним із цікавих параметрів моделі SAW є кількість згинів, тобто кількість разів, коли траєкторія змінює напрямок. Цілком зрозуміло, що у випадку нашої задачі в границі високих концентра-



Рис. 2.10. Видовженість полімерного ланцюжка в середовищі з анізотропним безладом. а: залежність видовженості від концентрації безладу *с* для різних довжин ланцюжка *N*; б: залежність видовженості від довжини ланцюжка *N* для різних концентрацій безладу *с*.

цій (c = 0.9) очікується майже повна відсутність згинів, що можна трактувати як появу певної ефективної жорсткості в системі, спричиненої взаємодією полімерів з дефектами.

Спроба чисельного моделювання цієї системи в рамках алгоритмів Монте-Карло з ваговим усередненням за конфігураціями виявилась не ефективною, позаяк у випадку високих концентрацій безладу, вище перколяційної, спостерігаються флуктуації ваги, та значне пониження кількості можливих конфігурацій з граничним випадком, коли доступні лише дві можливі траєкторії. Ці ефекти не дозволяють отримати якісні результати в області концентрацій c > 0.4. З метою подолання цих проблем, задача була розглянута методом точного підрахунку: для 400 реплік безладу було враховано всі можливі конфігурації на кожній з них з ланцюжками довжиною до 10-ти ланок.

Результати моделювання вказують на те, що середня кількість згинів траєкторії залишається майже незмінною для концентрацій дефектів нижче перколяційної (див. рис 2.11), однак вище цього критичного значення концентрації спостерігається стрімкий спад параметру із досягненням очікуваного значення



Рис. 2.11. а: Залежність кількості згинів траєкторії SAW від концентрації безладу *с* отримана методом точного підрахунку для ланцюжів довжиною 10 ланок. б: Залежність середньої довжини прямого сегменту від концентрації безладу

близько нуля в границі високих концентрацій.

Для оцінки жорсткості в системі (а найчастіше для полімерів мається на увазі напівгнучкі макромолекули) прийнято використовувати персистентну довжину, як характеристику, зростання якої вказує на зростання жорсткості. В цьому ж випадку розглядається альтернативна характеристика - а саме середня довжина прямого сегменту, яка визначається як: $l_{ss} = \frac{N-1}{N_p}$, де N кількість ланок, а N_p кількість згинів. Як бачимо, ця величина слабо змінюється для малих концентрацій, та стрімко зростає із зростанням кількості дефектів, що вказує на збільшення жорсткості в системі спричиненій анізотропією середовища.

На завершення розгляду цього питання зупинимось коротко на розподілах імовірності (див. рис 2.12) середньої довжини прямого сегменту. Так, на графіку 2.116 представлена середня величина параметру. Цікаво подивитись який же її розподіл, який виявляється несиметричним, а так званим розподілом з широким хвостом, який розпливається зі зростанням концентрації безладу. Для спостережуваного розподілу характерне неспівпадіння найбільш імовірного та середнього значень. Так максимуми функцій співпадають для всіх значень, тоді коли спостережуване середнє значення параметру зростає із зростанням безла-



Рис. 2.12. Видовженість полімерного ланцюжка в середовищі з анізотропним безладом. а: залежність видовженості від концентрації безладу *с* для різних довжин ланцюжка *N*; б: залежність видовженості від довжини ланцюжка *N* для різних концентрацій безладу *с*.

ду. Для низьких концентрацій розподіли близькі до симетричного, який характерний для ізотропного середовища, та мають виразну асиметрію у випадку великої концентрації безладу, де і спостерігається неспівпадіння середнього та найімовірнішого значень.

2.4.4. Розподіл густини мономерів на мембрані. У попередніх розділах багато уваги приділялось випадкам лінійного безладу, однак не розглядалось питання: що ж відбуватиметься в системі, де анізотропія спричинена дефектами, вимірність яких дуже близька до 2? Як згадувалось вище, випадок непроникних площин не представляє для нас інтересу, однак розгляд частково проникних площин більш ніж цікавий, позаяк може моделювати частково проникні мембрани.

В цій роботі ми розглядаємо систему з двох частково проникних площин з імовірністю проникнення до 10%, між якими закріплений один з кінців макромолекули (див. рис. 2.13а), з тим що проникність на площинах однакова. Анізоторопні властивості, як скейлінгові показники чи характеристики форми в цій ситуації залишаються незмінними, та наявність площин позначається на



Рис. 2.13. а: Схематичне зображення моделі полімеру в проникній мембрані. б: Розподіл густини мономерів на мембрані товщиною D = 8.

розподілі густини мономерів.

Площини в системі розміщені перпендикулярно осі "z", і саме в цьому напрямку очікується спостереження нетипового розподілу. Таким чином, розглядається розподіл густини вздовж осі "z". Результати моделювання представлені на рисунку 2.13b. Симетрична картина на графіку є прямим наслідком симетрії, закладеної на самому початку, а саме вибір стартової точки посередині між площинами та однакові імовірності проникнення на кожній з площин.

Моделювання проводилось для ланцюжків до 600 ланок з побудовою до 10^7 для кожного імовірності проникнення 0 < q < 0, 1 та для відстаней між площинами D від 6-ти до 12-ти одиниць гратки. Очікується, що розподіл густини мономерів повинен залежати від координати z, імовірності проникнення q, відстані між цілинами D та довжини ланцюжка N. Варто зазначити, що розгляд більших відстаней між щілинами та надто довгих ланцюжків вимагають значних комп'ютерних ресурсів, бо чим ширша щілина, тим довші ланцюжки необхідно розглядати для досягнення рівноважного розподілу - дуже короткі ланцюжки можуть не взаємодіяти зі стінками взагалі, або ж стикнутись з ними недостатню кількість раз для проникнення назовні, та імовірного повернення

назад. Однак чим довші ланцюжки розглядаються, тим важче отримати для них задовільну статистику, так як число можливих конфігурацій зростає експоненційно. Таким чином, проводячи апроксимацію, було розглянуто залежність функції розподілу лише від z та q, з тим, що саме ці два параметри представляють найбільший інтерес в задачі, та кількість надійних даних для них достатня для проведення апроксимації.

Різкий згин - майже нульова густина мономерів на площині - не дозволяє розглядати функцію як одну, позаяк її важко апроксимувати однією аналітичною функцією, тому пік між площинами та пік назовні апроксимуються окремо.

У випадку повністю непроникних площин відомо, що розподіл мономерів між ними повинен бути пропорційний квадрату синуса відношення координати до ширини щілини - $\rho \sim \sin^2(2\pi z/D)$. В наших результатах спостерігається крива такої ж форми, однак її амплітуда залежить від імовірності проникнення:

$$\rho = \rho_1 \sin^2\left(\frac{\pi z}{D}\right), \qquad \rho_1 = Aexp(-q/t) + C, \qquad (2.10)$$

де ρ розподіл густини мономерів між площинами. Варто зазначити, що при аналізі даних для цієї ділянки можна нормувати координату на відстань між щілинами перед проведенням апроксимації і, таким чином, отримати залежність від товщини щілини. Однак можна також очікувати й залежності від D та Nдля параметрів A та C, та для встановлення цього потрібно розглянути більші значення параметрів D та N.

При апроксимації зовнішнього піку знаходимо, що він добре апроксимується функцією (див. рис. 2.14a)

$$\tilde{\rho} = \tilde{\rho}_1 exp\left(-exp\left(\frac{z-z_c}{\omega}\right) - \frac{z-z_c}{\omega} + 1\right), \quad \tilde{\rho}_1 = aq^b$$
(2.11)

де z_c, ω, a та b параметри, що можуть бути функціями D та N. З тим, що перші два слабо залежать від згаданих параметрів в розглянутій області значень, а



Рис. 2.14. а: Апроксимація зовнішнього піку. б: Апроксимація амплітуди зовнішнього піку для різних відстаней між щілинами.

другі два проявляють слабку лінійну залежність. Однак кількість даних, як вже зазначалось, є недостатньою для надійного встановлення залежностей.

На завершення розділу варто зазначити, що навіть незначна імовірність проникнення через площину дозволяє макромолекулі покинути щілину. Широкі бокові розподіли спричинені наявністю в системі ефекту забороненого об'єму, що спонукає вихід макромолекули зі щілини, оскільки більша кількість доступних конфігурацій у зовнішньому напівобмеженому просторі є більш енергетично вигідна.

2.5. Неперервна модель

Для аналітичного опису гнучких макромолекул в середовищі з дефектами зручно використовувати неперервну модель Едвардса, де макромолекула представляється як траєкторія довжиною S, що параметризується радіус-вектором $\vec{r}(s)$, де $s = 0 \dots S$ [115]. В рамках цієї моделі система може бути описана гамільтоніаном:

$$H = \frac{1}{2} \int_0^S \left(\frac{d\vec{r}(s)}{ds}\right)^2 ds + u \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' \delta(\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')) ds + \int_0^S V(\vec{r}(s)) ds,$$
(2.12)

де перший доданок описує зв'язність траєкторії, другий відображає факт відштовхування між двома мономерами, спричиненого присутністю забороненого об'єму (під забороненим об'ємом в цьому випадку розуміється те, що мономеру енергетично вигідніше бути оточеному молекулами розчинника, ніж іншими мономерами), а третій доданок відображає взаємодію між мономерами та дефектами в середовищі, де V – потенціал цієї взаємодії. Задача розглядається в рамках формалізму статистичної суми, яка означається як:

$$Z = \int D\vec{r}e^{-H},$$

де $\int D\vec{r}$ інтеграл за траєкторіями.

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 [116]. 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 [114,117–120], що дозволяє описувати скейлінгові властивості таких систем в рамках простішого для розгляду відпаленого безладу.

В рамках точності цієї моделі, після усереднення за безладом беруться до уваги тільки вклади від перших двох членів комулянтного ряду. Оскільки перші два доданки в гамільтоніані системи (2.12) не містять залежності від координат безладу, а отже усереднення стосуватиметься лише третього доданку, то можна записати:

$$\overline{\exp\left(\int_0^S V(\vec{r}(s'))ds'\right)} = \exp\left(\int_0^S \overline{V(\vec{r}(s'))}ds'\right)$$
$$\times \exp\left(\frac{1}{2}\int_0^S \int_0^{s'} \overline{V(\vec{r}(s'))V(\vec{r}(s''))} - \overline{V(\vec{r}(s'))}^2 ds' ds''\right),$$

де $\overline{V(\vec{r}(s'))}$ дає середню концентрацію дефектів ρ , другий комулянт може бути представлений у вигляді [5,108]:

$$\overline{V(\vec{r}(s'))V(\vec{r}(s''))} = v\,\delta^{d-\varepsilon_d}(r_{d-\varepsilon_d}(s') - r_{d-\varepsilon_d}(s'')), \qquad (2.13)$$

Запис комулянту в такій формі показує, що дефекти в системі скорельовані в підпросторі ε_d , та випадково розподілені у перпендикулярному підпросторі, що відповідає наявності в системі дефектів вимірності ε_d , які розташовані паралельно один одному. Беручи це до уваги, результат усереднення можна записати у вигляді:

$$\overline{\exp\left(\int_0^S V(\vec{r}(s'))ds'\right)} = \exp\left(\rho S + \frac{v}{2}\,\delta^{d-\varepsilon_d}(r_{d-\varepsilon_d}(s') - r_{d-\varepsilon_d}(s'')) + \frac{1}{2}\rho^2 S^2\right)$$

Доданки $\rho S + \frac{1}{2}\rho^2 S^2$ можуть бути опущені, оскільки дають тривіальну константу зсуву статистичної суми і не впливають на скейлінгову поведінку системи. З урахуванням цього, усереднена за безладом статистична сума може бути записана у вигляді:

$$\overline{Z} = \int d\vec{r} e^{-H^{eff}}, \qquad (2.14)$$

де H^{eff} - ефективний гамільтоніан системи в наближенні двочастинкових вза-

ємодій, який дається виразом:

$$H^{eff} = \frac{1}{2} \int_0^S \left(\frac{d\vec{r}(S)}{ds}\right)^2 ds + u \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' \delta(\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')) ds - v \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' \delta^{d-\varepsilon_d} (r_{d-\varepsilon_d}(s') - r_{d-\varepsilon_d}(s'')).$$
(2.15)

2.6. Розрахунок фізичних величин

Розрахунок фізичних величин зручно розпочати із розгляду обмеженої статсуми:

$$\widetilde{Z}(\vec{k},S) = \overline{\left\langle \mathrm{e}^{i\vec{k}(\vec{r}(S)-\vec{r}(0)} \right\rangle}$$
(2.16)

де $\overline{\langle (\ldots) \rangle}$ позначає усереднення з гамільтоніаном (2.15). Із обмеженої статсуми можна легко отримати такі величини, як статистична сума та відстань між кінцями ланцюжка, з тим, що статистична сума отримується при $\vec{k} = 0$, а відстань між кінцями може бути обчислена як:

$$\overline{\langle R^2 \rangle} = -2 \frac{1}{Z(S)} \left[\frac{d}{d\vec{k}} \tilde{Z}(\vec{k}, S) \right]_{\vec{k}=0},$$

Для обчислення обмеженої статистичної суми використовується теорія збурень за константами зв'язку u та v. Доданки ряду теорії збурень можуть бути представлені у вигляді діаграм (див. рис. 2.15), де діаграма D1 описує невзаємодіючий ланцюг (Гаусовий), дві наступні відповідають однопетлевому наближенню полімеру з двочастинковою взаємодією, з тим, що штрихована лінія (діаграма D2) відповідає відштовхуванню між мономерами в результаті ефекту забороненого об'єму з константою взаємодії u, а хвиляста - описує притягання між мономерами в результаті взаємодії з дефектами з константою взаємодії v (діаграма D3).

У гаусовому наближенні обмежена статистична сума може бути розрахована точно, позаяк всі наближення (врахування лише другого комулянта чи розклад в ряд теорії збурень) відносяться до інших частин гамільтоніану та не зачіпають



Рис. 2.15. Діаграмний ряд для обмеженої статистичної суми в однопетлевому наближені його гаусову частину. Таким чином, можна записати:

$$\widetilde{Z}(\vec{k},S) = \frac{1}{\overline{Z}_0(S)} \int d\vec{r} exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^S \left(\frac{d\vec{r}(S)}{ds}\right)^2 ds + i\vec{k}(\vec{r}(S) - \vec{r}(0))\right), \quad (2.17)$$

де $\overline{Z}_0(S)$ - статистична сума гаусового ланцюжка довжиною S. Різницю в другому доданку можна переписати як: $\int_0^S \left(\frac{d\vec{r}(S)}{ds}\right) ds$, що дозволяє доповненням до повного квадрату переписати вираз:

$$\widetilde{Z}(\vec{k},S) = \frac{1}{\overline{Z}_0(S)} \int d\vec{r} exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^S \left(\frac{d\vec{r}(S)}{ds} - i\vec{k}\right)^2 ds - \frac{\vec{k}^2}{2}S\right),\tag{2.18}$$

де перший доданок лінійною заміною змінних може бути зведений до виразу для статсуми гаусового ланцюга, а другий є константою, що не залежить від радіус-вектора \vec{r} і може бути винесений за знак інтегрування за траєкторіями. В результаті чого, вираз для обмеженої статистичної суми може бути записаний як:

$$\widetilde{Z}(\vec{k},S) = exp\left(-\frac{\vec{k}^2}{2}S\right).$$
(2.19)

Розрахована з цього виразу відстань між кінцями ланцюжка буде: $\langle R^2 \rangle = Sd$, а оскільки S може бути зіставлена з кількістю мономерів як: $S \sim Nl^2$, де l^2 середня довжина мономеру, для відстані між кінцями ланцюга повинно справджуватись $\langle R^2 \rangle = S^{2\nu}d$, що при зіставленні з виразом отриманим вище дає $\nu = 1/2$.

Для врахування впливу ефектів взаємодії необхідно розглянути перший порядок теорії збурень, що представляється однопетлевими діаграмами D2 та D3. Вирази для цих діаграм можуть бути записані як:

$$D2 = -\frac{u}{\overline{Z}_{0}(S)} \int d\vec{r} \int_{0}^{S} ds' \int_{0}^{s'} ds'' \delta(\vec{r}(S) - \vec{r}(0)) e^{-\frac{1}{2} \int_{0}^{S} \left(\frac{d\vec{r}(S)}{ds}\right)^{2} ds + i\vec{k}(\vec{r}(S) - \vec{r}(0))},$$

$$D3 = \frac{v}{\overline{Z}_{0}(S)} \int d\vec{r} \int_{0}^{S} ds' \int_{0}^{s'} ds'' \delta^{d-\varepsilon_{d}}(\vec{r}_{d-\varepsilon_{d}}(S) - \vec{r}_{d-\varepsilon_{d}}(0))$$

$$\times e^{-\frac{1}{2} \int_{0}^{S} \left(\frac{d\vec{r}(S)}{ds}\right)^{2} ds + i\vec{k}(\vec{r}(S) - \vec{r}(0))},$$
(2.20)

де дельта-функції можуть бути переписані в експоненційному представленні як:

$$\delta^x(\vec{r_x}(S) - \vec{r_x}(0)) = \frac{1}{(2\pi)^x} \int d^x e^{-i\vec{q_x}(\vec{r_x}(S) - \vec{r_x}(0))}, \qquad (2.21)$$

де *x* – вимірність простору, на якому задана дельта-функція. Використовуючи вирази для дельта-функцій та метод доповнення до повного квадрату, описаний вище, вирази можна переписати як:

$$D2 = -\frac{u}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{q} \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' e^{-\frac{\vec{q}^2}{2}(s''-s')} e^{-\frac{\vec{k}^2}{2}(S-s''+s')},$$

$$D3 = \frac{v}{(2\pi)^{d-\varepsilon_d}} \int d^{d-\varepsilon_d} \vec{q} \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' e^{-\frac{\vec{q}^2_{d-\varepsilon_d}}{2}(s''-s')}$$

$$\times e^{-\frac{\vec{k}^2_{d-\varepsilon_d}}{2}(S-s''+s')} e^{-\frac{\vec{k}^2_{\varepsilon_d}}{2}S}.$$
(2.22)

У виразах може бути виконане інтегрування за вектором \vec{q} , використовуючи означення гаусового інтегралу: $\int d^x y e^{-a\vec{y}^2} = (2\pi)^{x/2} a^{-x/2}$, в результаті чого можна записати:

$$D2 = -\frac{u}{(2\pi)^{d/2}} \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' (s'' - s')^{-d/2} e^{-\frac{k^2}{2}(S - s'' + s')},$$

$$D3 = \frac{v}{(2\pi)^{(d-\varepsilon_d)/2}} \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' (s'' - s')^{-(d-\varepsilon_d)/2} e^{-\frac{\vec{k}_{d-\varepsilon_d}^2}{2}(S - s'' + s')} e^{-\frac{\vec{k}_{d-\varepsilon_d}^2}{2}S}.$$
(2.23)

Для подальшого інтегрування вирази необхідно розкласти за степенями \vec{k}^2 :

$$D2 = -\frac{u}{(2\pi)^{d/2}} \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' (s'' - s')^{-d/2} \left(1 - \frac{k^2}{2}(S - s'' + s')\right),$$
(2.24)

$$D3 = \frac{v}{(2\pi)^{(d-\varepsilon_d)/2}} \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' (s'' - s')^{-(d-\varepsilon_d)/2} \\ \times \left(1 - \frac{\vec{k}_{d-\varepsilon_d}^2}{2} (S - s'' + s') - \frac{\vec{k}_{\varepsilon_d}^2}{2} S\right).$$
(2.25)

Вирази можуть бути спрощені введенням безрозмірних параметрів: $t = \frac{s'-s''}{S}$, z = s'/S, $z_u = \frac{u}{(2\pi)^{d/2}}S^{2-d/2}$ та $z_u = \frac{v}{(2\pi)^{(d-\varepsilon_d)/2}}S^{2-(d-\varepsilon_d)/2}$, та матимуть вигляд:

$$D2 = -z_u \int_0^1 dz \int_0^z dt \ t^{-d/2} \left(1 - \frac{k^2}{2} (1 - t)S \right),$$

$$D3 = z_v \int_0^1 dz \int_0^z dt \ t^{-(d - \varepsilon_d)/2} \left(1 - \frac{\vec{k}_{d - \varepsilon_d}^2}{2} (1 - t)S - \frac{\vec{k}_{\varepsilon_d}^2}{2}S \right). \quad (2.26)$$

