

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України
Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГАЙДУКІВСЬКА Христина Аркадіївна


УДК 538.9, 539.2

ДИСЕРТАЦІЯ
ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗМІРУ ТА ФОРМИ В
СТАТИСТИЧНОМУ ОПИСІ ПОЛІМЕРНИХ СТРУКТУР

01.04.02 – теоретична фізика
(104 – фізика та астрономія)
10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізикоматематичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Х.А.Гайдуківська

Науковий консультант доктор фізико-математичних наук Вікторія Богданівна
Блавацька

Львів - 2024

АНОТАЦІЯ

Гайдуківська Х.А. Характеристики розміру та форми в статистичному описі полімерних структур. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук (доктора наук) за спеціальністю 01.04.02 Теоретична фізика (104 — Фізика та астрономія). — Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2024.

Дисертаційна робота присвячена аналітичному опису та чисельному моделюванню універсальних характеристик полімерних структур у сильнорозведених розчинах, а саме, складногалужених полімерів (містять петлі або більше ніж один центр галуження) як однорідної, так і неоднорідної природи. Основна увага приділяється кількісній оцінці в рамках аналітичного підходу неперервної моделі розмірних характеристик (радіус гірації, гідродинамічний радіус).

Опис розпочинається з розгляду ідеальних структур, для яких не враховуються взаємодії між мономерами, не зв'язаними хімічним зв'язком. Таке наближення для взаємодій може описувати властивості полімерів в околі тета-точки, а також давати певне уявлення про характерний розмір макромолекул у концентрованому розчині. Дослідження проводиться в рамках неперервної моделі полімеру. У роботі неперервна модель розширюється на випадок полімерів з більше ніж одним центром галуження. Для низки архітектур з багатьма центрами галуження проводиться точний розрахунок радіуса гірації та гідродинамічного радіуса (алгоритм розрахунку останнього пропонується тут же) та відповідних універсальних розмірних відношень, які можуть бути порівняні з результатами експериментальних вимірювань, чисельного моделювання чи інших аналітичних моделей оскільки не залежать від мікроскопічних деталей системи. Для випадку ідеальних полімерів результати отримані в рамках неперервної моделі, порівнюються з даними чисельного моделювання та результа-

тами, отриманими в рамках методу Вея.

Аналіз універсальних властивостей продовжується в напрямку врахування взаємодії між хімічно не зв'язаними мономерами. З цією метою розглядаються архітектури з одним центром галуження, що містять петлі. Розрахунки проводяться з використанням методу прямого полімерного перенормування. Для початку проводиться аналіз впливу взаємодії на імовірність утворення петель у зіркових полімерах, що є найпростішим прикладом галуженої архітектури. Моделювання виконується як для випадку присутності короткосяжного відштовхування між мономерами, яке пов'язане з наявністю забороненого об'єму так і для далекосяжних взаємодій, що можуть бути пов'язані з присутністю слабкої електростатичної взаємодії між мономерами або ж з присутністю скорельваних домішок в розчині, що веде до появи ефективного далекосяжного відштовхування. Подальший розгляд архітектур з одним центром галуження зосереджується на властивостях розеткових полімерів. У випадку короткосяжних взаємодій для кількісної оцінки характерного розміру в тривимірному просторі використовується наближення, запропоноване Дугласом і Фрідом. Результати отримані як в рамках перенормування, так і з використанням наближення порівнюються з даними чисельного моделювання та окремими наявними даними експериментальних вимірювань.

Логічним продовженням цього дослідження є аналіз полімерів з двома центрами галуження. З цією метою розглядаються об'єкти, де до кінців полімерного ланцюжка (основи) прикріплюються зіркові або кільцеві полімери, утворюючи відповідно пом-пом та гантелько-подібні полімери. Залишаючись у межах неперервної моделі та згаданих вище методів, проводиться дослідження впливу ступеня галуження на властивості форми пом-пом полімеру з короткосяжним відштовхуванням між мономерами. Окрім радіусу гірації та відповідних розмірних відношень, у розділі пропонуються нові відношення, які дозволяють оцінити циліндричність архітектури та вплив асиметрії галуження (кількість гілок на центрах галуження є різною). Усі отримані результати порівнюються з даними чисельного моделювання.

Іншим питанням, що досліджується, є вплив відносного ступеня полімеризації (відношення ступеня полімеризації основи до ступеня полімеризації одного з бокових ланцюжків) на універсальні характеристики як пом-пом полімерів так і гантелькових полімерів. Оскільки в межах синтезу обидві згадані структури цілеспрямовано отримуються з різними ступенями полімеризації, розуміння впливу відношень на властивості розміру в розчинах є важливим питанням так як наявність бокових галужень може бути як тривіальним не даючи внеску в універсальні характеристики, так і домінуючим. В обох випадках у роботі проводиться кількісна оцінка цього переходу, а у випадку гантелькових полімерів результати аналітичного прогнозу для універсальних розмірних відношень порівнюються з даними чисельного моделювання.

Врешті аналіз проводиться для випадку полімерів з багатьма центрами галуження, які не містять петель, однак володіють певною періодичністю в структурі. Найчастіше експериментально синтезовані гіпергалужені полімери володіють нерегулярною структурою, однак з метою аналізу їх можна помістити між двома граничними регулярними структурами – дедроподібною і йоршикоподібною. Саме для граничних випадків проводиться аналіз у рамках неперервної моделі з врахуванням короткосяжного відштовхування. Радіуси гірації для цих структур та відповідні універсальні розмірні відношення розраховуються як функція кількості центрів галуження та ступені галуження, а у випадку йоршикоподібних полімерів ще й відношого ступеня полімеризації між центрами галуження. Розгляд саме періодичних архітектур дозволяє спростити фінальні вирази та провести відповідний аналіз. В усіх доступних випадках результати порівнюються з даними чисельного моделювання та експериментальними спостереженнями.

Подальше дослідження продовжується аналізом характерного розміру окремих структурних елементів (петель, гілок) вище згаданих архітектур. Знання про внутрішню структуру складногалужених молекул відіграє ключову роль у розумінні більш складних процесів, їх взаємодії між собою при утворенні матеріалів. Це питання є особливо цікавим, оскільки, на відміну від зіркових поліме-

рів, які також розглядаються в роботі, у випадку складногалужених полімерів структурні елементи зазнаватимуть різного впливу архітектури в залежності як від оточення, так і від типу самого елемента. З цією метою, залишаючись в рамках неперервної моделі, проводиться якісна оцінка розтягування цих елементів під впливом оточення інших елементів. Розглядаючи розтягування петель та кілець в розетковому полімері, аналізується не лише вплив відповідних ступенів галуження, а й типу відштовхування між мономерами: короткосяжного чи далекосяжного. При розгляді пом-пом полімерів проводиться порівняння між боковими гілками пом-пому та гілкою в зірковому полімері, а також аналіз впливу двох центрів галуження та їх ступенів на ступінь розтягування основи пом-пом полімеру. Урешті як для пом-пом полімеру, так і для гантелькового полімеру аналізується вплив відносного ступеня полімеризації на характерний розмір основи. В усіх доступних випадках проводиться порівняння з чисельним моделюванням.

На завершення розглядаються складні кополімерні архітектури. У рамках неперервної моделі скейлінгові властивості окремих блоків описуються або гаусовим скейлінговими показниками, або ж показниками Флорі, які описують хороший розчинник. Замість того макромолекула в цілому описується як сума внесків окремих блоків з їх відповідними скейлінговими показниками та внесків від кореляції між блоками, що описуються окремим скейлінговим показником. У роботі розглядається питання впливу складної архітектури на скейлінгову поведінку кополімерів. Використовуючи метод прямого полімерного перенормування в однопетлевому наближенні розраховуються нерухомі точки для складногалуженого полімеру з багатьма центрами галуження. З цією метою розглядається лінійний n -блоковий кополімер, що є мінімальною необхідною архітектурою для розрахунку відповідних нерухомих точок. Оскільки наявність трьох характерних масштабів в кополімерах може спостерігатись лише теоретично, у подальшому також розраховуються ефективні скейлінгові показники для кополімерів зі складно-галуженими архітектурами (пом-пом та розеткові полімери). Проводиться аналіз впливу архітектури на скейлінгову поведінку кополімерів

та порівняння отриманих результатів з даними чисельного моделювання.

Ключові слова: універсальні властивості, неперервна модель полімеру, пряме полімерне перенормування, радіус гірації, гідродинамічний радіус.

ABSTRACT

Haydukivska K.A. Size and shape characteristics in statistical description of polymer structures. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Sciences in Physics and mathematics on the speciality 01.04.02 “Theoretical Physics” (104 — Physics and Astronomy). — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2024.

The subject of the dissertation is the analytical description and numerical simulation of universal properties of complex polymers in dilute solution, mainly polymers with complex branching architecture that contain loops or more than one branching point. Both homopolymers and copolymers are considered. The main attention is paid to quantitative of shape characteristics (gyration radius hydrodynamic radius) in the framework of continuous chain model.

The description begins with consideration of ideal structures for which interactions between monomers not connected by a chemical bond are not taken into account. Such an approximation for interactions can describe the properties of polymers in the vicinity of the theta point, as well as give a certain idea about the characteristic size of macromolecules in a concentrated solution. The study is conducted within the framework of the continuous chain model. In present work, the model is extended to the case of polymers with more than one branching point. Radius of gyration and the hydrodynamic radius (the algorithm for calculation of the latter is proposed in the work) for a number of architectures with many branching points, are exactly calculated and the corresponding universal size ratios are received. Those ratios can be compared with the results of experimental measurements, numerical simulations or other analytical models since they do not depend on microscopic details of the systems. For the case of ideal polymers, the results obtained within the continuum model are compared with

numerical simulation results and the results obtained within the Wei's method.

The analysis of universal properties continues in the direction of taking into account the interaction between monomers without chemical connections. For this purpose, single-center branching architectures containing loops are considered. Calculations are carried out using the method of direct polymer renormalization. Firstly, an analysis of the interaction effect on the probability of loops formation in star polymers, which is the simplest example of branched architecture, is carried out. The calculations are performed for both the case of short-range repulsion between monomers, which is associated with the presence of a excluded volume, and long-range interactions, which may be associated with the presence of a weak electrostatic interaction between monomers, or with the presence of correlated impurities in the solution, leading to the appearance of effective long-range repulsion. Further consideration of architectures with one branching point focuses on the properties of rosette polymers. In the case of short-range interactions, the approximation proposed by Douglas and Fried is used to quantitatively estimate the characteristic size in three-dimensional space. The results obtained both within the framework of renormalization and using the approximation are compared with the data of numerical modeling and individual available data of experimental measurements.

The logical continuation of this study is the analysis of polymers with two branching points. For this purpose, objects are considered where star or ring polymers are attached to the ends of the polymer chain (backbone), forming pom-pom and dumbbell polymers, respectively. Remaining within the framework of the continuous chain model and the methods mentioned above, the influence of the degree of branching on the shape properties of the pom-pom polymer with short-range repulsion between monomers is studied. In addition to the radius of gyration and the corresponding size ratios, the new ratios that allow us to evaluate the cylindricity of the architecture and the influence of branching asymmetry (the number of branches at the branching centers is different) are proposed. All obtained results are compared with numerical simulation data.

Another issue under consideration is the influence of the relative degree of polymerization (the ratio of the degree of polymerization of the backbone to the degree of polymerization of one of the side chains) on the universal characteristics of both pom-pom polymers and dumbbell polymers. Since both mentioned structures are purposefully obtained with different degrees of polymerization during synthesis, understanding the influence of relative degree of polymerization on size properties in solutions is an important issue, since the presence of side branches can be both trivial and do not contribute to universal characteristics, and dominant. In both cases, this transition is quantitatively estimated, and in the case of dumbbell polymers, the results of analytical predictions for universal size ratios are compared with numerical simulation data.

Finally, the analysis is carried out for the case of polymers with many branching points, which do not contain loops, but have a certain periodicity in the structure. The most frequent experimentally synthesized hyperbranched polymers have an irregular structure, but for the purpose of analysis, they can be placed between two extreme regular structures: dendritic and bottlebrush-like. It is those cases that the analysis is carried out within the framework of a continuous chain model, taking into account short-range repulsions. The radii of gyration for these structures and the corresponding universal size ratios are calculated as a function of the number of branching points and the degree of branching, and in the case of bottlebrush-like polymers also the relative degree of polymerization between the branching centers. The consideration of periodic architectures allows us to simplify the final expressions and carry out the appropriate analysis. In all available cases, the results are compared with numerical simulation data and experimental observations.

Further research continues with the analysis of the characteristic size of individual structural elements (loops, branches) of the aforementioned architectures. Knowledge of the internal structure of complex branched molecules plays an important role in understanding more complex processes of their interaction with each other during the formation of materials. This issue is particularly interest-

ing because, unlike star polymers, which are also considered in the chapter, in the case of complex branched polymers, structural elements are affected by the architecture differently depending on both the environment and the type of the element itself. For this purpose, remaining within the framework of the continuous chain model, a qualitative estimation of the stretching of these elements under the influence of other elements is carried out. Considering the stretching of loops and rings in a rosette polymer, not only the influence of the corresponding degrees of branching is analyzed, but also the type of repulsion between monomers: short-range or long-range. When considering pom-pom polymers, a comparison is made between the side branches of the pom-pom and the branch in the star polymer, as well as the analysis of the influence of two branching centers and their degrees on the degree of stretching of the backbone of the pom-pom polymer. Finally, both for the pom-pom polymer and for the dumbbell polymer, the influence of the relative degree of polymerization on the characteristic size of the backbone is analyzed. In all available cases, a comparison with numerical simulation is made.

Lastly, complex copolymer architectures are considered. Within the continuous chain model, the scaling properties of individual blocks can be described either by Gaussian scaling exponents or by Flory exponents, which describe a good solvent. However, the macromolecule as a whole is described as the sum of contributions from individual blocks with their respective scaling exponents and contributions from correlations between blocks described by a separate scaling exponent. The chapter examines the influence of complex architecture on the scaling behavior of copolymers. Using the method of direct polymer renormalization in the one-loop approximation, fixed points are calculated for a complex branched polymer with many branching centers. For this purpose, a linear n -block copolymer is considered, which is the minimum necessary architecture for the calculation of the corresponding fixed points. Since the presence of three characteristic scales in copolymers can be observed only theoretically, effective scaling exponents are also calculated for copolymers with complex branched architectures (pom-pom and rosette polymers). The influence of architecture on the scaling behavior of

copolymers is analyzed, and the results obtained are compared with numerical simulation data.

Key words: universal properties, continuous chain model, direct polymer renormalization, gyration radiuys, hydrodynamic radius.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ АВТОРА

- [1] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Probability of loops formation in star polymers in long range correlated disorder,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, no. 18, p. 184904, 2017.
- [2] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Universal size properties of a star-ring polymer structure in disordered environments,” *Physical Review E*, vol. 97, no. 3, p. 032502, 2018.
- [3] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Universal features of complex n-block copolymers,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 52, no. 50, p. 505004, 2019.
- [4] O. Kalyuzhnyi, K. Haidukivska, V. Blavatska, and J. Ilnytskyi, “Universal size and shape ratios for arms in star-branched polymers: Theory and mesoscopic simulations,” *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 28, no. 4, p. 1900012, 2019.
- [5] K. Haydukivska, V. Blavatska, and J. Paturej, “Universal size ratios of gaussian polymers with complex architecture: radius of gyration vs hydrodynamic radius,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, p. 14127, 2020.
- [6] V. Blavatska, K. Haydukivska, and Y. Holovatch, “Shape analysis of random polymer networks,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 32, no. 33, pp. 335102(1–20), 2020.
- [7] K. Haydukivska, O. Kalyuzhnyi, V. Blavatska, and J. Ilnytskyi, “On the swelling properties of pom-pom polymers in dilute solutions. part 1: Symmetric case,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 328, p. 115456, 2021.
- [8] K. Haydukivska, V. Blavatska, J. S. Kłos, and J. Paturej, “Conformational properties of hybrid star-shaped polymers comprised of linear and ring arms,” *Physical Review E*, vol. 105, no. 3, p. 034502, 2022.
- [9] K. Haydukivska, O. Kalyuzhnyi, V. Blavatska, and J. Ilnytskyi, “Swelling of

- asymmetric pom-pom polymers in dilute solutions,” *Condensed Matter Physics*, vol. 25, no. 2, p. 23302, 2022.
- [10] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Toy models of multibranched polymers: opened vs circular structures,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 55, no. 14, p. 145001, 2022.
- [11] K. Haydukivska and Blavatska, “On the swelling properties of pom-pom polymers: impact of backbone length,” *Condensed Matter Physics*, vol. 26, no. 2, p. 23301, 2023.
- [12] K. Haydukivska, V. Blavatska, and J. Paturej, “Molecular conformations of dumbbell-shaped polymers in good solvent,” *Physical Review E*, vol. 108, no. 3, p. 034502, 2023.
- [13] K. Haydukivska, V. Blavatska, and J. Paturej, “The size and shape of snowflake-shaped polymers in dilute solution: Analytical and numerical approaches,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 392, p. 123430, 2023.
- [14] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Universal properties of branched copolymers in dilute solutions,” *Condensed Matter Physics*, vol. 27, no. 1, p. 13301, 2024.

ЗМІСТ

ВСТУП	16
Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	30
1.1. Чому важливі сильнорозведені розчини?	30
1.2. Універсальні характеристики	33
1.2.1. Скейлінгові показники	33
1.2.2. Розмірні співвідношення	38
1.2.3. Характеристики форми	44
1.3. Неперевна модель для опису полімерів	48
1.4. Висновки	58
Розділ 2. ГАУССОВЕ НАБЛИЖЕННЯ ДЛЯ ОПИСУ РОЗМІР- НИХ ХАРАКТЕРИСТИК В θ ТОЧЦІ	60
2.1. Стратегія розрахунку гідродинамічного радіусу на мові неперерв- ної моделі	60
2.2. Відношення ρ для розеток	62
2.3. Розмірні відношення для гіпергалужених полімерів	68
2.3.1. “Йоршикові” полімери з лінійною основою	68
2.3.2. “Йоршикові” полімери з кільцевою основою	74
2.4. Відношення g ρ для мереж	80
2.5. Висновки	88
Розділ 3. СКЛАДНОГАЛУЖЕНІ ПОЛІМЕРИ З ОДНИМ ЦЕН- ТРОМ ГАЛУЖЕННЯ	90
3.1. Імовірність утворення петель на зіркових полімерах	90
3.2. Розеткові полімери з врахуванням взаємодії між мономерами	99
3.2.1. Статистична сума	99
3.2.2. Радіус гірації	102

3.2.3.	Розмірні відношення у випадку далекосажної взаємодії . . .	107
3.2.4.	Методи чисельного моделювання	110
3.2.5.	Аналіз результатів та обговорення	114
3.3.	Висновки	118
Розділ 4. СКЛАДНОГАЛУЖЕНІ ПОЛІМЕРИ З ДВОМА ЦЕН-		
ТРАМИ ГАЛУЖЕННЯ		120
4.1.	Пом-пом полімер	120
4.1.1.	Симетричний випадок	125
4.1.2.	Асиметричний випадок	133
4.1.3.	Вплив довжини основи	139
4.2.	Гантельковий полімер	145
4.3.	Висновки	153
Розділ 5. ГІПЕРГАЛУЖЕНІ ПОЛІМЕРИ БЕЗ ПЕТЕЛЬ		155
5.1.	Сніжинкоподібні полімери	155
5.2.	“Йоршикові” полімери	169
5.3.	Висновки	181
Розділ 6. ВПЛИВ ГАЛУЖЕННЯ НА ПОВЕДІНКУ СТРУКТУР-		
НИХ ЕЛЕМЕНТІВ		183
6.1.	Гілка в зірковому полімері	183
6.2.	Кільце в розетковому полімері без ланцюжків	191
6.3.	Вплив далекоюсяжної взаємодії на розмір структурних елементів розеткового полімеру з одним кільцем	193
6.4.	Аналіз впливу архітектури на основу та бокові гілки пом-пом по- лімеру	196
6.5.	Розтягування основи гантельки	205
6.6.	Висновки	207
Розділ 7. УНІВЕРСАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОПОЛІМЕРІВ		209
7.1.	Гамільтоніан моделі	209
7.2.	Диблок кополімер	210

7.2.1.	Відстань між кінцями для блоків	211
7.2.2.	Пряме полімерне перенормування	212
7.2.3.	Нерухомі точки, скейлнгові показники та розмірні відношення	214
7.3.	<i>n</i> блоковий кополімер	219
7.3.1.	Відстань між кінцями сегментів	220
7.3.2.	Нерухомі точки, скейліногові показники та розмірні відношення	221
7.4.	Розеткові та пом-пом кополімери	224
7.4.1.	Статистична сума пом-пом полімеру	225
7.4.2.	Статистична сума розеткового полімеру	227
7.4.3.	Розмірні характкристики	228
7.4.4.	Скейлінгові показники	231
7.4.5.	Розмірні відношення	233
7.4.6.	Чисельні розрахунки для показників	236
7.5.	Висновки	237
ВИСНОВКИ		240
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		242
Додаток А.	СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	263
Додаток Б.	АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ	265

ВСТУП

Полімерні макромолекули складають широкий клас об'єктів м'якої речовини та відіграють фундаментальну роль як в природних, так і антропогенних процесах. За своїм походженням ці молекули можуть бути дуже різними на мікроскопічному рівні, залежно від хімічної природи мономерів, з яких вони складаються. Однак на великих просторових масштабах макромолекули мають низку спільних властивостей, які не залежать від їх хімічної природи, а зумовлені в першу чергу їх властивістю гнучкості. Саме ці властивості і є предметом розгляду в статистичній фізиці та носять назву універсальних, тобто таких що об'єднують широкий клас різних за своєю природою об'єктів.

Одним з центральних прикладів таких властивостей є характеристики розміру та форми полімерних макромолекул у розчині, а також характеристична в'язкість таких розчинів. Так характерний розмір макромолекули в розчині зростає зі зростанням її ступеня полімеризації за степеневим законом: $R \sim N^\nu$ з показником, що залежить лише від глобальних властивостей розчину, як-от, температури, взаємодії полімеру з розчинником, присутності домішок у розчиннику, близькості поверхонь, концентрації розчиненої речовини. Так у сильно-розведеному розчині, коли мономерам енергетично вигідно бути оточеними молекулами розчинника (хороший розчинник), цей показник є в околі $3/5$ в тривимірному просторі, однак при зростанні концентрації він знижується до $1/2$, ця ж зміна може бути спричинена також зміною температури та зміною кислотності. У першому випадку, причина зниження характерного розміру молекул пов'язана з конформаційними обмеженнями, в інших же зі зростанням привабливості для мономерів злипатись. Тут варто зазначити, що показник може знизитись ще більше за умови, що притягання між мономерами і молекулами розчинника стане небажаним (поганий розчинник) [1, 2, 3].

Ще один глобальний фактор, що впливає на універсальні властивості полі-

мерних макромолекул, є їх архітектура: закономірність, з якою низка довгих гнучких ланцюжків з'єднані між собою. Цікава властивість полімерних макромолекул полягає в тому, що зі зростанням ступеня полімеризації характерний розмір макромолекул у розчині зростає з одним і тим же показником не залежно від архітектури, однак при одному і тому ж ступені полімеризації характерний розмір макромолекул може дуже суттєво відрізнятись. Так змикання вільних кінців ланцюжка для утворення кільця веде до зниження характерного розміру вдвічі [4], а характерний розмір дендримера може складати всього кілька відсотків від розміру лінійного полімеру з такою ж кількістю мономерів [5].

Усі ці особливості спостерігались у рамках цілої низки експериментальних вимірювань [6, 1], що робить їх дослідження в рамках аналітичних та чисельних підходів важливою задачею.

У рамках аналітичних підходів вищезгадані особливості найефективніше досліджуються в рамках моделей неперервного ланцюжка [7, 1] та ренормгрупових підходів [2, 1, 8], які дозволяють отримувати хороші кількісні та якісні передбачення властивостей полімерних макромолекул у розчинах, що мають хороше узгодження з експериментальними спостереженнями на основі простих моделей, що залежать всього від кількох параметрів. У випадку неперервних моделей – це довжина траєкторій (ступінь полімеризації), ефективна взаємодія між мономерами, архітектура або ж умови обмеження на початок і кінець кожної з траєкторій.

У рамках чисельних підходів використовуються модельні потенціали та методи огрублення, що дозволяє при відносно невеликій затраті ресурсів отримати передбачення для широкого класу макромолекул.

Актуальність теми. В останні десятиліття значна увага приділяється синтезу макромолекул з нелінійною архітектурою [9, 10, 11, 12, 13], а розвиток методів синтезу та очищення дозволяє отримувати монодисперсні зразки полімерів зі складною архітектурою. Значна увага в хіміків, що займаються полімерним синтезом, зосереджена на копіюванні властивостей природних поліме-

рів, беручи приклади з природи та шляхів формування складних полімерів у ній.

Прикладами складних архітектур серед природних макромолекул є, зокрема, мітохондріальна ДНК та ДНК деяких бактерій, що мають кільцеву архітектуру [14, 15]. Замкнені полімерні ланцюжки також появляються в процесах петлеутворення, що відіграють важливу роль у стабілізації глобулярних протейнів [16, 17, 18, 19], компактифікації ДНК [20, 21, 22] та регулюванні генів [23, 24].

Іншим прикладом полімерних макромолекул зі складною архітектурою є полісахариди, що дуже часто характеризуються гіпергалуженою структурою. Вони можуть мати як дуже малий ступінь галуження, так і такий, що сягає $\sim 80\%$ [25]. Прикладами полісахаридів з низьким ступенем галуження є амілопектин [26], поліглікоген [27], глікоген [28]. Загалом полісахариди мають високу біосумісність і низьку токсичність, що робить їх привабливими для біомедичних застосувань. З цією метою синтезуються модифіковані полісахариди, які задовольняють вимоги щодо їх використання [29, 30].

Серед прикладів найпростіших складногалужених архітектур, що синтезуються та досліджуються, є кільцеві полімери, пуголовкоподібні полімери, гантелькові та пом-пом полімери. Кільцеві полімери мають суттєво відмінні властивості від лінійних, основна з яких – відсутність вільних кінців, що робить їх привабливою альтернативою для низки застосувань. Так для кільцевих полімерів є характерними підвищена розчинність, вища стабільність та кращі каталітичні властивості, до прикладу, циклічні пептиди та олігонуклеотиди використовуються при створенні та вдосконаленні ліків, оскільки їх макромолекулярна архітектура підвищує їх біосумісність та покращує взаємодію з молекулами-цілями. Характерний розмір кільцевих полімерів у розчині є меншим, аніж в їх лінійних аналогів, в результаті чого для них характерна нижча в'язкість у розчині та відсутність плато в'язкості в розплаві. Для них також характерний більший фактор набухання та вище значення навантаження на розрив в набухлих мережах та вища термостабільність [4, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. Циклічна архітектура також веде до зниження взаємопроникнення та тертя між

полімерним покриттям та поверхнею [40] та дозволяє підлаштовувати розмір доменів у самоорганізованих матеріалах [41].

Змішування лінійних та кільцевих полімерів, як і хімічне прикріплення кілець до ланцюжків, відкриває нове поле для матеріалів з наперед заданими фізичними властивостями, що є важливим серед іншого при розробці екологічно чистих полімерів [42]. Так, в'язкість полімерних розплавів для суміші лінійних та кільцевих полімерів зростає зі зростанням концентрації лінійних домішок, а у випадку, коли їх концентрації рівні, в'язкість приблизно в два рази перевищує характерну для випадку чистого розплаву лінійних полімерів [43]. При ковалентному зв'язуванні кільцевого полімеру з одним з кінців лінійного утворюється їх гібрид, відомий як пуголовкоподібний полімер, що веде до подальшої модифікації в'язкоеластичних властивостей. У випадку, коли лінійні хвостики пуголовкоподібних полімерів є довші, ніж довжина заплутування, спостерігається плато в'язкості, порівнюване за величиною з типовим для розплаву лінійних полімерів, але зі значно повільнішою кінцевою релаксацією ніж відповідні розплави їх складових елементів [44, 45]. Ці властивості пов'язують з пронизуванням кілець ланцюжками [46]. Прив'язування ще одного кільця до вільного кільця в пуголовкоподібному полімері веде до утворення так званого гантелькоподібного полімеру, для якого спостерігається суттєво більше плато в'язкості ніж у всіх попередніх випадках [47].

Найпростішим прикладом полімерів з більше ніж одним центром галуження є пом-пом полімери [4, 48, 49]. Цей полімер складається з лінійної основи та прикріплених до неї зіркових полімерів. Ці полімери інтенсивно вивчалися у розплавах [50, 51, 52, 53], та характеризуються підвищеною у порівнянні з зірковими полімерами в'язкістю та появою феномену затвердіння під дією одновісного розтягуючого потоку [50].

Прогрес в розвитку методів синтезу відкрив широке поле можливостей для синтезу макромолекул з тонкими особливостями їх структури, у тому числі гіпергалужених полімерів [9, 10, 11, 12, 13]. Гіпергалужений полімер є терміном, що описує широкий клас макромолекул, які мають велику кількість центрів

галуження. Ці макромолекули мають характерні тривимірні структури з багатьма гілками, що відходять від кожного з центрів галуження. Присутність великої кількості вільних кінців у такій архітектурі суттєво впливає на реологічні властивості їх розплавів [54,55,56]. З іншого боку наявність великої кількості вільних кінців та порожнин в середині відкриває широкі можливості для їх застосування. Серед прикладів таких застосувань: адресна доставка ліків [9, 57], інкапсуляція барвників [11, 58], очищення білків [10, 59], утворення нанокристалів [60], створення світловипромінювальних матеріалів [61], матеріалів для покриття поверхонь [62], використання в діагностиці в біоображеннях [63], інженерія біологічно сумісних тканин [64], біоклеїв [65] та інше.

Одним з найбільш теоретично досліджуваних прикладів гіпергалужених полімерів є йоршикові полімери, що складаються з основи, до якої густо прикріплені бокові гілки [66,67]. Структурні та реологічні властивості цих макромолекул залежить від деталей архітектури [54,55,56], як от, густина прикріплення та відносний ступінь полімеризації бокових гілок до основи. Найпростішим прикладом цих молекул є гребінцеві полімери, що утворюються при низькій густині прикріплення [67]. У розплаві вони, як і пом-пом полімери, характеризуються ефектом затвердіння під дією розтягувального поля, що пов'язано з розтягуванням сегментів основи між центрами галуження у розчині [67].

Іншим прикладом гіпергалужених полімерів є дендричні макромолекули, що характеризуються деревоподібною структурою. На відміну від інших гіпергалужених полімерів, дендримери мають високий ступінь організації, центри галуження строго задану кількість гілок, від яких на строго заданій хімічній відстані відходять наступні центри галуження. Вони характеризуються наявністю центрального ядра, низки шарів, що називаються генераціями та кінцевих груп. Уперше такого типу макромолекули були синтезовані групою Фогеля в 1978 році та називались каскадними молекулами [68]. А сам термін “дендримери” з'явився значно пізніше в роботах групи Томалії в 1985 році, коли вони синтезували подібні молекули [69]. Як й інші гіпергалужені полімери дендримери мають широкий перелік технологічних застосувань, а їх основна перевага

в строго означеній структурі з вільним простором всередині та чітко означеною кількістю вільних кінців, що можуть містити активні центри на їх поверхні [70].

У недавніх роботах [71, 72], були синтезовані унікальні архітектури сніжинкоподібних полімерів. Ці макромолекули складаються з довгих ланцюжків покритих короткими відгалуженнями, що відходять від спільного центру галуження. Як і дендримери, вони характеризуються високою кількістю активних центрів, але значно більшим об'ємом в середині молекули, що дозволяє захоплювати значно більші частинки.

У той час колиб в'язко-еластичні і динамічні властивості полімерних розплавів і концентрованих розчинів відіграють центральну роль в розумінні властивостей полімерних матеріалів у їх найпоширеніших застосуваннях, конформаційні властивості полімерів у сильно-розведених розчинах також привертають суттєву увагу [73]. На практиці вони використовуються як модифікатори в'язкості в мастилах, де архітектура макромолекул відіграє суттєву роль, так як вона не тільки важлива для отримання потрібної в'язкості, але й може продовжувати термін використання мастила, так як у залежності від їх архітектури макромолекули руйнуються по різному [74]. Відомо, що як лінійні, так і галуженні полімери характеризуються значно нижчою в'язкістю в розчині в порівнянні з їх лінійними аналогами [75, 48, 76], вона також знижується зі зростанням ступеня галуження [48].

Однак найбільшу цінність сильно-розведені розчини мають саме для вивчення властивостей архітектури, що дозволяє прогнозувати їх властивості при подальшому утворенні матеріалів [6], так як велика відстань між макромолекулами в сильно-розведених розчинах дозволяє ефективно вивчати окрему макромолекулу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем НАН України. Представлені в дисертації результати отримані згідно з планами робіт у рамках бюджетних тем НАН України: "Вплив молекулярної структури і процесів локального впорядкування на фізичні властивості багаточастинкових

систем"(2014-2018 рр., номер держреєстрації 0114U001048), "Процеси впорядкування і властивості багаточастинкових статистичних систем: Теорія і комп'ютерне моделювання"(2019-2023 рр., номер держреєстрації 0119U100663), "Структуроутворення та динаміка в м'якій речовині: комп'ютерне моделювання та теоретичний аналіз (2024-2028 рр., номер держреєстрації 0124U001505), а також тем "Нові концепції статистичного опису і їх застосування у теорії багаточастинкових систем"(2017-2021 рр., номер держреєстрації 0117U002093), "Форми складних полімерних макромолекул: теорія та моделювання 2017-2018 рр., номер держреєстрації 0117U006391).

Мета і задачі дослідження. *Метою* роботи є побудова аналітичної теорії та чисельне моделювання складногалужених полімерних макромолекул (розеткові, пом-пом, сніжинкоподібні, йоршикоподібні), що мають як однорідну так і неоднорідну хімічну природу (кополімери) в сильнорозведених розчинах, що можуть містити домішки, скорельовані на великих масштабах. *Завданнями* роботи є:

- Розрахунок гідродинамічних радіусів ідеальних складногалужених полімерів у рамках неперервної моделі полімеру та їх відношень до відповідних радіусів гірації
- Аналіз впливу петлеутворення на універсальні властивості галужених полімерів, зокрема імовірності петлеутворення та компактифікації молекул у результаті петлеутворення.
- Аналіз впливу скорельованих домішок на універсальні характеристики галужених полімерів, зокрема петлеутворення та ефекти компактифікації.
- Аналіз впливу мультигалуженості на універсальні характеристики розміру та форми складногалужених полімерів у хороших розчинниках, зокрема їх компактифікації та зміни форми.
- Порівняння даних аналітичних передбачень з даними чисельного моделювання методом молекулярної динаміки, дисипативної динаміки та Монте-Карло з метою тестування застосованості наближення Дугласа-

- Фріда для складногалужених полімерів.
- Якісний аналіз впливу архітектури на окремі структурні елементи складногалужених полімерів.
 - Аналіз конформаційних властивостей кополімерів зі складною полімерною архітектурою, зокрема розрахунок ефективних показників Флорі та оцінка зростання характерного розміру структурних елементів у залежності від композиції макромолекул.

Методи дослідження. Для досягнення поставлених задач у роботі використовувались як аналітичні, так і чисельні *методи дослідження*. Аналітичні розрахунки проводились з використанням методу інтегрування за траєкторіями в рамках неперервної моделі для розрахунку розмірних характеристик ідеальних полімерів, який доповнювався прямим полімерним перенормуванням для врахування ефекту забороненого об'єму та впливу середовища. Чисельне моделювання проводилось з використанням методу молекулярної динаміки в рамках бусинково-пружинкової моделі та методу Монте-Карло з використанням стрижневого алгоритму в рамках ґраткової моделі.

Наукова новизна одержаних результатів. Центральною віссю роботи є узагальнення неперервної моделі полімерів для опису складних полімерних архітектур з двома і більше центрами галуження в сильнорозведених розчинах. Структурно показано методичку узагальнення статистичної суми на випадок складних архітектур.

У рамках неперервної моделі запропоновано алгоритм, який дозволяє отримати точні значення для гідродинамічних радіусів ідеальних полімерів зі складною архітектурою. Показано, що цей алгоритм розрахунку працює у всіх випадках, у яких працює алгоритм де Клуазо для розрахунку радіуса ґірації.

Проаналізовано вплив галуження на імовірності петлеутворення. Показано, що зростання ступеня галуження веде до зниження імовірності петлеутворення у випадку, коли петля утворюється за участю центрального мономера, та зростання імовірності у випадку інших типів петель за рахунок зростання комбінаторних можливостей. Присутність скорельованих домішок у системі веде

до зниження імовірності утворення петель та слабших ефектів компактифікації у той час, як присутність петель у чистому середовищі веде до суттєвої компактифікації.

Показано, що наближення Дугласа-Фріда для кількісної оцінки розмірних характеристик полімерів у хорошому розчиннику надійно працює для широкого переліку полімерів, зокрема розеткових, пом-пом, гантелькових та сніжинкових полімерів у широкому діапазоні параметрів галуження. Для цих макромолекул порівняння з даними чисельного моделювання методами Монте-Карло, дисипативної та молекулярної динамік дають хороші кількісні узгодження як з врахуванням поправок від скінченно-розмірного скейлінгу, так і без їх врахування. Наближення також виявилось ефективним для обмеженого набору параметрів архітектури “йоршикових” полімерів, де отримуємо кількісне узгодження з даними моделювання методом молекулярної динаміки та якісне в межах 30% узгодження для всіх інших значень параметрів.

Уперше проаналізовано вплив мультигалуженості та відносних ступенів полімеризації на характерний розмір полімерних макромолекул у хорошому розчиннику. Показано, що різні структурні елементи зазнають розтягування під впливом архітектури по різному. Так гілка зіркового полімера та гілка в пом-пом полімері розтягуються так само, а лінійна основа пом-пом полімеру зазнає суттєвішого розтягування, коли її ступінь полімеризації порівнюваний зі ступенем полімеризації гілки, та майже не зазнає впливу архітектури, коли він суттєво більший. У той же час кільце в розетковому полімері розтягується сильніше ніж ланцюжок.

Уперше розраховано нерухомі точки для n блокових кополімерів та показано, що в рамках неперервної моделі може бути враховано лише два можливих типи блоків, що підпорядковуються одному з двох скейлінгових законів. Для n блокового полімеру, у якому блоки з'єднані послідовно, проаналізовано вплив порядкового номеру в структурі на характерний розмір блоку. У випадку складногалужених полімерів уперше розраховано ефективні скейлінгові показники та показано, що на них впливає лише ефективна взаємодія між мономерами в

межах блоків та не впливає ефективно взаємодія між мономерами на різних блоках. Підтверджено існування трьох характерних масштабів.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані в роботі числові значення для універсальних розмірних характеристик складногалужених макромолекул у хорошому розчиннику можуть бути в подальшому використані при описі гідродинамічних та в'язкоеластичних властивостей полімерних розчинів. Результати, отримані для ідеальних полімерних структур важливі, так як можуть застосовуватись у тому числі для подальшого аналізу властивостей концентрованих полімерних розчинів та розплавів. Також можуть використовуватись для прогнозу характеристичних масштабів у самоорганізованих матеріалах.

Важливий внесок цієї роботи пов'язаний зі запропонованим у ній алгоритмом точного розрахунку гідродинамічного радіуса складногалужених полімерів, що є важливим для подальших досліджень гідродинамічних властивостей полімерних розчинів.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок здобувача в роботах виконаних у співавторстві може бути визначений таким чином: у роботах [77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90] було розраховано розмірні характеристики в межах неперервної моделі; роботах [84, 85, 86, 89] розроблено код для імплементації стрижневого алгоритму; у роботі [78] запропоновано алгоритм для розрахунку гідродинамічного радіусу в рамках неперервної моделі; у роботах [85, 86] виконано розрахунок спостережуваних величин в рамках молекулярної динаміки.