де z_u , z_v – безрозмірні константи зв'язку. Після виконання інтегрування кінцевий результат для обмеженої статистичної суми можна записати у вигляді:

$$\widetilde{Z}(\vec{k},S) = 1 - \frac{\vec{k}^2}{2}S - z_u \left(\frac{1}{(1 - \frac{d}{2})(2 - \frac{d}{2})} - \frac{k^2}{2}S\frac{2}{(1 - \frac{d}{2})(2 - \frac{d}{2})}\right) + z_v \left(\frac{1}{(1 - \frac{d - \varepsilon_d}{2})(2 - \frac{d - \varepsilon_d}{2})} - \frac{k^2}{2}S\frac{2}{(1 - \frac{d - \varepsilon_d}{2})(2 - \frac{d - \varepsilon_d}{2})}\right) - \frac{k^2}{2}S\frac{2}{(1 - \frac{d - \varepsilon_d}{2})(2 - \frac{d - \varepsilon_d}{2})}$$

$$-\frac{\vec{k}_{\varepsilon_d}^2}{2}S\frac{1}{(1 - \frac{d - \varepsilon_d}{2})(2 - \frac{d - \varepsilon_d}{2})}\right).$$
(2.27)

Як вже зазначалось, із цього виразу можна простим покладанням $\vec{k} = 0$ отримати вираз для статистичної суми в першому порядку теорії збурень:

$$\bar{Z}(S) = 1 - \frac{z_u}{(1 - \frac{d}{2})(2 - \frac{d}{2})} + \frac{z_v}{(1 - \frac{d - \varepsilon_d}{2})(2 - \frac{d - \varepsilon_d}{2})}.$$
(2.28)

Однак отримання виразу для відстані між кінцями ланцюжка вже не таке тривіальне – компоненти вектора \vec{k} входять у вираз для обмеженої статсуми не симетрично, а отже і відстань треба розглядати як суму двох доданків різної

симетрії: $\overline{\langle R^2 \rangle} = \overline{\langle R_{d-\varepsilon_d}^2 \rangle} + \overline{\langle R_{\varepsilon_d}^2 \rangle}$, де вирази для компонент будуть:

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

$$\overline{\langle R_{d-\varepsilon_d}^2 \rangle} = S(d - \varepsilon_d) \left(1 - \frac{z_u}{(2 - \frac{d}{2})(3 - \frac{d}{2})} + \frac{z_v}{(2 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(3 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})} \right). (2.29)$$

2.7. Метод перенормування

Як видно з отриманих вище результатів, фізичні величини залежать від параметру теорії S та набору безрозмірних параметрів взаємодії $\{z_a\}$, з тим, що для нульових значень параметрів відтворюється гаусова поведінка, а в границі $\{z_a\} \to \infty$ отримується ланцюг Куна. Для проміжних значень зберігається закономірність, що зі зростанням параметрів зростають і фізичні величини, однак на асимптотиці повинні справджуватись скейлінгові закони, а отже потрібно знайти такі значення параметрів, для яких справджуватимуться ці закони та отримуватимуться фізичні значення універсальних характеристик. З цією метою використовується метод прямого перенормування запропонований де Клуазо [10].

Фундаментальна ідея методу перенормування в тому, що співідношення повинні встановлюватись між фізичними величинами. До прикладу, величини $\{g_a\}$, що представляють другий віріальний коефіцієнт, є більш фізичними, ніж $\{z_a\}$. Оскільки, коли $\{z_a\} = 0$, $\{g_a\}$ також рівне нулю, однак при $\{z_a\} \to \infty$ величини $\{g_a\}$ досягають фіксованих значень $\{g_a^*\}$. Більше того, для розмірностей простору $d_a \ge d_{crit}^a$ (d_a - вимірність константи зв'язку z_a , а d_{crit}^a відповідна верхня критична вимірність) $\{g_a^*\} = 0$, і для малих додатних значень $\varepsilon_a = d_{crit}^a - d_a$, параметри $\{g_a\}$ можуть бути розкладені в ряди за ε_a , а отже можливо отримати ε_a -розклади універсальних величин. Стратегія перенормування полягає в наступному. Параметри $\{g_a\}$ розраховуються як:

$$g_a(\{z_a\}) = -[\chi_1(\{z_a\})]^{-4} Z_{z_a}(S, S) [2\pi\chi_0\{z_a\}) S]^{-(2-\varepsilon_a/2)}, \qquad (2.30)$$

де $\chi_0 = R^2/Sd$ та $\chi_1 = \sqrt{Z}$ фактори перенормування, а $Z_{z_a}(S,S)$, доданки двополімерної статсуми. Фактори перенормування можуть бути представлені у вигляді рядів за $\{z_a\}$:

$$\chi_b(\{z_a\}) = 1 + \sum_a z_a \cdot f_a^b(d_a), \qquad (2.31)$$

де перший доданок (1) відповідає ідеальному гаусовому ланцюгу, а решту відповідають за наявні в системі взаємодії, з тим що $f_a^b(d_a)$ множники, що залежать лише від вимірності відповідної константи зв'язку. Як результат параметри $\{g_a\}$ можуть бути представлені у вигляді рядів за $\{z_a\}$, а ці ряди в свою чергу можуть бути обернені так, щоб $\{z_a\}$ виражались як ряди за $\{g_a\}$.

Для кожної із пар $\{z_a\}, \{g_a\}$ розглядається відповідна функція потоку:

$$W_a(\{z_a\}) = \sum_b \varepsilon_b z_b \frac{\partial g_a(\{z_b\})}{\partial z_b}$$
(2.32)

з тим, що для $\{z_a\} \to \infty$ справджується $\{g_a\} \to \{g_a^*\}$, а отже $W_a(\{z_a\}) \to 0$. Оскільки, як вже зазначалось вище, можна перейти від $\{g_a\}$ як функцій $\{z_a\}$, до відповідних обернених, а отже й потокові рівняння можна переписати через змінні $\{g_a\}$:

$$W_a[\{g_a\}] = W_a(\{z_a\}).$$
(2.33)

Для цього набору функцій може бути записана система рівнянь:

$$W_a[\{g_a^*\}] = 0, (2.34)$$

з яких можуть бути отримані значення $\{g_a^*\}$, що й дають значення фіксованих точок системи. З набору розв'язків необхідно вибрати ті, що будуть стійкими та фізичними в області значень параметрів ε_a , що розглядаються в задачі.



Рис. 2.16. Діаграмний ряд для двополімерної статистичної суми в однопетлевому наближенні

2.8. Результати пренормування для моделі з анізотропією

Для того щоб провести перенормування за схемою, представленою вище, необхідно розрахувати двополімерну статсуму. Діаграми для неї представлені на рисунку 2.16, де суцільними лініями зображені полімерні ланцюжки, а штрихованими чи хвильовими відповідно взаємодії забороненого об'єму та притягування, спричинене присутністю безладу. До уваги беруться лише діаграми, що містять бодай одну лінію взаємодії між полімерами.

Зображені на рисунку діаграми можна розділити на дві групи - звідні і незвідні. До звідних заносяться перші чотири (G1-G4), решту ж вісім діаграм є незвідними (G5-G12). Група звідних діаграм може бути представлена у вигляді добутку простіших, "розрізавши" лінію взаємодії (див. рис. 2.17), а об'єднаний результат від діаграм цієї групи даватиме вклад:

$$-uS^{2}\bar{Z}(S)^{2} - vS^{2}\bar{Z}(S)^{2}.$$
(2.35)



Рис. 2.17. Приклад спрощення однієї з діаграм.

Групу незвідних діаграм можна розділити в свою чергу на ще три підгрупи: а) дві лінії взаємодії забороненого об'єму (G5 - G6), б) дві лінії взаємодії з безладом (G7 - G8) та в) по одній лінії від кожного з типів взаємодії (G9 - G12). Інтеграли для цих діаграм після інтегрування за вектором \vec{q} можуть бути представлені наступним чином:

$$G5 = \frac{u^2}{(2\pi)^{d/2}} \int_0^S ds_1 \int_0^S ds_2 (S - s_1) (S - s_2) (s_1 + s_2)^{-d/2},$$

$$G7 = \frac{v^2}{(2\pi)^{(d - \varepsilon_d)/2}} \int_0^S ds_1 \int_0^S ds_2 (S - s_1) (S - s_2) (s_1 + s_2)^{-(d - \varepsilon_d)/2},$$

$$G9 = \frac{vu}{(2\pi)^{(d - \varepsilon_d)/2}} \int_0^S ds_1 \int_0^S ds_2 (S - s_1) (S - s_2) (s_1 + s_2)^{-(d - \varepsilon_d)/2},$$
(2.36)

де s₁, s₂-відрізки кривих між точками взаємодії (див.рис.2.18), з тим, що в кожній з груп всі інтеграли рівні між собою. Після інтегрування за якими вирази набувають вигляду:

$$G5 = \frac{u^2}{(2\pi)^{d/2}} S^{4-d/2} \frac{2^{4-d/2} - 10 + d}{(1 - \frac{d}{2})(2 - \frac{d}{2})(3 - \frac{d}{2})(4 - \frac{d}{2})},$$

$$G7 = \frac{v^2}{(2\pi)^{(d-\varepsilon_d)/2}} S^{4-(d-\varepsilon_d)/2} \frac{2^{4-(d-\varepsilon_d)/2} - 10 + d - \varepsilon_d}{(1 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(2 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(3 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(4 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})},$$

$$G9 = \frac{vu}{(2\pi)^{(d-\varepsilon_d)/2}} S^{4-(d-\varepsilon_d)/2} \frac{2^{4-(d-\varepsilon_d)/2} - 10 + d - \varepsilon_d}{(1 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(2 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(3 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(4 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})},$$

$$G9 = \frac{vu}{(2\pi)^{(d-\varepsilon_d)/2}} S^{4-(d-\varepsilon_d)/2} \frac{2^{4-(d-\varepsilon_d)/2} - 10 + d - \varepsilon_d}{(1 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(2 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(3 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(4 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})},$$

$$G9 = \frac{vu}{(2\pi)^{(d-\varepsilon_d)/2}} S^{4-(d-\varepsilon_d)/2} \frac{2^{4-(d-\varepsilon_d)/2} - 10 + d - \varepsilon_d}{(1 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(2 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})(3 - \frac{d-\varepsilon_d}{2})},$$

Аналіз вимірності вкладів від діаграм дає два класи діаграм. Перші з них дають внески, що поводяться як $[S]^{\frac{4-d}{2}}$, і вклади від цих діаграм можуть бу-



Рис. 2.18. Приклад індексації діаграми

ти об'єднані у функцію $Z_u(S,S)$. Для другого класу спостерігається поведінка $[S]^{\frac{4-d+\varepsilon_d}{2}}$, що дозволяє сконструювати з них функцію $Z_v(S,S)$. Як результат, двополімерна статсума може бути записана у вигляді:

$$Z(S,S) = Z_u(S,S) + Z_v(S,S),$$
(2.38)

а самі функції $Z_u(S,S)$ та $Z_v(S,S)$ будуть даватись виразами:

$$Z_{u}(S,S) = -uS^{2} \left(1 + 2\frac{z_{u}}{(1 - \frac{d}{2})(2 - \frac{d}{2})} - 2\frac{z_{v}}{(1 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})(2 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})} + 2z_{u} \frac{2^{4 - d/2} - 10 + d}{(1 - \frac{d}{2})(2 - \frac{d}{2})(3 - \frac{d}{2})(4 - \frac{d}{2})} - 4z_{v} \frac{2^{4 - (d - \varepsilon_{d})/2} - 10 + d - \varepsilon_{d}}{(1 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})(2 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})(3 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})(4 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})} \right),$$

$$Z_{v}(S,S) = vS^{2} \left(1 + 2\frac{z_{u}}{(1 - \frac{d}{2})(2 - \frac{d}{2})} - 2\frac{z_{v}}{(1 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})(2 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})} - 2z_{v} \frac{2^{4 - (d - \varepsilon_{d})/2} - 10 + d - \varepsilon_{d}}{(1 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})(2 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})(4 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})} \right).$$

$$(2.39)$$

В рамках моделі фактор перенормування χ_0 може бути розрахований як:

$$\chi_{0} = \frac{R^{2}}{Sd} = \frac{\varepsilon_{d}}{d}R_{\varepsilon_{d}}^{2} + \frac{d - \varepsilon_{d}}{d}R_{d - \varepsilon_{d}}^{2} = \left(1 + \frac{z_{u}}{(2 - \frac{d}{2})(3 - \frac{d}{2})} + \frac{d - \varepsilon_{d}}{d}\frac{z_{v}}{(2 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})(3 - \frac{d - \varepsilon_{d}}{2})}\right).$$
(2.40)

З урахуванням цього, константи $\{g_a\}$ для даної задачі можуть бути записані таким чином:

$$g_u = \chi_1^{-4} \chi_0^{-2+\varepsilon/2} Z_u(S,S),$$

$$g_v = \chi_1^{-4} \chi_0^{-2+\delta/2} Z_v(S,S).$$

де $\varepsilon = 4 - d$, $\delta = \varepsilon + \varepsilon_d$. З цього можна записати рівняння для відповідних потоків з урахуванням доданків $\sim \varepsilon_a^2$, вважаючи, що $g_a \sim \varepsilon_a$:

$$W[g_u] = \varepsilon g_u - 8g_u^2 + 12g_u g_v,$$
$$W[g_v] = -\delta g_v - 8g_v^2 + 4g_u g_v,$$

Координати фіксованих точок знаходять як розв'язки системи рівнянь 2.34. І для розглянутої системи отримуємо:

$$g_u^* = 0, \quad g_v^* = 0, \tag{2.41}$$

$$g_u^* = \varepsilon/8, \quad g_v^* = 0, \tag{2.42}$$

$$g_u^* = 0, \quad g_v^* = -\delta/8,$$
 (2.43)

$$g_u^* = \varepsilon/2 - (3/4)\delta, \quad g_v^* = \varepsilon/4 - \delta/2.$$
 (2.44)

Перша точка в цьому випадку відповідає випадку гаусового ланцюга, у якому відсутні взаємодії. Друга з отриманих (2.42) відповідає системі з взаємодією забороненого об'єму в чистому середовищі. Дві наступні відповідають за випадки гаусового (2.43) та Кунівського (2.44)(в сенсі наявності забороненого об'єму) ланцюгів у середовищі з анізотропним безладом.

Як зазначалось, фіксовані точки повинні бути стійкими і фізичними в певній області значень параметрів, щоб можна було отримати універсальні характеристики. Фіксована точка вважається стійкою за умови від'ємних розв'язків рівняння:

$$\left(\frac{\partial W_u}{\partial g_u} - \lambda\right) \left(\frac{\partial W_v}{\partial g_v} - \lambda\right) - \frac{\partial W_u}{\partial g_v} \frac{\partial W_v}{\partial g_u} = 0.$$
(2.45)

В даній задачі фізичний інтерес представляє область значень параметрів $\varepsilon > 0$ and $\varepsilon_d > 0$, однак в цій області фіксовані точки (2.43) та (2.44) виявляються нестійкими, і більше того набувають нефізичних від'ємних значень, а отже отримати скейлінгові показники для них неможливо. Однак зазначимо, що подібна проблема відсутності стійкої та нерухомої фіксованої точки була також і в роботі [87], де розглядався випадок точкового нескорельованого безладу, а для цієї задачі пізніше було показано [18], 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.

2.9. Висновки

В розділі аналізувався вплив анізотропії середовища спричиненої наявністю дефектів, скорельованих в підпросторі ε_d та випадково розподілених в перпендикулярному підпросторі, на конформаційні властивості довгих гнучких макромолекул. Цілі значення величини ε_d мають пряму фізичну інтерпретацію та описують протяжні дефекти в формі ліній чи площин паралельної орієнтації ($\varepsilon_d = 1$ чи 2 відповідно). В цьому випадку необхідно розглядати два характерні масштаби: в напрямку паралельному та перпендикулярному до дефектів. Не цілі значення ε_d можуть відповідати наявності в системі об'єктів фрактальної структури.

Застосовуючи підхід чисельного моделювання в рамках моделі блукання без самоперетинів на простій кубічній гратці були розглянуті випадки анізотропії спричиненої:

1) Дефектами лінійної вимірності ($\varepsilon_d = 1$), що спрямовані вздовж однієї з осей;

2) Фрактальних структур вимірності 0 < ε_d < 1, що можуть бути описані як частково проникні лінії;

3) Фрактальних структур вимірності $1 < \varepsilon_d < 2$, що за аналогією з попереднім випадком можуть відповідати частково проникним площинам.

Для всіх трьох випадків було показано існування двох характерних масштабів в напрямках паралельному та перпендикулярному до дефектів, що описуються відповідними для кожного з розглянутих об'єктів скейлінговими показниками ν_{\parallel} та ν_{\perp} (див. вир. (2.5)). З тим, що показник в паралельному напрямку зростає відносно показника в чистому середовищі, а в перпендикулярному спадає. Для першої з розглянутих задач було показано наявність переходу від області неперервного анізотропного середовища до окремих капілярних трубок із зростанням концентрації дефектів. Відзначимо, що при концентраціях нижче перколяційної спостерігається неперервна залежність ν_{\parallel} та ν_{\perp} від концентрації складних дефектів, на відміну від випадку ізотропного точкового безладу. З фізичного погляду це можна трактувати як чутливість показників до зростання анізотропії середовища.

Таким чином, в наших дослідженнях отримано якісну вказівку на існування нового класу універсальності полімерних макромолекул в середовищі з анізотропним безладом складної структури.

Для випадку лінійного безладу також було проаналізовано властивості форми макромолекул, для яких було отримано значення, що відповідають видовженню макромолекул вздовж ліній безладу, а також отримано кількісне підтвердження зростання жорсткості в такій системі.

Окрема увага приділяється розгляду особливостей поведінки довгих макромолекул, зокрема розподілу густини мономерів на мембрані, яка моделюється двома напівпроникними площинами розміщеними на відстані одна від одної. Обговорюються особливості трипікової структури такої моделі та були отримані апроксимації для всіх типів піків в системі, центральний з яких (між двома площинами) зберігає поведінку типову для розподілу густини мономерів між двома непроникними площинами лише з доданою залежністю амплітуди від імовірності проникнення.

В рамках аналітичного підходу методом прямого перенормування з подвійного ε , $\varepsilon + \varepsilon_d$ розкладом, було отримано вирази для компонент відстані між кінцями ланцюга. Присутність в системі протяжних дефектів спричиняється до зменшення протяжності макромолекул в перпендикулярному до дефектів напрямку через появу притягальної взаємодії між мономерами, спричиненої безладом, тоді, як в паралельному напрямку спостерігається розтяг та зростання ефекту відштовхування між мономерами, як наслідок зростання густини мономерів. Що дозволило зробити висновок, що присутність протяжних домішок скорельованих в підпросторі ε_d спричиняє видовження полімеру в напрямку паралельному дефектам. Це підтверджує існування двох характерних масштабів для полімерів в анізотропному середовищі.

РОЗДІЛ З НАПІВГНУЧКІ ТА СПРЯМОВАНІ ПОЛІМЕРИ В АНІЗОТРОПНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

У розділі досліджені конформаційні властивості напівгнучких та спрямованих полімерних макромолекул в хорошому розчиннику за присутності лінійного безладу, орієнтованого вздовж заданого напрямку, а також надгнучкі та напівгнучкі полімери в чистому середовищі. Дослідження проводилось в рамках чисельного моделювання із застосуванням алгоритму зростаючого ланцюжка PERM, що базується на методі Розенблюта з введеними додатково параметрами популяційного контролю. Для опису надгнучких та напівгнучких полімерів в чистому середовищі розглядається модель із введеною в неї енергією згину. Обговорюються основні властивості розглянутих станів разом із перевагами та недоліками розглянутої моделі. Для опису напівгнучких макромолекул в анізотропному середовищі застосовується модель BSAW з параметром жорсткості. Обговорюється вплив анізотропного безладу на основні характеристики напівгнучких полімерів разом із особливостями переходу клубок-стержень. Врешті для спрямованих (модель DSAW) та частково спрямованих полімерів в анізотропному середовищі обговорюються основні ефекти взаємодії двох конкуруючих взаємодій та особливості переходу переорієнтації макромолекул силовим полем. Результати досліджень представлені в роботах [27,31].

3.1. є-модель напівгнучних та надгнучких полімерів на гратці

Дослідження окремих параметрів напівгнучких полімерів може бути проведене в рамках граткових моделей на базі блукань без самоперетинів описаних вище (див. 2.1) з додатковою взаємодією, спричиненою жорсткістю макромо-



Рис. 3.1. Схематичне зображення траєкторії SAW у d = 3, кожному повороту співставляється енергія згину ϵ . Кількість згинів ("гош"-кроків) – 11. Кожному прямому зв'язку ("транс"-кроку) відповідає енергія згинання $\epsilon = 0$.

лекул, що вводиться як певний енергетичний "штраф" кожного разу, коли траєкторія SAW змінює напрямок (див. рис. 3.1). Такий тип граткових моделей прийнято називати - моделями "упередженого" блукання з самоуниканням (biased self-avoiding walk - BSAW) [72]. Для них характерне розрізнення "транс"- та "гош"-кроків, де перші відповідають випадку відсутності згинів на траєкторії, а другі відповідно його наявності. Оскільки згини повинні бути енергетично невигідні для напівгнучких полімерів, у вираз для ваги траєкторії вводиться додатковий множник $e^{-\epsilon}$, енергія згину. Таким чином вага записуватиметься як:

$$W_n = \prod_{i=1}^n m_i \mathrm{e}^{-\epsilon},\tag{3.1}$$

де є відмінне від нуля у випадку "гош"-кроків та рівне нулю для "транс"-кроків [78]. Тож, траєкторії з більшим числом згинів будуть мати меншу вагу, ніж більш прямі. Така модель широко обговорювалась в літературі, як аналітично, так і чисельно. Відомо, що у такій системі спостерігається перехід "клубокстержень", та є важливим параметр персистентної довжини.

Також в системі можливий і випадок, коли згини будуть енергетично вигі-

дними, що в нашому записі ваги траєкторії означає розгляд випадку від'ємних ϵ . Таким чином в системі матимемо два конформаційні переходи. І відповідно, три можливі конформаційні стани полімеру. Оскільки, перехід "клубок-стержень" активно обговорювався раніше, для цього випадку ми зупинимось лише на аналізі персистентної довжини, а на переході до фази, де згини вигідні – надгнучкі полімери – який не розглядався раніше, ми зупинимось більш детально.

3.2. Результати досліджень

Модель досліджувалась чисельно із застосуванням алгоритму PERM (див. розділ 2.3). Досліджувалась система напівгнучких та надгнучких полімерів у чистому середовищі для розмірностей простору d = 2 та d = 3. Для випадку двовимірного простору розглядались ланцюжки довжиною до 1000 мономерів, у випадку ж тривимірного простору - до 600 мономерів. Енергія згинання в обох випадках змінювалася в межах $-10, \ldots, 10$.

3.2.1. Конформаційні переходи. Для даної задачі конформаційні переходи "клубок-стержень" та перехід у надгнучкий стан зручно досліджувати в термінах кількості поворотів. Під кількістю поворотів ми розуміємо число разів, коли траєкторія змінила свій напрямок. Усереднене значення цього параметру, як функція енергії згину, наведено на рисунку 3.2. Як видно, в системі спостерігаються два плато - відповідно для високих від'ємних та додатних енергій згину. Початки цих плато спостерігаються в околі значень $\epsilon = \pm 3$.

Конформаційний перехід в цьому випадку спостерігається для додатних значень ϵ , з тим, що при високих значеннях енергії спостерігається доволі розмите плато. Саме в цій області повинні спостерігатись стерженеподібні конформації макромолекул, однак для високих значень енергій ваги ланцюжків стають дуже малими, оскільки фактично будуються гнучкі траєкторії, а для них середнє число згинів близько 76%. Це значить, що для ланцюжка в 100 ланок вага в



Рис. 3.2. Число згинів в полімерному ланцюжку як функція від енергії згинання ϵ для різного числа мономерів N. a: в d = 2. б: в d = 3

середньому буде пропорційна $\sim e^{-76\epsilon}$. Однак ця область значень не представляє для нас особливого інтересу, позаяк стрижнеподібні полімери є граничним випадком, а в області невисоких додатних значень ϵ , де повинні спостерігатись ефекти напівгнучкості, метод працює задовільно.

Другий конформаційний перехід, а саме з гнучкого у надгнучкий стан спостерігається, як і очікувалось, при від'ємних значеннях енергії згину. Тут плато є чітким і спостерігається при значенні кількості згинів - N - 1, що відповідає максимально можливій кількості поворотів на траєкторії довжиною N ланок.

Для обох випадків цікаво розглянути розподіли середніх довжин прямого сегменту (див. рис. 3.3). Цей параметр означався в попередньому розділі (див. 2.4.3) як: $l_{ss} = \frac{N-1}{N_p}$, де N_p - кількість поворотів. Як бачимо з рисунку для випадку чистого середовища (жовта крива) спостерігається те ж значення близько 1, 3, що і в попередньому розділі. Для значень енергій нижче 3, для яких переходи ще не відбулись, спостерігаються поступове зміщення максимумів розподілів середньої довжини прямого сегменту, з тим, що для від'ємних енергій вони зміщуються вліво і поступово досягають значення $l_{ss} = 1$, а сама функція розподілу стає дельтаподібною; у випадку ж додатних енергій максимуми



Рис. 3.3. Розподіли ймовірностей знайти прямий сегмент певної довжини для різних ϵ . а: в d = 2. б: в d = 3.

зміщуються вправо, а самі розподіли розпливаються, однак зберігають свою гаусоподібну форму.

3.2.2. Розподіли кількості найближчих сусідів. Дослідження властивостей форми для надгнучких полімерів вказує на те, що універсальні характеристики форми, такі як асферичність, не міняють своїх значень, а значить надгнучкі полімери належать до того ж класу універсальності, що і гнучкі та напівгнучкі.

Однак наявність властивості надгнучкості відображається на кількості найближчих контактів P (тобто, число сусідніх вузлів, зайнятих траєкторією, але не пов'язаних між собою зв'язками) типового полімерного ланцюжка. Очевидно, що для цілком прямої, стержнеподібної конфігурації матимемо P = 0, тоді як для очікуваної зигзагоподібної структури P = 1 (в d = 2), як зображено на рис. 3.4. Параметр P не є універсальною характеристикою і залежить від типу гратки, на якій проводиться моделювання, та пов'язаний з фугативністю блукання без самоперетинів на гратці. Для гаусового ланцюжка фугативність на гіперкубічній гратці може бути записана як z(d) = 2d, однак додавання за-



Рис. 3.4. Схематичне представлення траєкторії SAW в d = 2 із числом найближчих контактів p = 0 (стержнеподібна конфігурація), p = 1 (зигзагоподібна конфігурація), p = 2 (компактна глобула).

бороненого об'єму редукує цю величину, позаяк заборонено "повернення назад" на кожному кроці, що зменшує фугативність до величини 2d - 1, та заборонено двічі відвідувати вузли, а отже треба вирахувати з фугативності внесок від найближчих контактів, який, враховуючи сказане вище, може бути записаний як:

$$P = 2d - 1 - z(d), (3.2)$$

де z(d) - фугативність SAW (середнє число можливостей зробити наступний крок в зростаючій траєкторії).

Результати симуляцій для параметру P наведені на рисунку 3.5. Для випадку гнучких полімерів $\epsilon = 0$ середнє значення отримане з цих даних дає $P = 0.354 \pm 0.009$, що може бути порівняне з результатами інших досліджень, оскільки відомо, що на простій квадратній гратці фугативність рівна $z(d = 2) = 2.6385 \pm 0.0001$ [121], що при підстановці в (3.2) дає $P = 0.3615 \pm 0.0001$, з чим наш результат добре узгоджується.

Для випадку напівгнучких полімерів спостерігається очікуване падіння кількості найближчих контактів та його поступове прямування до нуля, а отже набування макромолекулою більш розгорненої форми, існування великих прямих сегментів та малого числа згинів, а в граничному випадку повністю стрижнеподібну форму. Варто зауважити, що не лише стрижнеподібні конфігурації будуть


Рис. 3.5. а: Розподіл імовірності числа найближчих контактів в траєкторії SAW з N = 40 кроків в d = 2 для різних значень енергії згинання ε . б: Число найближчих контактів у траєкторії SAW в d = 2 як функція довжини ланцюжка N при різних значеннях енергії згинання ε .

мати нульовий параметр *P*, однак нульові та близькі значення цього параметру можуть однозначно вказувати на наявність напівгнучкої стану моделі.

Для від'ємних ϵ величина p, а для значень вище $\epsilon < -3$ досягає значень типових для "надгнучких" блукань, поступово зростає аж до раніше згаданого граничного значення енергії згинання, для цього випадку було отримане значення $P = 0.690 \pm 0.009$, що може описувати "розмиту" зигзагоподібну конфігурацію (Рис. 3.4).

Розподіли ймовірності P для різних значень параметру ϵ подано на рис. 3.5.

3.2.3. Персистентна довжина. На закінчення розгляду *ϵ*-моделі, перейдемо до аналізу персистентної довжини для переходу "глобула-стержень", а точніше до перевірки правдивості очікуваної для цієї моделі поведінки персистентної довжини, а саме $l_p \sim e^{\epsilon}$ [78]. Для цього проаналізуємо скейлінгові функції:

$$\langle R^2 \rangle = N^2 f\left(\frac{N}{l_p}\right),$$
(3.3)



Рис. 3.6. Скейлінгові функції для різних значень ϵ . а: в d = 2. б: в d = 3.

де l_p персистентна довжина. Для перевірки цього твердження побудуємо графіки функцій $f(N/l_p)$ для різних значень ϵ , вважаючи, що $l_p \sim e^{\epsilon}$. Якщо це припущення правильне, то криві повинні співпасти. Як бачимо на рисунку 3.6 криві достатньо добре узгоджуються, з чого слід зробити висновок, слідуючи з вище сказаного, що припущення правильне і в рамках цієї моделі $l_p \sim e^{\epsilon}$

3.3. *k*-модель напівгнучких полімерів

Розглянута в попередньому підрозділі модель добре описує надгнучкий стан, однак при описі напівгнучкого виникає проблема малої ваги траєкторії, яка може бути ще більш відчутною у випадку розгляду середовища з безладом. З метою покращення ситуації для опису напівгнучких полімерів в середовищі з анізотропію спричиненою протяжними домішками було розглянуто дещо іншу модель: якщо в попередньому підрозділі розглядався випадок, коли фактично будуються гнучкі траєкторії SAW, а напівгнучкість проявляється лише у наявності додаткового множника при розрахунку ваги, то в цій частині роботи фактично будуються напівгнучкі траєкторії. З цією метою в алгоритм вводиться параметр k, що змінюється від нуля до одиниці та описує імовірність того, що згин на даному n-кроці буде заборонений (див.рис. 3.7).



Рис. 3.7. Схематичне зображення напів
гнучкого полімеру на гратці, де k параметр жорсткості.

Для нульового значення параметру отримуємо гнучкий ланцюжок, а при k = 1 абсолютно жорсткий стержень. Цей параметр може бути співвіднесений з енергією згину ϵ як:

$$\epsilon = -\ln(1-k),\tag{3.4}$$

що дозволяє отримати результати, залежні від фізичного параметру, яким є енергія взаємодії, а не параметру алгоритму. Як видно з рисунку 3.8b моделі добре узгоджуються при такому перетворенні.

Введення параметру жорсткості k в алгоритм зводиться до простого відкидання кроків в сторону від попереднього напрямку з імовірністю k, що призводить до побудови траєкторії з довшими прямими кусками. Заборона згину на певному кроці призводить до зменшення ваги траєкторії, яка може бути записана як:

$$W_n = 2d \prod_{i=2}^n (m_i - 2(d-1)k), \qquad (3.5)$$

де m_i , кількість дозволених вузлів для траєкторії SAW в безладі на *i*-му кроці, а 2(d-1)k-внесок, який враховує заборону згину. Так, при k = 0 відтворюється випадок гнучкого ланцюжка, при k = 1 вага ланцюжка буде $W_n = 2d$, оскільки $m_i = 2d - 1$, отже добуток по *i* перетвориться на 1, однак добуток може перетворюватись в 0, якщо траєкторія натикається на домішки, а повороти заборонені.



Рис. 3.8. а: Залежність кількості поворотів від параметру жорсткості для різних концентрацій безладу. б: Порівняння моделей "k" та " ϵ "

3.4. Результати

Властивості напівгнучких полімерів в рамках "k"-моделі, як однієї з реалізацій BSAW проводиться в рамках алгоритму PERM (див. 2.3). Розглядаються ланцюжки до 100 ланок для різних значень параметру k та різних концентрацій анізотропного безладу c, спричиненого лінійними паралельно розташованими дефектами.

3.4.1. Кількість поворотів та середня довжина прямого сегменту. Розгляд розпочнемо з аналізу кількості згинів N_p на ланцюжку довжиною N, що відповідає кількості разів, коли траєкторія BSAW змінила напрямок, як функцію параметру жорсткості k для різних концентрацій безладу c (див. рис. 3.8 а). Як і очікувалось, кількість згинів поступово спадає зі зростанням параметру k. В області низьких значень параметру жорсткості вплив анізотропії є несуттєвим, та стає мало відчутнім для великих значень параметру жорсткості. Вплив безладу зростає з концентрацією.

Візуально цей ефект відображається краще при аналізі середньої довжини прямого сегменту $l_{ss} = \frac{N-1}{N_p}$, що може асоціюватись з персистентною довжиною

77

Таблиця 3.1

Значення парметрів a та b в апроксимаційній функції для l_{ss}

С	a	b
0	1.234(6)	-0,382(5)
0.1	1.229(6)	-0,385(6)
0.2	1.224(6)	-0,394(6)
0.3	1.217(7)	-0,411(6)
0.4	1.205(8)	-0,444(8)

напівгнучких полімерів, позаяк також зростає із зростанням параметру жорсткості. Результати для l_{ss} , як функції N, наведені на рисунку 3.9а для фіксованої жорсткості, що відображає факт зростання жорсткості в анізотропному середовищі.

Для фіксованої довжини ланцюжка можна проаналізувати середню довжину прямого сегменту, як функцію 1 - k, щоб перевірити на подібність з персистентною довжиною. Відомо, що персистентна довжина повинна поводитись як $l_p \sim (1 - k)^{-1}$. Апроксимація даних для середньої довжини прямого сегменту вказує на те, що найкраще її можна наблизити функцією:

$$l_{ss} = a(1-k)^b, (3.6)$$

де a та b константи, наведені в таблиці 3.1, що можуть залежати від концентрації безладу, однак форма кривих не міняється в залежності від ізотропності чи анізотропності середовища, з тим, що в присутності анізотропного безладу жорсткість в системі зростає, що якісно відображається незначним зростанням показника b.

3.4.2. Питома теплоємність. Як вже згадувалось вище, з кожним "гош"-кроком траєкторії BSAW, може бути асоційована певна енергія згину, так, що для гнучкого полімеру k = 0 ця енергія відсутня $\epsilon = 0$, та $\epsilon \to \infty$ у випадку абсолютно жорстких полімерів (k = 1), співвідношення між цими



Рис. 3.9. а: Залежність середньої довжини прямого сегменту від довжини ланцюжка для різних концентрацій безладу. б: Залежність теплоємності ланцюжка від енергії згину для різних концентрацій безладу

параметрами як вже зазначалось задається виразом (3.4).

Це дозволяє записати внесок в енергію напівгнучкого полімеру довжиною N від напівгнучкості як $E_N = n_b \cdot \epsilon$. Флуктуації енергії E_N визначають перехід між різними конформаційними станами системи, що в цьому випадку означає перехід від гнучкого до жорсткого стану. Розглянемо "питому теплоємність" C_N , як функцію енергії згину, що може в загальному бути означена як:

$$C_N = \frac{1}{\varepsilon^2} \left(\overline{\langle E_N^2 \rangle} - \overline{\langle E_N \rangle^2} \right). \tag{3.7}$$

Аналіз цих функцій C_N для чистого середовища та середовища з анізотропним безладом дозволяє оцінити вплив анізотропії на систему (див. рис. 3.9 справа). Як видно з рисунку, максимум функції C_N , що відповідає точці переходу між конформаційними станами, у випадку присутності безладу дещо зміщений вправо, а значить перехід клубок-стержень в анізотропному середовищі відбувається за вищих енергій. Енергія переходу в чистому середовищі $\epsilon = 1.24(k = 0.71)$, а для анізотропного випадку перехід спостерігається при енергії $\varepsilon = 1.47(k = 0.77)$. Це можна пояснити тим, що присутність протяжних дефектів в системі спричиняє видовження ланцюжка та зменшує кількість згинів, тобто розширює область існування стану клубка, а отже перехід відбуватиметься за вищих енергій згину.

3.4.3. Скейлінгові функції. Традиційно для опису переходу з гнучкого в стержнеподібний стан використовуються скейлінгові функції типу 3.3, що описують перехід від одного закону скейлінгу, характерного для гнучкого полімеру, до іншого, що описує поведінку стержнеподібної макромолекули. Однак у випадку анізотропного середовища, як було показано вище, не існує закону скейлінгу для повного радіусу гірації, натомість існують два незалежні закони для його компонент у паралельному та перпендикулярному напрямках [22,29]:

$$\overline{\langle R_{\parallel}^2 \rangle} = (z_N - z_0)^2 \sim N^{2\nu_{\parallel}},$$

$$\overline{\langle R_{\perp}^2 \rangle} = (x_N - x_0)^2 + (y_N - y_0)^2 \sim N^{2\nu_{\perp}},$$
(3.8)

А отже необхідно розглядати не одну, а дві скейлінгові функції, з тим, що жорсткий стан не обов'язково повинен бути паралельний напрямку безладу, а значить для обох компонент треба розглядати перехід до одного і того ж закону скейлінгу з показником $\nu = 1$, що описує стержнеподібний стан:

$$\langle R_{\parallel}^2 \rangle \sim N^2 f_{\parallel} \left(N, k \right), \qquad \langle R_{\perp}^2 \rangle \sim N^2 f_{\perp} \left(N, k \right)$$

$$(3.9)$$

де f_{\parallel} та f_{\perp} скейлінгові функції у відповідних підпросторах. Саме така поведінка для скейлінгових функцій очікується у випадку анізотропного середовища, а перевірка цієї гіпотези є завданням цієї частини. З цією метою розглянемо поведінку скейлінгових функцій для фіксованих значень параметру жорсткості k, окремо в паралельному та перпендикулярному напрямку (див. рис. 3.10) для випадку чистого середовища та середовища з безладом. Як бачимо, форми



Рис. 3.10. Скейлінгові функції для різних значень *k* у паралельному та перпендикулярному до дефектів напрямку.

кривих залишаються подібними, з тим, що скейлінг у випадку чистого повинен бути однаковий в обох підпросторах, а в анізотропному узгоджуватись з відомими даними.

Апроксимація чисельних результатів для всіх розглянутих значень параметру k та в обох підпросторах добре описується функцією:

$$f_{\parallel,\perp}(N,k) = \left(a_{\parallel,\perp}(k) + b_{\parallel,\perp}(k)N^{d_{\parallel,\perp}(k)}\right)^{-1},$$
(3.10)

де $a_{\parallel,\perp}(k), b_{\parallel,\perp}(k), d_{\parallel,\perp}(k)$ є функціями параметру жорсткості та, можливо, концентрації дефектів. Подальший аналіз результатів для отримання залежності констант від параметру k дозволяє зробити висновок, що $d_{\parallel,\perp}(k)$ не залежать від жорсткості (див. таб. 3.2), а залежності для $a_{\parallel,\perp}(k)$ та $b_{\parallel,\perp}(k)$ можна представити функціями:

$$a_{\parallel,\perp}(k) = \alpha^{a}_{\parallel,\perp} + \beta^{a}_{\parallel,\perp} k^{\gamma^{a}_{\parallel,\perp}}, \qquad b_{\parallel,\perp}(k) = \alpha^{b}_{\parallel,\perp} + \beta^{b}_{\parallel,\perp} k^{\gamma^{b}_{\parallel,\perp}}$$
(3.11)

Таблиця 3.2

Значення констант апроксимаційних функцій $d_{\parallel}(k)=\delta_{\parallel}$ та $d_{\perp}(k)=\delta_{\perp}$

С	δ_{\perp}	δ_{\parallel}
0	0.88(1)	0.85(1)
0.1	0.94(1)	0.82(1)
0.2	1.01(1)	0.82(3)
0.3	1.09(1)	0.76(3)

де $\alpha_{\parallel,\perp}, \beta_{\parallel,\perp}, \gamma_{\parallel,\perp}$ константи, значення яких для різних концентрацій наведені в таблиці 3.3.