Здобувач брала безпосередню участь в обговоренні всіх результатів у проведених дослідженнях та постановці задач в [77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 89, 90]

Апробація результатів дисертації. Ключові результати досліджень доповідались на наукових зустрічах: Ulam computer Simulations Workshop: Challenges & Opportunities in Molecular Simulations (Lviv, Ukraine, 2017); 18th International NTZ-Workshop on New Developments in Computational Physics (Leipzig, Germany,

2017); Workshop on current problems in physics(Lviv, Ukraine, 2018); 19-та Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, Україна, 2019); 5th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications (Lviv, Ukraine, 2019); Різдвяні дискусії (Львів, Україна, 2020); 20-ї Всеукраїнської школи-семінару та конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, Україна, 2020); 20th International NTZ-Workshop on New Developments in Computational Physics (Leipzig, Germany, 2020); XI Young Scientists Conference Problems of Theoretical Physics (Kyiv, Ukraine, 2020); 46th Conference of Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO46) (Riga, Latvia, 2021); 22-й Всеукраїнської школи-семінару та конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, Україна, 2022); Workshop on current problems in physics (Lviv, Ukraine, 2023), а також на семінарах "Статистична фізика складних систем" Інституту фізики конденсованих систем НАН України та семінарах відділу комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем Інституту фізики конденсованих систем НАН України

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 14 статей у наукових виданнях та 8 тез міжнародних конференцій.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу шести розділів оригінальної частини та списку використаних джерел зі 212 найменувань, містить 92 рисунків та 10 таблиць. Повний обсяг дисертації 265 сторінок.

У **першому розділі** здійснено огляд робіт, присвячених вивченню характеристик розміру та форми складних полімерних молекул у сильнорозведених розчинах.

Другий розділ роботи зосереджується на вивченні характеристик розміру та форми складних полімерних макромолекул у тета-розчинах, коли взаємодії притягування і відштовхування між мономерами нівелюють одна одну, а полімерні конформації підпорядковуються гауссовій статистиці. Так, у розділі розглядається алгоритм розрахунку гідродинамічного радіуса в рамках моделі неперервного ланцюжка, який дозволяє точно розраховувати цю величину для

ідеальних полімерів. Для розеткових полімерів результати розрахунку відношення між гідродинамічним радіусом та радіусом гірації кількісно узгоджуються з даними чисельного моделювання методом молекулярної динаміки.

У випадку складногалужених полімерів з “йоршиковою” архітектурою показано, що замикання як бокових ланцюжків так і основи в кільця веде до компактифікації архітектури. Подібне спостереження є правдивим і для полімерних мереж, де зростання зв'язності веде до компактифікації. Для цих структур результати порівнюються з даними, отриманими у підході методу Вея. Так, у випадку періодичних структур з великою кількістю ізольованих петель переваги є на стороні неперервної моделі, так як метод Вея втрачає точність через присутність від'ємних власних значень у матриці Кірхгофа. Натомість у випадку полімерних мереж переваги має метод Вея, оскільки дозволяє описувати сильнозв'язні мережі так само легко, як і мережі з нижчою зв'язністю в той час, як складність розрахунків для неперервної моделі стрімко зростає зі зростанням зв'язності мережі.

У **третьому розділі** розглядаються полімери з одним центром галуження. Для початку проводиться аналіз впливу як короткосяжної, так і далекосяжної взаємодії на процес утворення петель у зіркових полімерах. З отриманих семи можливих типів петель лише для двох з них затухання імовірності їх утворення залежить від ступеня галуження, але у всіх семи випадках присутність далекосяжної взаємодії веде до зниження петлеутворення.

Далі аналіз проводиться для розеткових полімерів. Ці структури серед іншого можуть утворюватись у процесах петлеутворення в зіркових полімерах і цікаві тим, що все ще характеризуються лише одним центром галуження. Так як і для імовірностей утворення петель, розмірні відношення для розеткових полімерів розглядалися як для короткосяжної, так і для далекосяжної взаємодії між мономерами. Показано, що присутність далекосяжної взаємодії веде до набухання клубка. У випадку короткосяжних взаємодій результати розраховувались з використанням наближення Дугласа-Фріда, яке було запропоновано, як альтернатива розрахунку вищих порядків теорії збурення для кількісного

передбачення розмірних відношень. Порівняння отриманих результатів з даними молекулярної динаміки показує, що у випадку полімерів з одним цетром галуження це наближення дає кількісне передбачення розмірного відношення.

Четвертий розділ продовжує тему застосування наближення Дугласа-Фріда до полімерів з двома цетрами галуження. З цією метою розглядаються пом-пом та гантелькові полімери, для яких аналітичні результати порівнюються з даними дисипативної динаміки та Монте-Карло симуляцій у першому випадку та молекулярної динаміки в другому випадку. Усі отримані результати дають хороше кількісне узгодження.

Важливим моментом цього розділу є розгляд впливу відносної довжини сегмента між двома центрами галуження (основи) у порівнянні з боковими сегментами на характерний розмір макромолекул. Розгляд цієї залежності для розмірного відношення у порівнянні з лінійним полімером дає монотонне зростання до значення одиниці, а отже бокові гілки не відіграватимуть суттєвої ролі. У випадку гантелькових полімерів ці спостереження добре узгоджуються з експериментальними спостереженнями. Проте розгляд асферичності дає більш нетривіальну поведінку, коли на проміжних довжинах галужені молекули є більш видовжені за лінійні.

У **п'ятому розділі** розглядаються гіпергалужені полімери, що не містять петель. Зокрема "йоршикові" полімери та дендроподібні (сніжинкові) полімери. У випадку останніх показано, що при відносно невисоких ступенях галуження в архітектурі результати наближення Дугласа-Фріда добре узгоджуються з даними чисельного моделювання в рамках молекулярної динаміки. Натомість у випадку "йоршикових" полімерів картина є дещо складнішою: у випадку коли відстань між центрами галуження вздовж основи є більшою ніж бокові гілки або ж коли загальна довжина основи є співмірною з довжиною бокових гілок наближення дає хороші кількісні передбачення, в усіх інших випадках узгодження є швидше якісними.

У випадку сніжинкових полімерів також були розглянені властивості форми. Тут використовувались результати молекулярної динаміки та дані методу

Вея. У першому випадку полімери розглядались у хорошому розчиннику, а в другому – тета. Метою такого порівняння було оцінити вплив ефекту забороненого об'єму на форму макромолекул без необхідності проведення додаткових симуляцій. Показано, що зростання ступеня галуження в центрі архітектури веде до стрімкого спаду асферичності, що підсилюється присутністю забороненого об'єму. Натомість зростання ступенів галуження на зовнішній оболонці веде до незначного зниження асферичності та є нечутливим до типу розчинника.

Шостий розділ роботи зосереджується на розгляді характерного розміру структурних елементів та аналізі впливу архітектури на них. У рамках неперервної моделі якісно оцінено видовження структурних елементів у порівнянні з аналогічними ланцюжками (кільцями), що не є частиною архітектури. Кількісна оцінка проведена в рамках чисельного моделювання різними методами. Показано, що наближення Дугласа-Фріда не дає кількісного передбачення, а отже, на локальному рівні вищі порядки відіграють важливу роль.

Наостанок, **сьомий розділ** присвячено розгляду складних кополімерів. Показано, що в рамках неперервної моделі скейлінгові показники розміру не залежать від взаємодії між мономерами на різних сегментах полімеру. Більше того, незважаючи на складність архітектури кополімер описуватиметься трьома характерними масштабами: по одному на блок кожного типу, а таких у моделі є лише два доступних, та один, який описує кореляції між цими блоками.

Результати неперервної моделі порівнюються з даними чисельного моделювання методом Монте-Карло, які підтверджують, що для всіх розглянутих архітектур скейлінгові показники розміру не залежать від взаємодії між мономерами різних типів.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У розділі висвітлюється огляд робіт, присвячених вивченню впливу полімерної архітектури на універсальні характеристики розміру та форми полімерних макромолекул.

1.1. Чому важливі сильнорозведені розчини?

Полімерні макромолекули часто є довгими гнучкими ланцюжками. Найчастіше мова йде про довгі лінійні ланцюжки, де мономерні одиниці одного або різних типів з'єднані послідовно. Типовими прикладами є довгі молекули поліетилену, ДНК та білки. Однак, як серед природних, так і синтетичних макромолекул є багато молекул, де гнучкі ланцюжки з'єднуються, утворюючи складні архітектури. Найпростішими прикладами є кільцеві та зіркові полімери, найскладнішими – полімерні мережі [2, 91, 92].

Починаючи з ранніх етапів вивчення полімерів, було зрозуміло, що при синтезі полімерних макромолекул не завжди виникають довгі лінійні ланцюжки, де кожен мономер з'єднаний хімічними зв'язками з щонайбільше двома іншими мономерами [6, 4]. Хоча в цей період мова йшла про гіпергалужені структури і полімерні мережі з доволі хаотичною архітектурою. Розвиток методів синтезу відкрив можливість для контролю за полімерною архітектурою, відкриваючи можливість для створення матеріалів з чітко відомими властивостями [93, 13, 94]. Низка поширених архітектур, що були синтезовані, наведені на рисунку 1.1. Серед них добре відомі і широко досліджувані кільцеві, зіркові та гребінцеві полімери, а також менш відомі архітектури, що були синтезовані відносно недавно, як от пом-пом [48, 49, 95] чи пулоговкоподібні [96].

Зазначимо, що зображений на рисунку розетковий полімер є узагальненням пулоговкоподібного, часткові випадки якого були синтезовані [35, 94]. Також

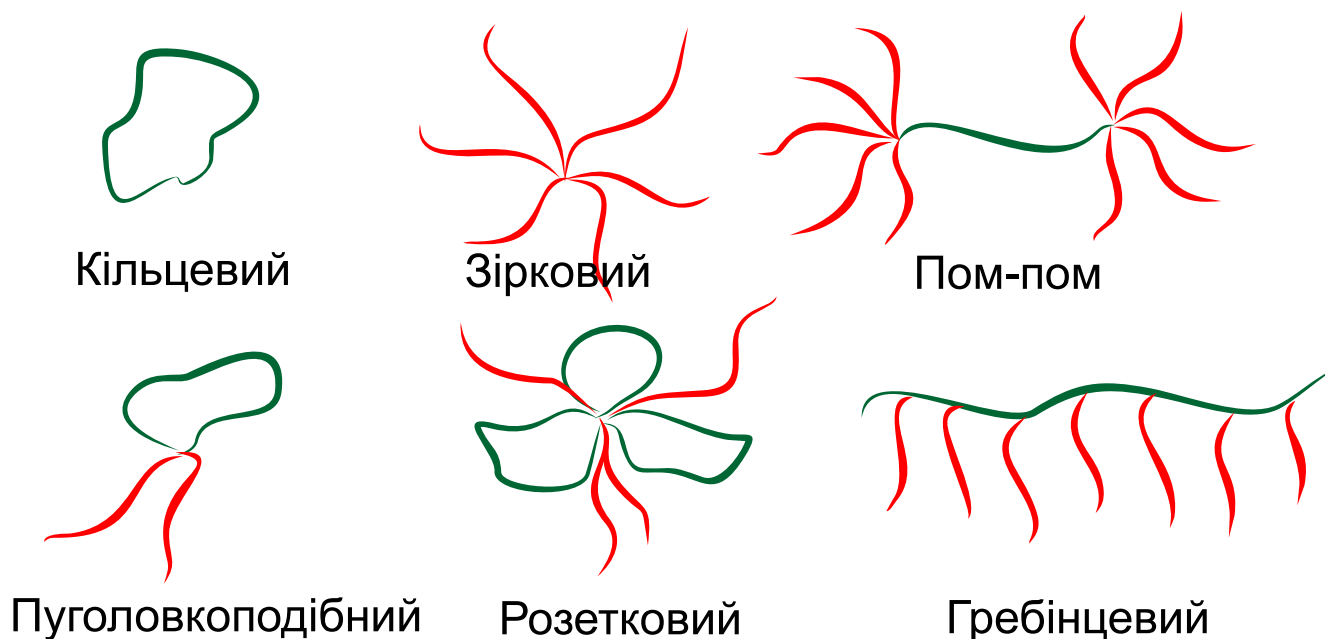


Рис. 1.1: Схематичне зображення полімерних архітектур

структури з великою кількістю петель виникають у процесі стабілізації глобулярних білків [97] та при компактифікації ДНК [24].

Незважаючи на різну хімічну природу полімерів, низка їх властивостей пов'язана з гнучкістю та макромолекулярною архітектурою, серед них, до прикладу, модулі еластичності і пружності в полімерних розплавах та в'язкість полімерних розчинів [91]. Таким чином, розуміння впливу архітектури на поведінку матеріалів є важливим, однак у випадку розплавів чи концентрованих розчинів взаємодія між макромолекулами відіграє важливу роль, як-от, процеси заплутування в розплавах, які є причиною наявності плато в'язкості [50, 52]. З метою вивчення архітектури, особливо у випадках синтезу нових полімерів, їх властивості вивчаються у сильнорозведених розчинах. Низька концентрація зразків у розчині дозволяє нехтувати взаємодіями між макромолекулами й ефективно вивчати особливості окремої молекули. У сильнорозведених розчинах лише другий віріальний коефіцієнт парціального тиску залишається важливим [6].

Експериментально полімерні розчини вивчають з використанням статичного і динамічного розсіяння світла, вузько-кутовим розсіюванням рентгенівських променів та нейтронів і капілярною візкозиметрією. Вони також доповнюються вимірюваннями парціального тиску та витісною хроматографією.

В експериментах зі статичного розсіювання параметри оцінюються, використовуючи відношення:

$$\frac{K}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(\left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q_\theta^2 \right) + 2A_2 M_w c \right) \quad (1.1)$$

що пов'язує нормовану інтенсивність розсіювання з характеристиками макромолекул у розчині: ваговоусередненою молярною масою (M_w), середнім квадратом радіуса гірації (R_g) та другим віріальним коефіцієнтом A_2 . Зауважимо, що цей вираз має обмеження у використанні, так як розмір макромолекул має бути меншим ніж довжина хвилі опромінення ($q_\theta R_g < 2$, де q_θ довжина вектора розсіювання), а концентрація низька ($2A_2 M_w c < 0.5$). З цього виразу видно що в експериментах зі статистичного розсіювання радіусу гірації може бути однозначно визначений.

У рамках експериментів з динамічного розсіювання визначають часову кореляційну функцію для інтенсивності розсіювання [98]:

$$g_2(q, t) = \frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{\langle I(\infty) \rangle^2}, \quad (1.2)$$

ця величина загасає від ≈ 2 до одиниці. Опускаючи детальний опис, у випадку сильно-розведених розчинів можливим є використання співвідношення:

$$g_2(q, t) \approx 1 + \beta \exp(-2q^2 D_z t), \quad q^2 D_z t \ll 1 \quad (1.3)$$

де D_z коефіцієнт дифузії переносу, який у свою чергу пов'язаний з гідродинамічним радіусом через співвідношення Стокса-Ейнштейна:

$$D_z = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 \langle R_h \rangle} \quad (1.4)$$

де η_0 в'язкість розчинника.

Варто зауважити, що в рамках візкозиметричних вимірювань отримані результати для в'язкості також пов'язують з характерним радіусом (в'язкоеластичним), однак в рамках цих вимірювань макромолекули не можна розглядати як такі, що лише коливаються в розчині, а отже їх результати не порівнюються зі статичними теоріями які є предметом цієї роботи.

1.2. Універсальні характеристики

Хоча радіус гірації та гідродинамічний радіус вимірюються на експерименті, їх значення залежать як від глобальних (вимірність простору, полімерна архітектура, взаємодія з розчинником, молярної маси), так і локальних характеристик (деталей хімічної структури). Оскільки для широкого класу практичних застосувань макромолекул важливими є саме глобальні характеристики, у статистичному описі та при аналізі експериментів розглядаються універсальні величини, які залежать лише від глобальних характеристик системи.

1.2.1. Скейлінгові показники. Історично одна з провідних ролей серед універсальних характеристик припадає на скейлінгові показники. Так, до прикладу в'язкість полімерних розчинів пов'язана з молярною масою полімеру за степеневим законом:

$$[\eta] \sim M^a \quad (1.5)$$

де a скейлінговий показник, що залежить лише від глобальних характеристик макромолекул. Цей вираз відомий як рівняння Марка-Хоувінка, а показник $a = 3\nu - 1$, де ν , показник Флорі. Саме вивченню показника Флорі від витоків науки про полімери і дотепер приділяється чи не найбільше уваги. Цей показник описує зв'язок розмірних характеристик з масою макромолекул:

$$\langle R_g \rangle \sim \langle R_h \rangle \approx AM^\nu. \quad (1.6)$$

Тут R_g позначає радіус гірації, а R_h – гідродинамічний радіус. У теорії Флорі для полімерів у хорошому розчиннику показник ν подано виразом:

$$\nu = \frac{3}{2+d}, \quad (1.7)$$

де d вимірність простору. У хорошому розчиннику полімери набувають стану розгорнутого клубка, так як взаємодія між мономерами полімеру та молекулами розчину є енергетично вигідною. Випадок, коли такі взаємодії не є енергетично вигідними, називається поганим розчинником, у ньому полімер перебуває в стані компактної глобули з показником $\nu = \frac{1}{3}$.

Цікавим є проміжний між цими станами випадок, коли показник $\nu = \frac{1}{2}$. Цей випадок є селективним або θ -розчинником. З погляду фізики, такий розчинник характеризується зрівноваженням притягання і відштовхування між мономерами або ж рівності другого віріального коефіцієнта нулю [8]. Варто зазначити, що тета-розчин визначається саме значенням другого віріального коефіцієнта, а не скейлінгового показника, так як останній набуває цього ж значення і в інших випадках, як, до прикладу, концентровані розчини чи розплави лінійних полімерів. У рамках теоретичних підходів цей показник також спостерігається для вимірностей простору $d \geq 4$.

Дослідження показника Флорі з використанням як чисельних, так й аналітичних методів дають значення, які збігаються зі значенням виразу 1.7 для всіх цілих вимірностей простору при $d \leq 4$, окрім $d = 3$ [1], а також деяких фрактальних вимірностей [99]. У випадку тривимірного простору значення є дещо завищеним. У рамках теоретико-польових розрахунків цей показник – $\nu = 0.5882(11)$ [100], а чисельне моделювання методом Монте-Карло дає значення $\nu = 0.587597(7)$ [101].

Експериментальні вимірювання скейлінгового показника для радіуса гірації розраховані для п'яти найбільш поширених гнучких лінійних полімерів коливаються між 0.61 і 0.546, а для гідродинамічного радіуса між 0.592 та 0.552 [102, 103]. У випадку ДНК експериментальні вимірювання з використанням атомної мікроскопії дають значення $\nu = 0.585(14)$ [104]. Ці експериментальні значення узгоджуються як з формулою Флорі, так і зі значеннями інших досліджень.

Важливою особливістю скейлінгу полімерів є те, що показник ν не залежить від архітектури макромолекул [105, 106], лише від взаємодії полімеру з розчинником та вимірності простору. До прикладу, у випадку зіркових полімерів з чотирма [107] та шістьма [108] гілками цей показник є 0.595.

Скейлінгові властивості стають значно складнішими, коли макромолекула складається з сегментів, які по різному взаємодіють з розчинником. Такі молекули називають кополімерами.

У найпростішому випадку це диблок кополімери – лінійні молекули, які складаються з двох сегментів, що по різному взаємодіють з розчинником. Так, для однієї частини розчинник буде хорошим, і її характерний розмір буде підпорядковуватись скейлінговому показнику Флорі, а для іншої розчинник буде в околі тета точки і її характерний скейлінг буде $\frac{1}{2}$ [109, 110]. Це означає, що навіть у випадку найпростіших кополімерів молекула матиме три характерні масштаби і відповідно три скейлінгові показники, два згадані для кожного з сегментів і третій від взаємодії між сегментами, або ж їх взаємного розташування в просторі.

У випадку диблок кополімерів ці показники розраховувались у низці робіт [111, 112, 113, 114, 115], а значення показників отримані як аналітично [111, 116], так і чисельно [111, 112]. Важливим є те, що було підтверджено, що скейлінговий показник для кожного із сегментів залежить лише від його взаємодії з розчинником і не зазнає впливу від іншого сегмента.

Три характерних масштаби (скейлінгові показники) для кополімерів можуть спостерігатись лише в рамках теоретичних досліджень, під час експериментальних вимірювань можна отримати лише ефективний показник для цілої молекули. Такі показники знову ж розраховувались теоретично, і для зіркових полімерів вони залежать від архітектури макромолекул [117, 118]. Ефективні показники за значеннями близькі до показника взаємодії між гілками різного типу. Таким чином, у випадку кополімерів скейлінгові показники є залежними від архітектури макромолекул.

На відміну від скейлінгового показника ν , що може бути вимірним на експерименті та характеризує поведінку експериментально спостережуваної величини, скейлінговий показник γ описує поведінку статистичної суми (кількості конфігурацій) макромолекули в розчині:

$$Z_N = \mu^N N^{1-\gamma}, \quad (1.8)$$

тут N ступінь полімеризації ланцюжка. Ця характеристика є частиною статистичного опису полімерних розчинів, а показник γ відіграє важливу роль так як є універсальним і не залежить від моделі, що використовується для опису.

Як і у випадку з попереднім показником γ залежить від вимірності простору. У двовимірному просторі він може бути розрахований точно $\gamma = 43/32$ [119], а в тривимірному в рамках теоретико-польової ренормгрупи дається приблизною оцінкою : $\gamma = 1.1596(2)$ [100].

У виразі 1.8μ позначає фугативність. Це неуніверсальна величина, яка залежить від локальних параметрів моделі, як, до прикладу, параметрів ґратки, на якій проводиться моделювання. Її фізичний зміст пов'язаний з кількістю можливих положень мономеру відносно сусідніх.

Також варто зазначити, що цей показник залежить від архітектури полімеру. У випадку кільцевих полімерів він пов'язаний з показником ν через співвідношення гіперскейлінгу [106] $\gamma = 1 + \nu d$, а для зіркових полімерів спостерігається значно багатша скейлінгова поведінка:

$$Z_N = \mu^{Nf} (Nf)^{1-\gamma_f}, \quad (1.9)$$

де f кількість гілок зірки [120, 121]. У випадку кополімерних зірок скейлінгова поведінка статсуми стає ще більш насиченою [122].

У стані полімерного клубка мономери, які розділені значною відстанню вздовж полімерного ланцюжка, наближаються в просторі один до одного на відстань достатньо малу, щоб між ними виникло притягання. Такі процеси називаються петлеутворенням і відіграють важливу роль у низці технічних (синтез кільцевих полімерів) та біологічних (регулювання генів [123] чи стабілізація білків [124]) процесів.

Найбільш поширеним та найлегшим для статистичного опису є петлеутворення між лише двома мономерами. Імовірність утворення петель також підлягає скейлінговому закону з універсальним показником [125]. Для полімерів у тета-розчині ця імовірність дається виразом:

$$P \sim |i - j|^{-d/2}, \quad (1.10)$$

де P імовірність утворення петлі довжиною $|i - j|$ з тим, що i та j номери мономерів вздовж ланцюжка. Для полімерів у хорошому розчиннику також

зберігається скейлінгова поведінка, однак значення показника залежить не лише від вимірності простору, але й від відносної позиції мономерів вздовж ланцюжка [126], так найвища імовірність утворення петель спостерігається при взаємодії двох мономерів на кінцях ланцюжка, а найнижча для двох внутрішніх мономерів [127]. У загальному вигляді скейлінговий закон для імовірності утворення петель у хорошому розчиннику дається виразом:

$$P^a \sim |i - j|^{-\lambda_a} \quad (1.11)$$

де λ_a - скейлінговий показник для певного типу петлі. Ці показники розраховувались у низці робіт [120, 128, 129]. Чисельне моделювання методом Монте-Карло дає $\lambda_0 = 1.920$ для імовірності утворення кілець або ж петель між двома кінцевими мономерами. Імовірність утворення петлі між одним кінцевим і одним внутрішнім мономером визначається показником $\lambda_1 = 2.035$, а найбільше значення було отримане для петель між двома внутрішніми мономерами $\lambda_2 = 2.242$ [128].

Слід зазначити, що імовірність утворення петель спадає зі зростанням відстані між мономерами вздовж полімерної макромолекули, що є суттєвою проблемою при синтезі високомолекулярних полімерних кілець методом замикання кінців. Також перехід від тета-розчинника до хорошого є фактором що знижує імовірність утворення петель, так як ефективно відштовхування між мономерами більше не зрівноважується притяганням.

Усе сказане вище стосується макромолекул, для яких взаємодія між мономерами є короткосяжною, однак є випадки полімерних розчинів, коли між мономерами є далекосяжна взаємодія, як, до прикладу, поліелектроліти. Для полімерів з високою концентрацією заряду скейлінговий показник наближається до одиниці, а сама макромолекула стає стрижнеподібна у випадку ланцюжків та плоским еліпсоїдом у випадку кілець [130]. У випадку, коли концентрація зарядів є незначною, спостерігається більш розгорнений клубок з показником дещо вищим, ніж у випадку незаряджених полімерів [131].

Ще одним прикладом ефективної далекосяжної взаємодії є полімер у пористому середовищі, як, до прикладу, аерогелі, колоїдні системи, внутріклітинне

середовище, яке значною мірою заповнене біохімічними елементами клітини.

У статистичному описі такі випадки розглядають як наявність точкових дефектів, скорельованих на великій відстані за певним законом [132]. Найпростішим випадком для аналітичного опису є дефекти, скорельовані за степеневим законом [133]:

$$g(r) \sim r^{-a} \quad (1.12)$$

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

Результати, отримані для цих моделей у рамках ренормгрупових підходів вказують на зростання скейлінгового показника та набухання клубка [134], а сам показник залежить від параметра a .

1.2.2. Розмірні співвідношення. Як зазначалось раніше, у випадку гомополімерів скейлінговий показник ν не залежить від архітектури полімерних молекул, однак самі характеристики розміру залежать від архітектури. З метою дослідження цих особливостей Зімм і Стокмаєр запропонували розглядати відношення між радіусами гірації галуженої структури та лінійної макромолекули такої ж молекулярної маси [4]:

$$g_c = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{complex}}{\langle R_g^2 \rangle_{chain}}. \quad (1.13)$$

Оскільки архітектури, які порівнюються, підпорядковуються тому ж закону скейлінгу, то скейліногова частина $M^{2\nu}$ скоротиться, залишивши лише відношення амплітуд. Тут варто зазначити, що амплітуди містять не лише інформацію про архітектуру, але і про хімічну структуру полімеру чи модель, яку використовували для опису, а отже, чисельник і знаменник у виразі (1.13) повинні бути отримані для макромолекул тієї ж хімічної природи, а в теоретичних результатах з використанням тієї ж моделі.

У своїй оригінальній роботі Зімм і Стокмайер [4] розглядали три типи полімерної архітектури: кільця, зірки та структуру з двома центрами галуження. Для кілець вони показали, що факт замикання кінців полімеру веде до компактифікації полімерного клубка в два рази. У випадку ж галужених структур

були отримані складні вирази, що містять залежність від ступенів полімеризації молекул. У кінці сорокових років технології полімеризації не дозволяли отримати зразки з низькою полідисперсністю, а тому розгляд зірок з гілками різного ступеня полімеризації був актуальною проблемою. Розгляд ж випадку коли всі гілки зіркового полімеру мають однаковий степінь полімеризації веде до суттєвого спрощення виразу:

$$g_c^{star} = \frac{3f - 2}{f^2}, \quad (1.14)$$

де f кількість гілок зірки.

Подібним чином спрощується і вираз для галуженого полімеру з двома центрами галуження, який вже в 90х роках отримав назву пом-пом полімеру [50]:

$$g_c^{pom-pom} = \frac{3(f_1^2 + f_2^2) + 4(f_1 + f_2) + 12f_1f_2 + 1}{(f_1 + f_2 + 1)^2}, \quad (1.15)$$

де f_1 та f_2 кількість бокових гілок на кожному з центрів галуження пом-пому.

Вирази отримані в [4] розраховані для випадку полімеру в тета розчиннику. Аналітичні та чисельні розрахунки розмірного відношення g_c в хорошому розчиннику вказують лише на незначне зростання чисельного значення [31, 138, 137]. Так (1.14) для зірки з чотирьох гілок дає значення 0.625, у хорошому розчиннику найкраща аналітична оцінка дає значення 0.631 [31]. Експериментальні вимірювання дають значення 0.62 [135] та 0.61 [107]. Для зірок з шістьма гілками розмірне відношення набуває значень 0.444 [4], 0.453 [31] та 0.45 [108] відповідно. Більше значень для порівняння наведено на рисунку 1.2.

Розмірне відношення g_c також вимірювалось для низки складніших полімерів [49, 139, 47, 96]. Загальноспостережуваною є тенденція зниження характерного розміру галуженого полімеру у порівнянні з лінійним такої ж маси. У випадку гребінцевих полімерів та пом-пом полімерів зростання ступеня галуження веде до пониження значення g_c . Обмежений перелік результатів вказаний на рисунку 1.3 як функція молекулярної маси. У роботі [96] були отримані значення для пуголовкоподібних полімерів з одним та двома хвостиками. Їх значення менші за одиницю, але більші від 1/2 характерної для відношення між кільцем

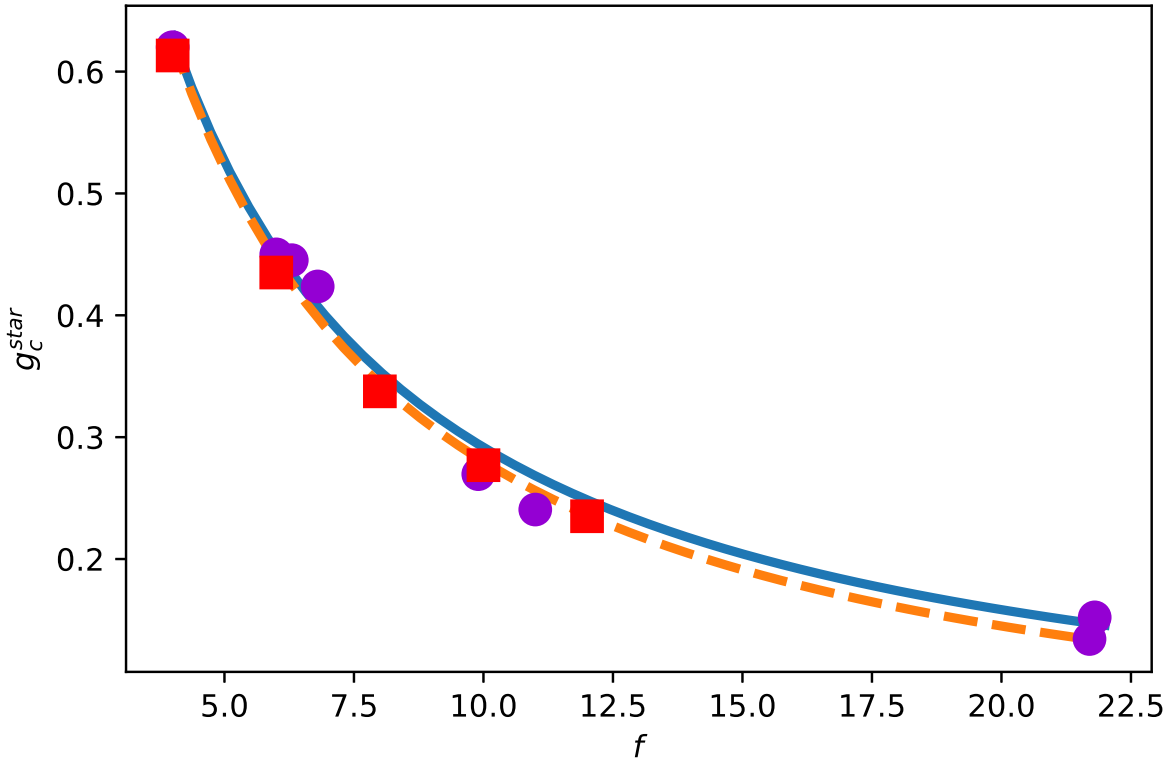


Рис. 1.2: Значення розмірного відношення g_c для зіркових полімерів як функція кількості гілок. Суцільною лінією позначені результати аналітичного розрахунку для зіркових полімерів в хорошому розчиннику [31], штрихованою вираз 1.14, кружечками позначенні результати експериментальних вимірювань для полістиролу в хорошому розчиннику. $f = 4$ [135] розчинник: ацетон, $f = 6$ [108] розчинник: бензен, решта [136] розчинник: толуен, а квадратами – результати симуляцій [137]

та ланцюжком, ще один результат для архітектури з кільцями – гантельковий полімер з основою у вісім разів важчою ніж кожне з кілець причеплених до її кінців. Для гантельки Дої зі співавторами отримали значення близьке до одиниці [47].

Часом в рамках експериментальних вимірювань зосереджуються на розрахунку відношення між гідродинамічними радіусами $g_h^{1/2} = \frac{\langle R_h \rangle_{complex}}{\langle R_h \rangle_{chain}}$. В [140] подібний аналіз проводився для гребінцевих полімерів з лінійною або кільцевою основою. Як і в результатах, отриманих в [139], тут спостерігаються зниження характерного розміру зі зростанням кількості галузень, а також замикання основи в кільце веде до компактифікації архітектури. Варто також зауважи-

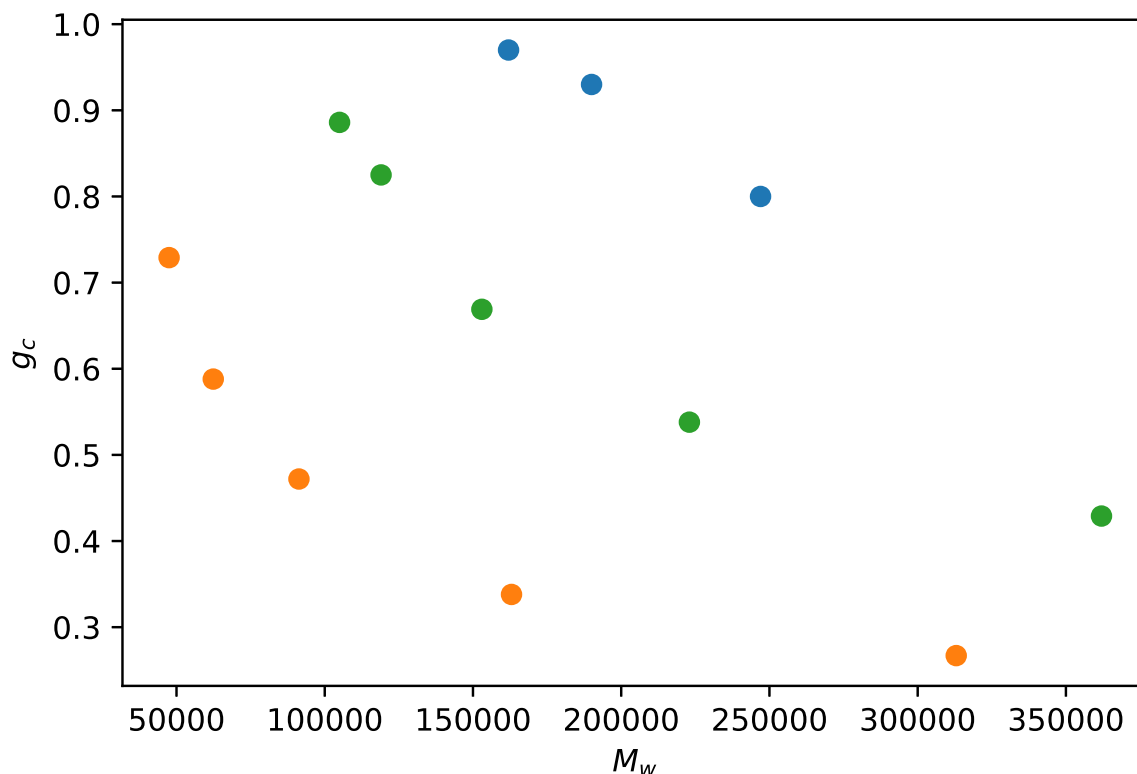


Рис. 1.3: Значення розмірного відношення g_c для складногалужених полімерів як функція молярної маси. Синіми позначено результати для пом-пом з [49], оранжеві і зелені позначають два набори даних для гребінцевих полімерів [139]

ти, що хоча і відношення g_c і відношення $g_h^{1/2}$ менші одиниці для галужених полімерів, останнє має дещо вище значення, а це означає, що різниця між гідродинамічними радіусами для галуженого і лінійного полімеру менша ніж у випадку радіусів гірації [141].

Ще одним способом оцінити компактифікацію галуженого полімеру у порівнянні з лінійним є розрахунок відношення між характеристичними в'язкостями галуженого і лінійного полімеру:

$$g' = \frac{[\eta]_{complex}}{[\eta]_{linear}}. \quad (1.16)$$

Хоча характеристична в'язкість і є динамічною характеристикою, з якою пов'язаний віскоеластичний радіус [6], вона також може бути пов'язана з іншими характеристиками розміру через рівняння Флорі-Фокса [142, 143, 144]:

$$[\eta] = \Phi \frac{R^3}{M}, \quad (1.17)$$

де Φ універсальна константа. У грубому наближенні R береться як радіус гірації. Більш детально R^3 пов'язане з часом релаксації. У моделі Зімма є два характерних масштаби. Перший пов'язаний з коефіцієнтом дифузії, а тому привнесе гідродинамічний радіус R_h у вираз для в'язкості, другий пов'язаний зі зміщенням молекули за цей час, що привносить квадрат радіусу гірації. У результаті вираз для в'язкості читається як [91]:

$$[\eta] = \frac{N_A}{M} \langle R_g^2 \rangle \langle R_h \rangle, \quad (1.18)$$

де N_A число Авогадро. Таким чином, відношення для в'язкості з одного боку можна пов'язувати з розмірним відношенням g_c в степені $3/2$, або ж з добутком відношень $g_h^{1/2} g_c$.

Експериментальні вимірювання цієї величини вказують на зниження характерної в'язкості зі зростанням кількості галужень [5, 49, 145], зокрема аналізувались зіркові [49], гребінцеві полімери [49], пом-пом полімери [49, 48], дендримери [5], гіпергалужені [145]. Утворення петель чи кілець також веде до зниження в'язкості [146].

Подібним чином можна означати і відношення для порівняння двох різних галужених архітектур. Варто зауважити, що розгляд розмірних відношень у випадку кополімерів є складнішою задачею і вимагає обережного підходу, оскільки скейлінговий показник ν для них є залежним від архітектури, а отже, розмірне відношення зберігатиме залежність від маси макромолекул.

Для порівняння різних характеристик розміру макромолекули між собою розглядаються відношення між ними, знову ж таки завдяки однакової скейлінговій поведінці. Традиційно розглядається відношення між радіусом гірації та гідродинамічним радіусом:

$$\rho = \frac{\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}}{\langle R_h \rangle}. \quad (1.19)$$

так для лінійного полімеру ця величина добре відома і для тета розчину була вперше розрахована в роботі Зімма і Стокмаєра [4]:

$$\rho_{chain} = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \approx 1.5045 \quad (1.20)$$

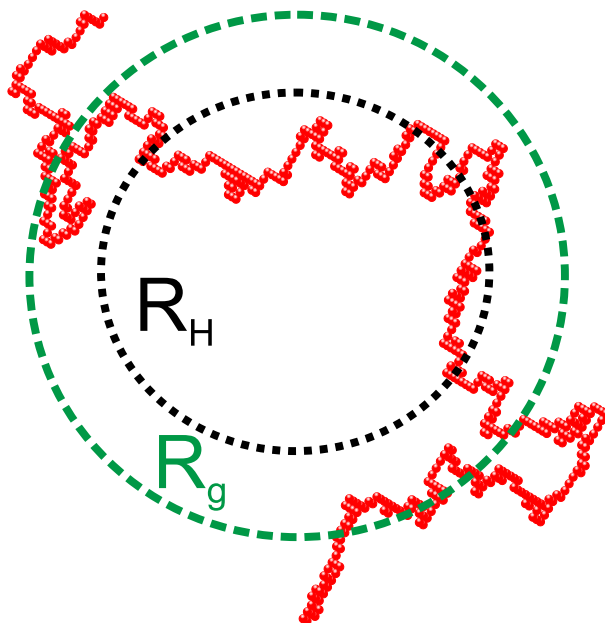


Рис. 1.4: Схематичне порівняння радіусу гірації та гідродинамічного радіусу для ланцюжка

У випадку хорошого розчинника чисельне моделювання дає значення 1.58 [147]. Схематично радіус гірації і гідродинамічний радіус для лінійного полімеру зображено на рисунку 1.4.

Замикання кінців ланцюжка веде до суттєвого зниження цього відношення [98]:

$$\rho_{ring} = \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \approx 1.2533 \quad (1.21)$$

Зазначимо, що цей результат для кільцевих полімерів був отриманий для тета розчинника та був підтверджений чисельним моделюванням [148, 149].