Як видно з даних наведених в таблиці деякі з параметрів дуже близькі між собою за значеннями, що дозволяє їх в певному наближенні вважати рівними:

$$\gamma^a_{\parallel} \approx \gamma^b_{\parallel} \equiv \gamma_{\parallel}, \qquad (3.12)$$

$$\gamma_{\perp}^{a} \approx \gamma_{\perp}^{b} \equiv \gamma_{\perp}, \qquad (3.13)$$

$$\beta^a_{\parallel} \approx \alpha^b_{\parallel} \approx \beta^b_{\parallel} \equiv \beta_{\parallel}, \qquad (3.14)$$

$$\beta_{\perp}^{a} \approx \alpha_{\perp}^{b} \approx \beta_{\perp}^{b} \equiv \beta_{\perp}. \tag{3.15}$$

Таке наближення дозволяє спростити вираз для скейлінгових функцій, та оцінити їх приблизний вигляд в залежності від довжини та параметру жорсткості, як:

$$f_{\parallel,\perp}(N,k) = \left(\alpha_{\parallel,\perp} + \beta_{\parallel,\perp}(k^{\gamma_{\parallel,\perp}} + (1 - k^{\gamma_{\parallel,\perp}})N^{\delta_{\parallel,\perp}})\right)^{-1}, \qquad (3.16)$$

де $d_{\parallel,\perp}(k) \equiv \delta_{\parallel,\perp}$. Зауважимо, що для довгих ланцюжків $N \to \infty$ та $k \neq 1$ отримується границя гнучких полімерів з показником $\nu_{\parallel,\perp} \approx \frac{2-\delta_{\parallel,\perp}}{2}$, що узгоджується з відомими результатами для чистого та анізотропного середовищ. З іншого боку при k = 1, або ж близькому до одиниці при скінченних N, доданок, що містить залежність від довжини зникає, або стає нехтувано малий, а отже відтворюється скейлінг стержневого стану. Таблиця 3.3 Значення констант апроксимаційних функцій $a_{\perp}(k) = \alpha_{\perp}^{a} + \beta_{\perp}^{a} k^{\gamma_{\perp}^{a}}, a_{\parallel}(k) = \alpha_{\parallel}^{a} + \beta_{\parallel}^{a} k^{\gamma_{\parallel}^{a}},$ $b_{\perp}(k) = \alpha_{\perp}^{b} + \beta_{\perp}^{b} k^{\gamma_{\perp}^{b}}, b_{\parallel}(k) = \alpha_{\parallel}^{b} + \beta_{\parallel}^{b} k^{\gamma_{\parallel}^{b}}$

с	α^a_\perp	eta^a_\perp	γ^a_\perp	α^a_{\parallel}	eta^a_\parallel	γ^a_\parallel
0	0.34(6)	2.63(8)	1.8(1)	0.23(2)	1.25(2)	2.1(1)
0.1	0.14(7)	2.91(7)	1.7(1)	0.37(2)	1.08(2)	2.1(1)
0.2	-0.2(1)	3.2(1)	1.5(1)	0.55(3)	0.83(3)	2.2(2)
0.3	-0.9(2)	3.5(2)	1.0(1)	0.72(2)	0.71(3)	2.6(2)
с	α^b_\perp	β^b_\perp	γ^b_\perp	α^b_{\parallel}	β^b_{\parallel}	γ^b_{\parallel}
с 0	$\frac{\alpha^b_\perp}{2.62(7)}$	$\frac{\beta^b_\perp}{-2.60(7)}$	$\frac{\gamma^b_\perp}{1.8(1)}$	$\frac{\alpha^b_{\parallel}}{1.26(2)}$	$\frac{\beta^b_{\parallel}}{-1.25(2)}$	$\frac{\gamma^b_{\parallel}}{2.2(1)}$
c 0 0.1	$ \begin{array}{c} \alpha_{\perp}^{b} \\ 2.62(7) \\ 2.61(6) \end{array} $	$ \begin{array}{c} \beta^b_{\perp} \\ -2.60(7) \\ -2.88(5) \end{array} $	$ \begin{array}{c} \gamma^{b}_{\perp} \\ 1.8(1) \\ 1.76(9) \end{array} $	α^b_{\parallel} 1.26(2) 1.17(2)	$egin{array}{c} \beta^b_{\parallel} \ -1.25(2) \ -1.08(1) \end{array}$	γ^b_{\parallel} 2.2(1) 2.2(1)
$\begin{array}{c} c \\ 0 \\ 0.1 \\ 0.2 \end{array}$	$ \begin{array}{c} \alpha_{\perp}^{b} \\ 2.62(7) \\ 2.61(6) \\ 2.8(2) \end{array} $	$\begin{array}{c} \beta^b_{\perp} \\ -2.60(7) \\ -2.88(5) \\ -3.2(1) \end{array}$	$\begin{array}{c} \gamma^b_{\perp} \\ 1.8(1) \\ 1.76(9) \\ 1.4(1) \end{array}$	$ \begin{array}{c} \alpha^b_{\parallel} \\ 1.26(2) \\ 1.17(2) \\ 1.05(3) \\ \end{array} $	$\begin{array}{c} \beta^b_{\parallel} \\ -1.25(2) \\ -1.08(1) \\ -0.87(3) \end{array}$	$ \begin{array}{c} \gamma^b_{\parallel} \\ 2.2(1) \\ 2.2(1) \\ 2.4(2) \end{array} $

3.5. Модель частково спрямованих полімерів

Аналогічно до попередньої моделі, на гратці також може бути представлена модель частково спрямованого блукання. Моделі спрямованих блукань використовуються для опису макромолекул в силовому полі. Так, модель спрямованого полімеру DSAW (directed self-avoiding walk) на гратці задається як заборона траєкторії на будь-якому кроці мати від'ємні проекції на певний заданий напрямок. В цій роботі пропонується розширення моделі, а саме кроки проти заданого напрямку заборонені з певною імовірністю p (див.рис. 3.11 справа), що змінюється від нуля до одиниці. Така модель може описувати поступово змінне силове поле за умови, що при певних його параметрах вплив поля недостатній для перетворення полімеру на повністю спрямований, або ж поступово наближається до цього стану.

Присутність в моделі параметру спрямованості, як і присутність параметру жорсткості в попередній задачі призводить до пониження ваги, що в загальному



Рис. 3.11. а: Схематичне зображення моделі спрямованого полімеру в анізотропному середовищі. 6: Схематичне представлення частково спрямованого блукання на гратці.

можуть бути записана як:

$$W_n = \prod_{i=1}^n (m_i - p).$$
(3.17)

Вибір напрямку спрямовуючого поля не є суттєвим в ізотропному середовищі, однак може відігравати центральну роль при описі поведінки в середовищі з анізотропією, оскільки вимога спрямованості сама за своєю природою призводить до анізотропності. Таким чином, вибір осі анізотропії середовища у напрямку спрямовуючого поля спричинятиме накладання ефектів один на один, коли більш цікавий випадок – це вибір осі анізотропії перпендикулярно до поля, а саме лінійні дефекти орієнтовані вздовж осі "z", тоді, як поле спрямоване вздовж осі "x" (див. рис. 3.11 зліва).

За таких умов в системі спостерігається три виділених напрямки з різними властивостями вздовж них. Анізотропія, спричинена безладом, змушує полімер видовжуватись уздовж напрямку дефектів, тоді, як силове поле спрямовує молекулу у перпендикулярному напрямку, залишаючи взаємодії вздовж третьої осі незмінними.

3.6. Результати

В цій роботі розглянуто випадок лінійного безладу для концентрацій дефектів нижче перколяційного порогу c < 0.4 з розглядом близько 400 реплік для кожної з концентрацій. Результати обчислені для ланцюжків довжиною до 120 ланок.

Для розглянутого випадку необхідно розділяти не два характерні масштаби, як в випадку одновісної анізотропії (лише спрямовуюче поле або лише безлад), а три - відповідно у напрямках різних взаємодій:

$$\overline{\langle R_x^2 \rangle} = (x_N - x_0)^2 \sim N^{2\nu_x},$$

$$\overline{\langle R_y^2 \rangle} = (y_N - y_0)^2 \sim N^{2\nu_y},$$

$$\overline{\langle R_z^2 \rangle} = (z_N - z_0)^2 \sim N^{2\nu_z},$$
(3.18)

де ν_x, ν_y, ν_z скейлінгові показники, що описують поведінку компонент відстані між кінцями ланцюжка у відповідних напрямках. В ізотропному випадку за відсутності поля повинно виконуватись співвідношення $\nu_x = \nu_y = \nu_z = \nu^{pure}$. Для середовища з анізотропним безладом, однак без поля, повинно відтворюватись існування двох скейлінгових показників $\nu_x = \nu_y \neq \nu_z$, та відповідно у ситуації з зовнішнім полем в ізотропному середовищі – $\nu_x \neq \nu_y = \nu_z$. Однак, в розглянутій задачі з анізотропним безладом (вздовж "z") та спрямовуючим полем (вздовж "x") необхідно розглядати окремо три різні скейлінгові показники.

3.6.1. Спрямовані полімери. Для початку ми розглянули випадок повністю спрямованих полімерів в середовищі з анізотропією, з тим, що силове поле спрямовано перпендикулярно до дефектів (див. рис. 3.11 зліва). Результати для скейлінгових показників наведені в таблиці 3.4. Нагадаємо, що для спрямованих полімерів в чистому середовищі існує два характерних масштаби у напрямку паралельно та перпендикулярно до спрямовуючого поля, які описуються скейлінговими показниками $\nu_{\parallel} = 1$ та $\nu_{\perp} = 1/2$ відповідно, незалежно

	c	$ u_x$	$ u_y$	$ u_z $
	0	0,9945(3)	0,5039(7)	0,5009(5)
ſ	0,1	0,9910(1)	0,5058(4)	0,5076(4)
	0, 2	0,9892(3)	0,5053(6)	0,5127(7)
	0,3	0,9823(6)	0,5116(8)	0,519(2)

Скейлінгові показники для спрямованих полімерів в середовищі з анізотропним безладом для різних концентрацій безладу.

від вимірності простору. Такий же результат отримується і в цьому випадку, що дозволяє зробити висновок про відсутність впливу анізотропного безладу на скейлінгові властивості спрямованих макромолекул, що узгоджується з результатом отриманим у статті [20], з тим що автори не акцентують на напрямку спрямовуючого поля відносно до напрямку орієнтації домішок.

В цій ситуації цікаво розглянути інші універсальні характеристики, що можуть відчувати вплив анізотропного безладу, а саме відношення амплітуд. Відомо, що для величин, що описуються тим самим скейлінговим показником можна отримати відношення амплітуд, яке також повинно бути універсальним:

$$\frac{\langle R_{x,dis}^2 \rangle}{\overline{\langle R_{x,pure}^2 \rangle}} = \frac{A_{x,dis} N^{2\nu_x}}{A_{x,pure} N^{2\nu_x}} = \frac{A_{x,dis}}{A_{x,pure}}$$
(3.19)

де $A_{x,dis}$ та $A_{x,pure}$ амплітудні множники при відповідній компоненті відстані між кінцями ланцюга. В розглянутій задачі матимемо справу з трьома відношеннями амплітуд у відповідних напрямках $\frac{\langle R_{x,dis}^2 \rangle}{\langle R_{x,pure}^2 \rangle}$; $\frac{\langle R_{z,dis}^2 \rangle}{\langle R_{z,pure}^2 \rangle}$. Результати для цих відношень в залежності від концентрації дефектів наведені на рисунку 3.12. Як видно з рисунку, значення для відношень амплітуд у напрямках "х" та "у" знижуються із зростанням концентрації, в той час, як у напрямку "z" спостерігається незначне зростання.

Таким чином, із розглянутих параметрів можемо зробити висновок, що анізотропія спричинена полем впливає на скейлінгові властивості вирішальним



Рис. 3.12. а: Залежності співвідношень амплітуд від концентрації дефектів. б: Скейлінгові показники частково спрямованих полімерів в залежності від параметру спрямованості для концентрації дефектів c = 0, 2

чином, залишаючи клас універсальності спрямованих полімерів однаковим в випадку чистого середовища, та середовища з анізотропним безладом, тим не менше, анізотропія середовища не є зовсім тривіальною - її вплив відображається на поведінці співвідношень амплітуд, для яких не спостерігається впливу спрямовуючого поля, оскільки відношення однакові у напрямках "х" та "у". З чого можна зробити висновок, що спрямовані полімери в анізотропному середовищі з поперечним спрямовуючим полем будуть видовжені вздовж поля (більший скейлінговий показник в цьому напрямку) та дещо розтягнені в напрямку анізотропії середовища (зростання амплітуди).

3.6.2. Частково спрямовані полімери. Дослідження скейлінгової поведінки частково спрямованих полімерів дозволяє дати відповідь на запитання, за яких умов клас універсальності полімерів в середовищі з анізотропним безладом за наявності поля переходить від домінування анізотропії, спричиненої безладом, до домінування анізотропії, спричиненої полем. Для цього розглядались частково спрямовані полімери в середовищі з анізотропним безладом за умови, що параметр спрямованості змінюється поступово від нуля (відсутнє поле), до одиниці (спрямовані полімери).

Для отримання скейлінгових показників були розглянуті окремо всі три компоненти відстані між кінцями ланцюга для різних значень параметру спрямованості *p* та концентрації лінійного безладу *c*. Результати наведені на рисунку 3.12 (справа). Універсальність скейлінгових показників в цьому випадку порушується, позаяк вони залежні від внутрішніх параметрів моделі, і якщо залежність від концентрації можна вважати артефактом симуляцій, як вже обговорювалось вище, то залежність від параметра спрямованості містить цілком фізичну причину - сила зовнішнього поля може бути різна і перехід через цілу низку значень показників відображає неперервно змінні стани системи. Така неуніверсальність в описі полімерів зустрічається не вперше - в рамках ренормгрупового аналізу напівгнучких полімерів на фракталах [78] було показано, що скейлінгові показники можуть залежати від фізичних параметрів моделі, як енергії згину (в статті [78]) або параметру спрямованості (наша робота.)

Для відсутнього спрямовуючого поля (p = 0) результати відповідають отриманим в 2.4.1 для анізотропного середовища з лінійними дефектами - як і очікувалось, в системі спостерігаються два характерні масштаби $\nu_z > \nu_x = \nu_y$ в паралельному та перпендикулярному до дефектів напрямках. Однак із вмиканням поля ситуація змінюється і в системі існують вже три характерні масштаби спричинені конкуренцією двох анізотропій, з тим, що домінує анізотропія безладу ($\nu_z > \nu_x > \nu_y$). Проте з подальшим зростанням параметру спрямованості продовжують змінюватись показники, а макромолекула із видовженої вздовж осі "z" переходить в стан видовженості вздовж "x". В цій області значень домінує анізотропія, спричинена спрямовуючим полем ($\nu_x > \nu_z > \nu_y$), аж до стану повної спрямованості, де відтворюються результати отримані вище.

Однак для кожної з фіксованих концентрацій безладу існує точка, в якій вплив двох типів анізотропій врівноважується, коли показники в напрямках "z" та "x" співпадають - $\nu_x = \nu_z \equiv \nu_{xz}$. Цю точку можна вважати переходом від



Рис. 3.13. а: Скейлінгові показники частково спрямованого полімеру, як функції параметру розтягу та концентрації дефектів у напрямках "х" та "z". б: Залежність скейлінгового показника ν_{xz} від параметру розтягу та концентрації безладу.

стану гнучкого полімеру в анізотропному середовищі до стану спрямованого в цьому ж середовищі. Таким чином, матимемо набір показників, які залежать від концентрації безладу, та сили спрямовуючого поля, які описують точку переходу (див. рис. 3.13).

Варто зауважити, що одним із важливіших аспектів цієї задачі є її геометрія, оскільки у випадку співпадіння осей анізотропії ефект переорієнтації макромолекули не спостерігатиметься, та як і очікувалось, спостерігатись найвиразніше в ситуації з перпендикулярною орієнтацією напрямку поля відносно лінійних дефектів.

3.7. Висновки

У розділі досліджено конформаційні властивості напівгнучких та спрямованих макромолекул в середовищі з анізотропним безладом спричиненим наявністю лінійних дефектів упорядкованих в вибраному напрямку, та випадково розподілених в перпендикулярній площині, а також конформаційні переходи в напівгнучкий та надгнучкий стани в чистому середовищі.

Ми досліджували конформаційні властивості напівгнучких полімерів в рам-

ках граткової моделі блукань із самоуниканнями із додатковим параметром згинання ϵ , що є від'ємним для більш вигідних "гош"-кроків (крок в напрямку, що не співпадає з попереднім) і додатним для більш вигідних "транс"-кроків. Іншим цікавим випадком є ситуація, коли "гош"-кроки є більш вигідні ($\epsilon < 0$), тоді в границі $\epsilon \to -\infty$ передбачаються конфігурації "надгнучких" ланцюжків із поворотом на кожному кроці.

Ми розглядаємо як перехід "клубок-стержень", так і перехід у "надгнучку" фазу, досліджуючи середнє число згинів в типовій конфігурації SAW як функцію ε . Було отримане граничне значення величини $\varepsilon \simeq -3.5$, нижче якого полімерний ланцюжок, що складається з N мономерів, має N - 1 згинів і знаходиться у "надгнучкій" фазі. Це також підтверджується дослідженням середнього числа найближчих контактів p, що характеризує топологічні властивості полімерних конфігурацій. Тоді, як для полімеру в гнучкому режимі ($\varepsilon = 0$) ця величина рівна $p = 0.354 \pm 0.009$, вона зростає у випадку більш вигідних згинів і рівна 0.690 ± 0.009 при $\varepsilon \leq -3.5$.

Напівгучкі та частково спрямовані полімери були дослідженні в рамках моделі блукання без самоперетинів на регулярній гратці. Для вивчення частково спрямованих блукань вводиться параметр спрямування $0 \le p \le 1$, що змінюється від 0 (гнучкий ланцюжок) до 1 (спрямоване блукання), з допомогою якого вивчається перехід між цими станами. Для випадку напівгнучких полімерів модель блукання без самоперетинів була узагальнена введенням параметру жорсткості $0 \le k \le 1$: де k = 0 відповідає гнучкій траєкторії, а k = 1 описує абсолютно жорсткі конформації.

Чисельне моделювання частково спрямованих полімерів в анізотропному середовищі з протяжними лінійними дефектами вказує на існування нового класу універсальності з нетривіальними скейлінговими показниками. Конкуренція між спрямовуючим полем і просторовою анізотропією спричиненою наявністю дефектів призводить до появи трьох характерних масштабів довжини в системі. При фіксованій концентрації безладу *c*, були отримані значення параметру спрямування *p*, коли анізотропія спричинена наявністю протяжних дефектів є "зрівноважена" спрямовуючим полем, що діє в перпендикулярному напрямку. Це можна трактувати як точку переходу від конформаційного стану, коли полімер здебільшого орієнтований вздовж напрямку протяжних дефектів, до режиму, коли спрямовуюче поле починає домінувати і спричиняє переорієнтації макромолекули вздовж свого напрямку.

Числові симуляції напівгнучких полімерів в анізотропному середовищі також вказують на зміну властивостей у порівнянні з чистим середовищем. Як і очікувалось, присутність протяжних лінійних дефектів паралельної орієнтації спричиняє зростання жорсткості ланцюжка. Зокрема, середня кількість кроків між двома послідовними згинами траєкторії (середня довжина прямого сегменту l_{ss} , що пов'язана з персистентною довжиною напівгнучкого полімеру) зростає із збільшенням концентрації дефектів. Аналіз структури піків питомої теплоємності вказує на існування зсуву в величині енергії згину із зростанням концентрації безладу, що означає, що присутність безладу приводить до конформаційного переходу в жорсткий стан при нижчих енергіях ϵ у порівнянні з чистим середовищем.