Для зіркових полімерів як і попередні відношення ρ_{star} є функцією степеня галуження [150]:

$$\rho_{star} = \frac{8\sqrt{f(3f-2)}}{3f^2\sqrt{\pi}}(\sqrt{2}-1)(\sqrt{2}+f) \quad (1.22)$$

Чисельні розрахунки ρ_{star} були отримані в [151]. Використовуючи метод молекулярної динаміки, Уехара і Дегучі отримали значення відношення ρ для кілець, пуголовкоподібних полімерів та двох з'єднаних кілець [148]. Так, у випадку пуголовкоподібного полімеру з одним хвостиком в цій роботі було отримане значення 1.380(21), а у випадку двох з'єднаних кілець – 1.215(11). Для зірок з трьома і чотирма гілками в роботі [151] були отримані значення 1.11 та

1.04 відповідно, що є значно нижчими ніж отримані з виразу (1.22). Така розбіжність пов'язана з тим, що в симуляціях використовувались відносно короткі ланцюжки.

Е роботі [152] авторам вдалось наблизено отримати значення відношення ρ для пом-пом полімеру.

Для всіх згаданих вище випадків відношення ρ є більшим від одиниці та знижується зі зростанням складності архітектури, а для дендримерів стає меншим одиниці [5, 153].

1.2.3. Характеристики форми. Описані вище властивості характеризують макромолекули як сфери певного радіусу. Натомість, як було показано в роботі [154], в'язкість полімерних розчинів не зовсім пояснюється при описі полімерів як сфер з радіусом R_g . Розуміння форми макромолекул відіграє важливу роль в каталітичних процесах [155], в'язкості [156, 157, 158] та ін.

Перші спроби подолання цієї проблеми були пов'язані з описом форми полімерного клубка в термінах нормованих власних значень тензора гірації. Так у випадку клубка сферичної форми всі власні значення будуть однаковими. В роботі [154] показано, що навіть у випадку найпростішої моделі випадкового блукання одне з власних значень є дещо більшим від решти, що означає дещо видовжену форму для полімерного клубка. Ці результати були підтверджені в симуляціях [159].

Для розрахунку власних значень тензора гірації кільцевих полімерів використовувались методи чисельного моделювання. Як і у випадку з лінійними полімерами одне з власних значень помітно більше, а отже хоча кільцевий полімер і має більш сферичну форму, проте теж не є строго сферичним.

Згодом було запропоновано описувати форму полімерних макромолекул з використанням ротаційно інваріантних характеристик тензора гірації. Такий підхід дозволяв використовувати ширший перелік моделей та дещо оптимізувати розрахунки при чисельному моделюванні [160, 161]. Та [160, 161] найпоширенішим інваріантом тензора гірації є радіус гірації, що фактично є сумою всіх власних значень або ж шпуром. Відхилення форми від сферичної описують

асферичністю, яка в термінах власних значень дається виразом:

$$\langle A_d \rangle = \left\langle \frac{d}{d-1} \sum_i \frac{(\lambda_i - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} \right\rangle \quad (1.23)$$

де $\bar{\lambda}$ середнє власне значення. Хоча вираз і є доволі простим на практиці складності виникають при усередненні за конфігураціями. Навіть у випадку лінійного ланцюжка усереднення виразу є складною задачею [162] навіть у випадку розгляду полімеру в тета-розчиннику, коли полімер описується як випадкове блукання. А тому часто в аналітичних підходах розглядається окремо, усереднені чисельник та знаменник:

$$A_d = \frac{d}{d-1} \sum_i \frac{\langle (\lambda_i - \bar{\lambda})^2 \rangle}{\langle \bar{\lambda}^2 \rangle} \quad (1.24)$$

Так у випадку лінійного полімеру (випадкове блукання) усереднення з використанням виразу 1.23 дає значення 0.394 [162], проте використовуючи усереднення 1.24 отримуємо значення 0.526. З погляду фізики усереднення 1.23 є коректним, однак не дозволяє отримати прості для інтерпретації вирази навіть у випадку ланцюжків чи кілець, що вдається зробити, використовуючи усереднення 1.24, хоча воно і дає лише якісну оцінку асферичності. Так для полімерів в тета розчиннику (випадкове блукання) для кілець [163] і ланцюжків [160] асферичність дається виразами:

$$A_d^{chain} = \frac{2(d+2)}{5d+4} \quad (1.25)$$

$$A_d^{ring} = \frac{d+2}{5d+2} \quad (1.26)$$

Зауважимо що при переході від тета до хорошого розчинника, форма лінійного полімеру дещо видовжується $\langle A_d \rangle = 0.431$. Подібна поведінка спостерігається і для кільцевого полімеру для якого асферичність у тета-розчиннику $\langle A_d \rangle = 0.252$ та дещо зростає при переході до хорошого $\langle A_d \rangle = 0.262$ [162].

Розрахунок асферичності у випадку зіркових полімерів з використанням усереднення 1.23 був проведений аналітично в рамках ренорм групового підходу. Для випадку тета-розчинника (без врахування відштовхування) між моно-

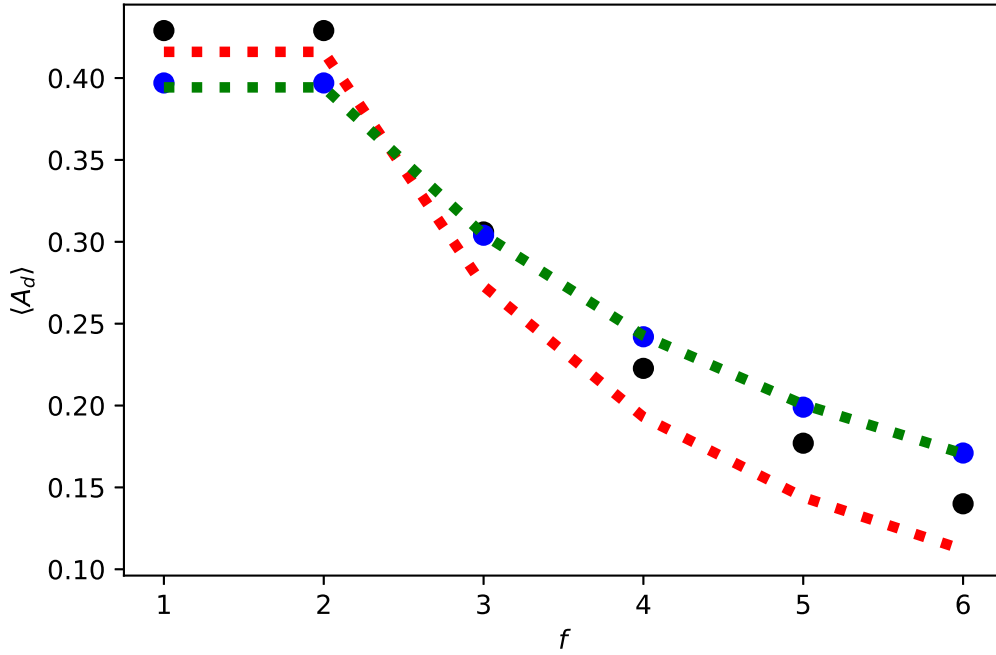


Рис. 1.5: Асферичність для зіркових полімерів. Кружечками позначені результати симуляцій [164]. Лініями аналітичні результати [165]. Сині кружечки і зелена лінія відповідають тета розчиннику. Чорні символи і червона лінія – хороший розчинник.

мерами усереднення було проведено точно, хоча отримані вирази і є громіздкими, для випадку хорошого розчинника результат був отриманий з точністю до лінійного вкладу за ϵ (відхиленням від верхньої критичної вимірності). Результати цього розрахунку у порівнянні з симуляціями наведені на рисунку 1.5. Так для тета-розчинника спостерігається хороше узгодження теорії і симуляцій, однак у випадку хорошого теорія дає дещо занижені результати. Іншим цікавим спостереженням є те, що для зіркових полімерів асиметрія форми знижується при переході від тета- до хорошого розчинника.

Як і у попередніх випадках, для зіркового полімеру є можливим отримання простого аналітичного виразу з використанням усереднення 1.24 [166]:

$$A_d^{star} = 2 \frac{(2+d)(15f-14)}{5d(3f-2)^2 + 4(15f-14)} \quad (1.27)$$

Як видно з рисунку 1.5 (червона крива), результат має ту ж якісну поведінку що і коректне усереднення. Натомість з використанням усереднення (1.24) до-

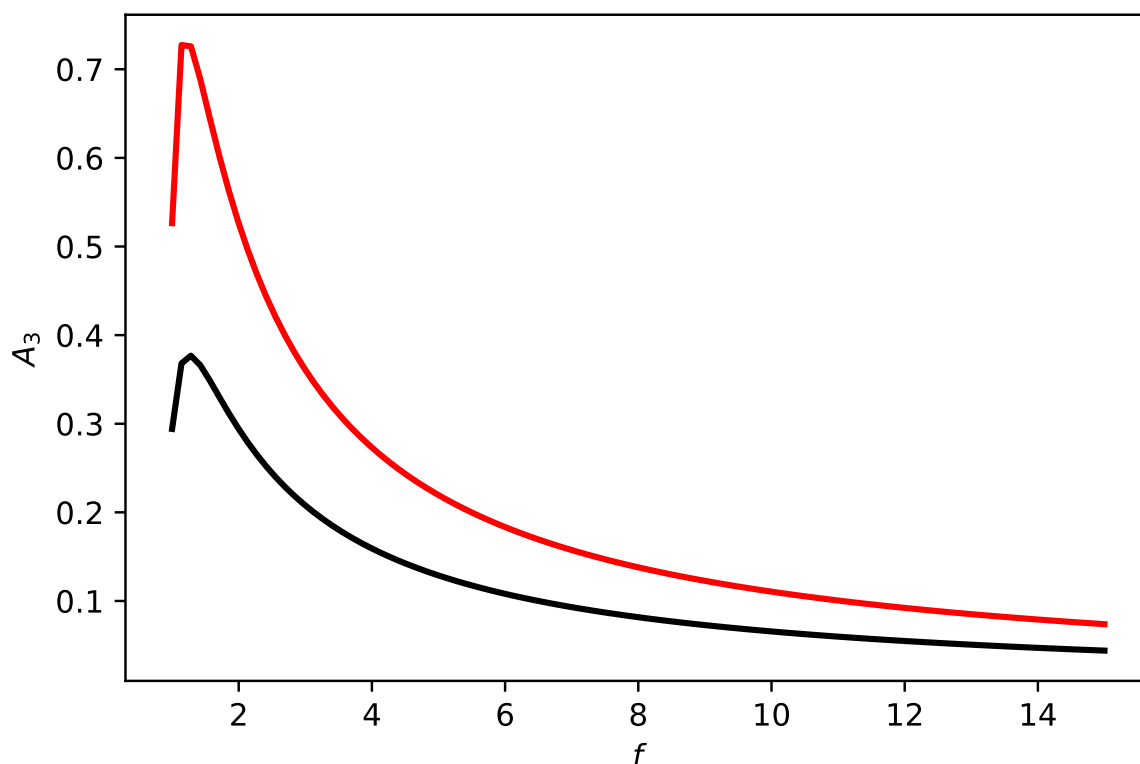


Рис. 1.6: Асферичність як функція кількості гілок. Червоною лінією результати для зіркових полімерів. Чорною для розеткового полімеру, що містить тільки кільця [166]

зволяє отримувати доволі прості вирази навіть у випадку складних полімерних архітектур, як от розеткового полімеру [166]. У випадку, коли розетковий полімер складається лише з кілець, його характерна форма є значно сферичнішою (див.рис. 1.6 чорна крива). Зазначимо, що характерний розмір такої структури є також менший від аналогічної зірки.

У випадку, коли полімер розглядається як сукупність випадкових блукань (тета розчинник), його можна розглядати як математичний граф, де мономери розглядаються як вузли, а хімічні зв'язки між ними як ребра. Хімічні функціональності мономерів в такій структурі є рівнини ступеням відповідних вузлів.

Метод Вея [167] може використовуватись для оцінки розмірних характеристик довільної полімерної архітектури, якщо для неї може бути означена матриця Кірхгофа з її власними значеннями. Для полімеру, що містить M мономерів матриця Кірхгофа \mathbf{K} розміром $M \times M$ означається таким чином: діагональні елементи K_{ii} є рівні до ступеня вузла i , в той час як недіагональні K_{ij} рівні -1

для вузлів i та j , які з'єднані між собою та 0 в протилежному випадку. Така матриця має $(M - 1)$ ненульових власних значень.

Розмірне відношення (1.13) в цьому методі дається виразом:

$$g = \frac{\sum_{j=2}^M 1/\lambda_j^{\text{complex}}}{\sum_{j=2}^M 1/\lambda_j^{\text{chain}}}, \quad (1.28)$$

де $\lambda_j^{\text{complex}}$ та λ_j^{chain} є власними значеннями для відповідних матриць Кірхгофа, а асферичність в d вимірному просторі дається виразом:

$$\langle A_d \rangle = \frac{d(d+2)}{2} \int_0^\infty dy \sum_{j=2}^M \frac{y^3}{(\lambda_j + y^2)^2} \left[\prod_{k=2}^M \frac{\lambda_k}{\lambda_k + y^2} \right]^{d/2}. \quad (1.29)$$

Цей метод дає можливість розраховувати асферичність з фізично коректним усередненням для архітектур довільної складності, варто однак зазначити, що цей метод вимагає застосування скінченно-розмірного скейлінгу. У роботі [168] розглянута низка складногалужених полімерів. Так для Н-полімеру (пом-пом з двома боковими гілками на кожному з центрів галуження) було отримано значення 0.297, що дещо більше від характерного для зірки з $f = 5$ та нижче від значення, отриманого в симуляціях для хорошого розчинника 0.318 [169]. Хоча загалом як в тета-розчиннику (метод Вея [168, 170]), так і в хорошому розчиннику (чисельне моделювання [169]) асферичність галужених макромолекул є нижчою ніж у випадку лінійного полімеру.

1.3. Неперевна модель для опису полімерів

Моделі на основі випадкового блукання використовувались ще з ранніх етапів розвитку науки про полімери [154]. Однією з перших була модель випадкових польотів. У рамках цієї моделі полімерна макромолекула описується, як випадкове блукання з N кроків однакової довжини b [4, 92]. Радіус гірації такого випадкового блукання $\langle R_g^2 \rangle = b^2 N / 6$. Зауважимо, що в цьому випадку $\nu = 1/2$, а модель описує ланцюжок в тета розчиннику, а $\langle \dots \rangle$ позначає усереднення за ансамблем можливих конформації. Ймовірність для окремої конформації в

рамках цієї моделі дається виразом:

$$P(\vec{r})^0 = \prod_{i=0}^N \left(\frac{2\pi b^2}{3} \right)^{-3/2} \exp \left(-\frac{3}{2b^2} (\vec{r}_i)^2 \right) \quad (1.30)$$

що в свою чергу дає моделям для опису полімерів в тета розчиннику назву гауссових.

Модель випадкових польотів доволі ефективно дозволяє розраховувати характеристики розміру полімерів та низку інших характеристик блукань. Однак у випадку складних полімерних архітектур отримання результатів точно є проблематичним і доступні лише наближені результати [152].

Модель випадкових польотів згодом була розширена для опису полімерів в хорошому розчиннику. Для цього в модель була додана заборона для траєкторії блукання перетинати себе (ефект забороненого об'єму), в результаті чого імовірність для певної траєкторії $P(\vec{r})^0$ доповнюється множником $\prod \prod_{k>l} (1 - \delta(\vec{r}_{kl})\beta)$ [171]. Тут β – бінарний кластерний інтеграл, що відображає ефективний об'єм, який є недоступний для сусідніх в просторі сегментів. З цим доповненням характерний розмір макромолекули може бути виражений через кількість сегментів N , їх довжину b та параметр β , однак у вирази вони входять завжди лише в двох комбінаціях Nb^2 та $n^2\beta$, завдяки чому ці моделі отримали назву двопараметричних. У рамках цих моделей характеристики розміру отримуються як функції безрозміреного параметру β : $z = (3/2\pi b^2)^{3/2} n^{1/2} \beta$. У випадку лінійних полімерів результат для відстані між кінцями ланцюжків був отриманий включно з доданком порядку z^6 . Однак у випадку радіусу гірації для галужених полімерів значення були отримані лише в лінійному наближенні [172].

Згодом Едвардс [7] ввів самоузгоджений потенціал для цієї моделі та представив полімер як неперервну траєкторію з контурною довжиною $L = bN$ (див. рис. 1.7). Проте як і для інших формулювань двопараметричної моделі необхідність визначення параметру β з інших джерел ускладнюють використання цих моделей для порівняння з експериментами чи симуляціями.

Одним з перших практиків ідей перенормування був П'єр-Жіль де Жен, який відмітив подібності між блуканням без самоперетинів на ґратці, що три-

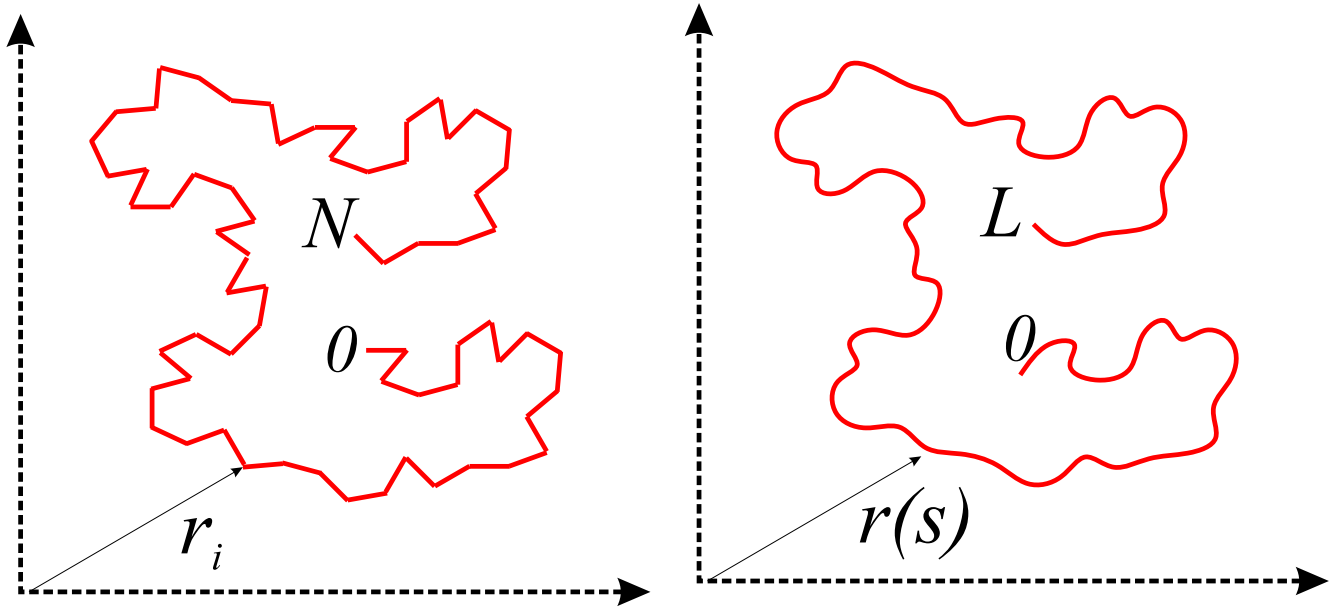


Рис. 1.7: Схематичне зображення полімеру зліва: дискретна модель (random flight model), справа неперервна модель

валий час використовувалось для чисельного моделювання полімерів, та n -векторною моделлю, коли n прямує до нуля [2]. Цей підхід дозволив скористатись надбаннями моделі і отримати скейлінгові показники не лише для лінійних полімерів [100], але і для складногалужених полімерів та полімерних мереж [122]. Однак розрахунок радіусу гірації чи відповідних відношень не є ані простою ані очевидною задачею в цьому підході.

Найбільш перспективною серед двопараметричних моделей виявилась неперервна модель Едвардса, так як дозволяла використовувати апарат Фейнманівських інтегралів за траєкторіями при розрахунках. З введенням перепозначень ефективний гамільтоніан неперервної моделі без взаємодії між мономерами $z = 0$ [1] дається виразом:

$$H_0 = \frac{1}{2} \int_0^L \left(\frac{d\vec{r}(s)}{ds} \right)^2, \quad (1.31)$$

де полімер описується як крива довжиною L , що параметризована радіус вектором $\vec{r}(s)$. Спостережувані величини в такому підході розраховуються як середнє за всіма можливими траєкторіями:

$$\langle (\dots) \rangle = \frac{1}{Z_0} \int D\vec{r} e^{-H_0}, \quad (1.32)$$

де $D\vec{r}$ позначає інтегрування за траєкторіями, а Z_0 визначає їх кількість (статистична сума) і дається виразом $Z_0 = \int D\vec{r} e^{-H_0}$. Як і в роботі Едвардса ефективно відштовхування між мономерами вводиться як доданок у ефективний гамільтоніан:

$$H_{EV} = H_0 + u_0 \int_0^L ds \int_0^s dz \delta(\vec{r}(s) - \vec{r}(z)) \quad (1.33)$$

де u_0 константа взаємодії аналогічна β , а різниця $|s - z| > s_0$. Тут, як і у випадку вищезгаданих двопараметричних моделей, спостережувані величини розглядаються як ряд теорії збурення за константою взаємодії u_0 , що завжди входить у фінальні вирази як:

$$u = u_0 (2\pi)^{-d/2} L^{2-d/2} \quad (1.34)$$

тут u безрозмірна константа взаємодії, фактично вона є узагальненням z на випадок d вимірного простору. Оскільки всі спостережувані величини залежать від u , вони прямуватимуть до безмежності при $L \rightarrow \infty$.

У цій моделі спостерігається два типи розбіжностей: s_0 прямує до нуля та прямування довжини траєкторії до безмежності. Подолання першої з них, яка подібна до так званого віднімання маси в теорії поля, зводиться до виділення всіх внесків від s_0 у статистичну суму в окремий множник [173]. У випадку другої вводяться фактори перенормування, які дозволяють отримати скінченні значення спостережуваних величин в границі $L \rightarrow \infty$. У роботах де Клуазо цими факторами є $[Z(L, u)]^{-2}$, де Z статистична сума та $\chi_0(L, u, v)$ – фактор набування для відстані між кінцями ланцюжка. $\chi_0 = \langle R_e^2 \rangle / L$. Вибір цих факторів пов'язаний зі зміною масштабу довжини. Ці ж фактори використовуються щоб пов'язати статистичну суму двох взаємодіючих полімерів $\zeta(L, L)$ з другим віріальним коефіцієнтом u_R , що є більш фізичною величиною ніж u :

$$u_R(u) = -[Z(L, u)]^{-2} \zeta(L, L) [2\pi\chi_0(L, u)]^{-2+\epsilon/2} \quad (1.35)$$

тут $\epsilon = 4 - d$ – відхилення від верхньої критичної вимірності простору. Саме u_R в подальшому використовується як перенормований параметр взаємодії, або ж нерухома точка для даного гамільтоніану. Зауважимо, що у вище наведеному

виразі u_R є функцією u , однак для отримання нерухомої точки розглядається обернена функція $u(u_R)$, а фіксована точка визначається як рівність потокової функції нулеві $w[u_R] = 0$. Для вказаного вище гамільтоніану підхід прямого полімерного перенормування де Клуазо має дві нерухомі точки:

$$\text{Gaussian} : u_R^* = 0, \quad \text{at} \quad d \geq 4 \quad (1.36)$$

$$\text{EV} : u_R^* = \frac{\epsilon}{8}, \quad \text{at} \quad d < 4. \quad (1.37)$$

Паралельно з цим Ооно і Фрід [8,174,175,176] підійшли до проблеми перенормування дещо інакше, хоча стартовою точкою був той же ж гамільтоніан (1.33). На мікроскопічному рівні в двопараметричних моделях полімер описується параметрами N – кількість мономерів, що пропорційна до маси макромолекули $M = bN$ та параметр β . Аналогічно в феноменологічній теорії розглядають два параметри L та u_0 , з тим що $M = \Lambda L$, де Λ феноменологічний аналог параметру b , і u означається як $u = u_0 \Lambda^{2-d/2}$. Зв'язок між N та L дається виразом:

$$L = C_\Lambda(z, b/\Lambda)N, \quad (1.38)$$

тут C_Λ коефіцієнт пропорційності, який залежить лише від безрозмірних параметрів. Подібним чином спостережувана величина в мікроскопічному і феноменологічному описах пов'язана:

$$Q = C_Q^{-1}Q_B, \quad (1.39)$$

Коефіцієнти пропорційності C_Q C_Λ в цьому підході є константами перенормування, а величина u є функцією z та b/Λ .

У цьому підході рівняння ренорм групи має вигляд:

$$\left[\Lambda \frac{\partial}{\partial \Lambda} + \zeta(u) \frac{\partial}{\partial u} + \zeta_\Lambda(u) \Lambda \frac{\partial}{\partial \Lambda} + \zeta_Q(u) \right] Q = 0 \quad (1.40)$$

де $\zeta(u) = \frac{\partial u}{\partial \Lambda}$, $\zeta_\Lambda(u) = \Lambda \frac{\partial \ln C_\Lambda}{\partial \Lambda}$ та $\zeta_Q(u) = \Lambda \frac{\partial \ln C_Q}{\partial \Lambda}$. Параметри ζ та ζ_Λ не залежать від спостережуваної величини, а тому рівняння ренорм групи не дуже змінюється.

У феноменологічній границі $b \rightarrow 0$ спостережувана величина Q_B може не бути скінченною, з чого випливає, що феноменологічна спостережувана Q є чутливою до мікроскопічних деталей моделі. Однак навіть у цьому випадку при коректному виборі параметрів C_Q, C_Λ можливим є отримання добре визначеної функціональної форми $Q(L, u, \Lambda)$. У фізичному сенсі це означає, що фізична величина Q є чутливою до мікроскопічних деталей моделі, однак ці деталі поглинаються феноменологічними параметрами, так що функціональна форма сама по собі від них не залежить [8].

Зауважимо, що нерухома точка в цьому випадку $u = \frac{\pi^2 \epsilon}{2}$, однак враховуючи фактор $(2\pi)^{-d/2}$, на який відрізняються означення з точністю до ϵ , ці нерухомі точки збігаються. Зауважимо однак, що процедура отримання нерухомої точки в підході Ооно-Фріда не настільки строга, як в підході де Клуазо. Проте їх підхід дозволяє отримати скейлінгову форму для спостережуваних величин [174].

Скейлінговий показник ν , отриманий в роботі де Клуазо [173] в двопетлево-му наближенні, дається виразом:

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon}{8} + \frac{15}{256} \epsilon^2 + \dots \right) \quad (1.41)$$

Чисельна оцінка цього показника з точністю до ϵ дає значення 0.5625, з точністю до ϵ^2 – значення 0.592. Найточніший на сьогоднішній день результат, що отриманий у теоретико-польовому підході, був отриманий в роботі [100] в семипетлево-му наближенні та дає значення $\nu = 0.5882$.

Розмірне відношення g_c для кільцевих полімерів в однопетлево-му наближенні має значення 0.568 [177, 178], експериментальні вимірювання дають значення 0.53(3) [179], а чисельне моделювання 0,536(7) [162]. У випадку зіркових полімерів з чотирма гілками експериментальні вимірювання дають значення 0.62 [135], що узгоджується з даними симуляцій 0.6132 [137], зате однопетлеве наближення дає значення 0.667 [180, 181].

Зауважимо, що результати однопетлевого наближення доволі погано узгоджуються з даними як експерименту, так і чисельного моделювання. У випадку скейлінгового показника ситуація покращується, якщо врахувати двопетлеве наближення. Однак у випадку галужених полімерів двопетлеві розрахунки

стикаються з експоненційно зростаючою складністю. Більше того довший час були відомі лише результати у тривимірному просторі в підході двопараметричної моделі [92, 172], в однопетлевому наближенні вони були отримані згодом для кілець [177] та зірок [180]. Для розрахунку величин в неперервній моделі використовується діаграмна техніка [173]. Так для розрахунку радіуса гірації лінійного чи кільцевого полімеру необхідно розглянути шість діаграм. У випадку двопетлевого наближення до них треба додати ще 45. У випадку зіркових полімерів до 21ї діаграми в першому порядку треба додати в околі 350 в другому.

У 1984 році Джек Дуглас і Карл Фрід запропонували підхід, який базується на поєднанні ренормгрупових розрахунків з результатами двопараметричної моделі в тривимірному просторі [31].

Як зазначалось вище, у підході Ооно-Фріда є можливим отримання скейлінгової форми для спостережуваних величин. Радіус гірації можна представити в формі:

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle R_g^2 \rangle_0 \left(\frac{2\pi L}{\Lambda} \right)^{2\nu(\kappa)-1} f_p(\kappa), \quad (1.42)$$

тут κ є псевдо температурою при $\kappa = 0$ відтворюється гауссовий випадок для полімеру в тета-точці, а випадок полімеру в хорошому розчиннику відтворюється при $\kappa \rightarrow \infty$. У цій границі в підході ренорм групи $f_p(\kappa)$ подається виразом:

$$f_p(\kappa) = 1 + a_p^{(0)}\epsilon + a_p^{(1)}\epsilon^2 + b_p^{(0)}\epsilon^2 \quad (1.43)$$

тут a та b коефіцієнти які визначаються при розкладі в ряд за ϵ та не впливають на скейлінговий показник відповідно в першому та другому порядках теорії збурення. Зауважимо, що коефіцієнти з групи a походять виключно з першого порядку теорії збурень, а відповідно група b походить з другого порядку. Тут варто відзначити, що в підході ренормгрупи доданок $a_p^{(1)}\epsilon^2$ враховується лише разом з $b_p^{(0)}\epsilon^2$, а для врахування вищих порядків за ϵ необхідний розгляд вищих порядків теорії збурень. Однак внесок від a суттєво більший від b , а отже, більшість інформації для вищих порядків вже міститься в a . Зауважимо, що останній аргумент застосовують до амплітуди, а не до скейлінгових показни-

ків. Оскільки саме амплітуда містить інформацію про вплив архітектури, як зазначалось, вище розмірне відношення між радіусами гірації двох архітектур в термінах виразу (1.42) запишеться як:

$$g_x = \frac{\langle R_{g,1}^2 \rangle_0}{\langle R_{g,2}^2 \rangle_0} \frac{1 + a_1}{1 + a_2}. \quad (1.44)$$

тут a_1 та a_2 внески в амплітуду для відповідних топологій в першому порядку теорії збурення.

Оскільки ренорм-групові підходи в дійсному просторі, які розглядаються тут побудовані на основі двопараметричної моделі для всіх випадків радіус гірації можна записати як ряд теорії збурень за безрозмірним параметром взаємодії:

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle R_g^2 \rangle_0 (1 + Cx + \dots), \quad (1.45)$$

де x може бути або z або u в залежності від того розглядається двопараметрична модель в тривимірному просторі чи ренорм-групових підходів в d вимірному просторі.

У своїй роботі Дуглас і Фрід запропонували введення феноменологічного параметру $\bar{z} = \frac{3}{4} \left(\frac{2\pi L}{\Lambda} \right)^{\epsilon/2} u_R$, який може бути співвіднесений з z двопараметричної моделі. Коефіцієнт $3/4$ вибраний для зручності і не впливає на розгляд та приходить з виразу для відстані між кінцями ланцюжка:

$$\langle R_e^2 \rangle = dL \left(1 + \frac{4}{(4-d)(6-d)} u_0 \right) \quad (1.46)$$

розрахованій в тривимірному просторі.

Використовуючи скейліногову форму (1.42) та феноменологічний параметр \bar{z} було отримано вираз:

$$a = \frac{(4-d)(6-d)}{4} \frac{\epsilon}{8} C - \frac{1}{4} = \frac{3}{32} C - \frac{1}{4}. \quad (1.47)$$

тут C результат, отриманий для неперервної моделі (двопараметричної моделі) в тривимірному просторі. В оригінальній роботі [31] результати наближення порівнюються з наявними на той час результатами експериментальних вимірювань. Для кільцевого полімеру було отримано значення 0.512, що значно краще

узгоджується з даними вимірювання [179]. Для зіркового полімеру порівняння наведено на рисунку 1.2.

Вище описана модель може бути розширена на випадок інших взаємодій між мономерами та не обмежуються лише однією константою взаємодії. Розгляд моделі з доданою триточковою взаємодією описує полімери як в хорошому, так і в поганому розчиннику в d вимірному просторі, однак ці результати не застосовні для тривимірного випадку, оскільки верхня критична вимірність для константи триточної взаємодії є $d = 3$, а тому задача зводиться до гауссового випадку [182]. Також розглядався випадок полімеру, причепленого до поверхні одним або двома кінцями [183, 184].

У рамках підходу де Клуазо модель легко розширити на випадок полімеру в середовищі з дефектами [181]. У цьому випадку ефективний гамільтоніан записується як:

$$H_{LR} = H_0 + u \int_0^L ds \int_0^s dz \delta(\vec{r}(s) - \vec{r}(z)) + v \int_0^L ds V(\vec{r}(s)) \quad (1.48)$$

тут $V(\vec{r}(s))$ випадковий потенціал спричинений наявністю домішок у системі. У випадку неперервної моделі для усереднення за різними випадковими конфігураціями безладу проводиться усереднення відпаленого безладу, або ж розрахунок середнього статистичної суми за різними реалізаціями безладу. Для цього не обов'язково знати вигляд самого потенціалу, а радше його усереднені моменти, а саме перший $\overline{V(\vec{r}(s))} = \rho_0$, що дає густину домішок та веде до появи множника статистичної суми і не впливає на розрахунки спостережуваних величин, та другий:

$$\overline{V(\vec{r}(s))V(\vec{r}(s'))} = h(\vec{r}(s) - \vec{r}(s')) \quad (1.49)$$

де конкретна форма функції $h(\vec{r}(s) - \vec{r}(s'))$ залежить від типу домішок в системі. У випадку точкових нескорельованих домішок це $v_0\delta(\vec{r}(s) - \vec{r}(s'))$, з чого легко бачити, що точковий нескорельований безлад не впливає на універсальні властивості, так як константи взаємодії u_0 та v_0 можуть бути об'єднані [181]. Зауважимо, що в випадку теоретико-польового підходу результат є тим самим хоча не настільки очевидним [185].

Іншим випадком є скорельований безлад $w_0|\vec{r}(s) - \vec{r}(s')|^{-a}$. У даному випадку розглядається степеневий закон. У рамках теоретико-польового підходу було показано, що він веде до зміни зростання показників [134] та зростання анізотропії форми [186]. У випадку неперервної моделі усереднений за безладом ефективний гамільтоніан записується у вигляді:

$$H_{LR} = H_0 + u_0 \int_0^L ds \int_0^s dz \delta(\vec{r}(s) - \vec{r}(z)) + w_0 \int_0^L ds \int_0^s dz |\vec{r}(s) - \vec{r}(z)|^{-a} \quad (1.50)$$

зауважимо, що для кореляційного параметру a рівного $d - 2$ цей гамільтоніан співпадає з відповідним для випадку кулонівської взаємодії, що описує поліелектроліти [131].

Метод прямого полімерного перенормування де Клуазо [1] доволі легко розширюється на випадок двох параметрів взаємодії. У цьому випадку статистична сума для двох взаємодіючих полімерів $Z(L, L) = Z_u(L, L) + Z_w(L, L)$ розбивається на дві частини спираючись на аналіз вимірностей для кожного з доданків. Перший фактор перенормування однаковий для обох частин $[Z(L, u, w)]^{-2}$, натомість другий, який пов'язаний з фактором набухання $\chi_0(L, u, w)$ відрізняється:

$$u_R(u_0) = -[Z(L, w, v)]^{-2} Z_u(L, L) [2\pi\chi_0(L, u, w)]^{-2+\epsilon/2}, \quad (1.51)$$

$$w_R(v_0) = -[Z(L, w, v)]^{-2} Z_w(L, L) [2\pi\chi_0(L, u, w)]^{-2+\delta/2}, \quad (1.52)$$

тут $\epsilon = 4 - d$ та $\delta = 4 - a$ відхилення від верхніх критичних вимірностей для відповідних констант взаємодії $u = u_0(2\pi)^{-d/2}L^{2-d/2}$ та $w = w_0(2\pi)^{-a/2}L^{2-a/2}$.

Для цього гамільтоніану є три нерухомі точки. Для перших двох $w_R = 0$, а u_R описує або гауссовий полімер (1.36) або ж полімер в хорошому розчиннику (1.37). Третя нова точка описує полімер в хорошому розчиннику за присутності далекосяжноскорельованих домішок [181]:

$$u_R^* = \frac{\delta^2}{4(\epsilon - \delta)}, \quad w_R^* = \frac{\delta(\epsilon - 2\delta)}{4(\delta - \epsilon)}. \quad (1.53)$$

Варто зазначити, що для далекосяжноскорельованого безладу скейлінгові показники ν та γ і розмірні співвідношення в однопетлевому наближенні залежать лише від параметру δ та мають вищі значення у порівнянні з чистим

середовищем [134, 186, 181, 178]. Зростання скейлінгового показника описує набухання клубка, подібно і зростання значень для відношення радіусів гірації зіркового та лінійного полімерів [181]. Натомість у випадку кільцевого полімеру зростання відношення між радіусами гірації відповідає не лише набухання клубка, але і розтягуванню кільця, що також підтверджується зростанням відношення половинного радіуса до радіуса гірації [178]. Наслідком набухання клубка під впливом далекосяжної взаємодії між мономерами є зниження імовірності утворення петель [187].

Інший випадок розширення моделі на випадок більше ніж однієї константи взаємодії є опис кополімерів. Основна увага приділялась у цих питаннях розгляду диблок кополімерів [113, 188] та кополімерних зірок [189]. Так у випадку диблок кополімерів є три параметри взаємодії: два з них між мономерами одного блоку та третій для взаємодії між мономерами на різних блоках. Два перші в нерухомих точках набувають значень лише 0 та $\epsilon/8$. Для третього є можливими чотири різні значення. Оскільки модель здатна описувати кополімер який містить лише два типи блоків, у зіркових полімерів справджуються ті ж нерухомі точки [189].

Розширення методу прямого полімерного перенормування на випадок кополімерів було виконано в роботі [113].

1.4. Висновки

Розгляд універсальних характеристик розміру та форми полімерних макромолекул тривалий час розглядається в літературі, однак є низка важливих питань, які залишаються без відповіді. Так ґрунтовні аналітичні та чисельні дослідження впливу архітектури на універсальні характеристики в основному обмежувались кільцевими, зірковими та гребінцевими полімерами. Довший час саме ці архітектури були доступні для синтезу, однак з розвитком методів синтезу кількість доступних архітектур суттєво збільшилась, як і можливості експериментальних вимірювань для цих архітектур.

Одним з аспектів є аналіз наявних підходів до опису скейлінгу та форми,

зокрема наближення, запропонованого Дугласом і Фрідом для оцінки розмірних відношень для складногалужених полімерів. У час написання основоположної статті комп'ютерні потужності не дозволяли симулювати складні архітектури, а поширені сьогодні методи молекулярної та дисипативної динаміки ще не були сформульовані.

Інше питання стосується розрахунків гідродинамічного радіусу, який в моделі випадкових польотів розраховується лише для відносно простих архітектур, а в рамках неперервної моделі алгоритм його розрахунку для довільних архітектур окрім лінійного полімеру, взагалі відсутній.

Прикладом ще одного питання без відповіді є вплив довжин структурних елементів на універсальні властивості. Окрім основоположної роботи Зімма і Стокмаєра, цьому питанню те приділялось достатньо уваги.

РОЗДІЛ 2

ГАУССОВЕ НАБЛИЖЕННЯ ДЛЯ ОПИСУ РОЗМІРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК В θ ТОЧЦІ

У розділі досліджується вплив архітектури складних полімерних макромолекул на розмірні характеристики полімерних макромолекул у рамках гаусового наближення. Були проведені розрахунки радіуса гірації для гіпергалужених полімерів, що містять петлі, а також для полімерних мереж. Результати цих розрахунків порівнюються з результатами, отриманими в методі Вея. Обговорюються труднощі в використанні неперервної моделі для опису сильнозв'язних мереж. У розділі запропоновано метод для точного розрахунку гідродинамічного радіуса для гаусової моделі. У випадку розеткових полімерів результати для відношення ρ були порівняні з даним моделювання методом молекулярної динаміки. Результати досліджень опубліковані в роботах [78, 77, 88].

2.1. Стратегія розрахунку гідродинамічного радіуса на мові неперервної моделі

На мові неперервної моделі радіус гірації для полімеру дається виразом:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2(\sum_{i=1}^F L_i)^2} \sum_{i,j=1}^F \int_0^{L_i} \int_0^{L_j} \langle (\vec{r}_i(s_1) - \vec{r}_j(s_2))^2 \rangle_0, \quad (2.1)$$

тут $\vec{r}_i(s)$ радіус вектор кривої з параметром s , що змінюється від 0 до L_i , де останнє контурна довжина траєкторії індекс i визначає номер траєкторії в складній полімерній архітектурі, що містить F траєкторії. Подібним чином визначається і гідродинамічний радіус:

$$\langle R_h^{-1} \rangle = \frac{1}{(\sum_{i=1}^F L_i)^2} \sum_{i,j=1}^F \int_0^{L_i} \int_0^{L_j} \langle |\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_2)|^{-1} \rangle_0 \quad (2.2)$$

У той час, коли перший, як зазначалось раніше, є шпуром тензора гірації, другий є шпуром тензора Озеєна. $\langle \dots \rangle_0$ позначає усереднення з гамільтоніаном 1.31.