РОЗДІЛ 4

КІЛЬЦЕВІ ПОЛІМЕРИ ТА ПЕТЛІ В НЕВПОРЯДКОВАНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

У розділі розглядаються універсальні властивості розміру та форми кільцевих полімерів та імовірності утворення петель для полімерів в хорошому розчиннику за присутності структурних неоднорідностей в середовищі вимірності *d*. Розглядається випадок, коли дефекти скорельовані на великих відстанях *r* за степеневим законом $\sim r^{-a}$. Для цього типу безладу система розглядається в підході прямого перенормування в рамках моделі Едвардса. В рамках аналітичного підходу розглядаються імовірності утворення петель на лінійних полімерах різного типу. Також отримуються вирази для радіуса гірації $\langle R_{q \, {\rm ring}} \rangle$ та половинного радіуса $\langle R_{1/2\,\mathrm{ring}} \rangle$ для типового кільцевого полімеру в середовищі з далекосяжно-скорельованим безладом в першому порядку розкладу за $\varepsilon = 4 - d, \, \delta = 4 - a$. Для оцінки впливу середовища на форму кілець використовуються відношення амплітуд $\langle R_{1/2 \operatorname{ring}}^2 \rangle / \langle R_{1/2 \operatorname{chain}}^2 \rangle$ та $\langle R_{g \operatorname{ring}}^2 \rangle / \langle R_{g \operatorname{chain}}^2 \rangle$. Також в розділі розглядається імовірність утворення кілець в середовищі з анізотропією, отримана в підході чисельного моделювання методом PERM, коли анізотропія спричинена лінійним безладом та наявністю зовнішнього поля. Результати розділу опубліковано в роботах [31,32]

4.1. Неперервна модель кільцевих полімерів в середовищі з далекосяжно-скорельованим безладом

Ми розглядаємо гнучкі макромолекули в хорошому розчиннику за присутності далекосяжно скорельованого безладу. В рамках моделі Едвардса [115] лінійний полімер може бути представлений як траєкторія довжиною *S*, параметризована радіус-вектором $\vec{r}(s)$, де *s* змінюється від 0 до *S*, та визначає координату на траєкторії. Статистична сума полімерного кільця в рамках такої моделі задається, як:

$$Z = \int D\vec{r}\,\delta(\vec{r}(S) - \vec{r}(0)) \exp\left[-\frac{1}{2}\int_0^S \left(\frac{d\vec{r}(s)}{ds}\right)^2 ds - \frac{b_0}{2}\int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' \delta(\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')) \, ds + \int_0^S V(\vec{r}(s)) \, ds\right].$$
 (4.1)

де перший доданок в експоненті описує гаусовий ланцюг, другий – короткосяжну відштовхувальну взаємодію спричинену ефектом забороненого об'єму із константою взаємодії b_0 , а останній відображає наявність в системі дефектів, що спричиняють появу випадкового потенціалу $V(\vec{r}(s))$, δ -функція описує замкненість траєкторії, з тим, що інтегрування $\int D\vec{r}$ проводиться за всіма можливими траєкторіями. Усереднення за різними реалізаціями безладу як і раніше позначається як (\ldots) . Так само як і у випадку задачі з анізотропним безладом, розглянутим в розділі 2.5, із двох можливих варіантів усереднення за безладом – замороженим [122] чи відпаленим [116], ми обираємо другий випадок, оскільки для опису систем полімерів в безладі, на відміну від інших систем тип усереднення не відіграє суттєвої ролі, різниця в отриманих результатах є нехтувально малою [114], а робота в рамках усереднення за відпаленим безладом є технічно значно простішою.

Повторюємо процедуру усереднення описану в розділі 2.5, та використовуємо другий комулянт у вигляді:

$$\overline{V(\vec{r}(s))V(\vec{r}(s'))} = w_0 |\vec{r}_i(s'') - \vec{r}_j(s')|^{-a}, \qquad (4.2)$$

де w_0 константа взаємодії, а величина a може бути співвіднесена з фрактальною вимірністю дефектів d_f наступним чином: $d_f = d - a$

З точністю до врахування другого комулянта, або обмежуючись двочастинковою взаємодією, можемо записати усереднену за безладом статистичну суму, ЯК:

$$\overline{Z} = \int D\vec{r}\,\delta(\vec{r}(S) - \vec{r}(0))\,\mathrm{e}^{-H_{eff}}$$
(4.3)

з ефективним гамільтоніаном:

$$H_{eff} = \frac{1}{2} \int_0^S \mathrm{d}s \left(\frac{\mathrm{d}\vec{r}(s)}{\mathrm{d}s}\right)^2 + \frac{b_0}{2} \int_0^S \mathrm{d}s' \int_0^S \mathrm{d}s'' \,\delta(\vec{r}(s'') - \vec{r}(s')) - \frac{w_0}{2} \int_0^S \mathrm{d}s' \int_0^S \mathrm{d}s'' \,|\vec{r}(s'') - \vec{r}(s')|^{-a}, \tag{4.4}$$

де останній доданок описує ефективну притягальну взаємодію між мономерами, спричинену присутністю домішок в системі, яка описується константою взаємодії w_0 .

Проводячи аналіз розмірностей доданків в гамільтоніані (4.4), знаходимо розмірності констант взаємодії в термінах контурної довжини траєкторії S: $[b_0] = [S]^{d_{b_0}}, [w_0] = [S]^{d_{w_0}}$ з $d_{b_0} = (4 - d)/2, d_{w_0} = (4 - a)/2$. Таким чином, "верхня критична" вимірність простору буде $d_c = 4$, а обмеження на величину параметру кореляції дефектів буде - $a_c = 4$. За таких значень параметрів константи взаємодії стають безрозмірними, що відіграє важливу роль в методі перенормування.

4.2. Розмірні співвідношення для кілець

Одним із цікавих аспектів полімерів складної структури є те, що всі вони описуються одним скейлінговим показником, а отже належать до одного і того ж класу універсальності. Тим не менше, є ще ціла низка універсальних величин, серед яких розмірні співвідношення, або співвідношення амплітуд, які дозволяють оцінити співвідношення між розмірами макромолекул однакової молекулярної маси, однак різної топології. Розмірні характеристики макромолекул в найпростішому випадку можуть бути оцінені розглядом однієї з величин, що в рамках моделі неперервного ланцюга можуть бути означені, як:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2S^2} \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' \left\langle (\vec{r}(s') - \vec{r}(s''))^2 \right\rangle, \tag{4.5}$$

$$\langle R_e^2 \rangle = \left\langle (\vec{r}(S) - \vec{r}(0))^2 \right\rangle, \tag{4.6}$$

$$\langle R_{1/2}^2 \rangle = \left\langle (\vec{r}(S/2) - \vec{r}(0))^2 \right\rangle.$$
 (4.7)

де $\langle \ldots \rangle$ означає усереднення за всеможливими конформаціями. Для всіх цих величин справджується однаковий закон скейлінгу, а отже цікавим є розгляд співвідношень між ними.

В цьому розділі ми зупинимось на розгляді універсальних співвідношень між характерними величинами для кільця та ланцюжка, зокрема відношенні радіусів гірацій R_g та відношення між половинними відстанями $R_{1/2}$ для цих об'єктів, зауважимо, що розгляд відстані між кінцями ланцюга R_e , якому приділялось багато уваги в попередніх розділах не має сенсу для кільця.

4.2.1. Розрахунок статистичної суми кільця. Розрахунок розпочинаємо з розгляду статистичної суми кільцевого полімеру в середовищі з далекосяжним безладом в рамках моделі з ефективним гамільтоніаном (4.4). Як вже зазначалось, неперервну модель полімеру зручно досліджувати в рамках теорії збурень за константами зв'язку, оскільки внески від взаємодій можна вважати достатньо малими у порівнянні з гаусовим доданком. Таким чином, в першому порядку теорії збурень за константами зв'язку b_0 та w_0 статистична сума може бути представлена, як:

$$Z_{\rm ring}(S) = Z^0(S) - b_0 Z^1_{b_0}(S) + w_0 Z^1_{w_0}(S), \qquad (4.8)$$

де $Z^0(S)$ - статистична сума ідеального гаусового ланцюга без жодних взаємодій між мономерами:

$$Z^{0}(S) = \frac{1}{Z_{0}^{0}} \int D\vec{r} \delta(\vec{r}(S) - \vec{r}(0)) e^{-\frac{1}{2} \int_{0}^{S} ds \left(\frac{d\vec{r}(s)}{ds}\right)^{2}} .$$
(4.9)

Використовуючи Фур'є перетворення для δ -функції

$$\delta(\vec{r}(S) - \vec{r}(0)) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int \mathrm{d}\vec{q} \,\mathrm{e}^{(-i\vec{q}(\vec{r}(S) - \vec{r}(0)))},\tag{4.10}$$

вираз для статсуми може бути переписаний, як:

$$Z^{0}(S) = \frac{1}{Z_{o}^{0}} \int D\vec{r} \,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\int_{0}^{S} ds \left(\frac{d\vec{r}(s)}{ds} - i\vec{q}\right)^{2}} \frac{1}{(2\pi)^{d}} \int \mathrm{d}\vec{q} \,\mathrm{e}^{-\frac{q^{2}S}{2}},\tag{4.11}$$

де використано те, що різниця $\vec{r}(S) - \vec{r}(0)$ може бути записана у вигляді інтералу $\int_0^S ds \left(\frac{d\vec{r}(s)}{ds}\right)$.

Виконуючи інтегрування за вектором \vec{q} , що є інтегралом Пуассона, статистична сума кільцевого полімеру набуває вигляду:

$$Z^{0}(S) = (2\pi)^{-d/2} S^{-d/2}, \qquad (4.12)$$

що відповідає результату отриманому в [25].

Внесок від взаємодії забороненого об'єму $Z^1_{b_0}(S)$ в ряд теорії збурень для статистичної суми (4.8) визначається, як:

$$Z_{b_0}^1(S) = \frac{1}{Z_0^0} \int D\vec{r} \,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\int_0^S ds \left(\frac{d\vec{r}(s)}{ds}\right)^2} \frac{1}{(2\pi)^{2d}} \int \mathrm{d}\vec{q} \,\mathrm{e}^{-i\vec{q}(\vec{r}(S)-\vec{r}(0))} \times \\ \times \int \mathrm{d}\vec{k} \,\mathrm{e}^{-i\vec{k}(\vec{r}(s')-\vec{r}(s''))} = (2\pi)^{-d} \int_0^S \int_0^{s'} ds' ds'' (s'-s'')^{-\frac{d}{2}} (S-s'+s'')^{-\frac{d}{2}} = \\ = (2\pi)^{-d} S^{2-d} B(1-d/2,2-d/2),$$
(4.13)

де B(1-d/2, 2-d/2) - бета функція Ейлера.

Беручи до уваги перетворення Фур'є для кореляційної функції (4.2) в границі великих \vec{r} можемо наближено записати:

$$|\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')|^{-a} \simeq \int d\vec{k} \, |\vec{k}|^{a-d} \mathrm{e}^{-i\vec{q}(\vec{r}(s') - \vec{r}(s''))}$$

Зауважимо, що в першому наближенні теорії збурень для всіх величин, не лише для статсуми з точністю до внесків від інтегрування за кутовими координатами, які можна вважати константами, можна записати:

$$\int d\vec{k} \, |\vec{k}|^{a-d}(\ldots) \sim \int dk \, k^{d-1 \, a-d}(\ldots) \sim \int dk \, k^{a-1}(\ldots) \sim \int d^{a-1}k(\ldots) \quad (4.14)$$

де (...) означає довільну інтегровну функцію, що може залежати від $|\vec{k}|$, але не від компонент вектора.

Беручи сказане до уваги та застосовуючи схему інтегрування описану вище, вираз для ряду теорії збурень для статистичної суми кільцевого полімеру може бути записаний, як:

$$Z_{\rm ring}(S) = (2\pi)^{-d/2} S^{-d/2} \left(1 - z_{b_0} B (1 - d/2, 2 - d/2) + z_{w_0} B (1 - a/2, 2 - a/2)\right),$$
(4.15)

де введені безрозмірні константи зв'язку:

$$z_{b_0} = b_0 (2\pi)^{-d/2} S^{2-d/2}, z_{w_0} = w_0 (2\pi)^{-a/2} S^{2-a/2}.$$
(4.16)

Схожим чином може бути розрахована і статсума для ланцюжка в середовищі з далекосяжно-скорельованим безладом:

$$Z_{\text{chain}}(S) = 1 - \frac{z_{b_0}}{(1 - d/2)(2 - d/2)} + \frac{z_{w_0}}{(1 - a/2)(2 - a/2)}.$$
 (4.17)

4.2.2. Розрахунок радіуса гірації та відповідного розмірного співвідношення. Розрахунок виразу для радіусу гірації(4.5), розпочнемо з запису виразу для розрахунку відстані між двома довільними мономерами в ланцюжку:

$$\langle (\vec{r}(s_2) - \vec{r}(s_1))^2 \rangle = -2d \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}k^2} \langle \mathrm{e}^{-i\vec{k}(\vec{r}(s_2) - \vec{r}(s_1))} \rangle |_{k=0},$$

де $\langle (\ldots) \rangle$ позначає усереднення з ефективним гамільтоніаном (4.4). У гаусовому наближенні для замкненого кільця цей параметр буде:

$$\langle \mathrm{e}^{-i\vec{k}(\vec{r}(s_2)-\vec{r}(s_1))} \rangle_0 = (2\pi S)^{-d/2} \mathrm{e}^{-\frac{k^2}{2}\frac{(s_2-s_1)(S-s_2+s_1)}{S}},$$



Рис. 4.1. Діаграми однопетлевого наближення для розрахунку радіуса гірації.

а сам радіус гірації кільцевого полімеру за відсутності міжмономерних взаємодій визначатиметься виразом:

$$\langle R_{g \operatorname{ring}}^2 \rangle_0 = \frac{1}{S^2} \int_0^S ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 \frac{(s_2 - s_1)(S - s_2 + s_1)}{S} = \frac{Sd}{12}.$$

В загальному випадку, в першому порядку теорії збурень за константами зв'язку радіус гірації кільця може бути представлений у вигляді:

$$\langle R_{g \operatorname{ring}}^2 \rangle = \frac{Sd}{12} + z_{b_0} \langle R_{g \operatorname{ring}}^2 \rangle_{z_{b_0}}^1 - z_{w_0} \langle R_{g \operatorname{ring}}^2 \rangle_{z_{w_0}}^1.$$
(4.18)

Для розрахунку $\langle R_{g\,ring}^2 \rangle_{z_{b_0}}^1$ та $\langle R_{g\,ring}^2 \rangle_{z_{w_0}}^1$ використовуємо діаграмну техніку, з тим, що схематичне представлення для діаграм кільця та ланцюжка використовуємо одне і те ж (див. рис. 4.1). Зауважимо, що для обох функцій діаграми, що відображають попарні взаємодії, виглядатимуть однаково, лише із заміною ліній зі взаємодією z_{b_0} на лінію зі взаємодією z_{w_0} (на рисунку 4.1 зображені штриховою лінією).

Як приклад розрахунку аналітичного виразу, що відповідає певній діаграмі, розглянемо діаграму (1) на рисунку 4.1, що дає внесок в радіус гірації кільцевого полімеру. Більш детально ця діаграма з необхідними індексами наведена на рисунку 4.2, де суцільною лінією зображено полімер довжиною S, штрихована



Рис. 4.2. Індексація діаграми для випадку кільця.

лінія відповідає взаємодії між двома мономерами s' та s'' (в цьому прикладі розглядаємо відштовхування спричинене забороненим об'ємом), а s_1 та s_2 відповідають так званим точкам обмеження. Відповідно до загальних правил розрахунку діаграм [10], кожен сегмент між точками s_a та s_b має напрямок та містить "хвильовий" вектор \vec{q}_{ab} , що визначається сумою вхідних та вихідних векторів в точках взаємодії, точках обмеження та кінцевих точках. В цьому випадку потік "хвильових" векторів є незмінним. З кожним сегментом суцільної лінії асоціюється фактор $\exp\left(-\frac{\vec{q}_{ab}^2}{2}(s_b - s_a)\right)$, з наступним інтегруванням за всіма незалежними сегментами траєкторії, та хвильовими векторами введеними в точках взаємодії та кінцевих точках. Зауважимо, що інтегрування за вектором \vec{k} між обмежуючими точками (див.рис.4.2) взагалі не проводиться. З урахуванням всього сказаного, вираз для розрахунку діаграми може бути представлений, як:

$$\frac{1}{S^2(2\pi)^{2d}} \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' \int d\vec{q} \int d\vec{p} \, \mathrm{e}^{-\frac{\vec{q}^2}{2}(S-s'+s'')} \times \\ \times \int_{s''}^{s'} ds_2 \int_{s''}^{s_2} ds_1 \, \mathrm{e}^{-\frac{(\vec{q}+\vec{p})^2}{2}(s'-s_2+s_1-s'')-\frac{(\vec{k}+\vec{q}+\vec{p})^2}{2}(s_2-s_1)}.$$

Виконуючи інтегрування за векторами \vec{p} and \vec{q} з використанням інтегралу Пу-

ассона та беручи похідну по k згідно з означенням (4.18) отримуємо:

$$\frac{1}{S^2(2\pi)^d} \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' (s'-s'')^{-d/2} (S-s'+s'')^{-d/2} \times \\ \times \int_{s''}^{s'} ds_2 \int_{s''}^{s_2} ds_1 \left(s_2 - s_1 - \frac{(s_2 - s_1)^2}{s'-s''} \right).$$

Виконуючи інтегрування у виразі за змінними s_1 та s_2 , а також переходячи до безрозмірних змінних h' = s'/S, h = h' - s''/S та опускаючи множник $(2\pi)^{-d}S^{3-d}$ можемо переписати інтеграл у формі:

$$I_1 = \frac{1}{12} \int_0^1 \mathrm{d}h' \int_0^{h'} \mathrm{d}h \, h^{3-d/2} (1-h)^{-d/2} = \int_0^1 \mathrm{d}h' B_{h'} (4-d/2, 1-d/2),$$

де було використано означення часткової Бета функції Ейлера:

$$B_s(a,b) = \int_0^s x^{a-1} (1-x)^{b-1} \mathrm{d}x$$

. Для подальшої роботи з виразом зручно використовувати співвідношення [123]:

$$\int \mathrm{d}s \, s^{\lambda} B_s(a,b) = \frac{s^{\lambda+1}}{\lambda+1} B_s(a,b) - \frac{1}{\lambda+1} B_s(a+\lambda+1,b), \qquad (4.19)$$

що дозволяє отримати наступний результат для розглянутої діаграми:

$$I_1 = \frac{1}{12} \Big[B(4 - d/2, 1 - d/2) - B(5 - d/2, 1 - d/2) \Big].$$

Для продовження роботи в термінах ε -розкладу для цих виразів використовуємо рівність $B(a,b) = \Gamma(a)\Gamma(b)/\Gamma(a+b)$ та, застосовуючи розклад для Гаммафункції Ейлера $\Gamma(1+x) \sim 1 - cx$ з ейлерівською константою $c \simeq 0.5772$, отримуємо розклади в ряд за ε :

$$I_1 = \frac{1}{12} \frac{(2+\varepsilon)\Gamma^2(1+\varepsilon/2)}{\varepsilon\Gamma(1+\varepsilon)(1+\varepsilon)} \simeq \frac{1}{6\varepsilon} - \frac{1}{12} + O(\varepsilon).$$

Вирази для інших діаграм (2)-(6), зображених на рисунку 4.1, можуть бути розраховані за тією ж схемою, та для випадку взаємодії забороненого об'єму з

константою зв'язку z_{b_0} даватимуть вирази:

$$I_{2} = I_{4} = \frac{1}{12} \Big[2B(1 - d/2, 2 - d/2) - B(1 - d/2, 5 - d/2) - 5B(1 - d/2, 3 - d/2) + 4B(1 - d/2, 4 - d/2) - B(-d/2, 2 - d/2) - B(-d/2, 6 - d/2) + 4B(-d/2, 5 - d/2) - 6B(-d/2, 4 - d/2) + (4.20) + 4B(-d/2, 3 - d/2) \Big] = \frac{1}{6\varepsilon} + O(\varepsilon);$$

$$\begin{split} I_{3} &= I_{5} = \frac{1}{240} \Big[10B(1 - d/2, 1 - d/2) - 40B(1 - d/2, 4 - d/2) + \\ &+ 60B(1 - d/2, 3 - d/2) - 40B(1 - d/2, 2 - d/2) - 4B(-d/2, 1 - d/2) + \\ &+ 4B(-d/2, 6 - d/2) - 20B(-d/2, 5 - d/2) + 40B(-d/2, 4 - d/2) - \\ &- 40B(-d/2, 3 - d/2) + 20B(-d/2, 2 - d/2) + 10B(1 - d/2, 5 - d/2) \Big] = \\ &= -\frac{1}{10\varepsilon} - \frac{1}{40} + O(\varepsilon); \quad (4.21) \\ I_{6} &= \frac{1}{60} \Big[5B(1 - d/2, 1 - d/2) + 5B(1 - d/2, 5 - d/2) - \\ &- 20B(1 - d/2, 2 - d/2) - 20B(1 - d/2, 4 - d/2) + 30B(1 - d/2, 3 - d/2) - \\ &- 3B(-d/2, 1 - d/2) + 3B(-d/2, 6 - d/2) - 15B(-d/2, 5 - d/2) + \\ &+ 15B(-d/2, 2 - d/2) - 30B(-d/2, 3 - d/2) + 30B(-d/2, 4 - d/2) \Big] = \\ &= -\frac{2}{15\varepsilon} - \frac{1}{30} + O(\varepsilon). \quad (4.22) \end{split}$$

Вирази для відповідних діаграм у випадку притягальної взаємодії спричиненої безладом, що описується константою зв'язку z_{w_0} отримуються простою заміною d на кореляційний параметр a у виразах наведених вище для I_1 - I_6 .