У випадку радіуса гірації для розрахунку середнього під знаком інтегрування використовується ідентичність [1]:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))^2 \rangle &= -2 \frac{d}{d|\vec{k}|^2} \xi(\vec{k})_{\vec{k}=0}, \\ \xi(\vec{k}) &\equiv \langle e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))} \rangle. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Перехід від усереднення $(\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))^2$ до усереднення $e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))}$ дозволяє скористатись доповненням до повного квадрата, що в свою чергу робить можливим виконання інтегрування за всіма можливими траєкторіями (усереднення).

У випадку з розрахунком гідродинамічного радіуса є можливим використання подібного методу розрахунку. З цією метою вираз $|\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1)|^{-1}$ під знаком усереднення замінюється на його Фур'є перетворення [178]:

$$|\vec{r}|^{-1} = (2\pi)^{-d} \int d\vec{k} 2^{d-1} \pi^{\frac{d-1}{2}} \Gamma\left(\frac{d-1}{2}\right) k^{1-d} e^{i\vec{r}\vec{k}}. \quad (2.4)$$

Порядок інтегрування за можливими конфігураціями ($d\vec{r}$) та за “хвильовим” вектором $d\vec{k}$ можна переставити, що веде до виразу:

$$\langle |\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1)|^{-1} \rangle = (2\pi)^{-d} \int d\vec{k} 2^{d-1} \pi^{\frac{d-1}{2}} \Gamma\left(\frac{d-1}{2}\right) k^{1-d} \langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))} \rangle. \quad (2.5)$$

Таким чином, як у випадку радіуса гірації, так і у випадку гідродинамічного радіуса, усереднення за траєкторіями виконується для виразу $\langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))} \rangle$, оскільки лише в експоненті міститься залежність від радіус-вектора. Виконуючи усереднення з гамільтоніаном для ідеального ланцюжка, (1.31) дозволяє отримати вираз:

$$\langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))} \rangle = e^{-\frac{\vec{k}^2}{2}(s_2 - s_1)}. \quad (2.6)$$

Використовуючи вирази 2.3 та 2.5, отримуємо відповідні середні значення для квадрата відстані між мономерами s_1 та s_2 , а також оберненої відстані між

ними:

$$\langle (\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))^2 \rangle = d(s_2 - s_1), \quad (2.7)$$

$$\langle |\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1)|^{-1} \rangle = \frac{\Gamma\left(\frac{d-1}{2}\right)}{\sqrt{2}\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)} (s_2 - s_1)^{-1/2}. \quad (2.8)$$

Зауважимо, що для отримання першого з виразів необхідно взяти другу похідну за модулем “хвильового вектора”, натомість у другому випадку розраховується d -вимірний інтеграл. Відінтегровуючи отримані вирази за s_1 та s_2 , а також виконуючи ділення на $2L^2$ та L^2 для радіуса гірації та гідродинамічного радіуса відповідно, отримуємо вирази:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{dL}{6} \quad (2.9)$$

$$\langle R_h^{-1} \rangle = \frac{\sqrt{2}\Gamma\left(\frac{d-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)} \frac{4}{3} L^{-\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Тут варто зазначити, що отримані вирази для лінійного ланцюжка не є новим результатом, а відтворюють відомі вирази [1]. Новим елементом є сам процес розрахунку гідродинамічного радіуса, що дозволяє розширити його розрахунок на випадок складногалужених макромолекул, використовуючи діаграмну техніку де Клуазо.

На основі вищеотриманих виразів можна розрахувати відношення між цими розмірними характеристиками:

$$\rho = \frac{\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}}{\langle R_h^{-1} \rangle^{-1}} = \frac{\sqrt{2d}\Gamma\left(\frac{d-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)} \frac{4}{3\sqrt{6}} \quad (2.11)$$

Зауважимо, що при $d = 3$ це відношення відтворює відомі значення для ідеального ланцюжка [152]

2.2. Відношення ρ для розеток

Застосовуючи описану вище методику для розрахунку гідродинамічного радіуса, був розглянений розетковий полімер – узагальнена полімерна архітектура з одним центром галуження [166]. Схематично вона зображена на рисунку 2.1.

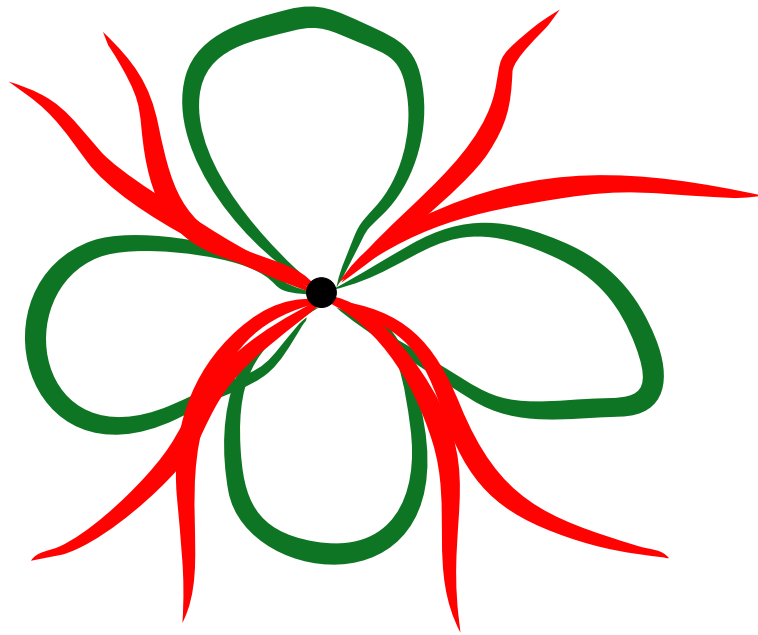


Рис. 2.1: Схематичне зображення розеткового полімеру з чотирьма кільцями $f_r = 4$ і вісьмома ланцюжками $f_c = 8$.

У загальному випадку розетковий полімер містить f_r траєкторій, що починаються і закінчуються в центрі галуження та f_c – що лише починаються в центрі галуження, а на мові неперервної моделі ця архітектура описується статистичною сумою, що дається виразом:

$$Z_{rosette} = \frac{1}{Z_0} \int D\vec{r} \prod_{i=1}^{f_c+f_r} \delta(\vec{r}_i(0)) \prod_{j=1}^{f_r} \delta(\vec{r}_j(L) - \vec{r}_j(0)) e^{-H_0}, \quad (2.12)$$

тут перший добуток дельта-функцій вказує на початок всіх траєкторій в початку координат, а другий те, що f_r з них там же і закінчуються, утворюючи петлі. Зауважимо, що при $f_r = 0$ відтворюється зірковий полімер, $f_r = 1, f_c = 0$ описує випадок кільцевого полімеру [4], а $f_r = 1, f_c = 1$ та $f_r = 1, f_c = 2$ описують пуголовкоподібні полімери [96].

Дотримуючись процедури, описаної на початку розділу для отримання розмірних характеристик, спершу необхідно розрахувати функцію $\xi(\vec{k})$. У випадку лінійного ланцюжка ця функція складається з одного доданка, так як враховується лише взаєморозташування мономерів (s_1, s_2) одного ланцюжка. Натомість у випадку розеткових полімерів вираз буде значно складнішим. Схематично різні типи внесків зображені діаграмами на рисунку 2.2. Перша з них відповідає

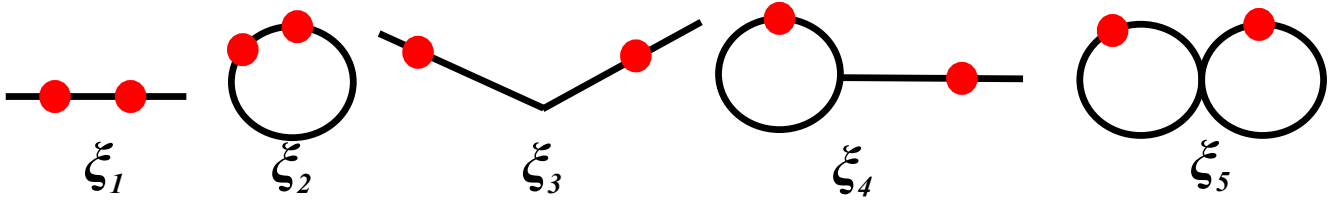


Рис. 2.2: Схематичне зображення діаграм для розрахунку $\xi(\vec{k})$. Суцільними лініями позначено траєкторії полімеру, а кружечками точки обмеження s_1 та s_2

лінійному ланцюжкові і в фінальному виразі враховуватиметься f_c разів, друга (ξ_2) відповідає за внески від замкнених траєкторій і враховуватиметься f_r разів. Три наступні відповідають за врахування відстаней між мономерами, що знаходяться на різних гілках і в виразах для розмірних характеристик враховуватимуться $f_c(f_c - 1)/2$, $f_c f_r$ та $f_r(f_r - 1)/2$ відповідно. У випадку радіуса гірації внески від діаграм даються такими виразами:

$$\xi_{1,g} = d \frac{L^3}{6} \quad (2.13)$$

$$\xi_{2,g} = d \frac{L^3}{12} \quad (2.14)$$

$$\xi_{3,g} = d \frac{L_1 L_2 (L_1 + L_2)}{2} \quad (2.15)$$

$$\xi_{4,g} = d \frac{L_1 L_2 (3L_1 + L_2)}{6} \quad (2.16)$$

$$\xi_{5,g} = d \frac{L_1 L_2 (L_1 + L_2)}{6}. \quad (2.17)$$

Зауважмо, що ці вирази записані для випадку, коли траєкторії можуть бути різної довжини. Такий запис є корисним для подальшого розрахунку як в цьому, так і в наступних розділах. У випадку, коли траєкторії є однакової довжини відтворюється результат для радіуса гірації розрахований в [166]. Подібно

отримуємо вирази для функції $\xi(\vec{k})$ при розрахунку гідродинамічного радіусу:

$$\xi_{1,h} = C_\xi \frac{4L^{3/2}}{3}, \quad (2.18)$$

$$\xi_{2,h} = C_\xi \frac{\pi L^{3/2}}{2}, \quad (2.19)$$

$$\xi_{3,h} = C_\xi \frac{4(L_1 + L_2)^{3/2} - 4L_1^{3/2} - 4L_2^{3/2}}{3}, \quad (2.20)$$

$$\xi_{4,h} = C_\xi \left(L_2 \sqrt{L_1} + \left(\frac{L_2^{3/2}}{2} + 2\sqrt{L_2 L_1} \right) \arcsin \left(\frac{L_2}{\sqrt{4L_1 L_2 + L_2^2}} \right) - \frac{\pi L_2^{3/2}}{4} \right), \quad (2.21)$$

$$\xi_{5,h} = C_\xi \pi \left(L_1 \sqrt{L_2} + L_2 \sqrt{L_1} - \sqrt{L_2} \sqrt{L_1} \sqrt{L_1 + L_2} \right), \quad (2.22)$$

тут вводиться позначення $C_\xi = \frac{\sqrt{2}\Gamma(\frac{d-1}{2})}{\Gamma(\frac{d}{2})}$ для спрощення виразів. У подальшому при розгляді розеткових полімерів мова йтиме лише про випадок, коли всі тректорії однакової довжини. Остаточний вираз для гідродинамічного радіуса після підсумовування всіх внесків з їх відповідними комбінаторними множниками набуває вигляду:

$$\langle R_h^{-1} \rangle_{rosette}^0 = \frac{\sqrt{2}\Gamma(\frac{d-1}{2})}{(f_c + f_r)^3 \Gamma(\frac{d}{2}L)} \left(\frac{4(\sqrt{2} - 1)}{3} f_c^2 + \frac{4(2 - \sqrt{2})}{3} f_c + \frac{(\sqrt{2} - 1)\pi}{2} f_r + \frac{(2 - \sqrt{2})\pi}{2} f_r^2 + \left(\frac{5}{2} \arctan \left(\frac{1}{2} \right) + 1 - \frac{\pi}{4} \right) f_c f_r \right). \quad (2.23)$$

Традиційно вплив полімерної архітектури та розмірні характеристики описується відношенням між радіусами гірації складної архітектури та лінійного полімеру (1.13), або ж аналогічним відношенням гідродинамічних радіусів. Обидва відношення мають тут ж якісну поведінку і для розеткового полімеру в гауссовому наближенні відношення (1.13) було розраховане раніше [166]. А тому надалі мова йтиме про відношення між радіусом гірації та гідродинамічним радіусом:

$$\rho^{rosette} = \frac{\sqrt{\langle R_g^2 \rangle_{rosette}^0}}{(\langle R_h^{-1} \rangle_{rosette}^0)^{-1}} \quad (2.24)$$

Результати аналітичного розрахунку для цього відношення порівнюються з даними чисельного моделювання з використанням методу молекулярної дина-

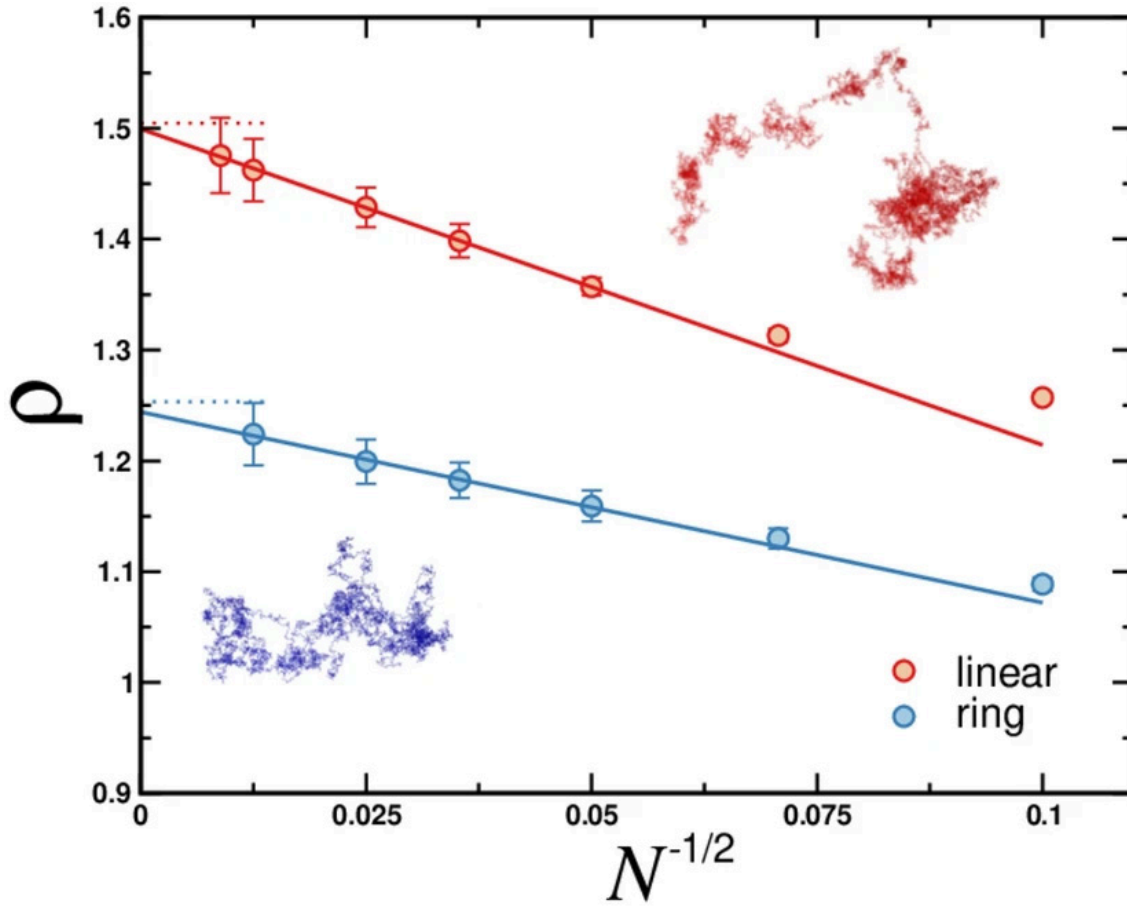


Рис. 2.3: Результати симуляцій для відношення ρ лінійного (червоні символи) та кільцевого (сині символи) полімеру як функція $N^{-1/2}$ з відповідними скріншотами з симуляцій для траєкторій з ступенем полімеризації $N = 6400$. Суцільні лінії відображають апроксимацію результатів методом найменших квадратів. Штриховані горизонтальні лінії відображають отримані асимптотичні значення.

міки. У рамках цього моделювання полімерні макромолекули описувались, як сукупність кульок, з'єднаних між собою пружньою взаємодією:

$$V(\vec{r}) = \frac{k}{2}(\vec{r} - \vec{r}_0)^2, \quad (2.25)$$

де сила взаємодії дається $k = 200k_B T/b^2$, що вимірюється в одиницях $k_B T$, а $b = r_0$ довжина рівноважного зв'язку між кульками. Рух кульок у рамках симуляції отримуємо з розв'язків рівнянь Ланжевена, де, окрім пружних сил між кульками, на них ще діє повільно-змінна в'язка взаємодія та швидкодіюча стохастична. Симуляції були проведені при постійній температурі забезпеченій ланжевенівським термостатом. П'ятдесят ідентичних макромолекул, що не взаємодіють одна з одною жодним чином, були поміщені в кубічний бокс з пе-

Розмірне відношення $\rho^{rosette}$ для розеткових полімерів

f_c	f_r	<i>Theory</i>	<i>Dif.sim.</i>	<i>MD</i>
1	0	1.504	1.5045 ± 0.000533 [148]	1.499 ± 0.005
2	0	1.504	1.5045 ± 0.000533 [148]	1.499 ± 0.005
3	0	1.401	1.11 [151]	1.395 ± 0.006
4	0	1.334	1.04 [151]	1.336 ± 0.006
0	1	1.253	1.253 ± 0.013 [148]	1.244 ± 0.004
0	2	1.217	1.215 ± 0.011 [148]	1.204 ± 0.010
0	3	1.171	— — —	1.165 ± 0.011
0	4	1.143	— — —	1.135 ± 0.012
1	1	1.415	1.380 ± 0.021 [148]	1.401 ± 0.008
2	2	1.305	— — —	1.295 ± 0.018

ріодичними граничними умовами усіх напрямках, таким чином забезпечуючи умови сильнорозведеного розчину [78].

Для кожної з розглянутих архітектур симуляції проводились для низки довжин траєкторій, остаточні значення отримані з використанням скінченно-розмірного скейлінгу 2.3

Отримані результати для всі розглянутих архітектур та порівняння з іншими відомими результатами наведені в таблиці 2.1. Зауважимо, що результати аналітичного розрахунку в межах похибок узгоджуються з наявними результатами симуляцій, окрім даних для зіркових полімерів з трьома та чотирма гілками, отриманими в роботі [151]. Краще узгодження результатів теорії та симуляцій в [78], пов'язане з розглядом набагато довших ланцюжків та застосуванням скінченно-розмірного скейлінгу, адже саме для асимптотичних значень можливе узгодження між результатами.

З отриманих результатів видно, що два фактори ведуть до зменшення відношення, а отже, і різниці між характеристиками. Перше це зростання ступеня галуження, друге – наявність кільцевих траєкторій. Як і відношення g_c , відношення ρ відображає компактифікацію полімерної архітектури. У випадку останнього зниження пов'язане зі зменшенням відстаней між мономерами. Оскільки

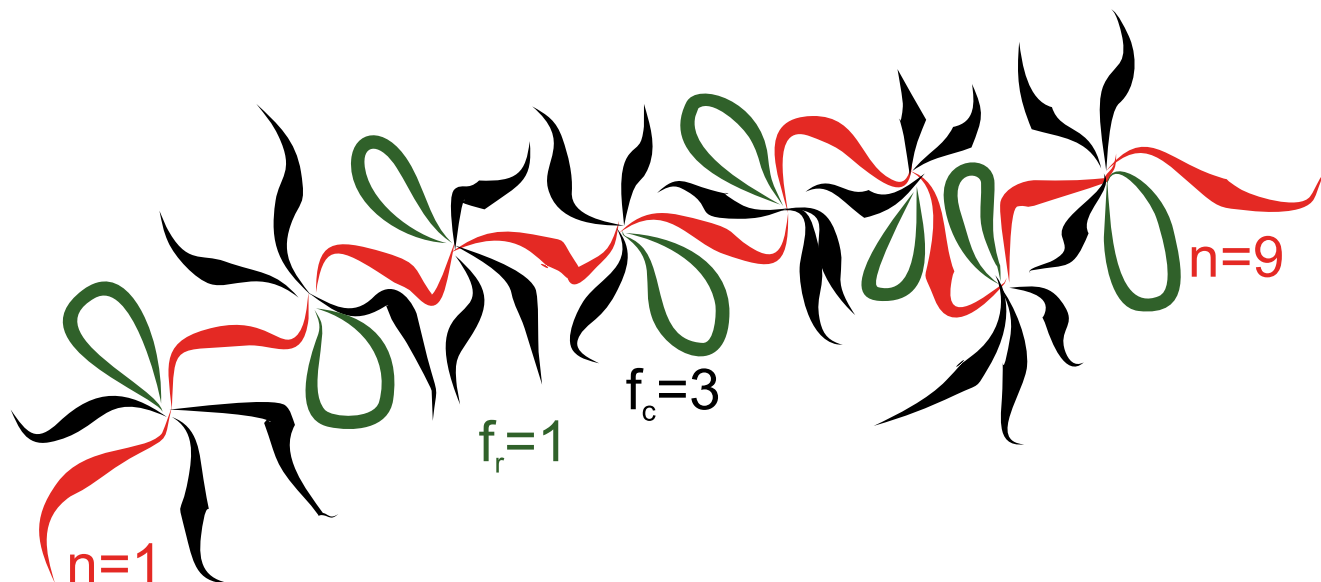


Рис. 2.4: Схематичне зображення “йоршикового” полімеру з боковими ланцюжками у формі кілець та ланцюжків.

радіус гірації сильніше залежить від цих відстаней (див. означення) отже він і зменшується сильніше при зростанні густини мономерів у полімерному клубку.

2.3. Розмірні відношення для гіпергалужених полімерів

Як зазначалось в попередньому розділі, гіпергалуженими полімерами навивають молекули що містять велику кількість центів галуження. Часто такі макромолекули мають неоднорідну архітектуру. У цій частині розглядається випадок архітектур, що радше є розширенням гребінцевої архітектури. Розглянуті структури складаються з основи, до якої на однакових відстанях причіплено розеткові структури (див.рис. 2.4 та 2.8) на відміну від поодиноких ланцюжків в гребінцевих полімерах. Надалі їх називатимемо “йоршиковими” для спрощення, через подібність з йоршиковими полімерами, відомими у літературі.

2.3.1. “Йоршикові” полімери з лінійною основою. На рисунку 2.4 зображено “йоршиковий” полімер з лінійною основою, розбитою на n сегментів однакової довжини $(n - 1)$ -м центром галуження, кожен центр галуження містить f_c ланцюжків та f_r кілець. Для спрощення розрахунків всі бокові ланцюжки розглядаються однакової довжини L та їх кількість однакова у кожно-

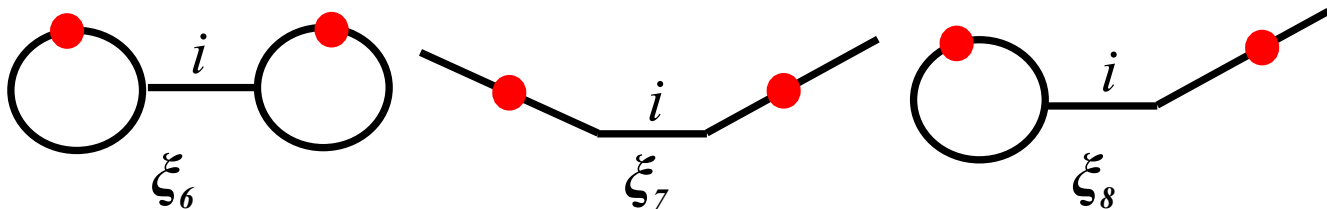


Рис. 2.5: Схематичне зображення додаткових діаграм для розрахунку радіусу гірації та гідродинамічного радіусу. Суцільними лініями позначені траєкторії полімеру, а кружечками точки обмеження.

му центрі галуження. Зауважимо, що випадок $f_c = 1$ відповідає гребінцевому полімеру, а випадок $f_c = 0$ може бути використаний для опису процесів компактифікації ДНК, так як зображатиме ланцюжок з великою кількістю петель. У рамках неперервної моделі ця архітектура дається статистичною сумою:

$$Z_{bb} = \frac{1}{Z_0} \int D\vec{r} \prod_{k=1}^{n-1} \delta(\vec{r}_k(L_b) - \vec{r}_{k+1}(0)) \prod_{i=1}^{f_c+f_r} \delta(\vec{r}_k(L) - \vec{r}_i(0)) \prod_{j=1}^{f_r} \delta(\vec{r}_j(L) - \vec{r}_j(0)) e^{-H_0}. \quad (2.26)$$

Тут перший набір дельта-функцій описує послідовне з'єднання n сегментів основи, кожен довжиною L_b , що дає повну довжину основи nL_b . Другий набір дельта-функцій описує закріплення бокових ланцюжків в центрах галуження, а третій набір описує замикання f_r бокових ланцюжків в кільця. Хоча всі бокові ланцюжки розглядаються з однаковою довжиною, сегменти основи можуть мати іншу довжину з тим, що в границі безмежнодовгих ланцюжків відношення між довжиною сегменту основи та довжиною бокового ланцюжка залишається постійною величиною $\lim_{L \rightarrow \infty} (L_b/L) = l$. Радіус гірації “йоршикового” полімеру розраховується з використанням діаграмної техніки. До діаграм, розрахованих в попередньому підрозділі, додається ще три діаграми, зображені на рисунку 2.5. Оскільки структурні елементи мають різну довжину, це повинно враховуватись у фінальних виразах. Додаткові діаграми даватимуть такі внески:

$$\xi_{6,g} = d \left(\frac{L_1 L_2 (L_1 + L_2)}{6} + i L_b L_1 L_2 \right), \quad (2.27)$$

$$\xi_{7,g} = d \left(\frac{L_1 L_2 (L_1 + L_2)}{2} + i L_b L_1 L_2 \right), \quad (2.28)$$

$$\xi_{8,g} = d \left(\frac{L_1 L_2 (3L_1 + L_2)}{6} + i L_b L_1 L_2 \right), \quad (2.29)$$

тут l кількість сегментів основи між точками галуження, для яких розглядається вираз. Зауважимо, що всі діаграми для розрахунку радіуса гірації $\sim L^3$ з тим, що $L_b = lL$, оскільки всі фінальні вирази в рамках неперервної моделі даються в границі безмежно довгих ланцюжків. У загальному вигляді вираз для розрахунку не лише радіуса гірації, але і гідродинамічного радіусу можна записати:

$$\begin{aligned}
R_x = & \frac{L^p}{(ln + (f_r + f_c)(n - 1))^2} \left((n - 1) (f_c \xi_{1,x}(1) + f_r \xi_{2,x}(1) \right. \\
& + \frac{f_c(f_c - 1)}{2} \xi_{3,x}(1, 1) + \frac{f_r(f_r - 1)}{2} \xi_{5,x}(1, 1) + f_r f_c \xi_{4,x}(1, 1) \left. \right) \\
& + n \xi_{1,x}(a) + 2f_c(n - 1) \xi_{3,x}(1, a) + (n - 1) \xi_{3,x}(l, l) + 2f_r(n - 1) \xi_{4,x}(1, l) + \\
& \sum_{i=1}^{n-2} (n - i - 1) (f_c^2 \xi_{7,x}(1, 1) + 2f_c \xi_{7,x}(1, l) + \xi_{7,x}(l, l) + 2f_c f_r \xi_{8,x}(1, 1) \\
& + 2f_r \xi_{8,x}(1, l) + f_r^2 \xi_{6,x}(1, 1)) , \tag{2.30}
\end{aligned}$$

тут p рівне 1 у випадку радіуса гірації і $-1/2$ для гідродинамічного радіуса, індекс x відповідає індексам g та h в залежності, котра з розмірних характеристик розраховується. У дужках для внесків ξ вказується одиниця у випадку бокових гілок та l у випадку сегментів основи. У випадку радіуса гірації підсумовування за індексом l доволі легко виконується і кінцевий вираз:

$$\begin{aligned}
\langle R_g^2 \rangle_{bb} = & \frac{dL}{(an + (f_r + f_c)(n - 1))^2} \left(\frac{l^3 n^3}{6} + \frac{n - 1}{6} ((ln^2 - 2ln + 3n - 3) f_c^2 \right. \\
& + (2l^2 n^2 - l^2 n + 3ln - 2) f_c + \frac{1}{2} (4l^2 n^2 - 2l^2 n + 2ln - 1) f_r \\
& \left. + (ln^2 - 2ln + n - 1) f_r^2 + 2(ln^2 - 2ln + 2n - 2) f_c f_r \right) \tag{2.31}
\end{aligned}$$

Для оцінки компактифікації структури розглянемо відношення радіусу гірації “йоршикового” полімеру до лінійного з такою ж молекулярною масою.

У випадку, коли $f_r = 0$, це відношення раніше обговорювалось в літературі [190], і отриманий тут результат збігається з ним. Цікавим у цій частині є розширення на випадок з наявними боковими кільцями. На рисунку 2.6 зображено значення для розмірного відношення у випадку, коли кожен з центрів галуження містить два бокові ланцюжки: у першому випадку це два ланцюжки, у другому – один ланцюжок і одне кільце. Зауважимо, що “йоршиковий”

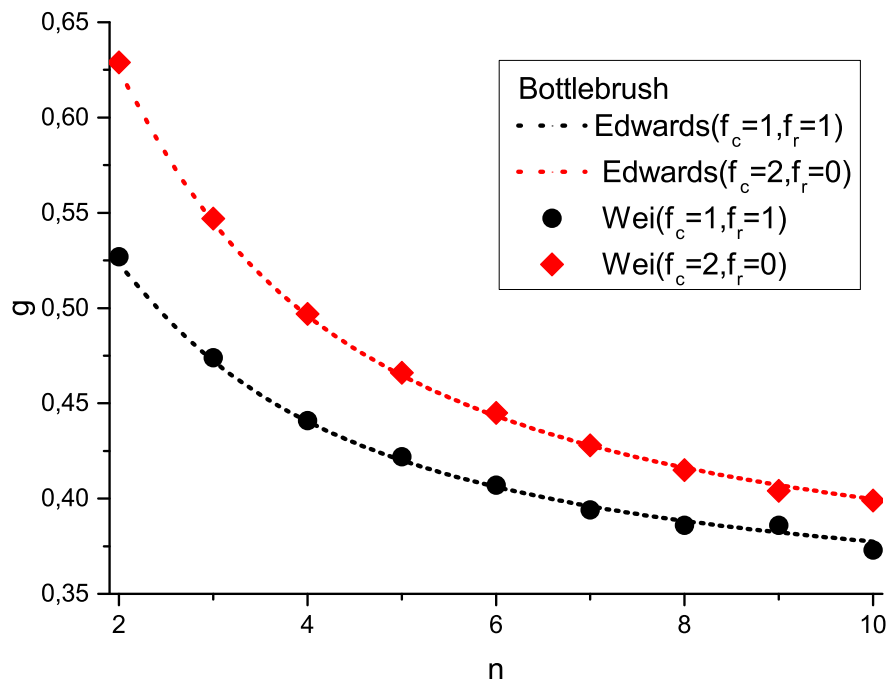


Рис. 2.6: Характерне розмірне відношення 1.13 для “йоршикового” полімеру як функція кількості сегментів основи n , при фіксованому $l = 1$. Результати порівняні з даними отриманими з використанням методу Вея [88].

полімер з кільцями (чорна крива на рисунку 2.6) є компактніший від аналогічного без кілець, а збільшення довжини основи веде до зменшення цієї різниці. Результати аналітичного розрахунку були порівняні з даними, отриманими методом Вея. Як і очікувалось, для розглянутих наборів параметрів отримуємо хороше узгодження. У цьому місці варто зазначити, що метод Вея втрачає свою надійність зі зростанням кількості кілець в архітектурі через появу від’ємних власних значень матриці Кірхгофа [191].

“Йоршиковий” полімер, що містить лише кільця на центрах галуження буде найкомпактнішим. Його можна порівняти з аналогічним, коли всі бокові гілки є ланцюжками:

$$\begin{aligned}
 g_{bb} &= \frac{\langle R_g^2 \rangle_{bb}(f_c = 0, f_r = f, l = 1)}{\langle R_g^2 \rangle_{bb}(f_c = f, f_r = 0, l = 1)} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{2f^2n^3 - 4f^2n^2 + 4fn^3 - 4fn^2 + 2n^3 + 2f^2 - fn + f}{f^2n^3 + 2fn^3 - 4f^2n + n^3 + 3f^2 - 4fn + 2f}. \quad (2.32)
 \end{aligned}$$

Тут параметр a фіксований з метою спрощення виразів. У випадку $n = 2$ вираз

(2.32) відповідає відношенню між радіусом гірації розеткового і зіркового полімеру. У границі $n \rightarrow \infty$ це відношення прямує до фіксованого значення $g_{bb} = 1$. Зі зростанням кількості бокових гілок у кожному з центрів галуження ефект компактифікації в результаті замикання бокових траєкторій в кільця стає несуттєвим. Зауважимо, що це відношення зростає зі зростанням n та спадає зі зростанням f .

Подібно і для гідродинамічного радіусу розраховуються три додаткові діаграми, однак тут варто зауважити, що на відміну від діаграм для радіусу гірації вирази для діаграм ускладнюються з ускладненням архітектури:

$$\begin{aligned} \xi_{6,h} = & \frac{C_\xi}{\sqrt{4L_2li + L_1L_2 + L_2^2}} \left(L_2\sqrt{L_1} \left(\arctan \left(\frac{4li + L_2 + \sqrt{L_2(4li + L_1 + L_2)}}{2\sqrt{L_1al}} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. - \arctan \left(\frac{4li + L_2 - \sqrt{L_2(4li + L_1 + L_2)}}{2\sqrt{L_1li}} \right) \right) (4li + L_1 + L_2) - \right. \\ & \left. \left(L_1\sqrt{L_2} \arcsin \left(\frac{L_2}{\sqrt{L_2(4li + L_2)}} \right) + L_2\sqrt{L_1} \arctan \left(\frac{\sqrt{L_1}}{2\sqrt{li}} \right) \right) \times \right. \\ & \left. 2\sqrt{L_2(4li + L_1 + L_2)} \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\xi_{7,h} = C_\xi \frac{4}{3} \left((li)^{\frac{3}{2}} - (li + L_1)^{\frac{3}{2}} - (li + L_2)^{\frac{3}{2}} + (li + L_1 + L_2)^{\frac{3}{2}} \right) \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \xi_{8,h} = & C_\xi \frac{\sqrt{L_1}}{2} \left(\arctan \left(\frac{\sqrt{L_1}}{2\sqrt{li + L_2}} \right) (4li + L_1 + 4L_2) - \arctan \left(\frac{\sqrt{L_1}}{2\sqrt{li}} \right) \times \right. \\ & \left. (4al + L_1) + 2\sqrt{(al + L_2)L_1} - 2\sqrt{alL_1} \right) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Вираз (2.30) записаний в загальній формі, а тому вираз для гідродинамічного радіусу буде:

$$\begin{aligned} \langle R_h^{-1} \rangle_{bb}^0 = & \frac{\sqrt{2}\Gamma\left(\frac{d-1}{2}\right)L^{-1/2}}{(an + (f_r + f_c)(n-1))^2\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)} \left(\frac{4l^{\frac{3}{2}}n}{3} + \frac{n-1}{12} \left(16(2l^{\frac{3}{2}} + f_c^2)(\sqrt{2}-1) \right. \right. \\ & \left. \left. + (32(1+l)^{\frac{3}{2}} - 32a^{\frac{3}{2}} - 16\sqrt{2})f_c + 12 \arctan \left(\frac{1}{2\sqrt{l}} \right) (4a+1)f_r - 6f_r\pi(f_r-1) \times \right. \right. \\ & \left. \left. (\sqrt{2}-2) + 24\sqrt{l}f_r + f_rf_c(-3\pi + 30 \arctan \left(\frac{1}{2} \right) + 12) \right) + \frac{4}{3} \sum_{i=1}^{n-2} (n-i-1) \times \right. \\ & \left. \left(f_c^2(li+2)^{\frac{3}{2}} + 2f_c(li+l+1)^{\frac{3}{2}} - 2f_c(li+1)^{\frac{3}{2}}(f_c+1) + (li+2l)^{\frac{3}{2}} \right) \right) \end{aligned}$$

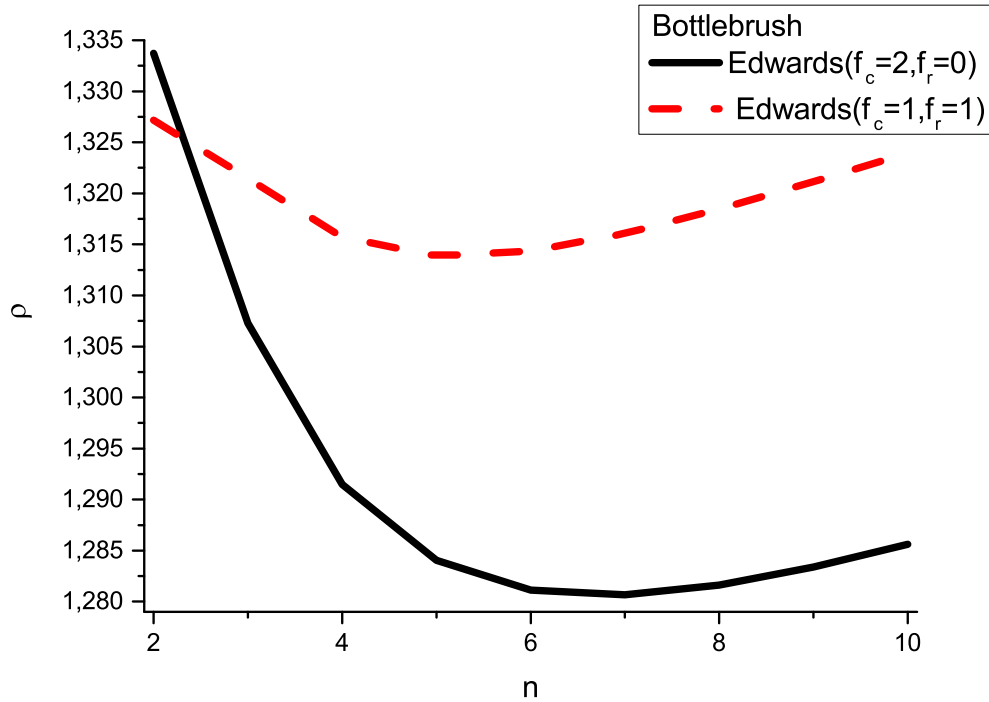


Рис. 2.7: Розмірне відношення ρ для “йоршикових” полімерів, як функція кількості сегментів основи n при їх фіксованій відносній довжині $l = 1$.

$$\begin{aligned}
& -2(l(i+1))^{\frac{3}{2}}(f_c+1) + (li)^{\frac{3}{2}}(f_c-1)^2 + 2f_c f_r \sum_{i=1}^{n-2} (n-i-1) \times \\
& \left(\frac{1}{2} \arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{li+1}}\right) (4al+5) - \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{li}}\right) (4li+1) + \sqrt{li+1} \right. \\
& \left. - \sqrt{li} \right) + 2f_r \sum_{i=1}^n -2(n-i-1) \left(\frac{1}{2} \arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{li+l}}\right) (4li+4l+1) \right. \\
& \left. - \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{li}}\right) (4li+1) + \sqrt{li+l} - \sqrt{li} \right) - f_r^2 \sum_{i=1}^{n-2} \frac{n-i-1}{\sqrt{4li+2}} ((4li+2) \\
& \left(\arctan\left(\frac{4li+1+\sqrt{4li+2}}{2\sqrt{li}}\right) + \arctan\left(\frac{\sqrt{4li+2}-4al-1}{2\sqrt{li}}\right) \right) \\
& \left. - 2 \arcsin\left(\frac{1}{\sqrt{4li+1}}\right) \sqrt{4li+2} - 2 \arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{li}}\right) \sqrt{4li+2} \right) \quad (2.36)
\end{aligned}$$

Як результат, складніших виразів для діаграм у виразах для гідродинамічного радіуса не вдається провести підсумовування в загальному випадку. Слідуючи аргументації з попереднього підрозділу, розглядається відношення між радіусом гірації та гідродинамічним радіусом, який означається подібно до ви-

разу (2.24). Значення відношення для окремо вибраних параметрів наведені на рисунку 2.7. На відміну від відношення g_c , для якого спостерігається монотонно спадна поведінка, відношення ρ спадає при малих значеннях n , а потім зростає, повільно наближаючись до значення відношення для лінійного полімеру. У випадку, коли бокові гілки є лінійними ланцюжками, відношення набуває менших значень ніж у випадку, коли частина з них є кільцями.

Зауважимо, що хоча параметр l присутній у виразах для розмірних відношень, його вплив наразі не обговорювався. Цікавими для цього параметру є його значення в границях прямування до нуля та до безмежності. У першому випадку відтворюються результати для розеткових полімерів, а в другому відношення прямують до значень $g_c = 1$ та $\rho \approx 1.5$, що відповідає відсутності впливу бокових галузей на конформаційні властивості макромолекули.

2.3.2. “Йоршикові” полімери з кільцевою основою. Цікавим випадком для продовження є розгляд “йоршикового” полімеру з кільцевою основою. Як і у випадку з лінійною основою, таку модель можна пов’язувати з ефектами компактифікації, а також такі структури були синтезовані [35, 146]. У роботі [140], як згадувалось в попередньому розділі, був порівняний вплив лінійної і кільцевої основи на характерний розмір макромолекул.

Як і у випадку з лінійною основою, кожен з центрів галуження містить розетковий полімер з f_c боковими ланцюжками та f_r кільцями на основі з n сегментів. Однак на відміну від лінійної основи у цьому випадку розглядається n , а не $n - 1$ центри галуження (див. рис. 2.8).

Математично архітектура задається статистичною сумою:

$$Z_{dr} = \frac{1}{Z_0} \int D\vec{r} \delta(\vec{r}_n(L) - \vec{r}_0(0)) \prod_{k=0}^{n-1} \delta(\vec{r}_k(L) - \vec{r}_{k+1}(0)) \prod_{i=1}^{f_c+f_r} \delta(\vec{r}_k(L) - \vec{r}_i(0)) \prod_{j=1}^{f_r} \delta(\vec{r}_j(L) - \vec{r}_j(0)) e^{-H_0}, \quad (2.37)$$

тут $\prod_{k=0}^{n-1} \delta(\vec{r}_k(L) - \vec{r}_{k+1}(0))$ описує послідовне з’єднання сегментів основи, а $\delta(\vec{r}_n(L) - \vec{r}_0(0))$ її замикання в кільце. Зауважимо, що індекс k у цьому ви-

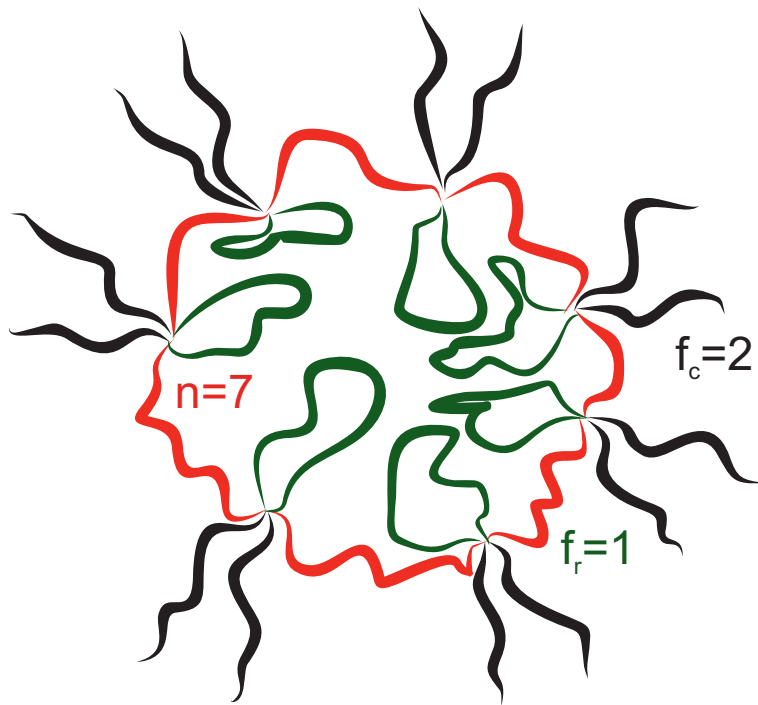


Рис. 2.8: Схематичне зображення “йоршикового” полімеру з кільцевою основою.

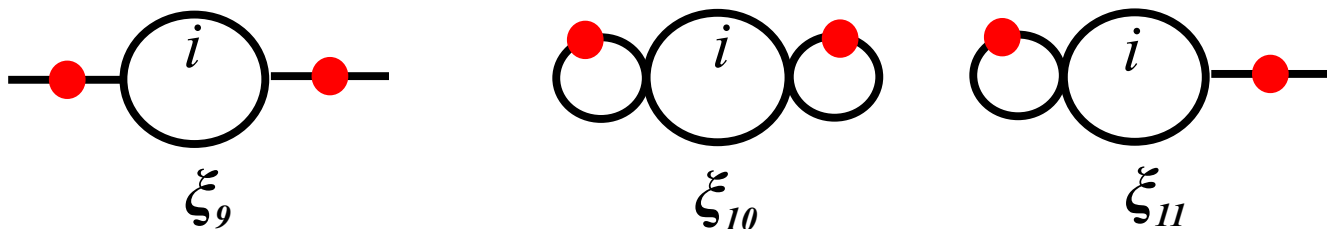


Рис. 2.9: Схематичне зображення додаткових діаграм для розрахунку радіусу гірації та гідродинамічного радіусу. Суцільними лініями позначені траєкторії полімеру, а кружечками точки обмеження.

разі на відміну від аналогічного для лінійної основи починається з нуля, щоб включити в архітектуру додаткову розетку. Як і у випадку з лінійною основою, для розрахунку розмірних характеристик необхідно розглянути три додаткові діаграми (see fig. 2.9):

$$\xi_{9,g} = d \left(\frac{L_1 L_2 (L_1 + L_2)}{2} + i L_b L_1 L_2 + \frac{i L_b L_1 L_2}{n} \right), \quad (2.38)$$

$$\xi_{10,g} = d \left(\frac{L_1 L_2 (L_1 + L_2)}{6} + i L_b L_1 L_2 + \frac{i L_b L_1 L_2}{n} \right), \quad (2.39)$$

$$\xi_{11,g} = d \left(\frac{L_1 L_2 (3L_1 + L_2)}{6} + i L_b L_1 L_2 + \frac{i L_b L_1 L_2}{n} \right). \quad (2.40)$$

Як і у попередньому випадку розмірні характеристики можна представити в

загальній формі:

$$\begin{aligned}
 R_x = & \frac{L^p}{((f_r + f_c + l)n)^2} \left(n \left(f_c \xi_{1,x}(1) + f_r \xi_{2,x}(1) + \frac{f_c(f_c - 1)}{2} \xi_{3,x}(1, 1) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{f_r(f_r - 1)}{2} \xi_{5,x}(1, 1) + f_r f_c \xi_{4,x}(1, 1) \right) + \xi_{1,x}(nl) + f_c n \xi_{4,x}(1, ln) \right. \\
 & \left. + f_r n \xi_{5,x}(1, ln) + \sum_{i=1}^{n-1} (n - i - 1) (f_c^2 \xi_{9,x}(1, 1) + 2f_r f_c \xi_{11,x}(1, 1) + f_r^2 \xi_{10,x}(1, 1)) \right) \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

Зауважимо, що вираз не містить залежності від діаграм $\xi_6 - \xi_8$. Знову ж параметр p буде або 1 або $-1/2$, у залежності від того розглядається радіус гірації чи гідродинамічний радіус. Відповідно для кожного з випадків індекс $x \in$ або g або h в залежності від того яка саме величина розглядається. У випадку радіуса гірації підсумовування за індексом l знову ж виконується доволі легко, і остаточно вираз для радіуса гірації:

$$\begin{aligned}
 \langle R_g^2 \rangle_{dr}^0 = & \frac{dL}{(an + (f_r + f_c)n)^2} \left(\frac{l^3 n^3}{12} + \frac{n}{12} ((ln^2 - l + 6n)f_c^2 + (ln^2 - l + 2n)f_r^2 \right. \\
 & \left. + (2l^2 n^2 + 2ln - 1)f_r + (2ln^2 - 2l + 8n - 8)f_c f_r + (2l^2 n^2 + 6ln - 4)f_c) \right) \quad (2.42)
 \end{aligned}$$

Традиційно для оцінки компактифікації архітектури розглядається відношення між радіусами грації “йоршикового” полімеру та лінійного. Для двох вибраних значень параметрів галуження $f_c = 2, f_r = 0$ та $f_c = 1, f_r = 1$ наведені на рисунку 2.10. Знову ж, зростання кількості центрів галуження та наявність кільцевих бокових гілок веде до компактифікації архітектури. Другим цікавим спостереженням є менші значення відношення у порівнянні з “йоршиковим” полімером з лінійною основою. Цей результат узгоджується з експериментальними спостереженнями [140]. У випадку, коли бокові гілки є лінійними ланцюжками, результати, отримані в методі Вея та в рамках неперервної моделі, добре узгоджуються. Однак при наявності бокових кілець це узгодження є не настільки хорошим. Нагадаємо, що проблема в цьому випадку саме з методом Вея і від’ємними значеннями матриці Кірхгофа [191].

Врешті зазначимо, що параметр a в границі малих значень дає відношення для розеткового полімеру в порівнянні з лінійним, а в протилежній границі виходить на значення $1/2$, що є відомими значенням для відношення кільцевого

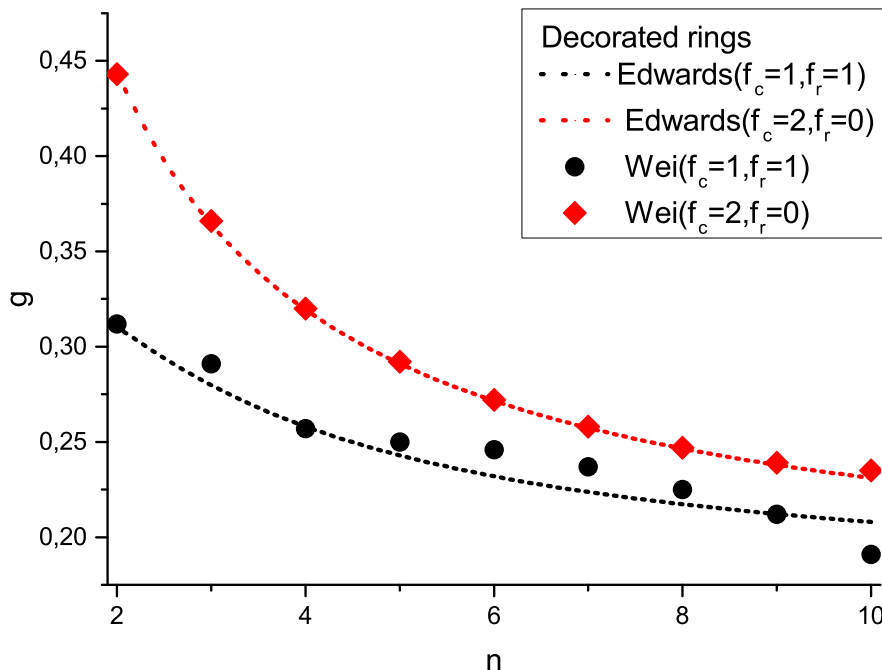


Рис. 2.10: Розмірне відношення g_c для “йоршикового” полімеру з кільцевою основою як функція кількості сегментів основи n для вибраних параметрів галуження та при фіксованому $l = 1$. Результати аналітичних розрахунків порівнюються з даними отриманими в методі Вея.

і лінійного полімерів, знову ж в цьому випадку вплив бокових гілок є нехтувано малим.

Як і у випадку з “йоршиковим” полімером з лінійною основою, цікаво є порівняти між собою випадки, коли бокові гілки є або всі лінійні, або всі кільцеві. Для цього розглядається відношення:

$$g_{dd} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{dr}(f_c = 0, f_r = f, l = 1)}{\langle R_g^2 \rangle_{dr}(f_c = f, f_r = 0, l = 1)} = \frac{f^2 n^2 + 2f^2 n + 2fn^2 - f^2 + 2fn + n^2 - f}{f^2 n^2 + 6f^2 n + 2fn^2 - f^2 + 6fn + n^2 - 4f}. \quad (2.43)$$

Знову є для спрощення параметр $l = 1$. Зауважимо, що в цьому випадку для асимптотично довгої основи $n \rightarrow \infty$ вираз прямує до фіксованого значення 1. Для нього знову ж спостерігається зростання зі зростанням n та спадання зі зростанням f .

Таким чином, в обох випадках різниця (відношення 2.32 та 2.43) мають якісно однакову поведінку. З тим, що для дуже довгих основ тип бокових галужень

не має значення, натомість у випадку, коли в архітектурі присутні лише кілька центрів галуження, тип бокових галужень відіграє важливу роль.

Переходячи до розгляду гідродинамічного радіуса, відзначимо суттєву різницю у порівнянні з діаграмами $\xi_6 - \xi_8$, тут основа утворює замкнену петлю, а отже, вирази залежатимуть не лише від довжини сегменту l , але і від повної довжини основи nL_b :

$$\xi_{9,h} = \frac{4C_\xi}{3n^{\frac{3}{2}}} \left(((L_1 + L_2 + L_b i)n - L_b i^2)^{\frac{3}{2}} - ((L_2 + L_b i)n - L_b l^2)^{\frac{3}{2}} - ((L_1 + L_b l)n - L_b i^2)^{\frac{3}{2}} + (L_b i(n - i))^{\frac{3}{2}} \right) \quad (2.44)$$

$$\xi_{10,h} = \frac{C_\xi}{\sqrt{L_2 n((4L_b i + L_1 + L_2)n - 4L_b i^2)}} \left(L_2 \sqrt{L_1} \times \left(\arctan \left(\frac{4L_b i n - 4L_b i^2 - \sqrt{L_2} \sqrt{(4L_b i + L_1 n + L_2 n) - 4L_b i^2} \sqrt{n} + L_2 n}}{2\sqrt{n(n-i)} L_1 i \bar{L}_b} \right) - \arctan \left(\frac{(4L_b i + L_2)n - 4L_b i^2 + \sqrt{L_2 n((4L_b i n + L_1 + L_2) - 4L_b i^2)}}{2\sqrt{L_1 l L_b (n-i)} n} \right) \right) \right) \quad (2.45)$$

$$\xi_{11,h} = \frac{C_\xi \sqrt{L_2}}{2n^{\frac{3}{2}}} \left(\sqrt{n} \arcsin \left(\frac{\sqrt{n L_2}}{\sqrt{(4L_b i + 4L_1 + L_2)n - 4L_b i^2}} \right) \times ((4L_b i + 4L_1 + L_2)n - 4L_b l^2) - \sqrt{n} \arcsin \left(\frac{\sqrt{n L_2}}{\sqrt{(4L_b i + L_2)n - 4L_b i^2}} \right) \times ((4L_b i + L_2)n - 4L_b i^2) + 2\sqrt{L_2 L_b i n + L_1 L_2 n - L_2 L_b i^2 n} - 2\sqrt{(L_2 L_b i n - L_2 L_b i^2)n} \right) \quad (2.46)$$

Як вже згадувалось вище, зі зростанням складності архітектури зростає і складність виразів для розрахунку гідродинамічного радіуса, і для “йоршикового” полімеру з кільцевою основою, як і для випадку з лінійною, підсумовування за індексом i не вдається виконати, а повний вираз буде значно більш громіздкий, а тому надалі він не наводиться в тексті. Цей вираз можна отримати підставивши значення для відповідних діаграм у загальну формулу для розрахунку розмірних характеристик (2.42).

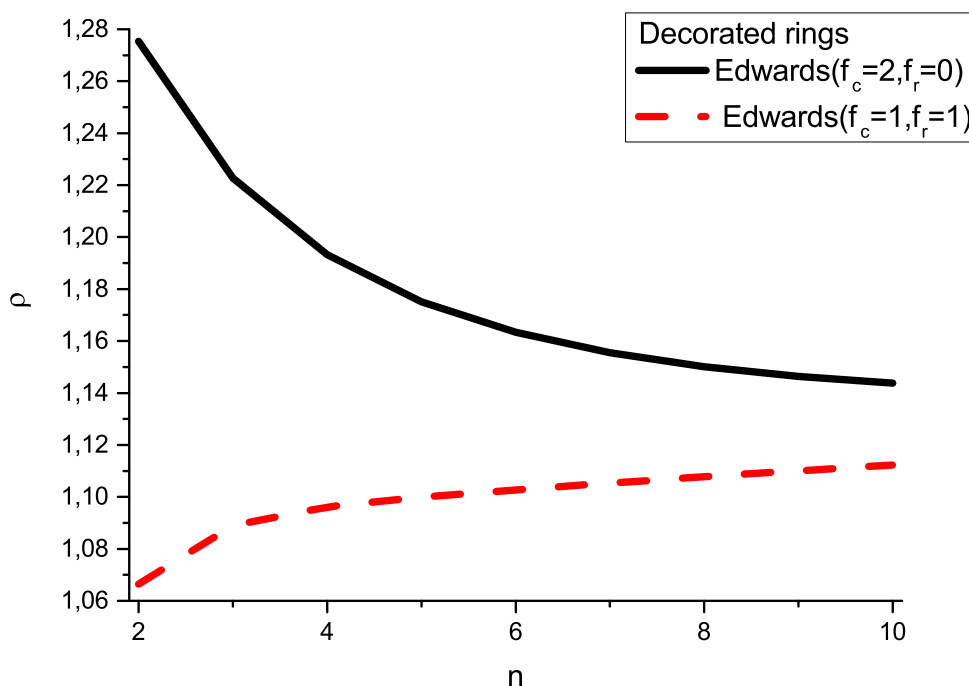


Рис. 2.11: Розмірне відношення ρ як функція кількості сегментів основи n при фіксованому значенні $l = 1$ та для різних наборів параметрів галуження.

Для порівняння впливу типу основи на відношення ρ розглядаються ті ж два випадки параметрів галуження, що і у випадку лінійної основи, а саме – $f_c = 2, f_r = 0$ та $f_c = 1, f_r = 1$. Результати наведені на рисунку 2.11. У випадку лінійної основи “йоршикового” полімеру якісна поведінка відношення не залежала від кількості та типу параметрів галуження, натомість у випадку “йоршикового” полімеру з лінійною основою тип бокових гілок має значення. Так коли всі бокові гілки є ланцюжками, відношення має характерну поведінку зниження зі зростанням кількості центрів галуження. Однак заміна однієї з бокових гілок на кільце діаметрально змінює поведінку відношення – тепер воно зростає зі зростанням кількості центрів галуження. Проте варто зазначити, що в границі великих n незалежно від типу бокових гілок відношення прямує до значення, характерного для кільцевого полімеру, знову ж вказуючи на зниження впливу бокових гілок.

Попри те, що повний вираз для гідродинамічного радіуса не наводиться в тексті, для кількох окремо вибраних наборів параметрів наведення точних

Розмірне відношення g_c^{dr} та розмірне відношення ρ^{dr} для кількох полімерів з лінійною основою при $l = 1$

f_c	f_r	n	g_c	ρ
0	1	2	$\frac{11}{32}$	$\frac{\sqrt{22}}{32\sqrt{\pi}} \left(3\pi\sqrt{2} - 2\pi\sqrt{6} - 4 \arctan(2\sqrt{2}) + 2 \arcsin\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right) + 9\pi - 6 \arctan\left(\frac{5}{\sqrt{2}}\right) \right)$
0	2	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{\sqrt{6}}{36\sqrt{\pi}} \left(3\pi\sqrt{2} - 4\pi\sqrt{6} + 30\pi - 16 \arctan(2\sqrt{2}) - 24 \arctan\left(\frac{5}{\sqrt{2}}\right) + 8 \arcsin\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right) \right)$
0	1	3	$\frac{23}{72}$	$\frac{\sqrt{69}}{216\sqrt{\pi}} \left(21\pi - 3\pi\sqrt{3} - 2 \arctan\left(\frac{24\sqrt{7}}{103}\right) \sqrt{42} + 12 \arctan\left(\frac{\sqrt{6}}{4}\right) + 12 \arcsin\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{11}}\right) \right)$
0	2	3	$\frac{37}{162}$	$\frac{\sqrt{74}}{486\sqrt{\pi}} \left(54\pi - 6\pi\sqrt{2} - 9\pi\sqrt{3} - 8 \arctan\left(\frac{24\sqrt{7}}{103}\right) \sqrt{42} + 48 \arctan\left(\frac{\sqrt{6}}{4}\right) + 48 \arcsin\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{11}}\right) \right)$
1	0	2	$\frac{35}{64}$	$\frac{\sqrt{35}}{96\sqrt{\pi}} \left(5\sqrt{10} + \sqrt{2} + 20 - 6\sqrt{6} + 18\sqrt{2} \arcsin\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right) \right)$

виразів має сенс, так як вони були синтезовані на експериментах [146, 35], ці дані наведені в таблиці 2.2.

Хоча вирази в таблиці наведені точно, що є великою перевагою гаусового наближення неперервної моделі, для порівняння їх краще розглянути у десятковій формі. Так перший і останній рядок відрізняються типом бокових гілок, у першому це кільця, в останньому ланцюжки. У цьому випадку розмірного відношення g_c відрізняється майже у два рази: 0.34 проти 0.55, а от у випадку ρ різниця є значно меншою: 1.22 проти 1.33. Як і може очікуватись найнижчі значення для обох відношень отримуємо при $n = 3$, $f_r = 2$ та $f_c = 0$. Зауважимо, що саме для цієї архітектури на експерименті спостерігається найнижче значення в'язкості [146].

2.4. Відношення g ρ для мереж

У попередніх підрозділах мова йшла про складні полімерні архітектури, що однак мали певні закономірності в архітектурі, як от кількість та тип структурних елементів та кількість вузлів. Прикладом нерегулярних складногалужених

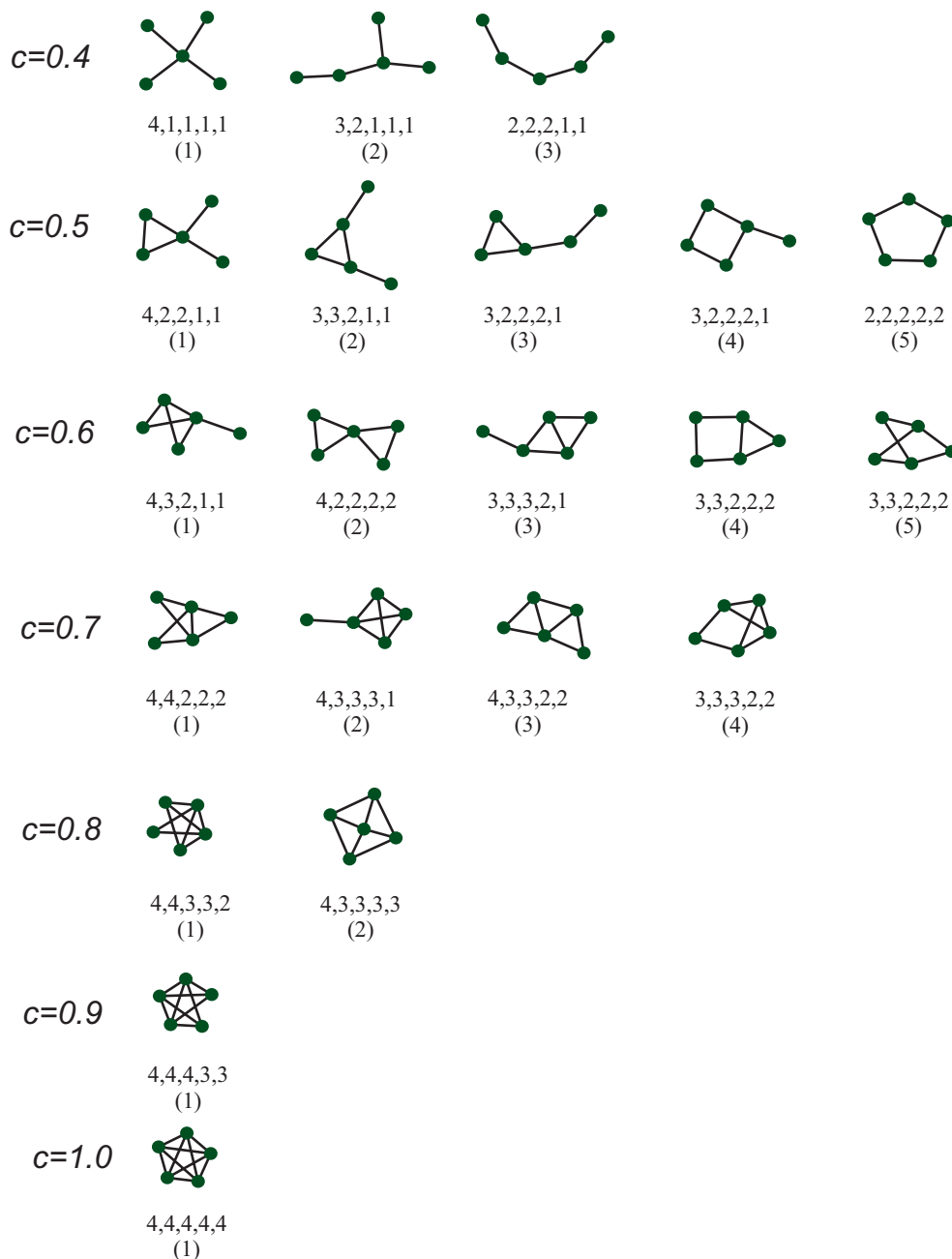


Рис. 2.12: Представлення полімерної мережі з п'ятьма вузлами на мові графів. параметр c дає зв'язність мережі.

полімерів є полімерні мережі. Цей тип полімерної архітектури може бути описаний на мові теорії графів, де центри галуження є вершинами, а ланцюжки лінками. Для випадку п'яти вершин всі можливі зв'язні конфігурації зображені на рисунку 2.12. Тут найменша кількість лінків чотири, а максимальна – десять (повний граф).

Полімерні мережі – це випадкові структури, що утворюються в процесі склеювання хімічними зв'язками лінійних ланцюжків. Основою полімерної мережі є

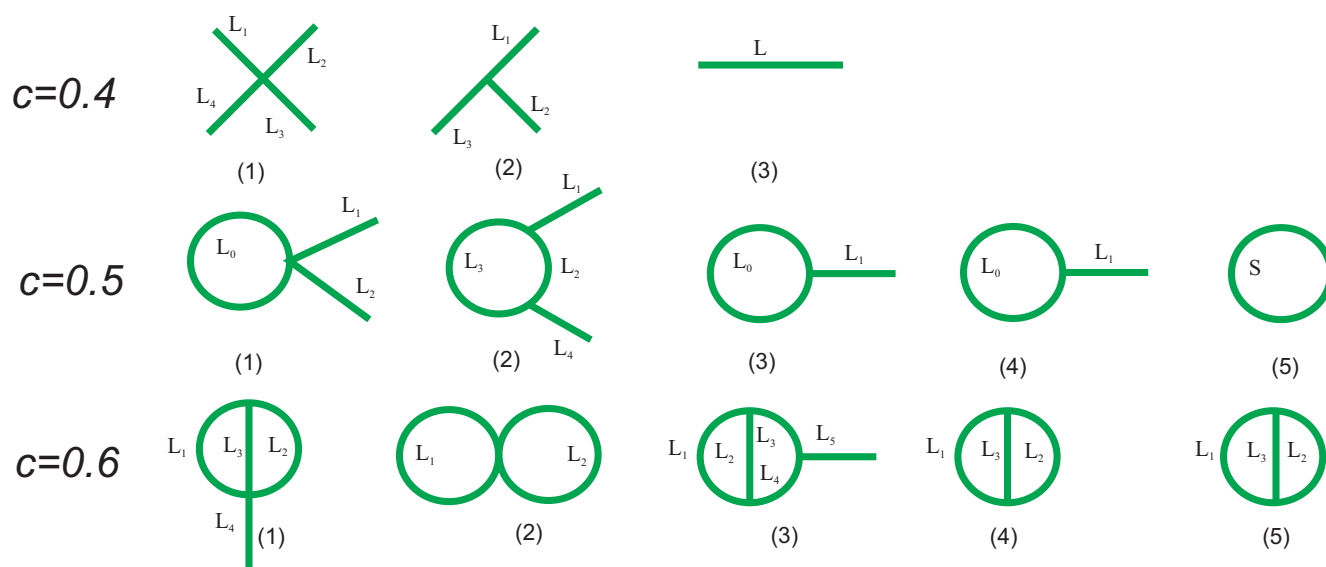


Рис. 2.13: Схематичне зображення полімерних структур в термінах неперервної моделі. Кожна лінія позначає траєкторію довжиною L_i .

вузли, з яких виходять лінійні ланцюжки, коли їх більше ніж два, такий вузол є центром галушення. Розподіл вузлів в ковалентній полімерній мережі визначається хімічною функціональністю реагуючих мономерів вздовж вихідних ланцюжків. Деякі полімерні мережі, як от поліуритани та поліестрові гуми, утворюються на основі реагуючих мономерів на кінцях ланцюжків, утворюючи мережу через змикання кінців. Мережі також можуть утворюватись через реакції між внутрішніми мономерами, як до прикладу, через водневі зв'язки утворюючи так звані фізичні мережі, як-от, біологічні та синтетичні гелі [192, 193]. Асоційовані полімерні мережі в цьому випадку привертають значну увагу, так як утворюються з водорозчинних полімерів, що містять асоціативні групи вздовж ланцюжків [194, 195]. Ці центри асоціації збираються до купи в розчинах утворюючи фізично зв'язані полімерні мережі з тимчасовими зв'язками.

Опис полімерних мереж в термінах графів дозволяє розраховувати для них характеристики розміру та форми з використанням методу Вея. Варто зауважити, що на відміну від попередніх підрозділів, де присутність петель, приєднаних до основи в одній точці, спричиняла проблеми для цього методу, тут метод Вея дозволяє отримати асферичність та відношення між радіусами гірації для всіх

структур на рисунку 2.12. Оскільки полімерні мережі є випадковими структурами, асферичність та розмірне відношення розраховуються як середнє за всіма можливими мережами при фіксованій зв'язності з тим, що кожна з архітектур враховується з її імовірністю утворення:

$$\overline{\langle A_d \rangle} = \sum_n p_n \langle A_d \rangle_n, \quad \bar{g} = \sum_n p_n g_n \quad (2.47)$$

Результати, отримані в методі Вея вказують на зростання компактності і сферичності зі зростанням зв'язності мережі [88].

Частина мереж, зображених на рисунку 2.12, може бути розрахована в термінах неперервної моделі (див. рисунок. 2.13). Тут кожен вузол, з якого виходять лише два ланцюжки, вилучається, а ланцюжки “об'єднуються”. Таким чином розглядаються архітектури з різними довжинами сегментів.

У випадку зв'язності $c = 0.4$ Усі три архітектури можуть вважатись зірковим полімером з тим, що перший має чотири гілки однакової довжини, другий – три гілки, з яких одна вдвічі довша за інші, і в решті останній – лінійний полімер, який завжди можна розглядати як зірку з одним або двома ланцюжками. У цій частині вважається, що сумарна довжина всіх сегментів L , а довжина кожного з сегментів – це частка від повної довжини. Так всі гілки в першій архітектурі $L/4$, а в другій – $L_1 = L_2 = L/4$, $L_3 = 2L_1 = L/2$.

За винятком другої структури, для зв'язності $c = 0.5$ всі випадки є розетковими полімерами з елементами різної довжини. Вплив довжини елементів раніше не розглядався, хоча тут він відіграє важливу роль. Так перша структура відповідає пуголовкоподібному полімеру з двома хвостиками однакової довжини та кільцем в три рази довшим ($L_0 = 3L_1 = 3L/5$ та $L_1 = L_2 = L/5$). третя та четверта – пуголовкоподібні полімери з одним хвостиком. Різниця між ними в співвідношенні довжин сегментів, для третьої кільце має $L_0 = 3L/5$, а ланцюжок $L_1 = 2L/5$, у випадку четвертої це $L_0 = L/5$ та $L_1 = 4L/5$ відповідно. Остання структура в цій групі це звичайне полімерне кільце. Друга структура є декорованим кільцем з двома центрами галуження. Зауважимо, що тут кільце розбивається центрами галуження на два неперервні сегменти з

відповідними довжинами $L_1 = L_2 = L_4 = L/5, L_3 = 2L/5$.

Однаково для зв'язностей $c = 0.4$ та $c = 0.5$ статистичні суми та всі необхідні діаграми були наведені в попередніх підрозділах. Ще одна структура була порахована раніше, а саме друга для зв'язності $c = 0.6$ або ж два з'єднані кільця. Для цих випадків радіуси гірації з врахуванням різних довжин даються виразами:

$$\langle R_g^2 \rangle_{star}^0 = \frac{d}{(\sum_{i=1}^f L_i)^2} \left(\sum_{i=1}^f \frac{L_i^3}{6} + \sum_{j \neq i=1}^f \frac{L_i^2 L_j}{2} \right), \quad (2.48)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{rosette, f_r=1}^0 = \frac{d}{(L_0 + \sum_{i=1}^f L_i)^2} \left(\frac{L_0^3}{12} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{L_i^3 + L_i L_0^2}{6} + \frac{L_i^2 L_0}{2} + \sum_{j \neq i=1}^f \frac{L_i^2 L_j}{2} \right) \right), \quad (2.49)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{net, 5, 2}^0 = \frac{d}{12(\sum_{i=1}^4 L_i)^2 (L_2 + L_3)} \left(2(L_1 + L_4)^3 (L_3 + L_2) \right) \quad (2.50)$$

$$+ 6(L_3 + L_2)^2 (L_1^2 + L_4^2) + 12L_1 L_2 L_3 L_4 + (L_3 + L_2)^4 + 2(L_3 + L_2)^3 (L_1 + L_4),$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{doubling}^0 = \frac{d(L_1 + L_2)}{8}. \quad (2.51)$$

Тут вираз для зіркового полімеру відтворює відомий з роботи Зіма і Стокмаєра [4] і записується для довільної кількості гілок. У випадку розеткового полімеру вираз обмежується врахуванням одного кільця та довільної кількості ланцюжків, а от два останні вирази записуються виключно для архітектур що розглядаються.

Для розрахунку радіусів гірації решти стуркур зі зв'язністю $c = 0.6$ додатково розглядаються діаграми (див. рис. 2.14). Перша з них дається статсумою:

$$Z_{6,1}(\{L_i\}) = \int D\vec{r}(s) \prod_{i=1}^3 \delta(\vec{r}_i(0)) \delta(\vec{r}_3(L_3) - \vec{r}_1(L_1)) \delta(\vec{r}_3(L_3) - \vec{r}_2(L_2)) \times \\ \times \delta(\vec{r}_3(L_3) - \vec{r}_4(0)) \exp\left(-\sum_{i=1}^4 H_i\right), \quad (2.52)$$

тут добуток дельта-функцій вказує на те, що три траєкторії починаються в початку координат і закінчуються в тій самій точці простору, визначають наступні три дельта-функції у той час, як остання прикріплює в цю точку простору

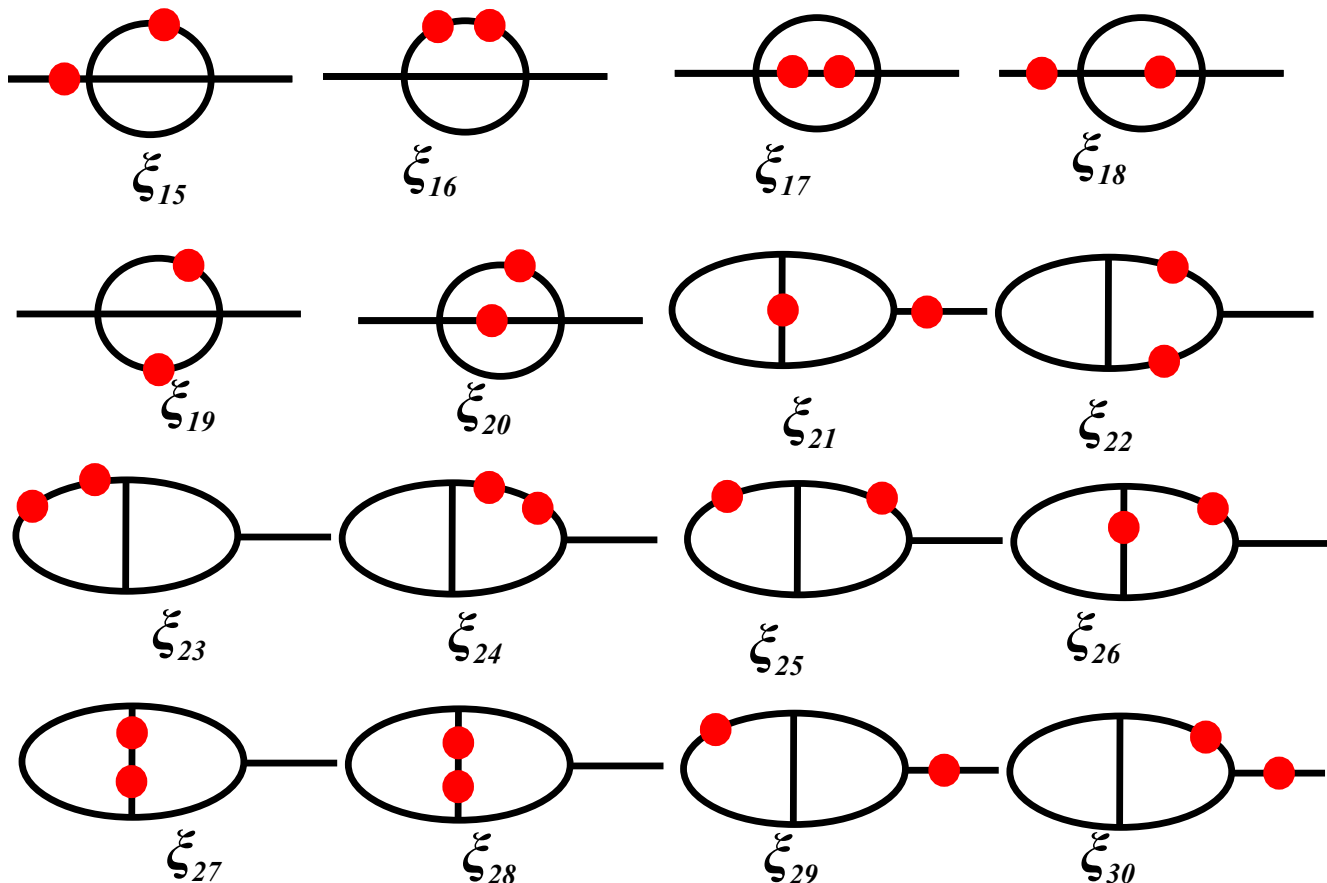


Рис. 2.14: Схематичне зображення додаткових діаграм для розрахунку гідродинамічного радіусу та радіусу гірації полімерних мереж

ланцюжок, другий кінець якого залишається вільним. Довжини сегментів у цій структурі $L_1 = L_2 = L/3$ та $L_3 = L_4 = L/6$. Третя структура для цієї зв'язності дається статсумою:

$$Z_{6,3}(\{L_i\}) = \int D\vec{r}(s) \prod_{i=1}^3 \delta(\vec{r}_i(0)) \delta(\vec{r}_1(L_1) - \vec{r}_2(L_2)) \delta(\vec{r}_3(L_3) - \vec{r}_4(L_4)) \times \\ \times \delta(\vec{r}_2(L_2) - \vec{r}_4(0)) \delta(\vec{r}_3(L_3) - \vec{r}_5(0)) \exp\left(-\sum_{i=1}^5 H_i\right)$$

тут знову є добуток дельта-функцій, який закріплює три сегменти в початку координат, $\delta(\vec{r}_1(L_1) - \vec{r}_2(L_2))$ з'єднує протилежні кінці двох з них, добуток $\delta(\vec{r}_3(L_3) - \vec{r}_4(L_4)) \delta(\vec{r}_2(L_2) - \vec{r}_4(0))$ приєднує четвертий сегмент між другим і третім, а остання дочіпляє ланцюжок з вільним ланцюжком до одного з центрів галуження. У цій структурі структурні сегменти мають довжини $L_1 = L/3, L_2 = L_3 = L_4 = L_5 = L/6$. Четверта і п'ята структури мають ту ж архітектуру що і перша лише за умови, що $L_4 = 0$ або ж відсутності хвостика. У літе-

Результати для розмірних відношень g_c полімерних мереж отримані з використанням неперервної моделі

	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	\bar{g}_c
$c = 0.4$	5/8	13/16	1	-	-	179/200
$c = 0.5$	23/50	123/250	151/250	61/125	1/2	957/1850
$c = 0.6$	97/288	3/8	13/36	139/396	1/3	949/2706

ратурі такі архітектури відомі як тета-подібні полімери [196, 35]. Для четвертої структури розглядаються довжини $L_1 = L/2$, $L_2 = L/3$, $L_3 = L/6$, у той час як для п'ятої структури всі сегменти мають однакову довжину $L_1 = L_2 = L_3 = L/3$. Радіуси гірації для них даються виразами:

$$\begin{aligned}
 \langle R_g^2 \rangle_{net,6,3}^0 &= \frac{d}{(\sum_{i=1}^5 L_i)^3} \left(\frac{L_1^3}{12} + \frac{L_2^3(L_3 + L_4)^3}{12 \cdot 12} + \frac{L_5^3}{6} + \frac{1}{6}(L_3 + L_4)^2(L_1 + L_2) \right. \\
 &+ \frac{1}{6}(L_3 + L_4)(L_1^2 + L_2^2) + \frac{1}{6}(L_1^2 L_2 + L_1 L_2^2) + \frac{L_5^2}{2}(L_1 + L_2 + L_3 + L_4) \\
 &+ \frac{L_1 L_2 (L_3 + L_4)(L_1 + L_2 + L_3 + L_4)^2}{12(L_1 L_2 + (L_1 + L_2)(L_3 + L_4))} + \frac{L_5(L_1 L_2 + L_3 L_4)(L_1 + L_2)(L_3 + L_4)}{2(L_1 L_2 + (L_1 + L_2)(L_3 + L_4))} \\
 &+ \frac{L_5(L_1 L_2(L_3^2 + L_4^2) + 2L_3 L_4(L_1 + L_2)^2)}{2(L_1 L_2 + (L_1 + L_2)(L_3 + L_4))} \\
 &\left. + \frac{L_5((L_1^3 + L_2^3)(L_3 + L_4) + L_1^3 L_2 + L_1 L_2^3)}{6(L_1 L_2 + (L_1 + L_2)(L_3 + L_4))} \right), \quad (2.53)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle R_g^2 \rangle_{g,6,1}^0 &= \frac{d}{(\sum_{i=1}^4 L_i)^2} \left(\sum_{i=2}^4 \left(\frac{L_i^3}{12} + \frac{L_i L_1^2}{2} + \sum_{j \neq i=1}^3 \frac{L_i^2 L_j}{6} \right) \right. \\
 &+ \frac{L_2 L_3 L_1 (L_2 + L_3 + L_1)^2}{12(L_2 L_3 + L_2 L_1 + L_3 L_1)} + \frac{L_4^3}{6} + \frac{(L_2 + L_3 L_1)L_4^2}{2} \\
 &\left. + \frac{(L_1 L_2(L_1^2 + L_2^2) + (L_1 + L_2)^3 L_3 + 3L_1 L_2 L_3^2 + (L_1 + L_2)L_3^3)L_4}{6(L_1 L_2 + L_1 L_3 + L_2 L_3)} \right). \quad (2.54)
 \end{aligned}$$

Розмірне відношення g_c для цих структур визначається як відношення отриманих вище радіусів гірації розділених на радіус гірації лінійного полімеру $\langle R_g^2 \rangle_{chain}^0 = \frac{Ld}{6}$. Результати наведені в таблиці 2.3. Як і у випадку регулярних структур, розглянутих раніше. У гауссовому наближенні є доступним розрахунок гідродинамічного радіуса для тих структур, для яких розраховувався радіус гірації. Тут варто зазначити, що у випадку гідродинамічного радіуса для ме-

реж діаграми, наведені на рисунку 2.14, здебільшого розраховуються лише при фіксованих значеннях L_i , характерних для певної структури, оскільки підінтегральні вирази мають степінь $-1/2$, що накладає обмеження на співвідношення між L_i , для яких можна виконати інтегрування. Отримані в результаті вирази для відповідних відношень як і у випадку “йоршикових” полімерів з кільцевою основою є складними навіть при фіксованих L_i , а тому лише чисельна оцінка результатів наводиться в таблиці 2.4. Як і для відношення g_c тут знову ж спостерігається зниження відношення зі зростанням зв’язності полімерної мережі.