Таким чином, в загальному вигляді вирази для діаграмних рядів можуть бути записані, як:

$$\langle R_{g \operatorname{ring}}^2 \rangle_{z_{b_0}}^1 = \sum_i \alpha_i B(\beta_i - d/2, \gamma_i - d/2), \langle R_{g \operatorname{ring}}^2 \rangle_{z_{w_0}}^1 = \sum_i \alpha_i' B(\beta_i' - a/2, \gamma_i' - a/2),$$
(4.23)

де α_i, α_i' раціональні числа, а $\beta_i, \beta_i', \gamma_i, \gamma_i'$ цілі числа.

Розкладаючи отримані вирази в ряд за параметрами $\varepsilon = 4 - d$, $\delta = 4 - a$ та зберігаючи лише доданки, що містять полюси за цими параметрами, отримуємо вираз для радіуса гірації:

$$\langle R_{g \operatorname{ring}}^2 \rangle = \frac{Sd}{12} \left(1 + \frac{2z_{b_0}}{\varepsilon} - \frac{2z_{w_0}}{\delta} \right).$$
(4.24)

Аналогічним чином може бути розрахований і радіус гірації лінійного полімеру вираз для якого буде:

$$\langle R_{g\,\text{chain}}^2 \rangle = \frac{Sd}{6} \left(1 + \frac{2z_{b_0}}{\varepsilon} - \frac{13}{12} z_{b_0} - \frac{2z_{w_0}}{\delta} + \frac{13}{12} z_{w_0} \right) \tag{4.25}$$

З чого можна отримати вираз для розмірного співвідношення в першому порядку теорії збурень:

$$g \equiv \frac{\langle R_{g \, \text{ring}}^2 \rangle}{\langle R_{g \, \text{chain}}^2 \rangle} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{13}{12} z_{b_0} - \frac{13}{12} z_{w_0} \right). \tag{4.26}$$

Універсальні властивості кільцевих та лінійних полімерів описуються тією ж фіксованою точкою в підході перенормування [67], що дозволяє в цьому випадку скористатись отриманими результатами для фіксованої точки макромолекул в далекосяжно-скорельованому безладі. В цій задачі є три різні стійкі точки, що описують поведінку макромолекул в різних областях значень параметрів d та a [21]:

Gaussian :
$$z_{b_0}^* = 0, z_{w_0}^* = 0,$$
 (4.27)

Pure :
$$z_{b_0}^* = \frac{\varepsilon}{8}, z_{w_0}^* = 0,$$
 (4.28)
 $\delta^2 = \delta(\varepsilon - 2\delta)$

mixed LR:
$$z_{b_0}^* = \frac{\delta^2}{4(\varepsilon - \delta)}, z_{w_0}^* = \frac{\delta(\varepsilon - 2\delta)}{4(\delta - \varepsilon)}.$$
 (4.29)

Підставляючи ці значення у вираз (4.26) для кожної із точок отримуємо вираз



Рис. 4.3. а: Залежність розмірних співвідношень від параметрів розкладу. б: Порівняння значень розмірного параметру в середовищі з безладом, до значень розмірного параметру в чистому тривимірному просторі.

для розмірного співвідношення:

$$g^{\text{Gauss}} = \frac{1}{2},\tag{4.30}$$

$$g^{\text{pure}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{13}{96} \varepsilon \right), \qquad (4.31)$$

$$g^{\rm LR} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{13}{48} \delta \right),$$
 (4.32)

де g^{pure} відтворює результат отриманий в статті [67] для полімеру в чистому розчиннику, тоді, як останній вираз відповідає випадку присутності в системі далекосяжно-скорельованого безладу.

На рисунку 4.3 представлено графічні результати для розмірних співвідношень. Як бачимо, для всіх значень параметрів ε та δ величина розмірного співвідношення більша в середовищі з безладом, ніж в чистому випадку. Для більш наочного порівняння параметрів в чистому середовищі, та в середовищі з дефектами розглянемо вираз для g в чистому середовищі для тривимірного простору, тобто розрахуємо вираз (4.31) при $\epsilon = 1$, з чого отримуємо $g^{\text{pure}} \simeq 0.57$. Можна легко побачити, що для всіх значень кореляційного параметру, які до-



Рис. 4.4. Діаграми однопетлевого наближення для розрахунку половинного радіуса.

зволені фізично в просторі даної вимірності a < d величина розмірного співвідношення значно перевищує відповідне значення в чистому середовищі. Більше того, чим більш скорельований безлад, тим більша різниця між співвідношеннями (див. рис. 4.3 справа), з чого можна зробити висновок, що різниця в лінійних розмірах між кільцем та ланцюжком в такому середовищі менша, ніж в чистому випадку, що може означати видовження кільця.

4.2.3. Розрахунок половинного радіуса та відповідного співвідношення. Ще одним цікавим параметром, що може бути отриманий для кільцевого полімеру є половинний радіус, що дає інформацію про, те наскільки видовженим кільцевий полімер може бути. В рамках розглянутого аналітичного підходу він може бути записаний, як:

$$\langle R_{1/2}^2 \rangle = \langle (\vec{r}(S/2) - \vec{r}(0))^2 \rangle = -2d \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}k^2} \langle \mathrm{e}^{-i\vec{k}(\vec{r}(S/2) - \vec{r}(0))} \rangle |_{k=0},$$
 (4.33)

Розраховуючи половинний радіус в гаусовому наближенні згідно з означенням 4.7 та використовуючи ту ж схему, що і в попередньому випадку, можна отримати значення:

$$\langle R_{1/2}^2 \rangle = \frac{Sd}{4}.\tag{4.34}$$

Для отримання результатів в першому порядку теорії збурень необхідно розглянути діаграми, представлені на рисунку 4.4. Як приклад розрахунку ми розглянемо третю діаграму з цього рисунку:

$$D3 = \int d\vec{q} \int d\vec{p} \int_{S/2}^{S} ds' \int_{0}^{s'} ds'' exp\left(-\frac{(\vec{q}+\vec{k})^2}{2}\frac{S}{2}\right)$$
(4.35)
$$-\frac{(\vec{q}+\vec{p})^2}{2}(s'+s'') - \frac{\vec{q}^2}{2}\left(\frac{S}{2}-s'+s''\right)$$

Інтегруючи за "хвильовими" векторами та використовую вираз (4.33) отримуємо:

$$D3 = \int_{S/2}^{S} ds' \int_{0}^{s'} ds'' (s' - s'')^{-d/2} (S - s' + s'')^{-d/2}$$

$$\left(\frac{S}{4} - \frac{(s' + s'')^2}{4(s' - s'')(S - s' + s'')}\right).$$
(4.36)

Вводячи безрозмірні змінні та виконуючи заміну t = s' - s'' та s = s' - 1/2 можемо переписати вираз у вигляді:

$$D3 = \frac{S^{3-d}}{4} \int_0^{1/2} ds \int_0^s dt(t)^{-d/2} (1-t)^{-d/2} \left(1 - \frac{t}{4(1-t)}\right).$$
(4.37)

Оскільки лише границя інтегрування залежить від параметру *s* можемо переписати вираз, виконавши інтегрування за цим параметром:

$$D3 = \frac{S^{3-d}}{4} \int_0^{1/2} dt \left(\frac{1}{2} - t\right) t^{-d/2} (1-t)^{-d/2} \left(1 - \frac{t}{(1-t)}\right), \quad (4.38)$$

де останній вираз є сумою чотирьох часткових Бета-функцій:

$$D3 = \frac{S^{3-d}}{4} \left(\frac{1}{2} B_{1/2} (1 - d/2, 1 - d/2) - B_{1/2} (2 - d/2, 1 - d/2) \right)$$
(4.39)
$$\frac{1}{2} B_{1/2} (2 - d/2, -d/2) - B_{1/2} (3 - d/2, -d/2) \right).$$

Підсумовуючи внески від діаграм, та розкладаючи в ряд за параметрами $\varepsilon = 4 - d$ та $\delta = 4 - a$ отримуємо вираз для половинного радіуса:

$$\langle R_{1/2}^2 \rangle = \frac{Sd}{4} \left(1 - \frac{3}{2}b_0 + \frac{2}{\varepsilon}b_0 + \frac{3}{2}w_0 - \frac{2}{\delta}w_0 \right).$$
(4.40)



Рис. 4.5. Графічне представлення результатів для відношення половинних радіусів у тривимірному просторі

А відповідне розмірне співвідношення між половинним радіусом та радіусом гірації кільця може бути записане, як:

$$p \equiv \frac{\langle R_{1/2\,\mathrm{ring}}^2 \rangle}{\langle R_{g\,\mathrm{ring}}^2 \rangle} = 3\left(1 - \frac{3}{2}b_0 + \frac{3}{2}w_0\right) \tag{4.41}$$

Для отримання універсальних значень цього параметру скористаємось значеннями фіксованих точок наведеними в попередньому розділі, що для трьох можливих випадків даватимуть наступні співвідношення:

$$p^{\text{Gauss}} = 3, \tag{4.42}$$

$$p^{\text{pure}} = 3\left(1 + \frac{1}{16}\varepsilon\right),\tag{4.43}$$

$$p^{\rm LR} = 3\left(1 + \frac{1}{8}\delta\right). \tag{4.44}$$

З чого бачимо, що співвідношення між половинним радіусом та радіусом гірації зростає в середовищі з безладом порівняно з випадком чистого середовища, що визначає видовження кільця в середовищі з далекосяжно-скорельованим безладом. Наочно результати зображені на рисунку 4.5.

4.3. Імовірність утворення петель різної топології

4.3.1. Опис петель в рамках неперервної моделі. Аналітично полімерні петлі зручно описувати в рамках неперервної моделі, визначаючи їх як частковий випадок квіткового полімеру. В загальному випадку статсума такого об'єкту записуватиметься як:

$$Z_{f_1;f_2}(S) = \frac{\int d\vec{r} \prod_{j=1}^{f_1} \delta(\vec{r}_j(S) - \vec{r}_j(0)) \prod_{i=1}^{f_1 + f_2} \delta(\vec{r}_i(0)) exp(-H_{eff})}{\int d\vec{r} \prod_{i=1}^{f_1 + f_2} \delta(\vec{r}_i(0)) exp(-H_{eff})}, \qquad (4.45)$$

де $\delta(\vec{r}_i(0))$ позначає факт зв'язаності $f_1 + f_2$ ланцюжків в одній точці утворюючи зірковий полімер, $\delta(\vec{r}_j(S) - \vec{r}_j(0))$ описує замикання траєкторії в кільце, яких на цьому об'єкті є f_1 . Усереднення проводиться за ефективним гамільтоніаном моделі, яка розглядається та в цьому випадку задається гамільтоніаном (4.4).

На лінійному полімері є три типи можливих петель (див. рис. 4.6), які в термінах квіткових полімерів можуть бути записані, як:

 Кільцевий полімер, коли петля утворюється взаємодією кінцевих мономерів. В рамках розглянутої моделі це відповідатиме значенням f₁ = 1, f₂ = 0, що означає наявність одного кільця і жодного вільного ланцюжка.

2. Петля утворена взаємодією кінцевого та внутрішнього мономерів, що відповідатиме параметрам моделі $f_1 = 1, f_2 = 1$

3. Петля утворена взаємодією двох внутрішніх мономерів – випадок описуватиметься значеннями параметрів: $f_1 = 1, f_2 = 2$.

Таким чином, необхідно розглянути квітковий полімер, що складається з одного кільця та певної кількості закріплених до нього ланцюжків f, що змінюються від нуля до двох. Математично статсума такого об'єкту записуватиметься як:

$$Z_{1;f}(S) = \frac{\int d\vec{r}\delta(\vec{r}_0(S) - \vec{r}_0(0)) \prod_{i=0}^f \delta(\vec{r}_i(0))exp(-H_{eff}))}{\int d\vec{r} \prod_{i=0}^f \delta(\vec{r}_i(0))exp(-H_{eff})},$$
(4.46)



Рис. 4.6. Схематичне представлення можливих конфігурацій петель на полімерному ланцюжку.

В такому випадку імовірності утворення петель даватимуться відношенням статистичних сум певного типу петель, до статистичної суми ланцюжка.

$$P_{loop} = \frac{Z_{1;f}(S)}{Z(S)}.$$
(4.47)

4.3.2. Результати. Як і в попередніх розглянутих задачах статистичну суму розраховуємо в підході теорії збурень за константами зв'язку, де внесок від нульового порядку (Гаусовий доданок) може бути записаний як:

$$Z_{1;f}(S) = \frac{\int d\vec{r} \delta(\vec{r}_0(S) - \vec{r}_0(0)) \prod_{i=0}^f \delta(\vec{r}_i(0)) exp(-\frac{1}{2} \int_0^S ds \left(\frac{d\vec{r}(s)}{ds}\right)^2)}{\int d\vec{r} \prod_{i=0}^f \delta(\vec{r}_i(0)) exp(-\frac{1}{2} \int_0^S ds \left(\frac{d\vec{r}(s)}{ds}\right)^2)}.$$
 (4.48)

Використовуючи означення дельта-функції (4.10) та виконуючи інтегрування за "хвильовим" вектором \vec{q} для гаусового доданку отримуємо:

$$Z_{1;f}(S) = (2\pi S)^{-d/2}.$$
(4.49)

Зауважимо, що в цьому випадку результат не залежить від кількості гілок, що відтворює відомий результат для статсуми квіткового полімеру без взаємодій між мономерами з наявним одним кільцем. В загальному випадку, статистична



Рис. 4.7. Діаграми однопетлевого наближення для розрахунку статсуми $Z_{1;2}$.

сума в першому порядку теорії збурень може бути представлена як:

$$Z_{1;f}(S) = (2\pi S)^{-d/2} - z_u Z_{1;f}^u + z_w Z_{1;f}^w, \qquad (4.50)$$

де множники $Z_{1;f}^{u}$ та $Z_{1;f}^{w}$ даватимуться діаграмами на рисунку 4.7, з тим, що як і в попередній задачі штрихова лінія відповідає або взаємодії забороненого об'єму, або взаємодії з дефектами, в залежності від того внесок від якої з взаємодій розглядається. Зауважимо, що статсума $Z_{1;0}$ даватиметься внеском лише від першої діаграми та відповідатиме статсумі кільцевого полімеру отриманій в попередньому розділі 4.15, тоді, як у статсуму $Z_{1;1}$ внески даватимуть всі діаграми окрім F3.

Таким чином, необхідно розрахувати діаграми *F*2-*F*4, які даватимуться виразами:

$$F2 = u \int_0^S ds' \int_0^S ds'' (2\pi)^{-2d} \int d\vec{q} \, d\vec{r} \exp\left(-\frac{\vec{q}^2}{2}(S-s')\right) \times \tag{4.51}$$

$$\times exp\left(-\frac{(p+q)^{2}}{2}(s') - \frac{p^{2}}{2}(s'')\right),\tag{4.52}$$

$$F3 = u \int_0^S ds' \int_0^S ds'' (2\pi)^{-2d} \int d\vec{q} \, d\exp\left(-\frac{\vec{q}^2}{2}S - \frac{(\vec{p})^2}{2}(s'+s'')\right), (4.53)$$

$$F4 = u \int_0^5 ds' \int_0^s ds'' (2\pi)^{-2d} \int d\vec{q} \, d\exp\left(-\frac{q^2}{2}S - \frac{p^2}{2}(s' - s'')\right). \quad (4.54)$$
Інтеграли F3 та F4 не містять внесків зі "спутаними" "хвильовими" векторами, а залежності від решти параметрів інтегрування знаходяться тільки у внесках від взаємодії, що дозволяє легко отримати результати інтегрування. Зауважимо, що при інтегруванні F3 необхідно враховувати присутність $\prod_{i=0}^{f} \delta(\vec{r_i}(0))$ в статсумі. В результаті внески від діаграм даватимуться виразами:

$$F3 = z_u (2\pi S)^{-d/2} (2^{2-d/2} - 2) \left(1 - \frac{d}{2}\right)^{-1} \left(2 - \frac{d}{2}\right)^{-1}, \qquad (4.55)$$

$$F4 = z_u (2\pi S)^{-d/2} \left(1 - \frac{d}{2}\right)^{-1} \left(2 - \frac{d}{2}\right)^{-1}.$$
(4.56)

Розрахунок інтегралу F2, який містить "спутані" вектори розглянемо більш детально. Розкривши квадрат $(\vec{p} + \vec{q})^2$ в показнику експоненти та доповнивши до повного квадрату за \vec{q} , виконаємо інтегрування за цим вектором, що дасть множник $(2\pi S)^{-d/2}$, після чого виконаємо інтегрування за вектором \vec{p} та перейдемо до безрозмірних змінних t' = s'/S та t'' = s''/S в результаті чого вираз набуде вигляду:

$$F2 = u(2\pi)^{-2d} S^{2-d} \int_0^1 dt' \int_0^1 dt'' \left(t' + t'' - (t')^2\right)^{-d/2}$$
(4.57)

В цьому виразі просто виконати інтегрування за t'', що приведе до результату:

$$F2 = u(2\pi)^{-2d}S^{2-d}\left(1-\frac{d}{2}\right)^{-1}\int_0^1 dt' \left(\left(t'+1-(t')^2\right)^{1-d/2}-\left(t'-(t')^2\right)\right)^{1-d/2}$$
(4.58)

де другий доданок може бути переписаний як Бета-функція B(2-d/2, 2-d/2), а перший переписаний у вигляді:

$$\int_{1/2}^{-1/2} ds \left(\frac{5}{4} - (s)^2\right)^{1-d/2} \tag{4.59}$$

де використана заміна змінних t' = s - 1/2, що дозволяє переписати вираз, як:

$$\left(\frac{5}{4}\right)^{1-d/2} \int_{1/2}^{-1/2} ds \left(1 - \frac{4(s)^2}{5}\right)^{1-d/2} \tag{4.60}$$

Використовуючи заміну змінних $s = \sqrt{5}x/2$ можемо записати вираз, що відповідає гіпергеометричній функції:

$$\left(\frac{5}{4}\right)^{1-d/2} \int_{1/\sqrt{5}}^{-1/\sqrt{5}} ds \left(1-(x)^2\right)^{1-d/2} = \left(\frac{5}{4}\right)^{1-d/2} F(1/2; -1+d/2, 3/2; 1/5)$$
(4.61)

Підсумовуючи внески від обох доданків отримаємо вираз для діаграми F2:

$$F2 = z_u (2\pi S)^{-d/2} \left[\left(1 - \frac{d}{2} \right)^{-1} \left(\frac{5}{4} \right)^{1-d/2} F(1/2; -1 + d/2, 3/2; 1/5) - \left(1 - \frac{d}{2} \right)^{-1} B \left(2 - \frac{d}{2}, 2 - \frac{d}{2} \right) \right]$$

$$(4.62)$$

Підсумовуючи внески від діаграм F1, F2 та F4 можемо записати внесок в статистичну суму від ефекту забороненого об'єму, як:

$$Z_{1;1}^{u} = z_{u}(2\pi S)^{-d/2} \left[B \left(1 - \frac{d}{2}, 2 - \frac{d}{2} \right) + \left(1 - \frac{d}{2} \right)^{-1} \left(2 - \frac{d}{2} \right)^{-1} - \left(1 - \frac{d}{2} \right)^{-1} B \left(2 - \frac{d}{2}, 2 - \frac{d}{2} \right) + \left(1 - \frac{d}{2} \right)^{-1} \left(\frac{5}{4} \right)^{1-d/2} \times F(1/2; -1 + d/2, 3/2; 1/5)]$$

$$(4.63)$$

З тим, що вираз для $Z_{1;1}^w$ отримується, як і в попередній задачі простою заміною d на a.

Схожим чином можемо записати і внесок у статсуму $Z_{1;2}$ враховуючи при цьому, що діаграми F2 та F4 даватимуть подвоєні внески від взаємодії між мономерами на кожній з гілок та від взаємодії між мономерами кільця та кожної з гілок, що в результаті даватиме:

$$Z_{1;2}^{u} = z_{u}(2\pi S)^{-d/2} \left[B\left(1 - \frac{d}{2}, 2 - \frac{d}{2}\right) + (2^{2-d/2})\left(1 - \frac{d}{2}\right)^{-1} \left(2 - \frac{d}{2}\right)^{-1} - 2\left(1 - \frac{d}{2}\right)^{-1} B\left(2 - \frac{d}{2}, 2 - \frac{d}{2}\right) + 2\left(1 - \frac{d}{2}\right)^{-1} \left(\frac{5}{4}\right)^{1-d/2} \times F(1/2; -1 + d/2, 3/2; 1/5)]$$

$$(4.64)$$

Розкладаючи отримані вирази в ряди за параметрами $\varepsilon = 4 - d$ та $\delta = 4 - a$ отримаємо:

$$Z_{1,0} = (2\pi S)^{-d/2} \left(1 - z_u \left(\frac{4}{\varepsilon} - 2 \right) + z_w \left(\frac{4}{\delta} - 2 \right) \right)$$

$$(4.65)$$

$$Z_{1,1} = (2\pi S)^{-d/2} \left(1 - z_u \left(\frac{6}{\varepsilon} - 1 + \frac{2}{\sqrt{5}} (\ln 2 - \ln(3 + \sqrt{5})) \right) + z_w \left(\frac{6}{\delta} - 1 + \frac{2}{\sqrt{5}} (\ln 2 - \ln(3 + \sqrt{5})) \right) \right)$$
(4.66)

$$Z_{1,2} = (2\pi S)^{-d/2} \left(1 - z_u \left(\frac{10}{\varepsilon} + 1 - \ln 2 + \frac{2}{\sqrt{5}} (\ln 2 - \ln(3 + \sqrt{5})) \right) + z_w \left(\frac{10}{\delta} + 1 - \ln 2 + \frac{2}{\sqrt{5}} (\ln 2 - \ln(3 + \sqrt{5})) \right) \right)$$
(4.67)

Статистична сума для полімерного ланцюжка, що в рамках розглянутого наближення дається виразом (4.17), може також бути розкладена в ряд за ε та δ :

$$Z = 1 - z_u \left(-\frac{2}{\varepsilon} - 1\right) + z_w \left(-\frac{2}{\delta} - 1\right)$$
(4.68)

Критичні показники в рамках моделі неперервного ланцюжка з кількома константами взаємодії (в цьому випадку двома) можуть бути розраховані, як:

$$\sigma_x = \frac{\varepsilon}{2} \frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial z_u} z_u + \frac{\delta}{2} \frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial z_w} z_w$$
(4.69)

де σ_x - параметр, що пов'язаний з шуканим показником (для розмірного показника даватиметься співвідношенням $2\nu - 1 = \sigma$), що в цьому випадку співвідноситься з показниками $\sigma_x = \gamma_x - 1 + d/2$, а параметр χ задається відповідним рядом теорії збурень, який для розглянутої задачі може бути отриманий, як:

$$Z_{1;f}(S) = (2\pi S)^{-d/2} \left(1 - z_u \frac{Z_{1;f}^u}{(2\pi S)^{-d/2}} + z_w \frac{Z_{1;f}^w}{(2\pi S)^{-d/2}} \right) = (2\pi S)^{-d/2} \chi \quad (4.70)$$

Розраховуючи згідно з означенням 4.69 відповідні показники σ_x отримаємо значення для кожного з типів петель:

$$\sigma_0 = \gamma_0 - 1 + d/2 = -\frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{4}{\varepsilon} - 2\right) z_u + \frac{\delta}{2} \left(\frac{4}{\delta} - 2\right) z_w$$

$$\sigma_1 = \gamma_1 - 1 + d/2 = -\frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{6}{\varepsilon} - 1 + \frac{2}{\sqrt{5}} (\ln 2 - \ln(3 + \sqrt{5}))\right) z_u +$$

$$(4.71)$$

$$+\frac{\delta}{2}\left(\frac{6}{\delta} - 1 + \frac{2}{\sqrt{5}}(\ln 2 - \ln(3 + \sqrt{5}))\right)z_w \tag{4.72}$$

$$\sigma_2 = \gamma_2 - 1 + d/2 = -\frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{10}{\varepsilon} + 1 - \ln 2 + \frac{2}{\sqrt{5}} (\ln 2 - \ln(3 + \sqrt{5})) \right) z_u + \frac{\delta}{2} \left(\frac{10}{\delta} + 1 - \ln 2 + \frac{2}{\sqrt{5}} (\ln 2 - \ln(3 + \sqrt{5})) \right) z_w$$
(4.73)

Враховуючи, що z_u та z_w пропорційні до ε , δ , та необхідність зберегти лише доданки першого порядку за параметрами ε та δ можемо записати вирази для відповідних скейлінгових показників статистичних сум як:

$$\gamma_0 = 1 - d/2 - 2z_u + 2z_v \tag{4.74}$$

$$\gamma_1 = 1 - d/2 - 3z_u + 3z_v \tag{4.75}$$

$$\gamma_2 = 1 - d/2 - 5z_u + 5z_v \tag{4.76}$$

Приймаючи до уваги зв'язо
к $d=4-\varepsilon$ можемо записати отримані показники у вигляді:

$$\gamma_0 = -1 + \varepsilon/2 - 2z_u + 2z_w \tag{4.77}$$

$$\gamma_1 = -1 + \varepsilon/2 - 3z_u + 3z_w \tag{4.78}$$

$$\gamma_2 = -1 + \varepsilon/2 - 5z_u + 5z_w \tag{4.79}$$

Використовуючи значення фіксованої точки в чистому середовищі(4.31), та враховуючи що відповідний показник для ланцюжка буде $\gamma_{pure} = 1 + \varepsilon/8$, можемо отримати показники, що даватимуть скейлінг для імовірності утворення петель $P_{loop}^x \sim S^{\gamma_x - \gamma}$:

$$-\lambda_0^{pure} = \gamma_0^{pure} - \gamma_{pure} = -2 + \varepsilon/8 \tag{4.80}$$

$$-\lambda_1^{pure} = \gamma_1^{pure} - \gamma_{pure} = -2 \tag{4.81}$$

$$-\lambda_2^{pure} = \gamma_2^{pure} - \gamma_{pure} = -2 - \varepsilon/4 \tag{4.82}$$

Отримані результати добре узгоджуються з відомими значеннями [25].



Рис. 4.8. Графічне представлення результатів для показників λ у тривимірному просторі

Для випадку середовища з далекосяжно-скорельованим безладом з фіксованою точкою (4.32) та скейлінговим показником статсуми ланцюжка $\gamma_{LR} = 1 + \delta/4$ будемо мати результат:

$$-\lambda_0^{LR} = \gamma_0^{LR} - \gamma_{LR} = -2 + \varepsilon/2 - 3\delta/4,$$

$$-\lambda_1^{LR} = \gamma_1^{LR} - \gamma_{LR} = -2 + \varepsilon/2 - \delta,$$

$$-\lambda_2^{LR} = \gamma_2^{LR} - \gamma_{LR} = -2 + \varepsilon/2 - 3\delta/2.$$
(4.83)

Наочно результати представлені на рисунку 4.8 для випадку тривимірного простору. Як бачимо з графіків, для всіх фізично допустимих значень кореляційного параметру показники в середовищі з безладом суттєво нижчі, ніж у випадку чистого середовища, що дозволяє зробити висновок про зниження імовірності утворення петель в середовищі з далекосяжно-скорельованим ізотропним безладом.

4.4. Імовірність утворення кілець в анізотропному середовищі

В контексті цього розділу цікаво розглянути випадок утворення петель в середовищі з анізотропним безладом, а саме найімовірнішого типу петель - по-

лімерних кілець. Дослідження саме цього типу петель проводиться зокрема і з міркувань ефективності розрахунку. Оскільки з трьох типів петель саме кільця зустрічаються найчастіше їх отримати значно простіше в рамках алгоритму зростаючого ланцюжка, що є ефективним при дослідженні систем з безладом на гратці, в тім навіть для випадку кілець для отримання задовільного результату необхідно розглядати доволі велику статистику порядку 10^6 ланцюжків на кожній з 10^4 реплік безладу з можливим досягненням довжин у всього 50 ланок, що робить метод не достатньо ефективним і ускладнює отримання задовільних значень для інших параметрів кілець, однак дозволяє отримати хороші результати для імовірності їх утворення.

Дана задача в нашому випадку розглядалася в рамках моделі SAW на простій кубічній гратці з анізотропним безладом, утвореним лініями, спрямованими вздовж осі "z" та випадково розподіленими в перпендикулярній площині. Дослідження проводилось в рамках алгоритму PERM, описаного в розділі 2.3. В цьому підході ми вважаємо кільце замкненим, коли на *n*-кроці одна із можливостей зробити наступний крок є вузлом з якого починалось блукання.

Результати симуляцій для різних концентрацій безладу наведені на рисунку 4.9. Апроксимація кривих на рисунку справа дає кути нахилу, значення яких наведені на лівому графіку. Як бачимо, із зростанням концентрації безладу зростає й імовірність появи кілець, що суттєво відрізняється від випадку з ізотропним безладом, де для широкого класу фрактальних дефектів імовірність утворення петель лише падає. З чого можемо зробити висновок, що поява впорядкованості в системі, а саме наявність анізотропії, сприяє утворенню петель. Це можна пояснити тим, що наявність анізотропії, сприяє утворенню петель. Це можна пояснити тим, що наявність анізотропого безладу формує вузькі області в просторі, в межах яких полімеру вигідно рухатись вздовж осі анізотропії як в додатному, так і від'ємному напрямках. Однак менш вигідно переходити з однієї такої області в іншу, тоді, як в ізотропному середовищі необхідність огинати випадково накидані дефекти вимагає від молекули більш



Рис. 4.9. а: Імовірність утворення кільця як функція довжини ланцюжка. б: Залежність показника $-\lambda_0$ від концентрацій анізотропного безладу

розгорненої форми і вплив безладу в усіх напрямках є еквівалентним.

Ше однією цікавою задачею є аналіз імовірності утворення петель, а в найпростішому випадку кілець, в середовищі з двома конкуруючими анізотропіями, а саме модель частково спрямованого полімеру в середовищі з анізотропним безладом (див. 3.5). В граничному випадку спрямованих полімерів кільця фізично не можуть спостерігатись, тоді, як в анізотропному безладі їх кількість зростає. Як було показано раніше, для спрямованих полімерів анізотропний безлад є мало важливим, тим не менше, у випадку частково спрямованих полімерів конкуренція двох анізотропій дає цікаві результати, що спостерігається і в цьому випадку (див. рис. 4.10). Для малих і проміжних значень спрямовуючого поля в області домінування анізотропії безладу та в області близькій до точки зрівноваження анізотропій спостерігається поява кілець, а імовірність їх появи все ще зберігає скейлінгові властивості, тоді, коли для високих значень пораметру спрямованості спостерігається швидке зникання петель аж до досягнення границі їх відсутності для повністю спрямованих полімерів. На рисунку 4.10 цей факт відображається прямою лінією паралельною до осі абсцис, що відповідає нульовій імовірності появи кілець.

З іншого боку цікаво зауважити, що криві для показників $-\lambda_0$ зберігають ту



Рис. 4.10. а: Імовірність утворення кільця як функція довжини ланцюжка для концентрації безладу 20%. б: Залежність показника $-\lambda_0$ від параметру спрямованості для різних концентрацій анізотропного безладу

ж форму в чистому та анізотропному середовищах, але для випадку анізотропного безладу величини цих показників більші, ніж в чистому, а отже і поява кільця більш імовірна.

Підсумовуючи розділ, зазначимо, що хоча ми аналізували лише появу петель з найбільшою імовірністю, подібні тенденції поведінки очікуються і для петель двох інших типів.

4.5. Висновки

В цьому розділі ми аналізували властивості гнучких полімерів у формі кілець, та імовірності утворення петель на полімерних ланцюжках в середовищах зі скорельованим безладом. Такі середовища можуть асоціюватись з аерогелями, колоїдними розчинами чи клітинними середовищами, як внутрішньоклітинним так і міжклітинним. Ми розглядаємо два випадки середовищ:

1. Далекосяжно-скорельований безлад, для якого припускається, що дефекти на великих відстанях r скорельовані згідно степеневого закону $g(r) \sim r^{-a}$ [98], що для випадку a < d відповідає наявності в системі протяжних дефектів фрактальної вимірності (наприклад, ліній a = d - 2 чи площин a = d - 1), що

випадково розподілені в просторі.

2. Анізотропного безладу, спричиненого наявністю в системі ліній спрямованих вздовж однієї з осей та випадково розподілених в перпендикулярній площині.

Для дослідження першого випадку безладу використовувався аналітичний підхід неперервного ланцюжка в рамках моделі Едвардса із застосуванням підходу прямого перенормування, тоді, як другий випадок описувався методом чисельного моделювання із застосуванням збіднено-збагаченого методу Розенблюта на гратці. У випадку обох типів безладів аналізувалась імовірність утворення петель різного типу (в чисельному підході лише кільцеподібні петлі), а для першої задачі також розглядались особливості розмірних характеристик кілець в такому середовищі.

Наші результати для властивостей кільцевих полімерів в середовищі з далекосяжно-скорельованим безладом вказують на наближення розмірів кільцевої макромолекули до характерних для ланцюжка, на що вказує зростання відношень їх радіусів гірації (для молекул однієї молекулярної маси) в цьому середовищі. Більше того, співвідношення зростає із зростанням скорельованості безладу (зменшенням параметру *a*). Також спостерігається видовження кільцевої макромолекули в такому середовищі, на що вказує зростання співвідношення між половинним радіусом та радіусом гірації кільцевої макромолекули.

Аналіз ймовірностей утворення полімерних петель в середовищі з ізотропним безладом ($g(r) \sim r^{-a}$) вказує на те, що чим більш скорельований безлад, тим менша імовірність утворення петель, з тим, що імовірність утворення кілець спадає повільніше, ніж імовірності утворення петель іншого типу. Однак у випадку середовища з безладом, навіть за наявності слабких спрямовуючих полів спостерігається зростання кількості кільцевоподібних петель, така поведінка пояснюється наявністю в середовищі протяжних областей без дефектів, видовження вздовж яких є енергетично вигідним.

ВИСНОВКИ

Ключові висновки за результатами проведених досліджень можуть бути сформульовані наступним чином:

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 таких середовищах при різних концентраціях дефектів. Отримано якісну вказівку на існування нового класу універсальності в таких системах.

2. Аналітично в підході 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Фізика твердого тіла : навч. посіб. / В. В. Бібик, Т. М. Гричановська, Л.
 В. Однодворець, Н. І. Шумакова. Суми : Сум. держ. ун-т, 2009. 200 с.
- Crossover behavior of systems associated with extended-defect N-component systems in cubic anisotropic crystals / Yamazaki Y., Holz A., Ochiai M., and Fukuda Y. // *Physica A* – 1988. – Vol. 150, no. 3. – Pp. 576-591.
- Static and dynamic critical behavior of extended-defect N-component systems in cubic anisotropic crystals / Yamazaki Y., Holz A., Ochiai M., and Fukuda Y. // Phys. Rev. B – 1986. – Vol. 33, no. 5. – Pp. 3460-3473.
- Boyanovsky, D. Critical behavior of m-component magnets with correlated impurities / D. Boyanovsky, J. L. Cardy // Phys. Rev. B – 1982. – Vol. 26, no. 1. – Pp. 154-170.
- Дороговцев, С.Н. Критические свойства систем с протяжными дефектами. Анизотропия критических индексов. / С.Н. Дороговцев// Физ. Тверд. Тела – 1980. – том. 22, но. 12. – Рр. 3659-3664.
- Diffusion Anisotropy in Collagen Gels and Tumors: The Effect of Fiber Network Orientation / T. Stylianopoulos, B. Diop-Frimpong, L. L. Munn, R. K. Jain // Biophys.J. - 2010. - Vol. 99, no. 10. - Pp. 3119-3128.
- Minton, A. The inluence of macromolecular crowding and macromolecular confinement on biochemical reactions in physiological media/ A. Minton // J. Biol. Chem. - 2001. - Vol. 276. - Pp. 10577-10580.
- Verkman, A. S. Diffusion in the extracellular space in brain and tumors / A. S. Verkman // Phys. Biol. 2013. Vol. 10, no. 4. Pp. 045003(1-9).
- Diffusion of Flexible Random-Coil Dextran Polymers Measured in Anisotropic Brain Extracellular Space by Integrative Optical Imaging / F. Xiao, C. Ni-

cholson, J. Hrabe, and S. Hrabetova // *Biophys.J.* – 2008. – Vol. 95, no. 3. – Pp. 1382-1392.

- des Cloizeaux, P. Scaling Concepts in Polymer Physics / J. des Cloizeaux, G. Jannink. Oxford:Clarendon Press, 1990. 886 pp.
- de Gennes, P. Polymers in Solution: Their Modelling and Structure / P. de Gennes. – Ithaca: Cornell University Press, 1979. – 324 pp.
- Flory, P. J. Statistical Mechanics of Chain Molecules / P. J. Flory. Interscience Publishers, 1969 – 432 pp.
- Arnovitz, J.A. Universal features of polymer shapes / J.A. Arnovitz, D.R. Nelson // J.Physique. - 1986. - Vol. 47. - Pp. 1445 - 1456.
- 14. Dullen, A.L. Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure / A.L. Dullen
 New York:Academic, 1979.
- Vanderzande, C. Latice Models of Polymers / C. Vanderzande. Cambridge University Press: Cambridge, 1998. – 222 pp.
- Cardy, J.L. Critical exponents of directed self-avoiding walks / J. L. Cardy // J. Phys. A: Math. Gen. - 1983. - Vol. 16, no. 11. - Pp.L355-L358.
- Kremer, K. Self-avoiding walks (SAW's) on diluted lattices, a Monte-Carlo analysis/ K. Kremer // Z. Phys. B – 1981. – Vol. 45. – Pp. 149-152.
- Kim, Y. Renormalisation-group study of self-avoiding walks on the random lattice / Y. Kim // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1983. – Vol. 16, no. 8. – Pp. 1345-1352.
- Rintoul, M. D. Statistics of self-avoiding walks on randomly diluted lattices / M. D. Rintoul, J. Moon, H. Nakanishi // Phys. Rev. E – 1994. – Vol. 49, no. 4. – Pp. 2790-2803.
- Arsenin, I. Competing effects of point versus columnar defects on the roughening of directed polymers in random media / I. Arsenin, T. Halpin-Healy, J. Krug // Phtys. Rev. E 1994. Vol. 49, no. 5. Pp. R3561-R3564.
- 21. Blavats'ka, V. Polymers in long-range-correlated disorder / V. Blavats'ka, C.

von Ferber, Yu. Holovatch // Phys. Rev.E – 2001. – Vol. 64, no. 4. – Pp. 041102(1-10).