У випадку розмірного відношення g_c результати аналітичного розрахунку можна порівняти з результатами, отриманими в методі Вея (див.рис. 2.15). Результати, отримані в двох методах, добре узгоджуються між собою. Структур зі зв’язностями до $c = 0.6$ включно неперервна модель має перевагу в тому, що архітектури можуть бути розраховані як функції L_i точно, натомість отримання таких виразів для вищих зв’язностей мережі стає громіздким. Зі зростанням зв’язності зростає і кількість параметрів в виразах, а отже і ускладнення розрахунку діаграм. Натомість для методу Вея не спостерігається зростання складності розрахунку зі зростанням зв’язності мережі.

Варто зазначити однак, що на момент написання роботи в методі Вея відсутня стратегія для розрахунку гідродинамічного радіуса, а отже, для цього параметру розрахунок в рамках неперервної моделі залишається найкращою можливістю. На додаток, такі розрахунки доступні лише для гауссової моделі зважаючи на складність виразів та на той факт, що у випадку розрахунку діаграм в першому порядку теорії збурення для низки діаграм виникають не-

Таблиця 2.4

Результати для розмірних відношень ρ полімерних мереж отримані з використанням неперервної моделі

	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	$\bar{\rho}$
$c = 0.4$	1.334	1.423	1.505	-	-	1.459
$c = 0.5$	1.261	1.443	1.359	1.262	1.253	1.337
$c = 0.6$	1.195	1.217	1.216	1.189	1.172	1.1999

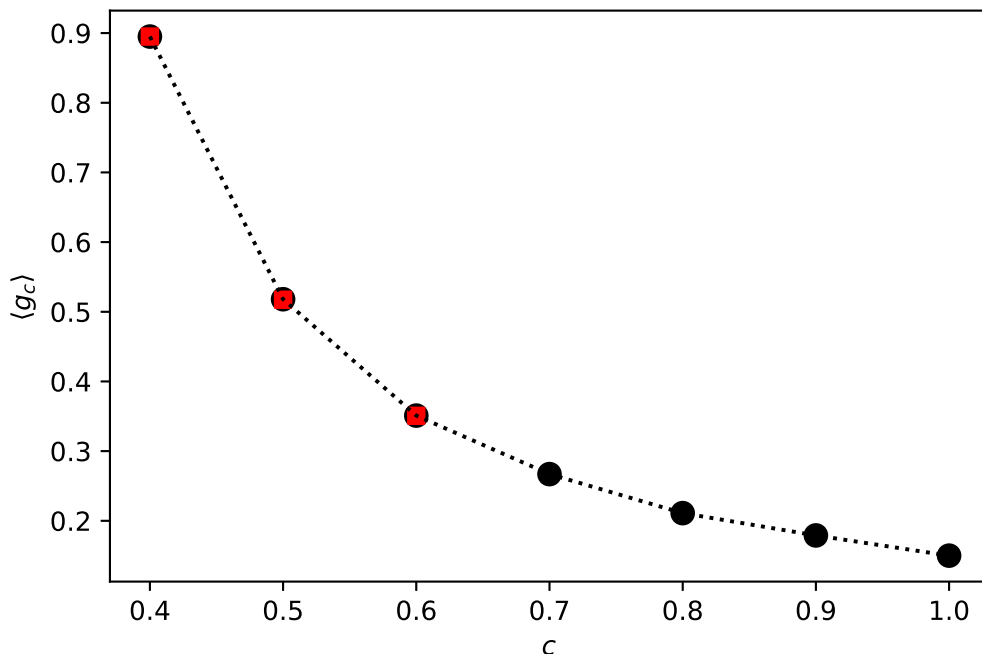


Рис. 2.15: Порівняння результатів для розмірного відношення g_c отриманих з використанням методу Вея (чорна штрихова лінія та чорні кружечки) з результатами отриманими в рамках неперервної моделі (Червоні квадрати)

фізичні розбіжності при $d = 3$, для усунення яких в прямому полімерному перенормуванні відсутні механізми.

2.5. Висновки

У розділі розглядається вплив архітектури на універсальні розмірні характеристики полімерних макромолекул в тета-розчиннику, у якому ефективне відштовхування та ефективне притягання між мономерами зрівноважене. Цей факт дозволяє описувати такі полімери з використанням гауссової моделі яка враховує лише зв'язність полімерних ланцюжків. У даному розділі була використана неперервна модель Едвардса, для якої розраховувались радіус гірації та гідродинамічний радіус. У той час як, схема розрахунку радіуса гірації для цієї моделі є давно відома, схема розрахунку гідродинамічного радіуса є новим результатом. Ефекти компактифікації для складногалужених полімерів описуються в термінах розмірних відношень між радіусами гірації галуженого та

лінійного полімеру з однаковими ступенями полімеризації (g_c) та відношеннями між радіусом гірації та гідродинамічним радіусом тієї ж архітектури (ρ).

Найпростіша архітектура, розглянена в розділі – розеткові полімери, які складаються з f_c ланцюжків та f_r кілець, з'єднаних у центрі галуження. Відношення ρ для цієї архітектури знижується зі зростанням кількості гілок. Замикання гілок в кільце також веде до пониження відношення, так у випадку тригілкової зірки $\rho = 1.401$, натомість у випадку трьох кілець з'єднаних в спільному центрі, це відношення $\rho = 1.171$. Аналітичні результати добре узгоджуються з даними чисельного моделювання методом молекулярної динаміки (див. табл.2.1).

Розгляд складногалужених архітектур був продовжений аналізом періодичних структур у формі “йоршикових” полімерів з лінійною та кільцевою основою. Знову ж зростання ступенів галуження на наявність як бокових кілець так і кільцевої основи веде до компактифікації архітектури. Для відношення ρ спостерігаються дві нові особливості: для “йоршикових” полімерів з лінійною основою, воно має мінімум, а для “йоршикових” полімерів з кільцевою основою наявність бокових кілець веде до зростання відношення при одночасному зростанні кількості центрів та довжини основи ($a = const$).

Зростання складності архітектури веде не лише до компактифікації архітектур, але і до ускладнення виразів, що їх описують. При розрахунку відношень для полімерних мереж аналітичні вирази можливо отримати лише для мереж низької зв'язності, а для мереж високої зв'язності ефективніше використовувати метод Вея.

РОЗДІЛ 3

СКЛАДНОГАЛУЖЕНІ ПОЛІМЕРИ З ОДНИМ ЦЕНТРОМ ГАЛУЖЕННЯ

Е розділі розглядається вплив петлеутворення на універсальні властивості полімерів з одним центром галуження.

Спочатку розглядаються імовірності утворення петель на зіркових полімерах з тим, що мономері можуть мати як короткосяжну, так і далекосяжну взаємодію між мономерами. Показано, що для зіркових полімерів є сім можливих типів петель. Степінь галуження впливає на імовірність їх утворення в двох напрямках: скейлінговий показник та амплітуда імовірності. У випадку останнього ступінь галуження є важливим для всіх випадків, натомість у випадку показників лише два залежать від степеня галуження.

Вплив кілець, один з випадків петель, на розмірні характеристики зірок з кільцям або ж розеток розглядається знову ж для випадків з короткосяжною і далекосяжною взаємодією.

У випадку розеток з далекосяжною взаємодією увага зосереджується на розетці з одним кільцем, так як саме така архітектура відповідає одному з типів петель. У той час, як випадок розеток з більшою кількістю петель розглядається лише для випадку короткосяжної взаємодії, оскільки його можна порівняти з даними чисельного моделювання. У цьому розділі результати отримані як в ренорм-груповому підході, так і в наближенні Дугласа-Фріда порівнюються з даними молекулярної динаміки.

Результати розділу були опубліковані в статтях [81, 82, 80]

3.1. Імовірність утворення петель на зіркових полімерах

Для вивчення ймовірностей утворення петель у цій роботі використовується неперервна модель Едвардса [7]. Розглядається зірковий полімер з f гіл-

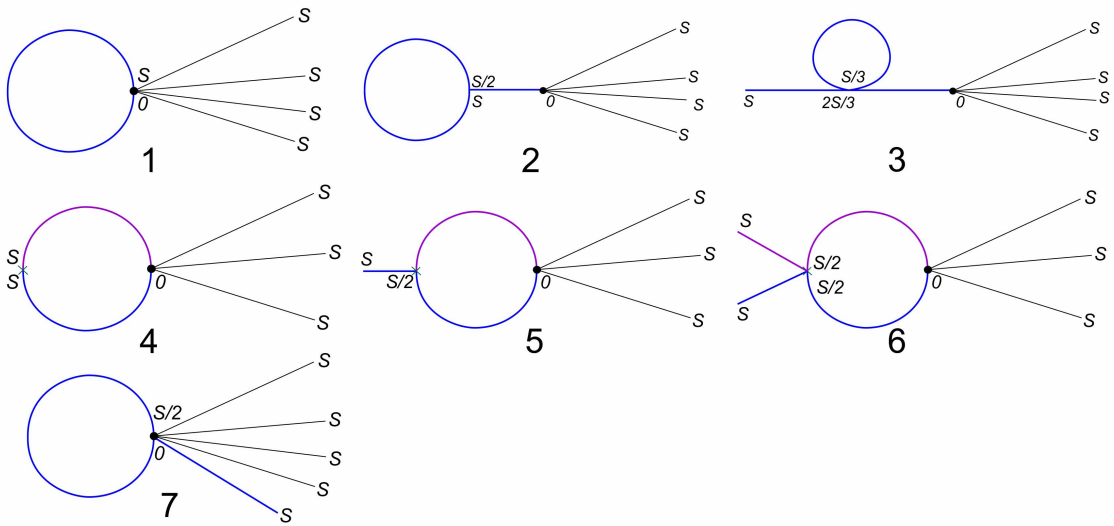


Рис. 3.1: Схематичне представлення різних можливих типів петель на зіркових полімерах.

ками однакової довжини L , кожна з яких описується радіус вектором $\vec{r}_i(s)$, $i = 1, \dots, f$, що параметризований величиною s , що змінюється в межах від 0 до L .

У випадку зіркових полімерів є сім можливостей петель між двома мономерами (див. рис. 3.1). Статистична сума в загальному дається виразом:

$$\mathcal{Z}_{y;f}^x(L) = \frac{\int \mathcal{D}\vec{r} \delta_y^x \prod_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(0)) e^{-H}}{\int \mathcal{D}\vec{r} \prod_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(0)) e^{-H}}. \quad (3.1)$$

Інтегрування проводиться за всіма можливими траєкторіями для траєкторій \vec{r}_1, \dots, r_f , а добуток δ -функцій $\delta(\vec{r}_i(0))$ описує початок всіх траєкторій з початку координат, що формує зірковий полімер в решті δ_y^x ($x = 1, 2$, $y = 1, 2, 3, 4$) описує наявність петлі певного типу, що утворюється через взаємодію двох мономерів, які належать або до однієї гілки ($x = 1$), або до різних гілок $x = 2$ (див.рис. 3.1). Кожна з них дається сумою дельта функцій:

$$\delta_1^1 = \sum_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(L) - \vec{r}_a(0)), \quad (3.2)$$

$$\delta_2^1 = \sum_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(L/2) - \vec{r}_a(0)), \quad (3.3)$$

$$\delta_3^1 = \sum_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(L) - \vec{r}_a(L/2)), \quad (3.4)$$

$$\delta_4^1 = \sum_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(2L/3) - \vec{r}_a(L/3)), \quad (3.5)$$

$$\delta_1^2 = \sum_{a,b=1}^f \delta(\vec{r}_a(L) - \vec{r}_b(L)), \quad (3.6)$$

$$\delta_2^2 = \sum_{a,b=1}^f \delta(\vec{r}_a(L) - \vec{r}_b(L/2)), \quad (3.7)$$

$$\delta_3^2 = \sum_{a,b=1}^f \delta(\vec{r}_a(L/2) - \vec{r}_b(L/2)), \quad (3.8)$$

де H ефективний гамільтоніан системи, що дається виразом 1.50. Для обчислення ймовірностей утворення петель розглядається відношенням статистичної суми з даним типом петлі до повної статистичної суми зіркового полімеру:

$$P_y^x = \frac{\overline{\mathcal{Z}_{y,f}^x(L)}}{\overline{\mathcal{Z}_f(L)}} \sim L^{\lambda_y^x}, \quad (3.9)$$

де $\overline{\mathcal{Z}_f(L)}$ позначає статистичну суму зіркового полімеру, яка визначається з виразу:

$$\overline{\mathcal{Z}_f(L)} = \frac{\int \mathcal{D}\vec{r} \prod_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(0)) e^{-H_{eff}}}{\int \mathcal{D}\vec{r} \prod_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(0)) e^{-H_0}} \quad (3.10)$$

де $H_0 = \sum_{a=1}^f \frac{1}{2} \int_0^L ds \left(\frac{d\vec{r}_a(s)}{ds} \right)^2$ гамільтоніан зіркового полімеру в гауссовому наближенні.

Основним завданням є розрахунок скейлінгових показників λ_y^x , які описують асимптотичну поведінку для імовірності утворення петель на зіркових полімерах. З цією метою використовується метод прямого полімерного перенормування де Клуазо [1].

З цією метою вводяться фактори набрякання для ймовірностей $\chi_y^x(\{z_0\})$ як:

$$\frac{P_y^x}{P_y^{x\text{Gauss}}} = \chi_y^x(\{z_0\}). \quad (3.11)$$

Враховуючи вираз (3.9), а також той факт, що для гауссового полімеру всі ймовірності підпорядковуються скейлінгу $P_y^{x\text{Gauss}} \sim L^{-d/2}$, остаточно отримуємо вирази для скейлінгових показників $\lambda_y^x(\{z_0\})$:

$$\lambda_y^x(\{z_0\}) - d/2 = -L \frac{\partial \ln \chi_y^x(\{z_0\})}{\partial L}. \quad (3.12)$$

Ці критичні показники, визначаються як розклад в ряд за константами взаємодії u_0 та w_0 оскільки розглядається випадок з далекосяжною взаємодією з ефективним гамільтоніаном 1.50. В гауссовому випадку статистична сума записується у вигляді:

$$\mathcal{Z}_{y,f}^1(L) = \frac{\int \mathcal{D}\vec{r} \sum_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(m) - \vec{r}_a(n)) \prod_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(0)) e^{-H_0}}{\int \mathcal{D}\vec{r} \prod_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(0)) e^{-H_0}},$$

$$\mathcal{Z}_{y,f}^2(L) = \frac{\int \mathcal{D}\vec{r} \sum_{a,b=1}^f \delta(\vec{r}_a(m) - \vec{r}_b(n)) \prod_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(0)) e^{-H_0}}{\int \mathcal{D}\vec{r} \prod_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(0)) e^{-H_0}},$$

де m та n відповідають можливим значення з виразів (3.2) - (3.8), а саме можуть бути $0, L/2, L/3, L, 2L/3$.

Використовуючи Фур'є перетворення дельта-функції:

$$\delta(\vec{r}_a(m) - \vec{r}_b(n)) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\vec{q} e^{-i\vec{q}(\vec{r}_a(m) - \vec{r}_b(n))}$$

отримуємо вирази:

$$\mathcal{Z}_{y,f}^1(L) = f(2\pi(m-n))^{-d/2}, \quad (3.13)$$

$$\mathcal{Z}_{y,f}^2(L) = \frac{f(f-1)}{2} (2\pi(m+n))^{-d/2}, \quad (3.14)$$

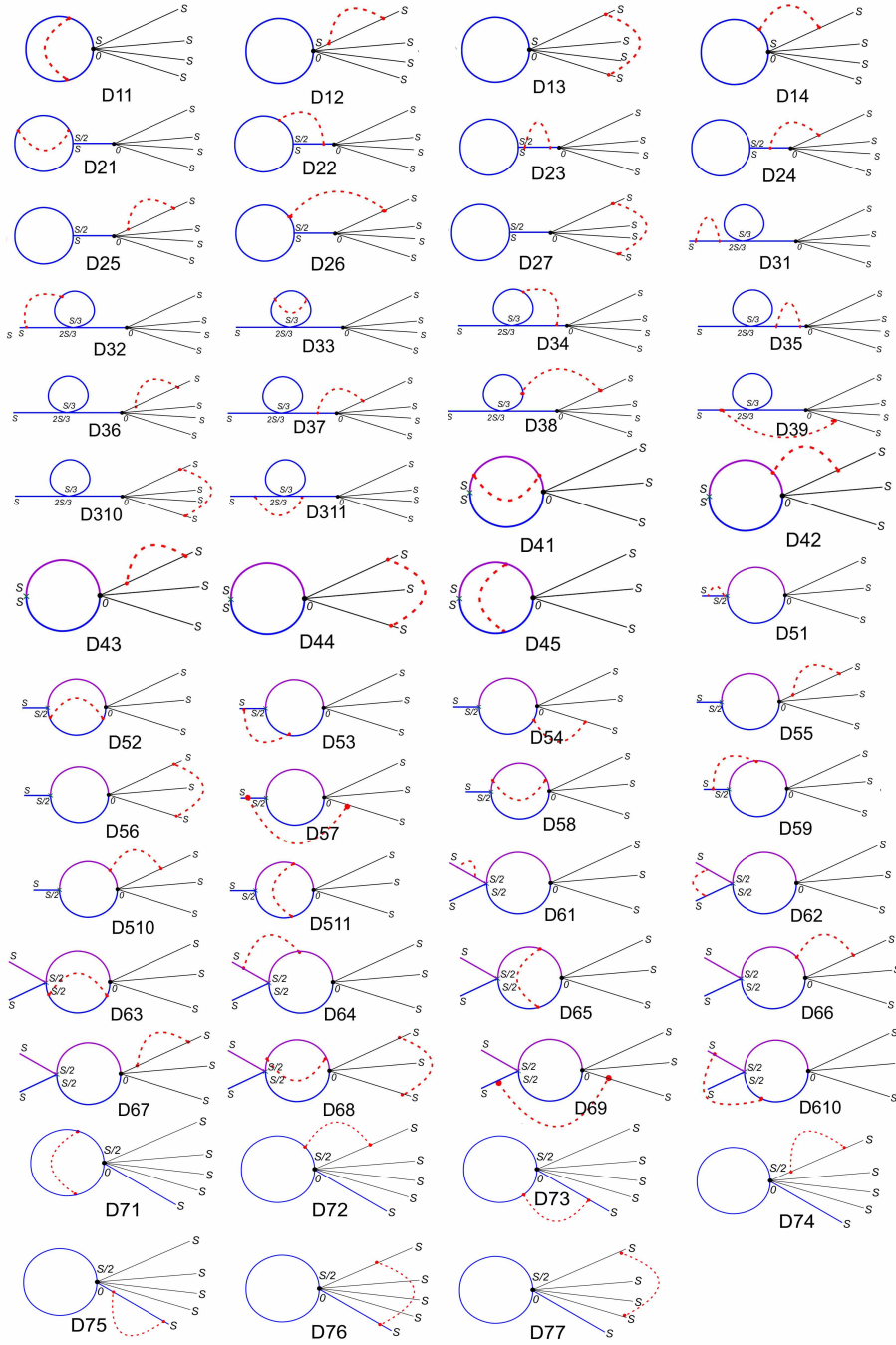


Рис. 3.2: Діаграмне представлення внесків у $Z_{y,f}^{x,u}$ в однопетлевому наближенні.

де $m - n$ та $m + n$ відповідають довжинам петель та можуть набувати значень $L/3$, $L/2$, L , $3L/2$ та $2L$ в залежності від типу петель що розглядається.

Константи взаємодії u_0 та w_0 вважаються малими у порівнянні з гауссовим внеском, а отже, статистична сума розглядається як розклад в ряд теорії збурення за ними. У першому порядку теорії збурень статистична сума в загальному матиме вигляд:

$$Z_{y,f}^x(L) = \xi(2\pi L)^{-d/2} - uZ_{y,f}^{x,u} + wZ_{y,f}^{x,w} + \dots \quad (3.15)$$

де $\xi \in$ або f або $\frac{f(f-1)}{2}$, а $u=u_0(2\pi)^{-d/2}L^{2-d/2}$, $w=w_0(2\pi)^{-a/2}L^{2-a/2}$ безрозмірні константи взаємодії. Для розрахунку $Z_{y;f}^x{}^u$ та $Z_{y;f}^x{}^w$ використовується діаграмна техніка де Клуазо, внески в рамках якої зображені схематично на рисунку 3.2. Зауважимо, що діаграми D12, D14, D24, D25, D26, D36, D37, D38, D39, D72, D74, D76 враховуються з комбінаторним множником $(f-1)$; діаграми D43, D54, D55, D57, D510, D67 з множником $(f-2)$; D66, D69 та D42 відповідно з множником $2(f-2)$; D13, D27, D310, D77 з множником $(f-1)(f-2)/2$; D68, D56, D44 з множником $(f-2)(f-3)/2$, а діаграми D41, D61, D63, D64 та D610 враховуються двічі. Тут варто зазначити, що відповідні вирази для $Z_{y;f}^x{}^w$ отримуємо простою заміною d на a у виразі $Z_{y;f}^x{}^u$ [178].

Після розкладу отриманих виразів в ряд теорії збурень за параметрами $\epsilon = 4-d$ та $\delta = 4-a$ та обмежуючи розклади лише доданками, що містять полюси. Статистичні суми для різних випадків петель записуються у вигляді:

$$\mathcal{Z}_{1,f}^1(L) = (2\pi)^{-d/2}L^{-d/2}f \left(1 - u \frac{f^2 - f + 4}{\epsilon} + w \frac{f^2 - f + 4}{\delta} \right), \quad (3.16)$$

$$\mathcal{Z}_{2,f}^1(L) = (2\pi)^{-d/2}L^{-d/2}f \left(1 - u \frac{f^2 + f + 4}{\epsilon} + w \frac{f^2 + f + 4}{\delta} \right), \quad (3.17)$$

$$\mathcal{Z}_{3,f}^1(L) = (2\pi)^{-d/2} \left(\frac{L}{2} \right)^{-d/2} f \left(1 - u \frac{f^2 - 3f + 8}{\epsilon} + w \frac{f^2 - 3f + 8}{\delta} \right), \quad (3.18)$$

$$\mathcal{Z}_{4,f}^1(L) = (2\pi)^{-d/2} \left(\frac{L}{3} \right)^{-d/2} f \left(1 - u \frac{f^2 - 3f + 12}{\epsilon} + w \frac{f^2 - 3f + 12}{\delta} \right), \quad (3.19)$$

$$\mathcal{Z}_{1,f}^2(L) = (2\pi)^{-d/2} (2L)^{-d/2} \frac{f(f-1)}{2} \left(1 - u \frac{f^2 - 3f + 6}{\epsilon} + w \frac{f^2 - 3f + 6}{\delta} \right), \quad (3.20)$$

$$\mathcal{Z}_{2,f}^2(L) = (2\pi)^{-d/2} \left(\frac{3L}{2} \right)^{-d/2} \frac{f(f-1)}{2} \left(1 - u \frac{f^2 - 3f + 8}{\epsilon} + w \frac{f^2 - 3f + 8}{\delta} \right), \quad (3.21)$$

$$\mathcal{Z}_{3,f}^2(L) = (2\pi)^{-d/2} L^{-d/2} \frac{f(f-1)}{2} \left(1 - u \frac{f^2 - 3f + 12}{\epsilon} + w \frac{f^2 - 3f + 12}{\delta} \right), \quad (3.22)$$

$$\mathcal{Z}_f(L) = 1 - u \frac{f^2 - 3f}{\epsilon} + w \frac{f^2 - 3f}{\delta}. \quad (3.23)$$

Використовуючи означення для ймовірностей утворення петель (3.9), та враховуючи, що константи взаємодії u та w в першому порядку теорії збурення є пропорційні до ϵ , δ , та зберігаючи лише доданки, що є лінійними за ϵ та δ ,

отримуємо вирази для ймовірностей:

$$P_1^1(L) = (2\pi)^{-d/2} L^{-d/2} f \left(1 - u \frac{2f+4}{\epsilon} + w \frac{2f+4}{\delta} \right), \quad (3.24)$$

$$P_2^1(L) = (2\pi)^{-d/2} L^{-d/2} f \left(1 - u \frac{4f+4}{\epsilon} + w \frac{4f+4}{\delta} \right), \quad (3.25)$$

$$P_3^1(L) = (2\pi)^{-d/2} \left(\frac{L}{2} \right)^{-d/2} f \left(1 - u \frac{8}{\epsilon} + w \frac{8}{\delta} \right),$$

$$P_4^1(L) = (2\pi)^{-d/2} \left(\frac{L}{3} \right)^{-d/2} f \left(1 - u \frac{12}{\epsilon} + w \frac{12}{\delta} \right),$$

$$P_1^2(L) = (2\pi)^{-d/2} (2L)^{-d/2} \frac{f(f-1)}{2} \left(1 - u \frac{6}{\epsilon} + w \frac{6}{\delta} \right),$$

$$P_2^2(L) = (2\pi)^{-d/2} \left(\frac{3L}{2} \right)^{-d/2} \frac{f(f-1)}{2} \left(1 - u \frac{8}{\epsilon} + w \frac{8}{\delta} \right),$$

$$P_3^2(L) = (2\pi)^{-d/2} L^{-d/2} \frac{f(f-1)}{2} \left(1 - u \frac{12}{\epsilon} + w \frac{12}{\delta} \right).$$

Виходячи з означення для скейлінгових показників (3.12), отримуємо аналітичні вирази для цих показників λ_y^x , як ряди за константами u , w :

$$\lambda_1^1 - d/2 = (f+2)u - (f+2)w, \quad (3.26)$$

$$\lambda_2^1 - d/2 = (2f+2)u - (2f+2)w, \quad (3.27)$$

$$\lambda_3^1 - d/2 = 4u - 4w, \quad (3.28)$$

$$\lambda_4^1 - d/2 = 6u - 6w, \quad (3.29)$$

$$\lambda_1^2 - d/2 = 3u - 3w, \quad (3.30)$$

$$\lambda_2^2 - d/2 = 4u - 4w, \quad (3.31)$$

$$\lambda_3^2 - d/2 = 6u - 6w. \quad (3.32)$$

Для подальшого аналізу показників використовуються значення констант взаємодії в нерухомих точках. У випадку наявності в системі далекосяжних взаємодій ці точки були розраховані раніше [134]. Загалом в задачі є три нерухомих точки: перша описує гауссовий випадок, коли між мономерами відсутні взаємодії (1.36), другий відповідає короткосяжним взаємодіям (1.37) або ж випадку полімеру в хорошому розчиннику без домішок. Третій описує випадок присутності в системі далекосяжних взаємодій, спричинених або домішками,

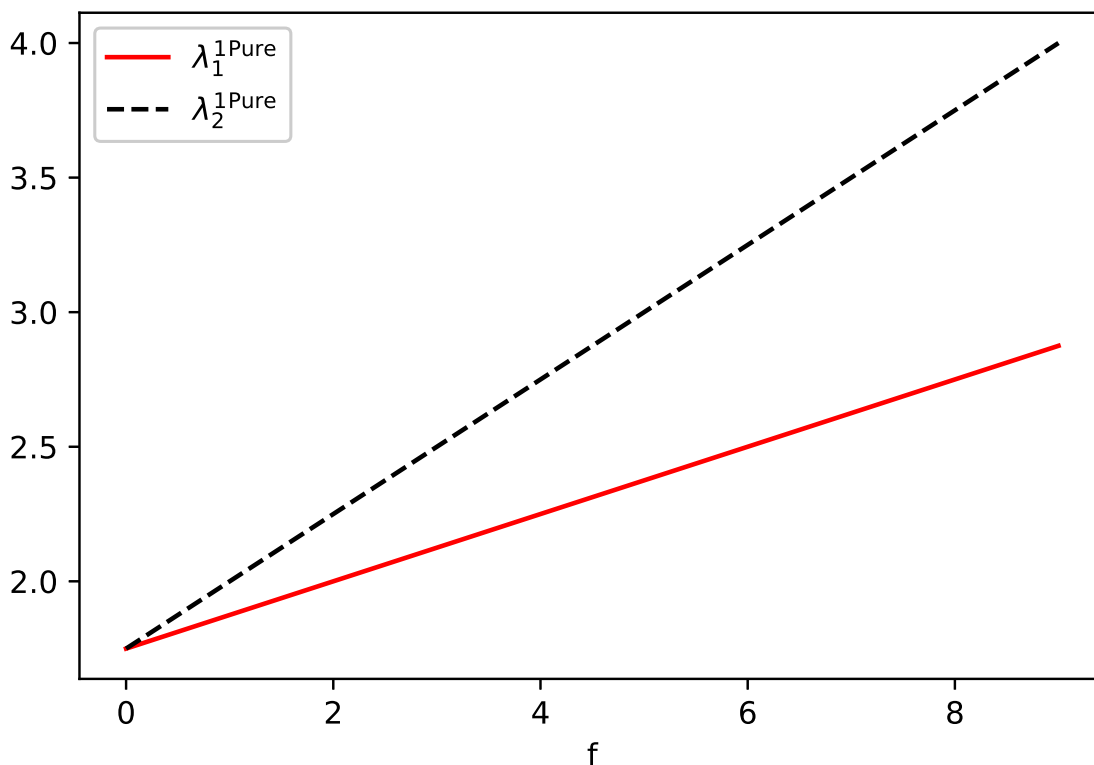


Рис. 3.3: Скейлінгові показники $\lambda_1^{1\text{Pure}}$ та $\lambda_2^{1\text{Pure}}$ в тривимірному просторі як функція кількості гілок

або наявністю заряду на полімері (1.53). У першому випадку для показників (3.26)-(3.32) відтворюється значення $\lambda_y^x = d/2$. Для полімерів з короткосяжною взаємодією отримуємо вирази:

$$\lambda_1^{1\text{Pure}} = 2 + \frac{f-2}{8}\epsilon, \quad (3.33)$$

$$\lambda_2^{1\text{Pure}} = 2 + \frac{f-1}{4}\epsilon, \quad (3.34)$$

$$\lambda_3^{1\text{Pure}} = 2, \quad (3.35)$$

$$\lambda_4^{1\text{Pure}} = 2 + \frac{\epsilon}{4}, \quad (3.36)$$

$$\lambda_1^{2\text{Pure}} = 2 - \frac{\epsilon}{8}, \quad (3.37)$$

$$\lambda_2^{2\text{Pure}} = 2, \quad (3.38)$$

$$\lambda_3^{2\text{Pure}} = 2 + \frac{\epsilon}{4}. \quad (3.39)$$

Зауважимо, що лише показники $\lambda_1^{1\text{Pure}}$ та $\lambda_2^{1\text{Pure}}$ є нетривіальними і залежать від кількості гілок зіркового полімеру f (див.рис. 3.3). Це веде до висновку, що

зі зростанням кількості гілок імовірність утворення петель знижується. При $f = 1$, показники $\lambda_1^{1\text{Pure}}$ та $\lambda_1^{2\text{Pure}}$ відтворюють відомі вирази для лінійного ланцюжка λ_1 та λ_2 . Показники $\lambda_3^{1\text{Pure}}$ та $\lambda_2^{2\text{Pure}}$ співпадають з відомим для лінійного полімеру показником λ_2 , а показники $\lambda_4^{1\text{Pure}}$ та $\lambda_3^{2\text{Pure}}$ співпадають з відомим для лінійного показником λ_3 . Врешті показник $\lambda_1^{2\text{Pure}}$ співпадає з показником λ_1

Врешті для нерухокої точки з далекосяжною взаємодією (1.53) вирази (3.26)-(3.32) переписуються у вигляді:

$$\lambda_1^{1\text{LR}} = 2 - \epsilon/2 + \frac{f+2}{4}\delta, \quad (3.40)$$

$$\lambda_2^{1\text{LR}} = 2 - \epsilon/2 + \frac{f+1}{2}\delta, \quad (3.41)$$

$$\lambda_3^{1\text{LR}} = 2 - \epsilon/2 + \delta, \quad (3.42)$$

$$\lambda_4^{1\text{LR}} = 2 - \epsilon/2 + \frac{3}{2}\delta, \quad (3.43)$$

$$\lambda_1^{2\text{LR}} = 2 - \epsilon/2 + \frac{3}{4}\delta, \quad (3.44)$$

$$\lambda_2^{2\text{LR}} = 2 - \epsilon/2 + \delta, \quad (3.45)$$

$$\lambda_3^{2\text{LR}} = 2 - \epsilon/2 + \frac{3}{2}\delta. \quad (3.46)$$

Знову лише показники $\lambda_1^{1\text{LR}}$ та $\lambda_2^{1\text{LR}}$ містять залежність від ступеня галуження f , та зростають зі зростанням кількості гілок (див. рис. 3.4). Як і у випадку полімерів з короткосяжною взаємодією, показники, що не залежать від кількості гілок, збігаються з їх аналогами для лінійного полімеру, а ті, що залежать, збігаються з відповідними лінійними при $f = 1$

Оцінюючи вирази (3.33), (3.34), (3.40) та (3.41) у тривимірному просторі ($\epsilon = 1$) зростання δ веде до зростання відповідних показників, що в свою чергу означає зниження імовірності утворення петель. Ще одним фактором, що знижує імовірність їх утворення, є зростання кількості гілок. Також варто зауважити, що імовірності утворення петель залежать не лише від показників, але і від амплітуд, які містять залежність від f . Зі зростанням кількості гілок амплітуда зростає, частково компенсуючи зниження імовірності, пов'язаної з показниками.

З семи архітектур, що утворюються зліплюванням двох мономерів, лише

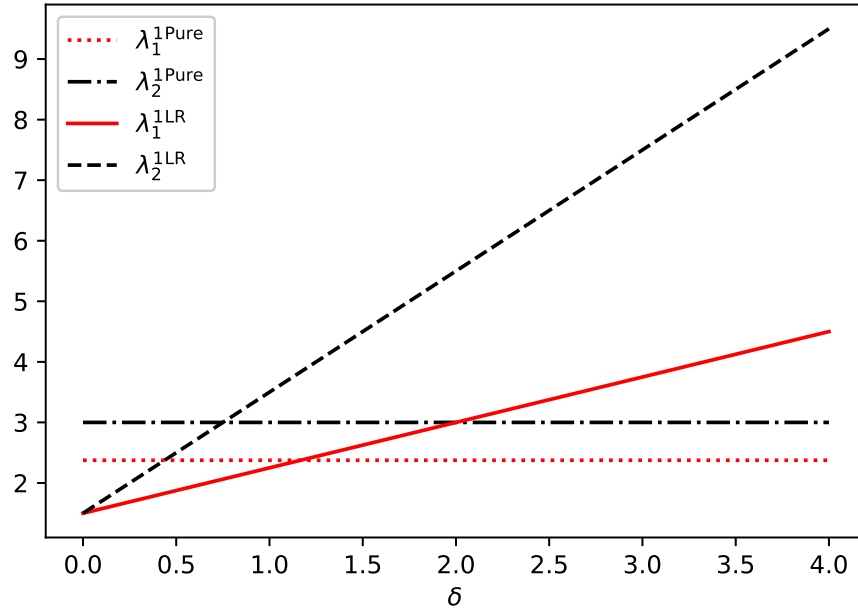


Рис. 3.4: Скейлінгові показники $\lambda_1^{1\text{Pure}}$, $\lambda_2^{1\text{Pure}}$, $\lambda_1^{1\text{LR}}$ та $\lambda_2^{1\text{LR}}$ в тривимірному просторі для п'ятигілкового зіркового полімеру $f = 5$ як функція δ

три ведуть до утворення структур з одним центром галуження, що є топологічно однаковими та відповідають розетковому полімеру з одним кільцем. Саме для розеткового полімеру в подальшому проводиться розгляд, а решту чотири топології залишаються поза межами розгляду.

3.2. Розеткові полімери з врахуванням взаємодії між мономерами

3.2.1. Статистична сума. Розрахунок розпочинається з розгляду статистичної суми розеткового полімеру (2.12), виконуючи розклад в ряд теорії збурень за константами взаємодії u_0 та w_0 , що є вимогою можливості застосування методу та допустиме, оскільки в хорошому розчиннику ці взаємодії відіграють незначну роль у порівнянні зі з'язністю архітектури, що дається гауссовим доданком [1, 181]. У результаті статистична сума записується:

$$Z^{f_c, f_r} = \frac{1}{Z_0} \prod_{i=1}^{f_c + f_r} \prod_{j=1}^{f_r} \int d\vec{r}_i(s) \delta(\vec{r}_i(0)) \delta(\vec{r}_j(L) - \vec{r}_j(0)) e^{-H_0}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{u_0}{2} \frac{1}{Z_0} \prod_{i=1}^{f_c+f_r} \prod_{j=1}^{f_r} \int d\vec{r}_i(s) \delta(\vec{r}_i(0)) \delta(\vec{r}_j(L) - \vec{r}_j(0)) \\
& \sum_{i,j=1}^{f_c+f_r} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) e^{-H_0} \\
& -\frac{w_0}{2} \frac{1}{Z_0} \prod_{i=1}^{f_c+f_r} \prod_{j=1}^{f_r} \int d\vec{r}_i(s) \delta(\vec{r}_i(0)) \delta(\vec{r}_j(L) - \vec{r}_j(0)) \\
& \sum_{i,j=1}^{f_c+f_r} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' |\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')|^{-a} e^{-H_0}, \tag{3.47}
\end{aligned}$$

де $H_0 = \sum_{i=1}^{f_c+f_r} \int_0^L ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2$ гамільноміан моделі в гауссовому наближенні. Для розрахунку першого доданку використовується інтегральне представлення дельта функцій $\delta(\vec{r}_j(L) - \vec{r}_j(0))$, що описують замикання f_r ланцюжків. Після виконання інтегрування відтворюється відомий вираз для статистичної суми ідеального розеткового полімеру [166]:

$$Z_0^{f_c, f_r} = (2\pi L)^{-\frac{d}{2} f_r}. \tag{3.48}$$

У випадку другого доданку для розрахунку використовується не лише інтегральні представлення дельта-функцій, але і діаграмна техніка з відповідними діаграмами, зображеними на рисунку 3.5. Кінцеві вирази для діаграм в d вимірному просторі даються виразами:

$$Z_1 = -2u (2\pi L)^{-\frac{d}{2} f_r} \frac{\Gamma(2 - \frac{d}{2})^2}{(d-2) \Gamma(3-d)} \tag{3.49}$$

$$Z_2 = u (2\pi L)^{-\frac{d}{2} f_r} \frac{4}{(4-d)(2-d)} \tag{3.50}$$

$$Z_3 = u (2\pi L)^{-\frac{d}{2} f_r} \frac{4(2^{2-d/2} - 2)}{(4-d)(2-d)} r \tag{3.51}$$

$$\begin{aligned}
Z_4 = u (2\pi L)^{-\frac{d}{2} f_r} & \left(-\frac{1}{8} \frac{2^d \sqrt{\pi} \Gamma(1 - \frac{d}{2})}{\Gamma(\frac{5-d}{2})} \right. \\
& \left. + \frac{1}{3} \frac{2^{d-1} 5^{-\frac{d}{2}} \left({}_2F_1\left(\frac{3}{2}, \frac{d}{2}; \frac{5}{2}; \frac{1}{5}\right) - 3 {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, \frac{d}{2}; \frac{3}{2}; \frac{1}{5}\right) \right)}{d-2} \right) \tag{3.52}
\end{aligned}$$

$$Z_5 = u (2\pi L)^{-\frac{d}{2} f_r} \frac{2^{\frac{d-1}{2}} \sqrt{\pi} {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, \frac{d-1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{1}{2}\right) \Gamma(1 - \frac{d}{2})}{\Gamma(\frac{3-d}{2})} \tag{3.53}$$

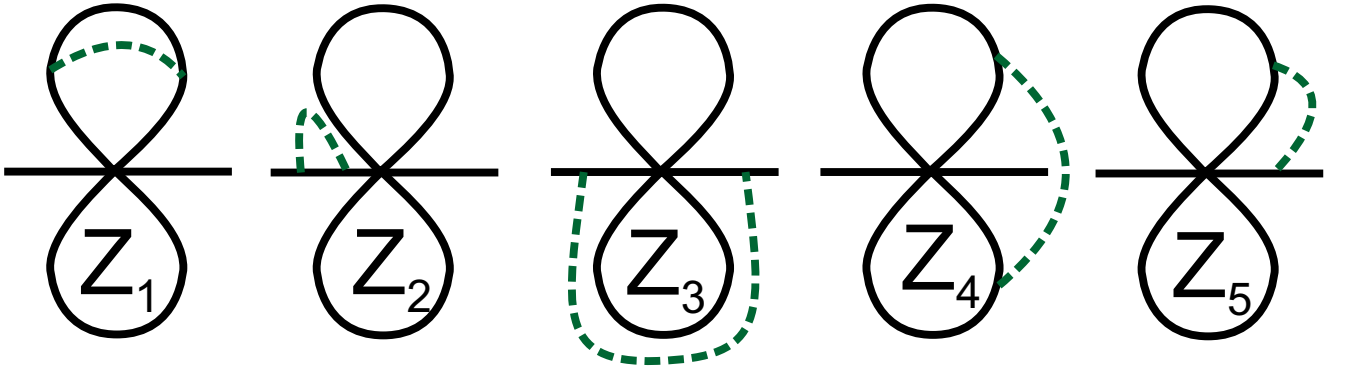


Рис. 3.5: Діаграмне представлення внесків у статистичну суму в однопетловому наближенні. Суцільними лініями позначено полімер, а штриховою взаємодію між мономерами.

Врешті для розрахунку третього доданку використовується Фур'є перетворення для $|\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')|^{-a}$:

$$|\vec{r}|^{-f} = (2\pi)^{-d} \int d\vec{k} 2^{d-a} \pi^{\frac{d-a}{2}} \Gamma\left(\frac{d-a}{2}\right) k^{a-d} e^{i\vec{r}\vec{k}}. \quad (3.54)$$

Як вже згадувалось вище, в однопетловому наближенні це веде до простої заміни d на a в кінцевих виразах.

Кожна з діаграм враховується з комбінаторними множниками: для діаграм Z_1 та Z_2 це відповідає кількості кілець f_r та ланцюжків f_c ; діаграми Z_3 та Z_5 враховуються для кожної можливої пари ланцюжків $(f_c(f_c - 1)/2)$ чи кілець $(f_r(f_r - 1)/2)$, а діаграма Z_4 для кожної можливої пари що містить одне кілце та один ланцюжок. Виконуючи розклад в ряд за відхиленнями від верхніх критичних вимірностей $\epsilon = 4 - d$ та $\delta = 4 - a$ отримуємо наступний вираз для статистичної суми:

$$\begin{aligned} Z^{f_c, f_r} = & (2\pi L)^{-\frac{d}{2}f_r} \left(1 - u_0 \frac{f_c^2 + 4f_c f_r + 2f_r^2 - 3f_c + 2f_r}{\epsilon} \right. \\ & - w_0 \frac{f_c^2 + 4f_c f_r + 2f_r^2 - 3f_c + 2f_r}{\delta} \\ & - (u_0 + w_0) \left(\frac{f_c(f_c - 3)}{2} - \frac{f_c(f_c - 1)}{2} \ln(2) + \frac{2}{5} f_c f_r \sqrt{5} \ln\left(\frac{2}{\sqrt{5} + 3}\right) \right. \\ & \left. \left. + 2f_c f_r - f_r^2 - f_r - f_r(f_r - 1) \sqrt{2} \int_0^1 dt \frac{\ln(2-t)}{\sqrt{t}(t-2)\sqrt{4-2t}} \right) \right) \quad (3.55) \end{aligned}$$

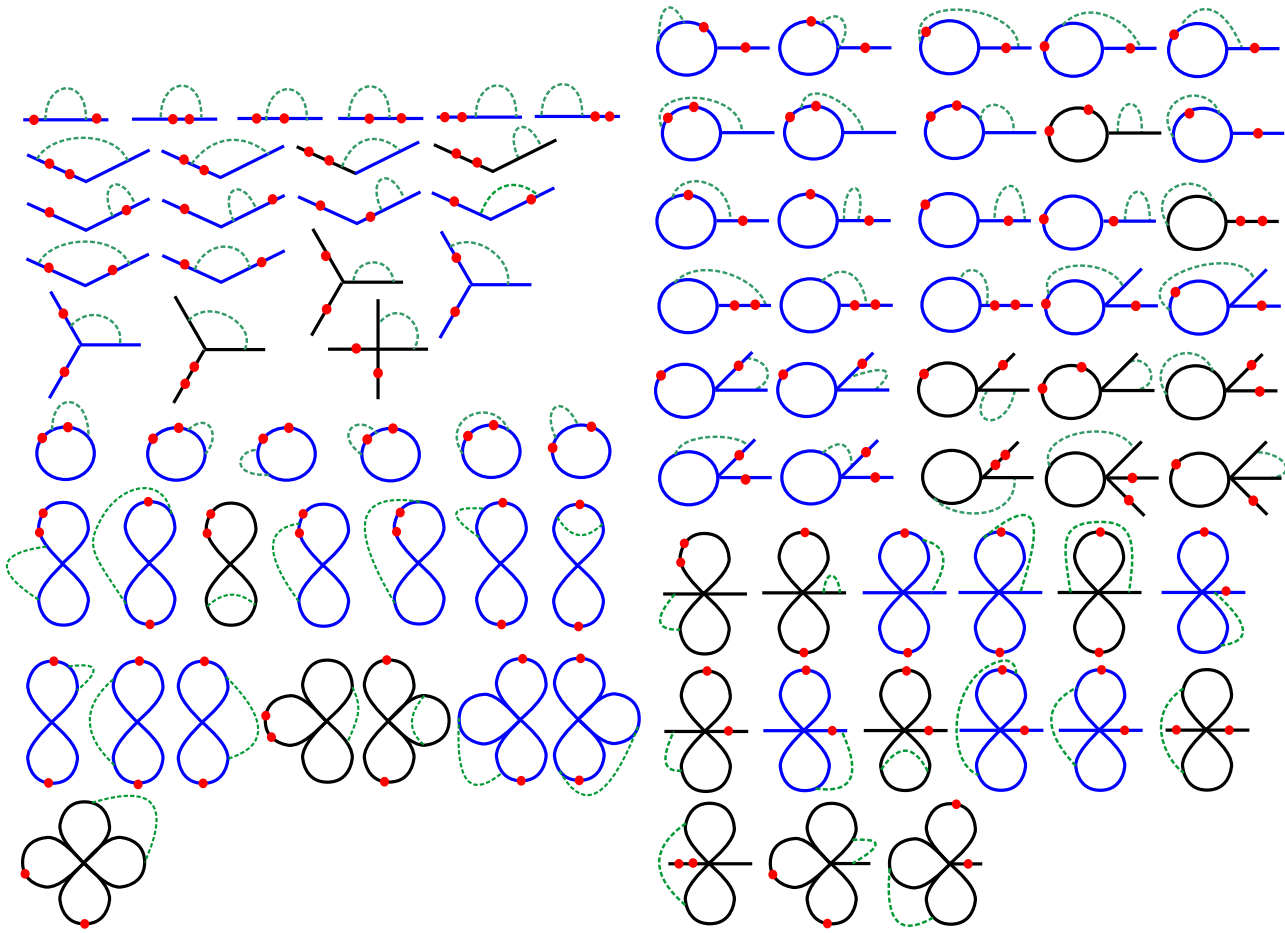


Рис. 3.6: Діаграмне представлення внесків у радіус гірації в однопетловому наближенні

Зауважимо, що в роботі [82] ця статистична сума обговорювалась для випадку $f_r = 1$, а в роботі [80] у випадку лише короткосяжних взаємодій, але для довільних f_r .

3.2.2. Радіус гірації. За методикою розрахунку, описаною в попередньому розділі, проводимо розрахунок і тут. Зазначимо, що в гауссовому випадку вираз був порахований раніше в роботі [166], тому тут він лише приводиться:

$$\langle R_g^2 \rangle_{rosette}^0 = \frac{2f_c(3f_c - 2) + 8f_c f_2 + f_r(2f_r - 1)}{12(f_c + f_r)^2} \quad (3.56)$$

Подібно до гаусового випадку, про який йшла мова в попередньому розділі внески у функцію $\xi(\vec{k})$ розраховуються з використанням діаграмної техніки (див.рис.3.6). Тут колонка зліва може розділятися на два випадки, зірки та розетки, що містить лише кільця, а колонка справа додає діаграми для змішаного випадку. Чорними лініями позначені діаграми, внески від яких зводяться до добутку внеску від статсуми та внеску в гауссовому випадку, в результаті

чого вони фактично не враховуються в кінцевих виразах. Зновутаки діаграми враховуються з відповідними комбінаторними множниками, що все разом веде до кінцевого виразу, а можна записати у формі:

$$\langle R_g^2 \rangle_{rosette} = \langle R_g^2 \rangle_{rosette}^0 \left(1 + \frac{2u}{\epsilon} + \frac{2w}{\delta} - (u_0 + w_0)R_1(f_c, f_r) \right) \quad (3.57)$$

де $R_1(f_c, f_r)$ функція, що залежить від параметрів галуження:

$$\begin{aligned} R_1(f_c, f_r) = & -\frac{16800\pi f_r^2 - 109200f_c^3 - 189840f_c^2 f_r - 231167f_c f_r^2}{8400(6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r)} \\ & -\frac{-16800\pi f_r + 273000f_c^2 + 333647f_c f_r - 50400f_r^2 - 182000f_c + 50400f_r}{8400(6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r)} \\ & +\frac{2}{5}\sqrt{5}\ln(\sqrt{5} + 3)f_c f_r - \frac{48f_c f_r \ln(2)\sqrt{5}}{120} - \frac{\sqrt{5}f_c f_r}{4200}\operatorname{arctanh}\left(\frac{\sqrt{5}}{5}\right) \times \\ & \frac{20160f_c^2 + 26880f_c f_r + 6720f_r^2 + 61824f_c + 141275f_r - 148667}{6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r} \\ & -\frac{f_c \ln(2) 2880f_c^2 + 2880f_c f_r - 197f_r^2 - 7680f_c - 2683f_r + 4800}{120} \frac{6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r}{6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r} \\ & +f_r(f_r - 1)\frac{12f_c + 12f_r - 18}{8(6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r)} + \frac{2f_r(f_r - 1)}{6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r} \times \\ & \int_0^1 dt \frac{\ln(2-t)(t^2 - 3t + 1)}{\sqrt{t}(2-t)^{3/2}} - f_r(f_r - 1)\frac{\sqrt{2}\operatorname{arctanh}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)(34f_c + 34f_r - 59)}{8(6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r)} \\ & +8f_r(f_r - 1)\int_0^1 dt \arctan\left((4t^2 - 4t - 1)^{-\frac{1}{2}}\right) \\ & \frac{(t-1)(12t^2(t-1)(f_c + f_r) - 30t^4 + 39t^3 + 5t^2 - 14t - 2)}{(4t^2 - 4t - 1)^{5/2}(6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r)}. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Зауважимо, що наведені вище формули відповідають випадку, коли діаграми розраховуються для загальної вимірності простору d , однак лише у випадку, коли наявне одне кільце, аналітичні вирази для довільної вимірності простору отримуються доволі легко. Зате ціла низка діаграм, що містять два кільця, не дозволяє легко отримати вирази, з якими потім можна продовжувати легко працювати. А саме мова йде про діаграми де взаємодія відштовхування діє між двома кільцями. Цю проблему легко розв'язати, якщо врахувати, що лише діаграми, які описують відштовхування між мономерами одного і того ж ланцюжка чи кільця, дають внесок у полюс кінцевого виразу.

Для прикладу, розглянемо діаграми для двох ланцюжків, коли точки обмеження s_1 та s_2 на одному з них, а мономери, для яких враховується відштовхування s' та s'' , знаходяться на різних. Таких діаграм є три, оскільки точки обмеження розбивають один з ланцюжків на три сегменти, для кожного з яких розглядається відповідна діаграма:

$$\begin{aligned} & \int_0^L ds \int_0^L dz \int_0^s ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 \left(s_2 - s_1 - \frac{(s_2 - s_1)^2}{s + z} \right) (s + z)^{-\frac{d}{2}} + \\ & \int_0^L ds \int_0^L dz \int_s^L ds_2 \int_0^s ds_1 \left(s_2 - s_1 - \frac{(s - s_1)^2}{s + z} \right) (s + z)^{-\frac{d}{2}} + \\ & \int_0^L ds \int_0^L dz \int_s^L ds_2 \int_s^{s_2} ds_1 (s_2 - s_1) (s + z)^{-\frac{d}{2}} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Оскільки всі ці діаграми містять множник $(s + z)^{-\frac{d}{2}}$, що не залежить від точок обмеження, його можна винести за дужки, а сам вираз переписати як:

$$\begin{aligned} & \int_0^L ds \int_0^L dz \left[\int_0^s ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 \left(s_2 - s_1 - \frac{(s_2 - s_1)^2}{s + z} \right) + \right. \\ & \left. \int_s^L ds_2 \int_0^s ds_1 \left(s_2 - s_1 - \frac{(s - s_1)^2}{s + z} \right) + \int_s^L ds_2 \int_s^{s_2} ds_1 (s_2 - s_1) \right] (s + z)^{-\frac{d}{2}}. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Всі інтеграли в середині квадратних дужок [...] містять однаковий доданок під знаком інтегрування, що дозволяє переписати вираз:

$$\begin{aligned} & \int_0^L ds \int_0^L dz \left[\int_0^s ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 (s_2 - s_1) + \int_s^L ds_2 \int_0^s ds_1 (s_2 - s_1) \right. \\ & \left. + \int_s^L ds_2 \int_s^{s_2} ds_1 (s_2 - s_1) \right] (s + z)^{-\frac{d}{2}} \\ & + \int_0^L ds \int_0^L dz \left[\int_0^s ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 \left(-\frac{(s_2 - s_1)^2}{s + z} \right) \right. \\ & \left. + \int_s^L ds_2 \int_0^s ds_1 \left(-\frac{(s - s_1)^2}{s + z} \right) \right] (s + z)^{-\frac{d}{2}} \end{aligned} \quad (3.61)$$

Останні два доданки в перших дужках можна об'єднати, оскільки границі ін-

тегрування за s_2 однакові, а для інтегралів за s_1 їх можна об'єднати в один:

$$\begin{aligned} & \int_0^L ds \int_0^L dz \left[\int_0^s ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 (s_2 - s_1) + \int_s^L ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 (s_2 - s_1) \right] \times \\ & (s+z)^{-\frac{d}{2}} + \int_0^L ds \int_0^L dz \left[\int_0^s ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 \left(-\frac{(s_2 - s_1)^2}{s+z} \right) \right. \\ & \left. + \int_s^L ds_2 \int_0^s ds_1 \left(-\frac{(s - s_1)^2}{s+z} \right) \right] (s+z)^{-\frac{d}{2}} \end{aligned} \quad (3.62)$$

Так само можна об'єднати тепер і інтеграли за змінною s_2 :

$$\begin{aligned} & \int_0^L ds \int_0^L dz (s+z)^{-\frac{d}{2}} \left[\int_0^L ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 (s_2 - s_1) \right] \\ & + \int_0^L ds \int_0^L dz \left[\int_0^s ds_2 \int_0^{s_2} ds_1 \left(-\frac{(s_2 - s_1)^2}{s+z} \right) \right. \\ & \left. + \int_s^L ds_2 \int_0^s ds_1 \left(-\frac{(s - s_1)^2}{s+z} \right) \right] (s+z)^{-\frac{d}{2}} \end{aligned} \quad (3.63)$$

Тут перший рядок дається добутком внесків діаграм для радіусу гірації в гауссовому наближенні ξ_1 (див. попередній розділ) та статистичної суми в однопетлевому наближенні Z_3 . У загальному випадку розрахунок радіусу гірації в однопетлевому наближенні можна записати як:

$$\begin{aligned} \langle R_g^2 \rangle &= Z^{-1} (\langle R_g^2 \rangle_0 - u(\text{Sum of digrams})) = \\ & \langle R_g^2 \rangle_0 Z^{-1} \left(1 - u \frac{(\text{Sum of digrams})}{\langle R_g^2 \rangle_0} \right) = \\ & \langle R_g^2 \rangle_0 (1 + u Z_x) \left(1 - u \frac{(\text{Sum of digrams})}{\langle R_g^2 \rangle_0} \right) \\ & = \langle R_g^2 \rangle_0 \left(1 - u \left[\frac{(\text{Sum of digrams})}{\langle R_g^2 \rangle_0} - Z_x \right] \right) \end{aligned} \quad (3.64)$$

Вираз в квадратних дужках можна переписати як $\frac{(\text{Sum of digrams}) - Z_x \langle R_g^2 \rangle_0}{\langle R_g^2 \rangle_0}$. Як вже згадувалось вище, діаграми, що на рисунку 3.6 позначені чорними лініями, скорочуються та не дають внеску в кінцевий вираз для радіусу гірації. Ті ж діаграми, які дають не нульові внески, можна завжди згрупувати подібно до прикладу, описаного вище, так що окремо виділяється доданок, який пропорційний до однієї з діаграм для статистичної суми, який скорочується і не входить в кінцевий вираз.

Таким чином у випадку, коли розглядається ϵ розклад, що був наведений вище для інтегралів, які не скорочуються та даватимуть внесок в кінцевий вираз можна провести розклад у ряд спочатку, а потім проінтегрувати за s' та s'' . Натомість для застосування методу Дугласа-Фріда діаграми, які складно розрахувати для довільної вимірності простору розраховуються при $d = 3$ оскільки лише в цьому випадку наближення ϵ застосовним. У результаті коефіцієнт R_1 в тривимірному просторі задається виразом:

$$\begin{aligned}
R_1 = & \frac{12}{6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r} \left(\frac{1}{225} f_c f_r \sqrt{5} {}_2F_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{1}{5} \right) (6f_c^2 + 8f_c f_r \right. \\
& + 2f_r^2 - 24f_c - 13f_r + 21) + \frac{150304993141}{5616000000000} f_c f_r \sqrt{5} {}_2F_1 \left(\frac{5}{2}, 1, \frac{3}{2}, 1, \frac{5}{2}, \frac{1}{5} \right) (f_r - 1) \\
& + \frac{1}{604800000000} f_c f_r \sqrt{5} \left(350715200529 f_r {}_2F_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{1}{5} \right) - 1226856448 f_r \right. \\
& {}_2F_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{1}{5} \right) - 350715200529 {}_2F_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{1}{5} \right) + 6261948544 \times \\
& {}_2F_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}, \frac{1}{5} \right) \left. \right) + \frac{1}{756000000} f_c f_r \sqrt{5} \left(53260656 f_c {}_2F_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{1}{5} \right) \right. \\
& + 51379680 f_r {}_2F_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{1}{5} \right) + 304704 {}_2F_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{1}{5} \right) - 67448191 \times \\
& {}_2F_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{1}{5} \right) \left. \right) + \frac{1}{18900000000} f_c f_r \sqrt{5} \left(85566240 f_r {}_2F_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{1}{5} \right) \right. \\
& - 70290784 f_r {}_2F_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{1}{5} \right) - 112336425 {}_2F_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{1}{5} \right) \\
& + 358773682 {}_2F_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{1}{5} \right) \left. \right) - \frac{1469}{33750} f_c f_r \sqrt{5} {}_2F_1 \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{1}{5} \right) (f_c - 1) \\
& + \frac{369503}{7875000} f_c^2 f_r \sqrt{5} {}_2F_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{1}{5} \right) - \frac{529}{131250} f_c^2 f_r \sqrt{5} {}_2F_1 \left(\frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{1}{5} \right) \\
& + \frac{5}{36} f_c^2 f_r \pi + \frac{4}{3} f_c^2 f_r^2 \pi + f_c^3 f_r \pi + \frac{1}{3} f_c f_r^3 \pi + \frac{503}{576} f_c f_r^2 \pi - \frac{5}{24} f_r \pi - \frac{281}{192} f_c f_r \pi \\
& + \frac{1}{2} f_r^2 \pi - \frac{4889}{315} f_c^2 - \frac{2}{3} f_c^2 f_r + \frac{5}{3} f_c^3 f_r - \frac{1}{3} f_c f_r^3 + \frac{4}{5} f_c^3 - 9.66212341 f_c f_r^2 - \frac{1}{3} f_r^3 \pi \\
& - \frac{7}{36} f_c f_r \sqrt{2} \pi - \frac{5628499}{1512000} f_c^2 f_r + 3.147036834 f_c f_r + \frac{746}{63} f_c + 2f_c^4 + \frac{389}{90} f_c f_r \sqrt{2} \\
& - \frac{1}{3} f_c^2 f_r^2 \sqrt{2} - \frac{269}{90} f_c^2 f_r \sqrt{2} + \frac{1}{3} f_c f_r^2 \sqrt{2} - \frac{4}{3} f_c^3 f_r \sqrt{2} - \frac{13}{36} f_r^2 \sqrt{2} \pi + \frac{1}{6} f_r \sqrt{2} \pi \\
& + \frac{7}{36} f_r^3 \sqrt{2} \pi + \frac{7}{36} f_c f_r^2 \sqrt{2} \pi - \frac{127}{45} f_c^3 \sqrt{2} + \frac{3764}{315} f_c^2 \sqrt{2} - f_c^4 \sqrt{2} - \frac{512}{63} f_c \sqrt{2} \left. \right) +
\end{aligned}$$

$$+8f_c + 2f_c^2\sqrt{2} - 4f_c^2 - 2f_c\sqrt{2} - \frac{4}{75}f_c f_r \sqrt{5} {}_2F_1\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{1}{5}\right) - 2f_c f_r \pi \quad (3.65)$$

З метою опису характерного розміру розеткового полімеру та впливу петель розглядається не лише відношення у порівнянні з лінійним полімером такої ж молекулярної маси, але і відношення у порівнянні з зіркою з такою ж кількістю гілок:

$$g_c^{rosette} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{rosette}}{\langle R_g^2 \rangle_{chain}} \quad (3.66)$$

$$g_s^{rosette} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{rosette}}{\langle R_g^2 \rangle_{star}} \quad (3.67)$$

тут $\langle R_g^2 \rangle_c$ та $\langle R_g^2 \rangle_s$ відповідно вирази для радіусів гірації ланцюжка та зірки, що даються виразами [181]:

$$\langle R_g^2 \rangle_{chain} = \frac{dL}{6((f_c + f_r)L)} \left(1 + \frac{2u_0}{\epsilon} + u_0 \ln((f_c + f_r)) - \frac{13}{12} \right) \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} \langle R_g^2 \rangle_{star} = & \frac{dL(3(f_c + f_r)^2 - 2f_c - 2f_r)}{6(f_c + f_r)^2} \left(1 + \frac{2u_0}{\epsilon} \right. \\ & + \frac{u_0}{12(3f_c + 3f_r - 2)} (144(f_c + f_r)^2 \ln(2) + 195(f_c + f_r) \\ & \left. - (384(f_c + f_r) \ln(2) - 78(f_c + f_r)^2 + 240 \ln(2) - 130)) \right) \quad (3.69) \end{aligned}$$

3.2.3. Розмірні відношення у випадку далекосажної взаємодії. Для початку проаналізуємо вплив утворення петлі на розмірні характеристики у випадку як короткосажної, так і далекосажної взаємодії. У цьому випадку обмежимося наявністю лише одного кільця. Також зауважимо, що одразу три можливих петлі утворюють таку архітектуру, хоча з елементами різної довжини. Оскільки в цій частині розглядається однопетлеве наближення, що дає лише якісну оцінку параметрів, вплив відносних довжин структурних елементів не розглядається. Графічно відношення зображені на рисунках 3.7 та 3.8.

Наявність забороненого об'єму веде до зростання характерного розміру розеткового полімеру, а присутність вже навіть одного кільця відіграє важливу роль у випадку малої кількості ланцюжків f_c та стає тривіальним при їх більшій кількості (див.рис. 3.8). Натомість присутність далекосажної взаємодії очікувано веде до значного зростання характерного розміру макромолекул з тим, що

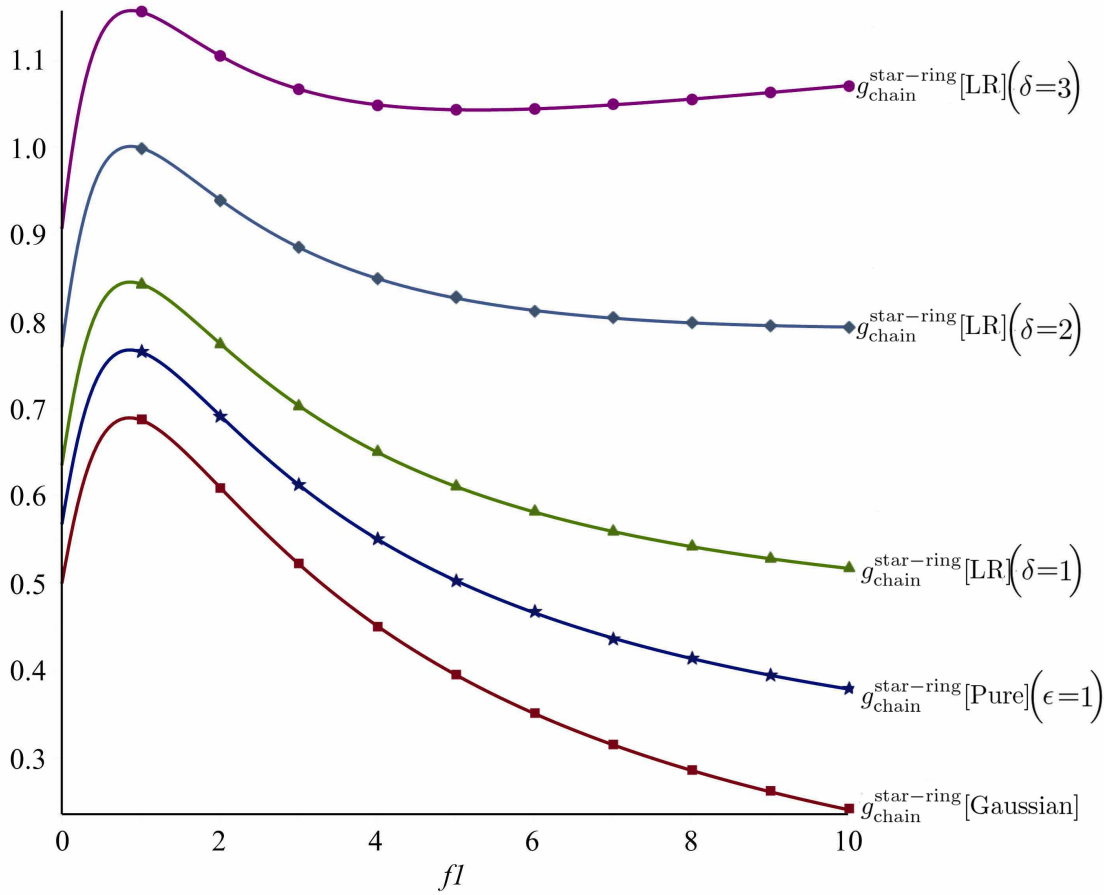


Рис. 3.7: Розмірне відношення (3.66) як функція f_c . Квадратиками тут позначено гауссовий випадок, а зірочками відношення при $d = 3(\epsilon = 1)$; трикутниками ромбиками і кружечками позначені випадки $a = 3$ ($\delta = 1$), $a = 2$ ($\delta = 2$), $a = 1$ ($\delta = 3$) відповідно.

наявність петлі вже не є тривіальним у порівнянні з зірковим полімером, так як зі зростанням кількості гілок f_c характерний розмір розетки з одним кільцем є більший від зіркового полімеру.

Цікавим є випадок $\delta = 3$, що відповідає кореляційному параметру рівному одиниці. Цей випадок описує не лише присутність сильноскорельованих домішок в системі, але також може описувати поліелектроліт. У випадку поліелектроліту говоритимемо не про усереднення за зірними реалізаціями безладу, а про усереднення за різними реалізаціями випадково розкиданих зарядів вздовж ланцюжка. Тут варто зазначити, що описується лише слабо заряджений поліелектроліт, так як у випадку високої густини заряду гауссовий доданок вже не буде домінувати (w_0 вже не буде малою величиною). У цьому випадку спостерігаємо відношення g_c в околі одиниці, що вказує на порівняно однакові розміри

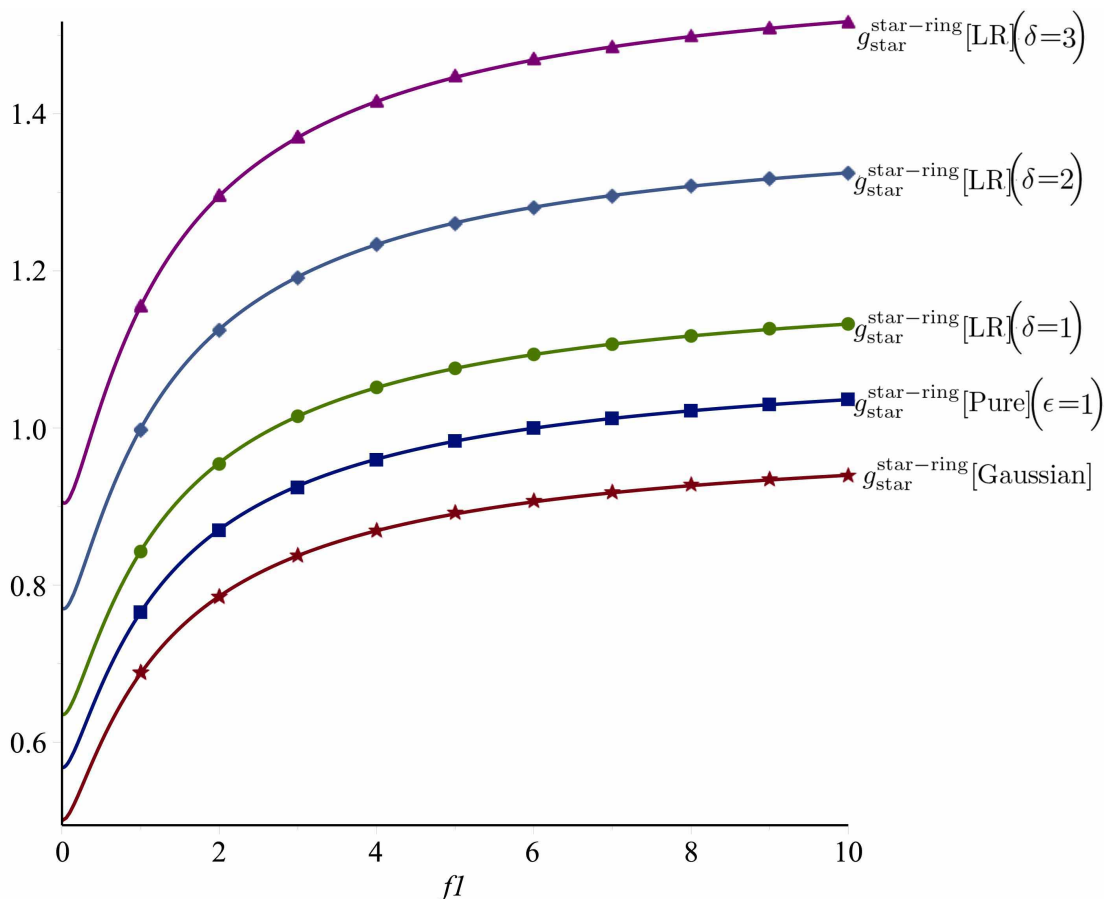


Рис. 3.8: Розмірне відношення (3.67) як функція параметру f_c , розрахована для різних значень нерухомих точок. Зірочками позначено гауссовий випадок; квадратиками: вираз (3.67) розрахований при $d = 3$ ($\epsilon = 1$); кружечками, ромбиками і трикутниками відповідні значення цього ж виразу для кореляційного параметру $a = 3$ ($\delta = 1$), $a = 2$ ($\delta = 2$), $a = 1$ ($\delta = 3$) відповідно.

лінійного та зіркового полімеру. Цей результат є лише якісним, а для кількості гілок більше п'яти (одна з них кільце) починає спостерігатись нефізична поведінка.

Зауважимо, що хоча кінцеві вирази для розмірних відношень і залежать лише від δ , проте задача в цілому містить дві константи взаємодії а тому наближення Дугласа-Фріда тут не застосовується. Таким чином порівняння з цим наближенням проводитиметься лише для короткосяжної взаємодії забороненого об'єму.

Результати аналітичних обчислень порівнюються з даними чисельного моделювання методами Монте-Карло з використанням стрижневого алгоритму та молекулярної динаміки. Спільною рисою цих методів є наявність жорстко-

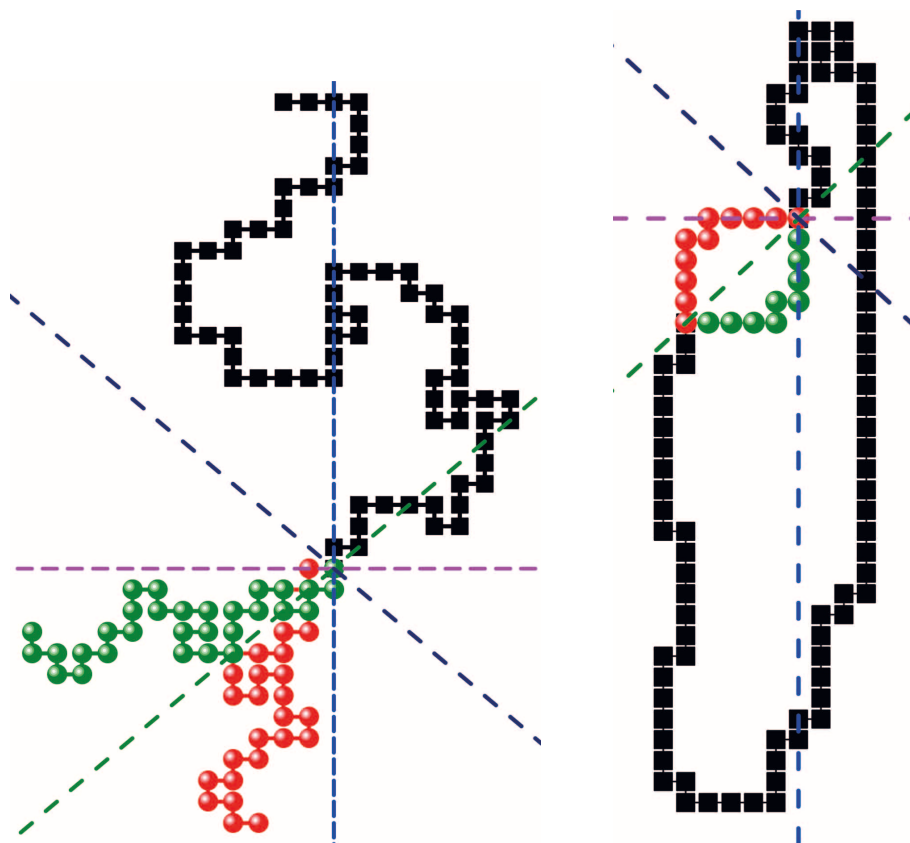


Рис. 3.9: Схематичне зображення операції стрижневого алгоритму для ланцюжка (зліва) та для кільця (справа) як блукання без самоперетинів на ґратці. Чорним позначено сегмент траєкторії що залишається без змін, червоним показано частину, що зазнає зміни, а зеленим показано результат перетворення. Штриховими лініями позначені осі симетрії

го потенціалу відштовхування, а відмінною те, що перший використовується у випадку дискретного простору (на ґратці), а другий в неперервному просторі.

3.2.4. Методи чисельного моделювання. У межах підходу стрижневого алгоритму полімерний ланцюжок розглядається як блукання без самоперетинів на простій квадратній ґратці. Зауважимо, що стрижневий алгоритм вперше був запропонований у роботі [197], а згодом модифікований і вдосконалений у роботах [101, 198]. Стрижневий алгоритм використовує операції симетрії на ґратці для генерування ансамблю конформацій полімерної макромолекули. У випадку розеткового полімеру початкова конформація задається як сукупність прямих ліній, що виходять з початку координат та утворюють лінійні гілки архітектури та кілець, сформованих з використанням алгоритму Розенблютів.

Хоча замикання в кільце для алгоритму Розенблютів і є часоємною задачею, це дозволяє ефективніше релаксувати розеткову архітектуру. Основні кроки алгоритму такі:

- випадково вибирається одна з траєкторій;
- на цій траєкторії випадковим чином вибирається один з вузлів ;
- якщо траєкторія має вільний кінець (ланцюжок), випадковим чином вибирається одна з сорока семи операцій симетрії на гратці та виконується відповідне перетворення для частини траєкторії між вільним кінцем і вибраним вузлом. У випадку, коли траєкторія є замкненою для випадково вибраної операції симетрії, шукаємо другий вузол на траєкторії, який дозволить виконати перетворення між цими вузлами без розмикання кільця. Приклад таких перетворень наведений на рисунку 3.9;
- далі перевіряється, чи нова конформація задовільняє умову блукання без самоперетенів по відношенню до всіх траєкторій архітектури. У випадку, коли траєкторія задовільняє цю умову, вона зберігається, інакше – відкидається, а вихідна для операції траєкторія повторно додається до ансамблю;
- процедура повторюється.