- Deutsch, J. M. Scaling of Polymers in Aligned Rods / J. M. Deutsch, M. Warkentin // Phys.Rev.Lett. 2005. Vol. 95, no. 25. Pp. 257802(1-4).
- 23. Blavatska, V. Universal fratures of polymer shapes in crowned environment/
 V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // Phys. Lett. A 2010. Vol. 374, no. 28. Pp. 2861-2864.
- Blavatska, V. Conformational properties of complex polymers: rosette versus star-like structures / V. Blavatska, R. Metzler // J. Phys. A: Math. Theor. – 2015. – Vol. 48, no. 7. – Pp. 135001(1-14).
- Duplantier, B. Hyperscaling for polymer rings / B. Duplantier // Nucl. Phys. B - 1994. - Vol. 430, no.3. - Pp. 489-533.
- 26. Fractal dimension and localization of DNA knots / E. Ercolini, F. Valle, J. Adamcik et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98, no. 5. Pp. 058102(1-4).
- 27. Блавацька, В.Конформаційні властивості напівгнучких полімерів: числові симуляції / В. Блавацька, Х. Гайдуківська, Ю. Головач // Укр. фіз. журн. 2012. Т. 57, № 1. С. 43-48.
- Blavatska, V. Polymers in anisotropic environment with extended defects / V. Blavatska, K. Haydukivska // Eur. Phys. J. – 2013. – Vol. 216. – Pp. 191-198.
- 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).
- 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).
- 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).

- 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).
- Blavats'ka, V. "Coil-to-rod" transition in semiflexible polymers: numerical simulations / V. Blavats'ka, K. Haydukivska, Yu. Holovatch// Young Scienties Conference "Modern Problems of Theoretical Physics": Book of abstracts. – Kyiv, Ukraine: 22-24 December 2010. – P. 43.
- 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.
- 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.
- Haydukivska, K. Universal properties of ring polymers in long-range correlated disorder / K. Haydukivska, V. Blavatska // Worksop on Current Problems in Physics: Book of abstracts. – Lviv, Ukraine: 8-9 July 2014. – P. 14.
- Haydukivska, K. Directed polymers in anisotropic environments /K. Haydukivska, V. Blavatska // VI Young Scienties Conference "Problems of Theoretical Physics": Book of abstracts. – Kyiv, Ukraine: 25-27 November 2014. – P. 33.
- 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.
- 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.

- 40. 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.
- Feynman, R. The Faynman Lectures on Physics, vol. II / R. Feynman, R. Leigton, M. Sands. Addison-Wesley, 1965. 331 pp.
- 42. Martin, J.L. The end-point distribution of self-avoiding walks on a crystal lattice / J.L. Martin, M.G. Watts // J. Phys. A: Gen. Phys. – 1971. – Vol. 4, no. 463. – Pp. 456.
- Watts, M.G./ The end-point distribution of self-avoiding walks on a crystal lattice. II. Loose-packed lattices // J. Phys. A: Math. Nucl. Gen. - 1974. -Vol. 7, no. 4. - Pp. 489-494.
- Guinda, R. Critical exponents of the n-vector model / R. Guinda, J. Zinn-Justin // J.Phys.A – 1998. – Vol. 31, no. 40. – Pp. 8103-8121.
- 45. Li, B. Critical exponents, hyperscaling and universal amplitude ratios for two and tree-dimensional self-avoiding walks / B. Li, N. Madras, A.D. Sokal // J. Stat. Phys. – 1995. – Vol. 80, no. 3-4. – Pp. 661-754.
- Nienhuis, B. Exact critical point and critical exponents of O(n) models in two dimensions / B. Nienhuis// J. Stat. Phys. – 1984. – Vol. 34, no. 5-6. – Pp. 731-761.
- Plaxco, K. Contact order, transition state and the refolding rates of single domain proteins / K. Plaxco, K. Simons, D. Baker // J. Mol. Biol. – 1998. – Vol. 277, no. 4. – Pp. 985-994.
- Neurath, H. The shape of protein moleculus II. Viscosity and diffusion studies of native proteinn/ H. Neurath, G. Cooper, J. Erickson // J. Biol. Chem. – 1941. – Vol. 138. – Pp. 411-436.
- 49. Kirkwood, J.G. The general thory of irreversible processes in solutions of

macromolecules/ J.G. Kirkwood // J. Polymer.Sci. – 1954. – Vol.12, no. 1. – Pp. 1-14.

- de la Torre, G. Prediction of hydrodynamic properties of rigid macromolecules structures obtained from electron microscopy images/ G. de la Torre, O.Lorca, J.Carrascosa, J.L. Valpuesta // Eur. Biophys.J. – 2001. – Vol. 30, no. 5. – Pp. 457-462.
- 51. Kuhn, W Ueber die gestalt fadenfoermiger molekuele in loesungen / W. Kuhn // Kolloid-Z. – 1934. – Vol. 68. – Pp. 2-15.
- Karnbluehl, D. E. Relaxation of the aspherical shapes of random-coil polymer chains / D. E. Karnbluehl, P. Verdier // J. Chem. Phys. – 1977. – Vol. 67, no. 1. – Pp. 361-365.
- 53. Rudnik J. The asphericity of random walks/ J. Rudnik, G.Gaspari // J.Phys.A
 1986. Vol. 19. Pp. L191-L193.
- 54. Solc, K. Shape of a random-flight chain / K. Solc, W.H. Stockmayer // J. Chem. Phys. - 1971. - Vol. 54, no. 6. - Pp. 2756-2757.
- 55. The importance of loop length in the folding of an immunoglobulin domain / C.F. Wright, J. Christodoulou, C.M. Dobson, J. Clarke // Protein Engineering, Design & Selection - 2004. - Vol. 17, no. 5. - Pp. 443-453.
- Viguera A.-R. Loop length, intramolecular duffusion and protein folding / A.-R. Viguera, L. Serrano // Nature Structural Biology – 1997. – Vol. 4, no. 11. – Pp.939-946.
- Jun S. Role of polymer loops in DNA replication / S. Jun, J. Bechhefer // Physics in Canada – 2003. – Vol. 59, no. 2. – Pp. 85-92.
- Jacobson, H.Intramolecular reactions in polycondensations. I. The theory of linear systems/ H. Jacobson //J. Chem. Phys. – 1950. – Vol. 18, no. 12. – Pp. 1600-1606.
- Chan H.S. Intrachain loops in polymers: Effects og excluded volume / H.S. Chan. K.A. Dill // J. Chem. Phys. - 1989. - Vol. 90, no. 1. - Pp. 492-506.

- Redner, S. / Distribution function in the interior of polymer chains // J.Phys.A: Math.Gen. - S. Redner. - Vol. 13, no. 11. - Pp. 3525-3541.
- Duplantier, B. Statistical mechanics of polymer networks of any topoligy / B.
 Duplantier // J. Stat. Phys. 1989. Vol. 54, no.3-4. Pp. 581-680.
- 62. Hsu, H.P. Scaling of Star Polymers with 1-80 Arms / H.P. Hsu, W. Nadler,
 P. Grassberger // Macromolecules 2004. Vol. 37, no. 12. Pp. 4658-4663.
- Distribution of distances between different (end or inner) units in .THETA. and excluded-volume polymer chains / A. M. Rubio, J. J. Freire, M. Bishop, J. H. R. Clarke // Macromolecules – 1993. – Vol. 26, no. 15. – Pp. 4018–4022.
- 64. Fiers, W. The structure of the DNA of bacteriophage φ⁴: II. Thermal inactivation / W. Fiers, R.L. Sinsheimer // Jornal of Molecular Biology 1962. Vol. 5, no. 4. Pp. 424-434.
- Zhou, H.-X. Effect of Catenation on Protein Folding Stability / H.-X. Zhou
 // Jornal of Americal Chemical Society 2003. Vol. 125, no. 31. Pp. 9280–9281.
- 66. Zimm, B. H. The dimensions of chain molecules containing branches and rings / B. H. Zimm, W. H. Stockmayer // J. Chem. Phys. – 1949. – Vol. 17, no. 12. – Pp. 1301-1315.
- Prentis, J. J. Spatial correlations in a self-repelling ring polymer/ J. J. Prentis
 // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76, no. 3. Pp. 1574-1583.
- Privman, V. Size of rings in two dimensions / V. Privman and J. Rudnick // J. Phys. A: Math. Gen. - 1985. - Vol. 18, no. 13. - Pp. L789-L794.
- Baumgartner, A. Statistics of self avoiding ring polymers/ A. Baumgartner // J. Chem. Phys. -1982. - Vol. 76, no. 8. - Pp. 4275-4280.
- 70. Jagodzinski, O. Universal shape properties of open and closed polymer chains: reniormalization group analysis and Monte Carlo experiments / O. Jagodzinski, E. Eizingler, K. Kremer // J. Phys. I (France) – 1992. – Vol. 2, no. 12. – Pp. 2243-2281.

- Theoretical and Mathematical Models in Polymer Research / edited by A. Grosberg – London: Academic Press, 1998. – 283 pp.
- Halley, J.W. Scaling in biased random walks/ J.W. Halley, H. Nakanishi, R. Sundararajan // Phys. Rev B 1985. Vol. 31, no. 1. Pp. 293-298.
- Glasser, M. L. Scailing at the conformational rod-to-coil transition/ M.L. Glasser, V. Privman, A.M. Szpilka // J. Phys. A: Math. Gen. 1986. Vol. 19, no. 18. Pp. L1185-L1189.
- Lee, S.B. Crossover scaling in biased self-avoiding walks / S. B. Lee, H. Nakanishi // Phys. Rev B – 1986. – Vol. 33, no.3. – Pp. 1953-1962.
- Hsu, H.-P. Breakdown of the Kratky-Porod Wormlike Chain Model for Semiflexible Polymers in Two Dimensions / H.-P. Hsu, W. Paul and K. Binder // Europhys. Lett. – 2011. – Vol. 95, no. 6. – Pp. 68004(1-5).
- Halley, J.W. Scaling at the rod-to-flexible chain crossover in the stiff limit / J.W. Halley, D. Atkatz, H. Nakanishi // J. Phys. A: Math. Gen. – 1990. – Vol. 23, no. 14. – Pp. 3297-3306.
- 77. Hsu, H.-P. Estimation of persistence lengths of semiflexible polymers: Insight from simulations/ H.-P. Hsu, W. Paul and K. Binder // Polymer Science Series C - 2013. – Vol. 55, no. 1. – Pp. 39-59.
- Giacometti, A. Self-avoiding walks with curvature energy on fractals/ A. Giacometti, A. Maritan // J. Phys. A: Math. Gen. – 1992. – Vol. 25, no. 10. – Pp. 2753-2764.
- 79. Hsu P.-S. Polymer chain stiffness vs. excluded volume: A Monte Carlo study of the crossover towards the worm-like chain model / H.-P. Hsu, W. Paul, K. Binder // Europhys. Lett. – 2010. – Vol. 92, no. 2. – Pp. 28003-29001.
- Moon, J. Onset of the excluded-volume effect for the statitics of stiff chains/ J. Moon, H. Nakanishi // Phys. Rev A – 1991. – Vol. 44, no. 10. – Pp. 6427-6442.
- Fisher, M. E. Excluded-Volume Problem and the Ising Model of Ferromagnetism / M. E. Fisher, M. F. Sykes // Phys. Rev. – 1959. – Vol. 114, no. 1. – Pp.

45-58.

- Chakrabarti, B. K. Critical behaviour of directed self-avoiding walks / B. K. Chakrabarti, S. S. Manna // J. Phys. A: Math. Gen. 1983. Vol. 16, no. 4. Pp. L113-L116.
- Redner, S. Critical properties of directed self-avoiding walks/ S. Redner, I. Majid // J. Phys. A: Math. Gen. - 1983. - Vol. 16, no. 9. - Pp. L307-L310.
- Lee, S. B. Self-avoiding walks on randomly diluted lattice / S. B. Lee, H. Nakanishi // Phys. Rev. Lett. - 1988. - Vol. 61, no. 18. - Pp. 2022-2025.
- Lee, S. B. Monte Carlo study of self-avoiding walks on a critical percolation cluster / S. B. Lee, H. Nakanishi, Y.Kim // Phys. Rev. B – 1989. – Vol. 39, no. 13. – Pp. 9561-9572.
- Nakanishi, H. Exact enumeration study of self-avoiding walks on two-dimentional percolation cluster / H. Nakanishi, S. B. Lee // J. Phys. A: Math. Gen. - 1991. - Vol. 24. - Pp. 1355-1361.
- 87. Chakrabarti, B. K. The statistics of self-avoiding walks on a disordered lattice/
 B. K. Chakrabarti, J. Kertesz // Z. Phys. B Cond. Matt. 1981. Vol. 44.
 Pp. 221-223.
- Woo, K.Y. Monte Carlo study of self-avoiding walks on a percolation cluster/ K.Y. Woo, S. B. Lee // Phys. Rev. A – 1991. – Vol. 44, no. 2. – Pp. 999-1007.
- Vanderzande, C. Critical behaviour of self-avoidinf walks on percolation cluster/ C. Vanderzande, A. Komoda // Phys. Rev.A – 1992. – Vol. 45, no. 8. – Pp. R5335-5338.
- Lyklema, J. W. Self-avoiding walks on randomly diluted lattice/ J. Lyklema,
 K. Kremer // Z. Phys. B Cond. Matt. 1984. Vol. 55. Pp. 41-44.
- Lee, S. B. Critical behaviour and crossover scaling of self-avoiding walks on diluted lattices/ S. B. Lee // - 1996. - Vol. 29, no. 1. - Pp. 1-8.
- Lam, P. M. Exact series study of self-avoiding walks on two-dimensional critical percolation clusters / P. M. Lam // J. Phys. A: Math. Gen. – 1990. – Vol. 23.

- Pp. L831-L836.

- 93. Lam, P. M. Self- avoiding walks on percolation cluster at criticality and lattice animals / P. M. Lam, Z. Q. Zhang // Z. Phys. B - Cond. Matt. – 1984. – Vol. 56. – Pp. 155-159.
- Grasberger, P. Recursive sampling of random walks: self-avoiding walks in disordered media / P. Grasberger // J. Phys. A – 1993. – Vol. 26. – Pp. 1023-1036.
- 95. Blavatska, V. Scaling behavior of self-avoiding walkson percolation cluster/
 V. Blavatska, W. Janke // Europhys. Lett. 2008. Vol. 82, no. 6. Pp. 66006-66011.
- 96. Roy, A. K. Theory of Self-Avoiding Walks on Percolation Fractals / A. K. Roy, A. Blumen // Journal of Statistical Physics – 1990. – Vol. 59, no. 5. – Pp. 1581-1588.
- 97. Kardar, M. Scaling of directed polymers in random media / M. Kardar, Y.-C. Zhang // Phys.Rev. Lett. 1987. Vol. 58, no. 20. Pp. 2087-2090.
- 98. Weinrib, A. Critical phenomena in systems with long-range-correlated quenched disorder / A. Weinrib, B. I. Halperin // Phys. Rev. B – 1983. – Vol. 27, no. 1. – Pp. 413-427.
- 99. Blavatska, V. Entropy-induced separation of star polymers in porous media / V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // Phtys. Rev. E 2006. Vol. 74, no. 3. Pp. 031801(1-12).
- 100. Blavatska, V. Randomly charged polymers in porous environment / V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // Condensed Matter Physics 2012.
 Vol. 16, no. 3. Pp. 34601(1-6).
- 101. van Opheusden, J.H.J. The behaviour of an ideal polymer chain interacting with two parallel surfaces / J.H.J. van Opheusden, J.M.M. de Nijs, F.W.Wiegel // Physica – 1885. – Vol. 134, no. 1. – Pp. 59-83.
- 102. Грозберг, А Статестическая физика макромолекул / А. Грозбергб, А. Хохлов. – Москва: Наука, 1989. – 343 с.

- 103. Hsu, P.-H. Polymers confined between two parallel plane walls / H.-P. Hsu and
 P. Grassberger // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120, no. 4. Pp. 2034-2041.
- 104. Chaudhuri, D. Size and shape of excluded volume polymers confined between parallel plates / D. Chaudhuri, B. Mulder // Phys.Rev E 2011. Vol. 83, no. 3. Pp. 031801(1-14).
- 105. Webman, I. Monte-Carlo studies of a polymer between planes, crossover between dimensionalities / I. Webman, J. L. Lebowitz, M.H. Kalos // J. Physique - 1980. - Vol. 41, no. 6. - Pp. 579-583.
- 106. Protein Diffusion in Living Skeletal Muscle Fibers: Dependence on Protein Size, Fiber Type, and Contraction / S. Papadopoulos, K. D. Jurgens, G. Gros // Biophys.J. - 2000. - Vol. 79, no. 4. - Pp. 2084-2094.
- 107. Weak quenched disorder and criticality: resummation of asymptotic(?) series / Yu. Holovatch, V. Blavats'ka, M. Dudka, C. von Ferber, R. Folk, T. Yavors'kii // Int. J. Mod. Phys. B 2002. Vol. 16, no. 27. Pp. 4027-4078.
- 108. Baumgartner, A. Polymers in disordered media/ A. Baumgartner, M. Muthukumar // Advances in chemical Physics – 1996. – Vol. XCIV. – Pp. 625-708.
- 109. Clisby, N. Accurate Estimate of the Critical Exponent ν for Self-Avoiding Walks via a Fast Implementation of the Pivot Algorithm / N. Clisby // Phys. Rev. Lett. - 2010. - Vol. 104, no. 5. - Pp. 055702(1-4).
- 110. Rosenbluth, M. Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains/ M. Rosenbluth, A. Rosenbluth // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23, no. 2. – Pp. 356-359.
- 111. Grassberger, P. Pruned-enriched Rosenbluth method: Simulations of θ polymers of chain length up to 1000000 / P. Grassberger // Phys. Rev. E. – 1997. – Vol. 56, no. 3. – Pp. 3682-3693.
- 112. Growth algorithms for lattice heteropolymers at low temperatures / Hsu H.
 P., Mehra V., Nadler W. and Grassberger P., // J. Chem. Phys. 2003. Vol.
 118, no. 1. Pp. 444.

- 113. Multicanonical Chain-Growth Algorithm / Bachmann M. and Janke W. // Phys. Rev. Lett. - 2003. - Vol. 91, no. 20. - Pp. 208105.
- 114. Blavatska, V. Equivalence of quenched and annealed averaging in models of disordered polymers / V. Blavatska // J. Phys.: Cond. Matt. – 2013. – Vol. 25, no. 50. – Pp. 505101.
- 115. Edwards, S. F. The statistical mechanics of polymers with excluded volume / S. F. Edwards // Proc. Phys. Soc.London. 1965. Vol. 85, no. 4. Pp. 613-624.
- 116. Brout, R. Statistical mechanical theory of a random ferromagnetic system / R. Brout // Phys. Rev. - 1959. - Vol. 115, no. 4. - Pp. 824-835.
- 117. Cherayil, B. J. Equilibrium dimensions of polymers in quenched disorder / B.
 J. Cherayil // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92, no. 10. Pp. 6246-6254.
- 118. Wu, D. Monte Carlo study of polymers in equilibrium with random obstacles/ D.Wu, K.Hui, D. Chandler // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 96, no. 1. – Pp. 835-841.
- 119. Ippolito, I. Two-dimensional experimental simulation of polymers in annealed disordered media / I. Ippolito, D.Bideau,A.Hansen // Phys. Rev. E – 1998. – Vol.57 , no. 3. – Pp. 3656-3659.
- 120. Patel, D. M. Quenched and annealed disorder in randomly grafted copolymer melt / D. M. Patel, G. H. Fredrickson // Phys. Rev. E - 2003. - Vol. 68, no. 3. - Pp. 051802(1-10).
- 121. Guttmann, A. J. The extension of self-avoiding random walk series in two dimensions / A. J. Guttmann, J. Wang // J. Phys. A – 1991. – Vol. 24, no. 13. – Pp. 3107-3111.
- 122. Emery, V. J. Critical properties of manycomponent systems / V. J. Emery // Phys. Rev. B – 1975. – Vol. 11, no. 1. – Pp. 239-247.
- 123. *Прудников А.П.* Интегралы и ряды специальные функции / Прудников А.П.,Брычков Ю.А., Маричев О.И. Москва: Наука, 1983. 752 рр.