Перші $20N(f_c + f_r)$ операцій використовуються для релаксації архітектури та не враховуються при розрахунку спостережуваних величин. Приклад конформацій для розеткового полімеру, отриманий з використанням стрижневого алгоритму, наведено на рисунку 3.10. Наступні 10^7 операцій використовувались для розрахунку радіусів гірації.

Моделювання проводилось для ланцюжків довжиною від десяти до ста кроків, а кінцеві значення отримані з використанням скінченно-розмірного скейлінгу для усунення артефактів, пов'язаних зі скінченним розміром блукань.

Симуляції методом молекулярної динаміки базуються на бусинково-пружинковій моделі [199], тут кожна з бусинок описує один кунівський сегмент реального полімеру. Модель розглядається для випадку, коли всі бусинки є однакового розміру та мають діаметр σ . Мономери гілок прикріплюються до цен-

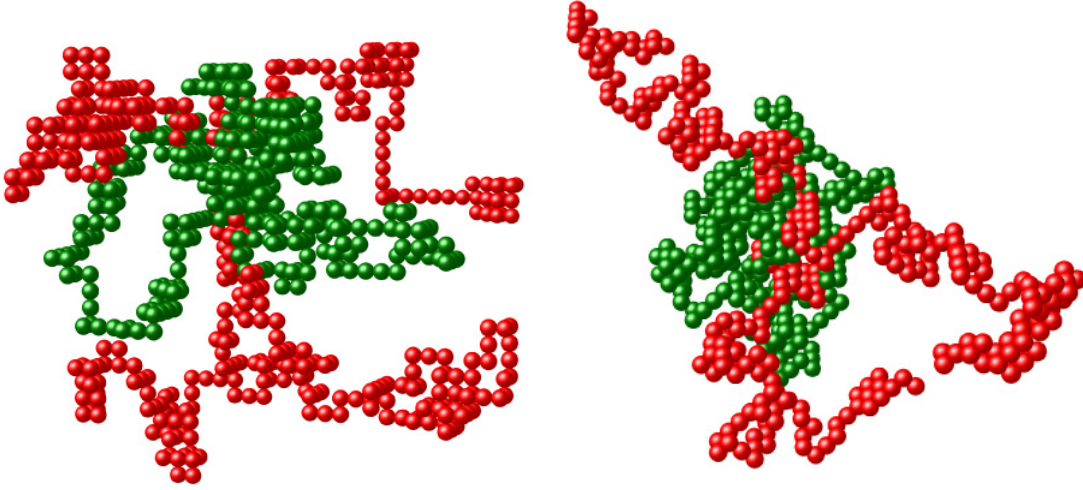


Рис. 3.10: Приклади конформацій розеткового полімеру отримані з результатів моделювання на простій кубічній ґратці. Справа : $f_c = f_r = 3$, та зліва: $f_c = f_r = 4$. Кожна з траєкторій містить $N = 100$ кроків. Червоним позначено ланцюжки, а зеленим кільця.

тального мономеру, чий розмір є порівнюваним з розміром решти бусинок. Оскільки розетковий полімер містить f_c гілок та f_r кілець, кожна з яких складається з N бусинок, у цілому розетковий полімер містить їх $(f_c + f_r)N$, не включаючи центральної бусинки. Взаємодія між бусинками дається потенціалом Кремера-Греста: [200] $V^{\text{KG}}(r) = V^{\text{FENE}}(r) + V^{\text{WCA}}(r)$, де перший доданок є скінченно-розтяжним потенціалом пружинки:

$$V^{\text{FENE}}(r) = -0.5kr_0^2 \ln [1 - (r/r_0)^2]. \quad (3.70)$$

Загалом усі бусинки між собою відштовхуються, що описується потенціалом Вікса-Чандлера-Андерсона, або ж зсуненим і обрізаним потенціалом Леннарда-Джонса:

$$V^{\text{WCA}}(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 + 1/4] \theta(2^{1/6}\sigma - r). \quad (3.71)$$

У виразах (3.70) та (3.71), r позначає відстань між центрами двох бусинок, ϵ та σ визначають одиниці вимірювання енергії та відстані відповідно. Решту ж параметрів мають фіксовані значення $k = 30\epsilon/\sigma^2$ та $r_0 = 1.5\sigma$. У виразі. (3.71) використовується функція Хевісайда:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (3.72)$$

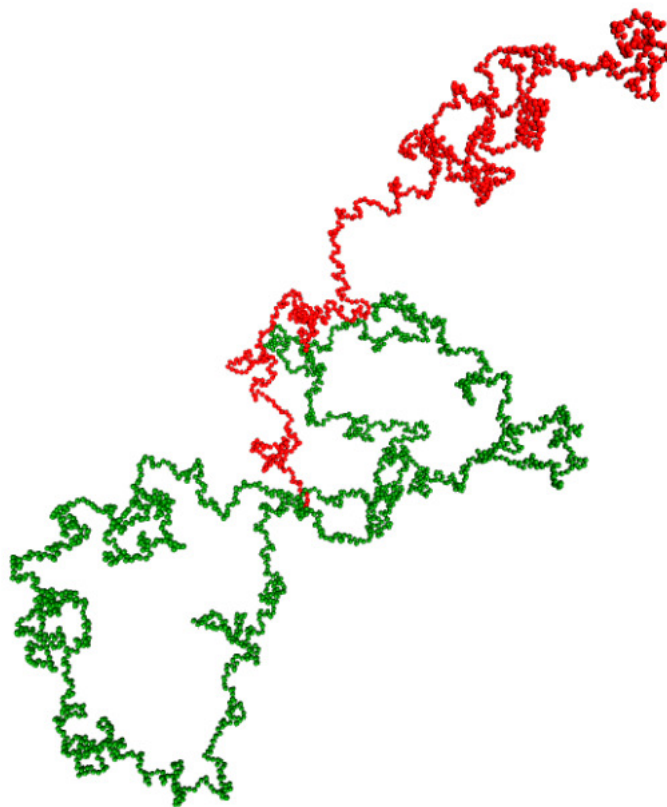


Рис. 3.11: Приклад траєкторії з симуляції молекулярної динаміки для розеткового полімеру з $f_r = 2$ кільцями та $f_c = 1$ ланцюжками. Ступінь полімеризації N кожного ланцюжка 1000. Лінійна гілка позначена червоним, а кільця зеленим.

Для отримання конформацій розв'язуються Ньютонівські рівняння з використанням алгоритму швидкості Верле. Симуляції проводяться при постійній температурі, що забезпечується термостатом. Останній вводиться в рівняння за допомогою Ланжевенівського доданку з коефіцієнтом $\zeta = 0.5 m \tau^{-1}$ де $\tau = \sqrt{m \sigma^2 / \epsilon}$ одиниця часу, а $m = 1$ маса бусинки. Інтегрування рівнянь руху проводиться з кроком $\Delta t = 0.003 \tau$ в кубічному боксі з періодичними граничними умовами у всіх напрямках. Для проведення розрахунків використовувався пакет Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [201], а зразок конформації був отриманий з використанням Visual Molecular Dynamics (VMD) [202].

Початкові конформації для зіркоподібних полімерів отримувались з допомогою блукання без самоперетинів, а потім поміщені в симуляційну комірку. Моделювання для розеткових полімерів проводилось для довжин гілок $N =$

100, 500, 1000 та 3000.

Для збільшення кількості конформацій у кожному з випадків симуляційна комірка містила 12 ідентичних молекул, які не взаємодіють між собою. Відключення взаємодії між молекулами забезпечує умову сильнорозведеного розчину. Перший етап симуляції проводиться, поки розеткові полімери не досягають рівноважної конформації. Цей етап проводиться для щонайменше трьох часів релаксації τ_R для відповідної системи, де τ_R визначається як час релаксації радіуса гірації гілки розетки. З цією метою використовується відповідна автокореляційна функція. Необхідний час для релаксації залежить від ступеня полімеризації гілки розеткового полімеру. Після досягнення рівноваги симуляції проводились для часів, що сягають а ж до $10^6 \tau$, результати, отримані з них, використовувались для розрахунку радіуса гірації.

Обидва параметри, що описують архітектуру розеткового полімеру (f_c ланцюжків та f_r кілець), змінюються в межах від одного до чотирьох. На основі даних, отриманих в симуляціях, розраховувались розмірні відношення (3.66) та (3.67) для кожної з розглянутих довжин. Обидва відношення дефакто означаються для безмежнодовгих гілок ($N \rightarrow \infty$), але так як симуляції проводяться для макромолекул зі скінченною довжиною гілок для отримання значень відношень, що потім порівнюватимуться з даними аналітичних розрахунків, використовується лінійна апроксимація для усунення ефектів скінченного розміру:

$$g_i(N) = g_i + A_i/N, \quad (3.73)$$

де $i = c, s$ та A_i константи апроксимації.

3.2.5. Аналіз результатів та обговорення. На рисунках 3.12 та 3.13 зображені результати як аналітичних, так і чисельних розрахунків, а також деякі наявні експериментальні дані для розмірних відношень g_c та g_s для розеткових полімерів. Дані на графіках наведені як функція кількості ланцюжків f_c в розетковому полімері для різних фіксованих значень кількості кілець f_r в архітектурі. Зауважимо, що для всіх розглянутих наборів параметрів галуження, результати отримані в однопетлевому наближенні реномгрупового підхо-

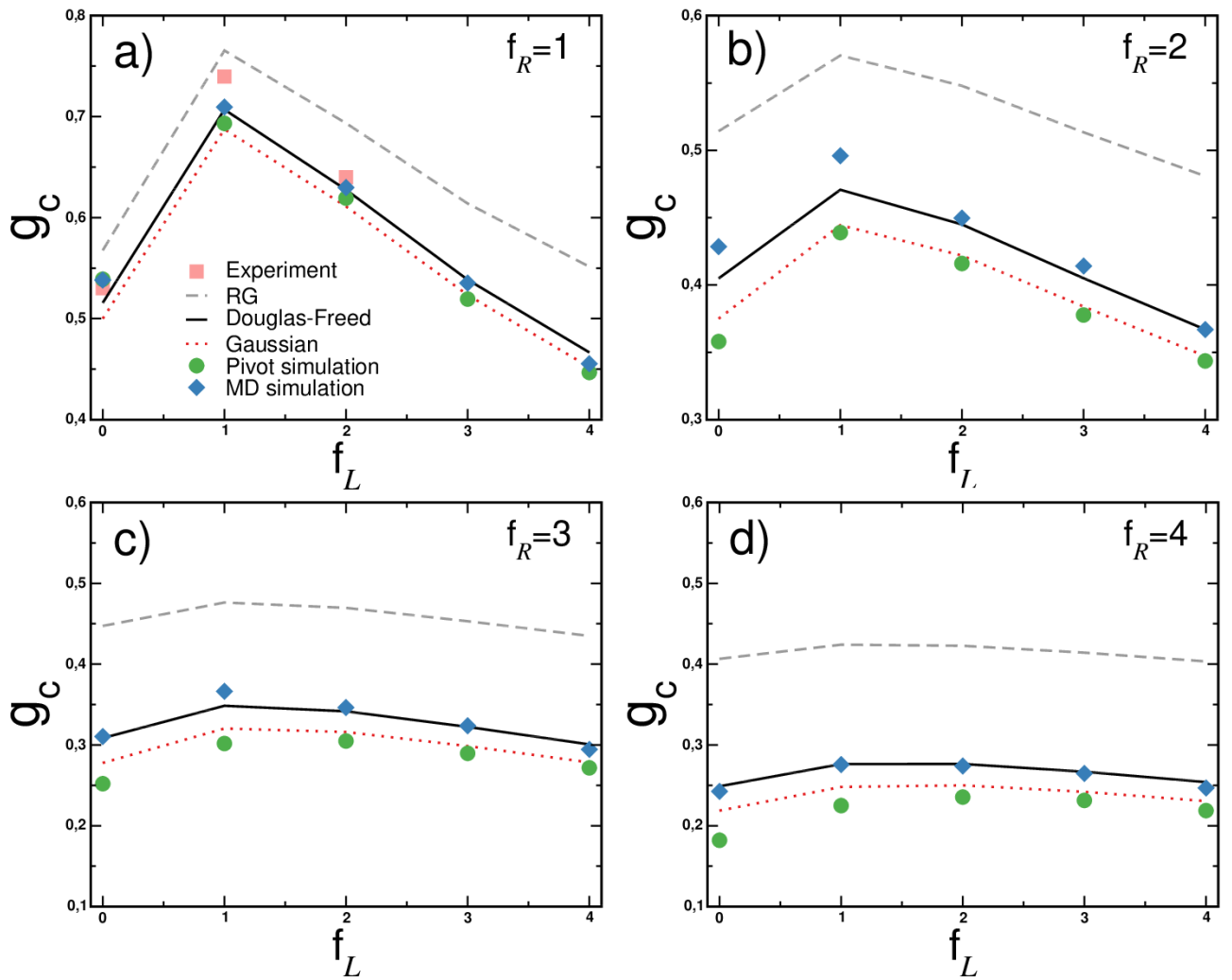


Рис. 3.12: Розмірне відношення g_c для розеткових полімерів у порівнянні з лінійним полімером, як функція кількості ланцюжків f_c . Графіки наведені для різної кількості кілець f_r , що позначено на рисунках. Дані наведені для двох методів чисельного моделювання: кружечками (граткова модель) а ромбиками (модель в неперервному просторі). Лініями позначено дані аналітичних розрахунків: Гауссове наближення (зі статті [166]) (точковою лінією), ренормгрупове передбачення (штриховою лінією) та наближення Дугласа-Фріда (суцільною лінією). Експериментальні дані позначені квадратами для кілець взяті з роботи [179] ($f_r = 1$ та $f_c = 0$), а для пуголовкоподібних полімерів зі статті [96] ($f_r = 1$ та $f_c = 1, 2$)

ду(штрихові лінії на графіках) дають лише якісне узгодження з результатами як чисельного моделювання (кружечки та ромбики), так й експерименту (квадратики) [96, 179]. Фактично результати ренормгрупи та гауссового наближення [166] (точкова лінія) відображають своєрідні верхню і нижню границю відповідно для чисельних та експериментальних даних. Однак результати наближен-

ня Дугласа-Фріда (суцільна лінія) дають значно краще узгодження з даними як симуляцій в методі молекулярної динаміки, так і з даними експериментальних вимірювань. Це узгоджується з оригінальним висновком з роботи [31], у якій дається висновок, що для кількісного узгодження ренорм групових результатів з експериментальними чи симуляційними спостереженнями, необхідно враховувати вищі порядки теорії збурень за константою взаємодії. У цій же роботі ренорм груповий розрахунок проводиться лише в першому порядку теорії збурень.

У цьому місці варто зауважити, що результати, отримані у межах ґраткової моделі, краще узгоджуються з результатами гауссового наближення а ніж надближенням Дугласа-Фріда, а часом мають і менші значення ніж прогнозовані для ідеального розеткового полімеру. Для цього може бути дві причини. Одна з них той факт, що у випадку ґраткової моделі розглядаються відносно короткі гілки до $N = 150$ кроків у ланцюжку. У цілому цього достатньо і результати отримані для радіусів ґірації для різних N , мають коректну скейлінгову поведінку. Інша причина може виходити від дискретного середовища (ґратки), у якому розглядаються розеткові полімери, так як у цьому випадку є суттєво менша кількість доступних конформацій особливо для кільцевих гілок. На рисунках 3.10 та 3.11 наведені приклади конформацій з алгоритмів. Зауважимо, що конформації на рисунку 3.10 компактніші, а кільця (зелені кульки) знаходяться ближче до центру. Така компактифікація кілець в околі центру і веде до нижчих значень відношення. Також варто зазначити, що це не є фізичною поведінкою, а радше артефактом моделі, що обмежує її використання для опису полімерів з великою кількістю петель. Ця ситуація є майже несуттєвою при $f_r = 1$, але погіршується зі зростанням кількості кілець.

Чисельні оцінки розмірного відношення дано для окремого кільця в хорошому розчиннику (а саме для $f_r = 1, f_c = 0$) у порівнянні з лінійним полімером такої ж довжини N є: $g_c^{\text{sim}} = 0.539$ (див рисунок 3.12а). Це значення непогано узгоджується з результатом, отриманим в наближенні Дугласа-Фріда $g_c^{\text{DF}} = 0.516$. Воно також близьке до значення, отриманого з експериментальних

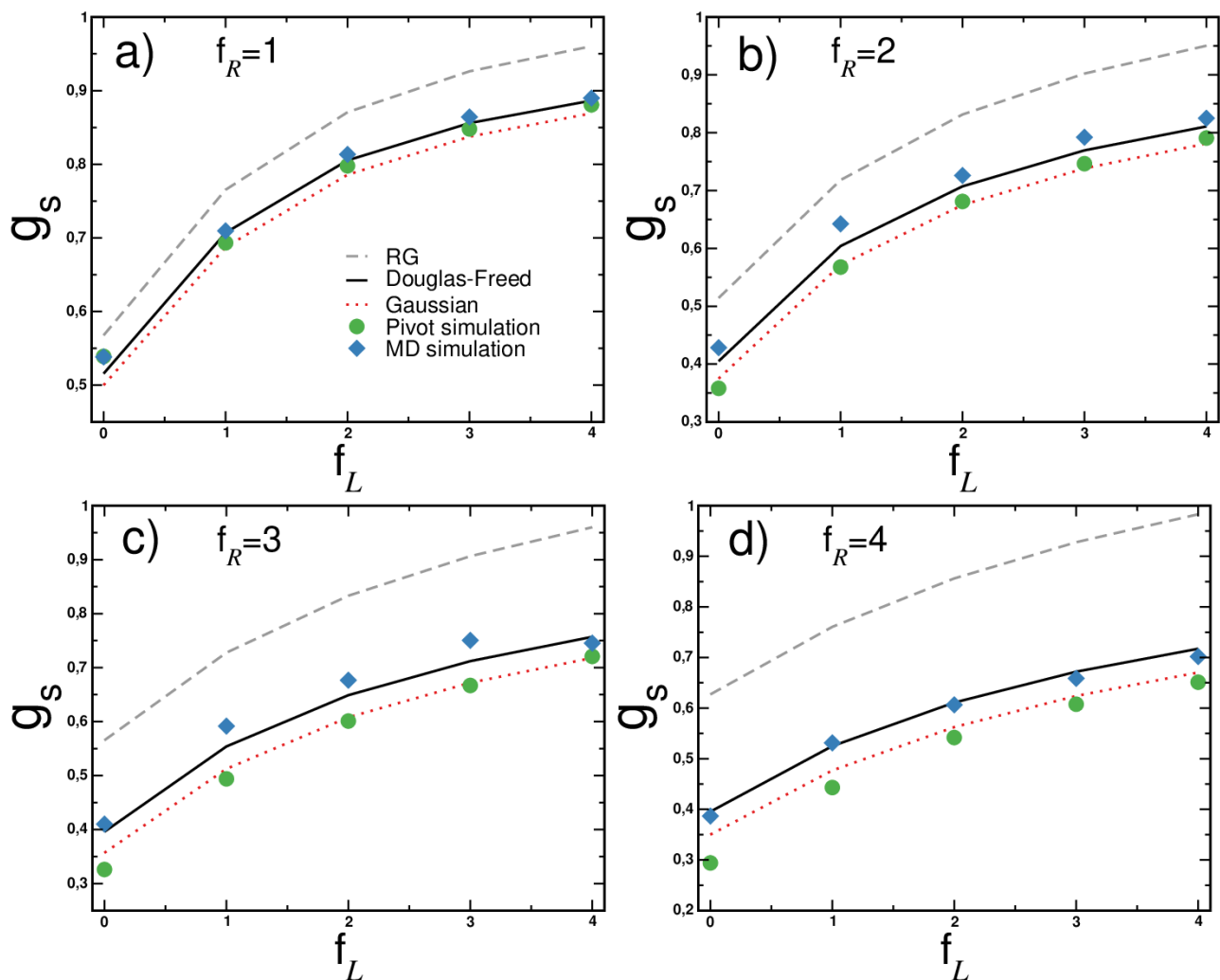


Рис. 3.13: Розмірне відношення g_s для розеткових полімерів в порівнянні з зірковим полімером що містить $f_c + f_r$ гілок. Всі позначення ті ж, що і на рисунку 3.12.

вимірювань $g_c^{\text{exp}} = 0.53$ [179]. Цей результат підтримує добре відомий факт, що цільця мають значно компактніший характерний розмір ніж лінійні полімери. Зауважимо, що значення g_c^{sim} , g_c^{DF} та g_c^{exp} є дещо більшими від відповідного значення для ідеального кільця $g_c = 0.5$ [4]. Для усіх розглянутих випадків розеткового полімеру (а саме для $f_c > 0$) розмірне відношення g_c спадає зі зростанням кількості гілок (див.рис. 3.12). Цей тренд також збігається з іншими відомими експериментальними спостереженнями, а саме для пуголовкоподібних полімерів з одним $f_c = 1$ та двома $f_c = 2$ хвостиками [96]. З графіків також можна зробити висновок, що зі зростанням кількості кілець відношення також спадає, і спадає суттєво. Це підтверджує важливу роль петлеутворення в процесах компактифікації біологічних макромолекул.

Розмірне відношення g_s , що порівнює розетковий та зірковий полімери з однаковими кількостями гілок, зображено на рисунку 3.13. Як і очікувалось зі зростанням кількості ланцюжків в розетковому полімері характерний розмір (розмірне відношення) зростає, але разом з тим, чим більше кілець в архітектурі, тим менший характерний розмір та відповідне відношення.

3.3. Висновки

У розділі розглядається вплив петлеутворення на універсальні властивості макромолекул з одним центром галуження у випадку, коли між мономерами діє відштовхування, що може бути спричинене:

- розчинником, який притягується до мономерів та веде до набухання, що ефективно описується короткосяжним відштовхуванням (хороший розчинник);
- присутність в розчині далекосяжно скорельованих домішок;
- наявність на полімерному ланцюжку заряду (поліелектроліти) низької густини.

Для початку розглядаються імовірності утворення петель на зіркових полімерах. Загалом є сім типів можливих петель за участі лише двох мономерів (це найбільш імовірні петлі). Розрахунок скейлінгових показників для імовірності їх утворення показує, що лише два з цих показників залежать від ступеня галуження зіркового полімеру. Цікаво те, що для цих двох випадків петля утворюється за участю ядра зіркового полімеру, а їх імовірність утворення знижується зі зростанням кількості гілок. Також показано, що присутність в системі далекосяжної взаємодії між мономерами веде до пригнічення петлеутворення.

Аналіз характерного розміру розеткових полімерів в хорошому розчиннику показує, що наявність кілець веде до компактифікації архітектури у порівнянні з зірковим полімером з такою ж кількістю гілок. У той же час присутність далекосяжного відштовхування між мономерами веде до суттєвого набухання клубка з тим, що розетковий полімер може мати більший характерний розмір ніж аналогічний зірковий полімер. Варто відзначити, що ці спостереження в межах

ренормгрупового підходу дають лише якісну оцінку характерного розміру розеткового полімеру у порівнянні як з лінійними, так і зірковими полімерами. З метою кількісної оцінки у випадку короткосяжного відштовхування використовується наближення Дугласа-Фріда. Результати, отримані в цьому наближенні, мають добре кількісне узгодження з даними чисельного моделювання методом молекулярної динаміки.

РОЗДІЛ 4

СКЛАДНОГАЛУЖЕНІ ПОЛІМЕРИ З ДВОМА ЦЕНТРАМИ
ГАЛУЖЕННЯ

У розділі розглядаються складно галужені полімери з двома центрами галуження: пом-пом полімери та гантельковий полімер. У першому випадку аналізується як вплив ступенів галуження f_1 , f_2 на характеристики розміру та форми, так і вплив відносної довжини основи на них. Окрім добре відомого відношення між радіусом гірації пом-пому та лінійного полімера, розглядається ще низка інших універсальних розмірних відношень, деякі з них були розглянені вперше. Результати, отримані в рамках неперервної моделі для універсальних розмірних співвідношень, були порівняні з даними симуляцій в методах дисипативної динаміки та Монте-Карло (стрижневий алгоритм), а результати для асферичності якісно порівнюються з даними, отриманими з допомогою методу Вея.

Для гантелькових полімерів увага зосереджується на порівнянні даних аналітичних розрахунків з даними молекулярної динаміки для розмірного відношення g_c та аналізі властивостей форми в рамках молекулярної динаміки та методу Вея.

Результати були опубліковані в статтях [79, 89, 90, 85].

4.1. Пом-пом полімер

В рамках моделі Едвардса [7] пом-пом полімер, який схематично зображено на рисунку 4.1 описується як сукупність F траєкторій довжиною L_i , що параметризовані радіус векторами $\vec{r}_i(s)$, $0 \leq s \leq L_i$, $i = 1, \dots, F$. Гамільтоніан для даної архітектури дається виразом:

$$H_F = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^F \int_0^{L_i} ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2 + \frac{u}{2} \sum_{i,j=1}^F \int_0^{L_i} ds' \int_0^{L_j} ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) \quad (4.1)$$

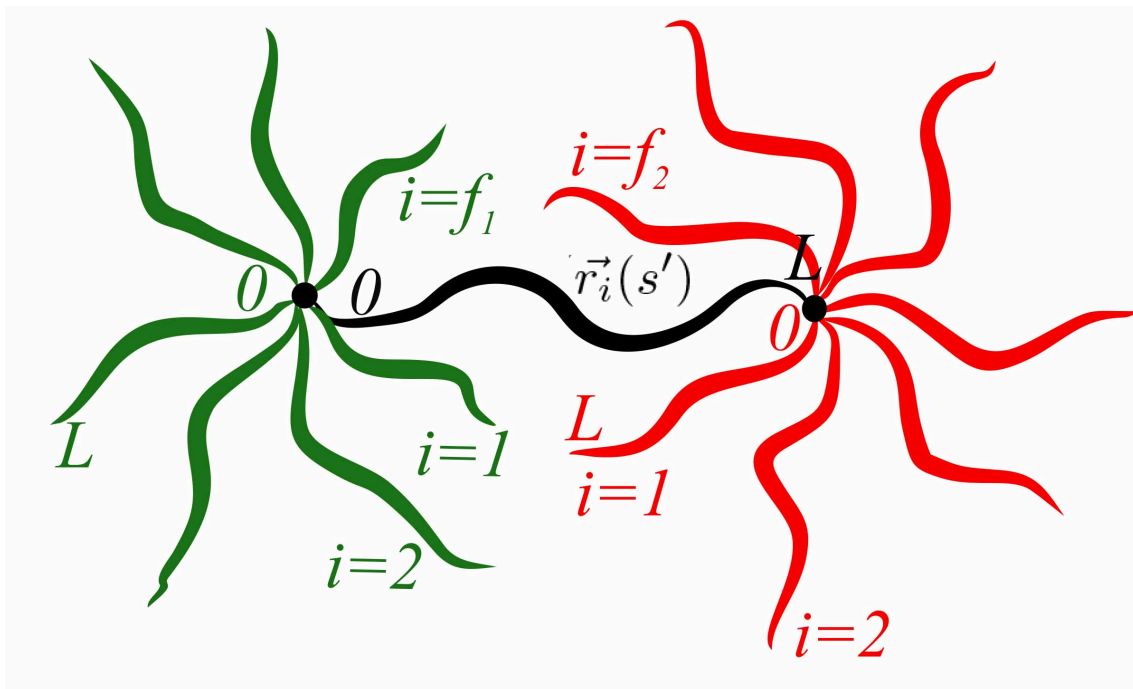


Рис. 4.1: Схематичне зображення пом-пом полімеру, який складається з основи, до кінців якої прикріплені центри галуження з функціональностями f_1 та f_2 .

де перший доданок описує зв'язність кожного з ланцюжків, а другий – ефективно відштовхування або ж ефект забороненого об'єму між ланцюжками з константою взаємодії u .

Архітектура макромолекули дається статистичною сумою:

$$Z^{\text{pom-pom}} = \int D\vec{r}(s) \prod_{i=1}^{f_1} \prod_{j=1}^{f_2} \delta(\vec{r}_i(0) - \vec{r}_0(0)) \times \delta(\vec{r}_j(0) - \vec{r}_0(L_c)) e^{-H_F} \quad (4.2)$$

тут ланцюжок основи, який сполучає два центри галуження, рахується як $0i$, а набори траєкторій, f_1 та f_2 закріплені одним кінцем у початку координат ($\vec{r}_0(0)$) та на іншому кінці ланцюжка основи ($\vec{r}_0(L_c)$) відповідно. Зауважимо, що у цьому випадку розглядається випадок, коли основа має довжину L_c , а бокові ланцюжки L . А відношення між ними $L_c/L = l$ в границі безмежно довгих ланцюжків залишається скінченною величиною.

Традиційно в неперервній моделі статистична сума розраховується, як розклад у ряд теорії збурень за константою взаємодії u , оскільки вважається, що внесок від другого доданку в гамільтоніані є суттєво меншим ніж гауссовий доданок. Як і в попередньому розділі розгляд обмежується першим порядком

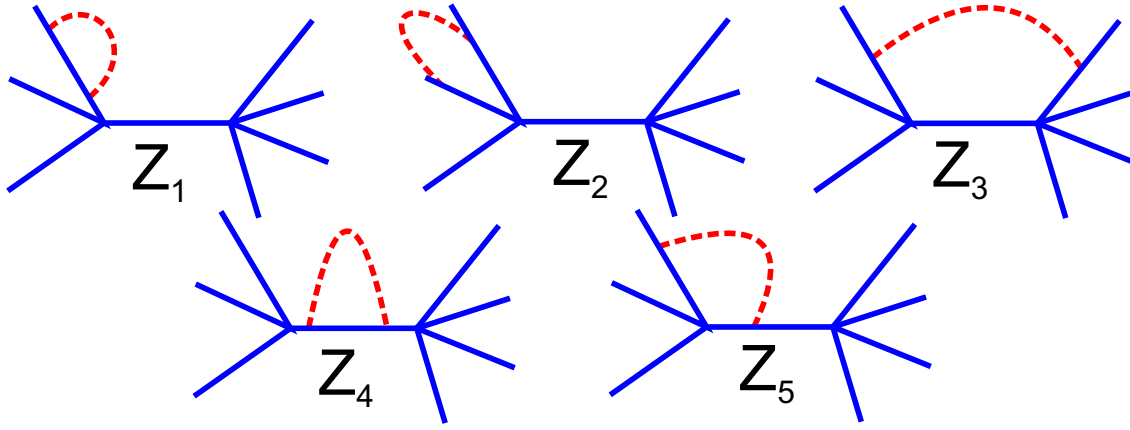


Рис. 4.2: Схематичне зображення діаграм для розрахунку статистичної суми в першому порядку теорії збурень. Суцільними лініями позначено траєкторії ланцюжків, а штрихованою взаємодію відштовхування між мономерами.

за константою u , що відповідає однопетлевому наближенню:

$$\begin{aligned}
 Z_{f_1, f_2}^{pom-pom} = & \frac{1}{Z_0} \prod_{i=1}^{f_1} \prod_{j=1}^{f_2} \int D\vec{r}(s) \delta(\vec{r}_i(0) - \vec{r}_0(0)) \delta(\vec{r}_j(0) - \vec{r}_0(L)) \times \\
 & \left(\exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \int_0^L ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2 \right) - \right. \\
 & \left. -\frac{u}{2} \sum_{i,j=1}^f \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) \times e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \int_0^L ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2} \right) \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

де $Z_0 = \prod_{i=1}^{f_1} \prod_{j=1}^{f_2} \int D\vec{r}(s) \delta(\vec{r}_i(0) - \vec{r}_0(0)) \delta(\vec{r}_j(0) - \vec{r}_0(L)) e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \int_0^L ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2}$ – статистична сума пом-пом полімеру без врахування ефекту забороненого об'єму. Для розрахунку другого доданку в (4.3) розглядається набір діаграм, зображених на рисунку 4.2. Перша з діаграм описує взаємодію між мономерами одного бокового ланцюжка, а тому в кінцевий вираз входить з множником $f_1 + f_2$, відштовхування між боковими гілками зі спільним центром галуження описується діаграмою Z_2 та враховується з множником $(f_1(f_1 - 1) + f_2(f_2 - 1))/2$. Третя діаграма відображає відштовхування між гілками на різних центрах галуження та враховується з множником $f_1 f_2$. Діаграми Z_4 та Z_5 описують взаємодії всередині основи та основи з боковими гілками, а тому враховуються без та з $f_1 + f_2$ відповідно.

Для розрахунку діаграм використовується Фур'є перетворення для Дельта

функції:

$$\delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\vec{p}_u e^{(-i\vec{p}_u(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')))} \quad (4.4)$$

У результаті чого діаграми даються виразами:

$$Z_1 = \frac{u(2\pi)^{-d/2} L^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)}, \quad (4.5)$$

$$Z_2 = \frac{u(2\pi)^{-d/2} L^{2-d/2} (2^{2-d/2} - 2)}{(1-d/2)(2-d/2)}, \quad (4.6)$$

$$Z_3 = \frac{u(2\pi)^{-d/2} L^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)} \left((2L + L_c)^{2-d/2} - 2(L + L_c)^{2-d/2} + L_c^{2-d/2} \right), \quad (4.7)$$

$$Z_4 = \frac{u(2\pi)^{-d/2} L_c^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)}, \quad (4.8)$$

$$Z_5 = \frac{u(2\pi)^{-d/2} L^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)} \left((L + L_c)^{2-d/2} - 2(L)^{2-d/2} - L_c^{2-d/2} \right). \quad (4.9)$$

Остаточна статистична сума в однопетлевому наближенні для пом-пом полімеру з урахуванням множників ϵ вираз:

$$\begin{aligned} Z_{f,f}^{\text{pom-pom}} = 1 - u_0 \left(\frac{2f(f-1) - 2}{\epsilon} + f^2 - f - 1 \right. \\ \left. - \ln(l)(f-1)^2 + 2f \ln(1+l)(f-1) - f \ln(2)(f-1) - f^2 \ln(l+2) \right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Зауважимо, що в цьому виразі внески від діаграм розглянуті як розклади в ряд за відхиленням від верхньої критичної вимірності $\epsilon = 4 - d$. Вираз для статистичної суми використовується при розрахунку спостережуваних величин, які усереднюються за ансамблем конфігурації згідно з виразом:

$$\langle (\dots) \rangle = \frac{1}{Z_{f_1, f_2}^{\text{pom-pom}}} \prod_{i=1}^f \prod_{j=1}^f \int D\vec{r}(s) \delta(\vec{r}_i(0) - \vec{r}_0(0)) \delta(\vec{r}_j(0) - \vec{r}_0(L)) e^{-H} \quad (4.11)$$

Подібно до статистичної суми радіус ґірації пом-пом полімеру також розраховується з використанням низки діаграм. Перша група цих діаграм, яка описує зіркоподібні частини структури була описана в попередньому розділі та зображена зліва на рисунку 3.6. Друга відображає взаємодії типові для пом-пом полімеру і наведена на рисунку 4.3. Подібно до попереднього розділу діаграми

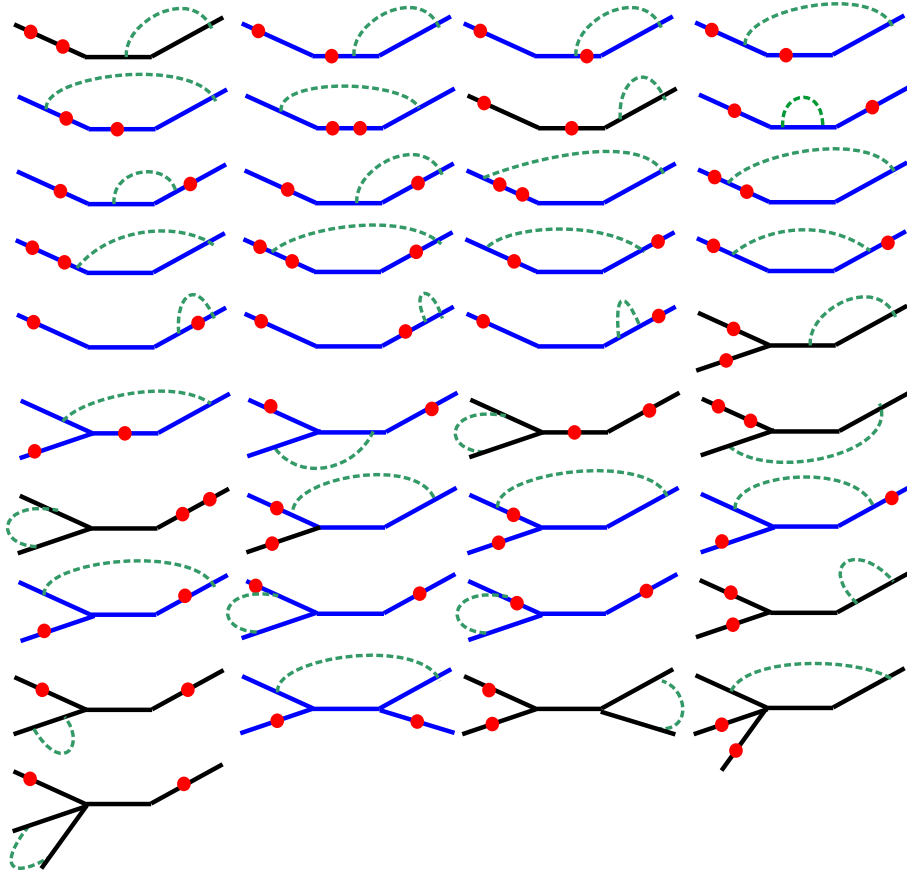


Рис. 4.3: Схематичне представлення діаграм для розрахунку радіусу гірації пом-пом полімеру.

позначені чорним кольором не дають внеску в кінцевий вираз для радіусу гірації. Вираз для радіусу гірації пом-пом полімеру в загальному вигляді можна представити як:

$$\langle R_g^2 \rangle_{\text{pom-pom}} = \langle R_g^2 \rangle_{\text{pom-pom}}^0 (1 - u_0 R_{pp}(d, l, f_1, f_2)) \quad (4.12)$$

де $a = L_c/L$, $\langle R_{g,\text{pom-pom}}^2 \rangle_0$ – радіус гірації пом-пом полімеру в гауссовому наближенні:

$$\langle R_{g,\text{pom-pom}}^2 \rangle_0 = \frac{(f_1 + f_2)(3f_1 + 3f_2 - 2 + 3l^2) + 3(2f_1f_2 + f_1 + f_2)l + l^3}{6(FL)^2} \quad (4.13)$$

Внесок від забороненого об'єму $R_{pp}(d, l, f_1, f_2)$ дається виразом:

$$\begin{aligned} R_{pp} = & \frac{((f_1 + f_2)(3f_1 + 3f_2 - 2 + 3l^2) + 3(2f_1f_2 + f_1 + f_2)l + l^3)^{-1}}{(d - 10)(d - 4)(d - 2)d(d - 6)(d - 8)} \\ & (23040f_2 + 23040f_1 + 14848df_1f_2 - 2464d^2f_1f_2 - 8d^4f_1f_2 - 112d^3f_1^2f_2 \\ & - 112d^3f_1f_2^2 + 224d^3f_1f_2 + 1232d^2f_1^2f_2 - 38400f_1^2 - 38400f_2^2 + 4d^4f_1^3 \\ & + 23040f_1^2f_2 + 23040f_1f_2^2 + 12848df_1^2 + 12848df_2^2 - 5696df_2^3 - 2180d^2f_2^2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -5696df_1^3 + 1136d^2f_2^3 - 2180d^2f_1^2 + 196d^3f_1^2 + 196d^3f_2^2 + 1136d^2f_1^3 + 4d^4f_2^3 \\
& -7d^4f_1^2 - 7d^4f_2^2 - 112d^3f_1^3 - 112d^3f_2^3 + 4d^4f_1^2f_2 + 4d^4f_1f_2^2 - 7424df_1f_2^2 \\
& + 3d^4f_2 - 84d^3f_1 - 84d^3f_2 + 1044d^2f_2 - 7152df_2 + 15360f_1^3 + 15360f_2^3 \\
& - a^{3-\frac{d}{2}}(f_2 - 1)(f_1 - 1)(12(d - 8)(d - 10)(d^2f_1f_2 - 10df_1f_2 + 24f_1f_2 + 8f_1 \\
& + 8f_2) + 4(d - 10)(d^3 - 18d^2 + 80d - 192)(f_1 + f_2)l + d(d - 2)(d^2 - 26d \\
& + 136)a^2) + 1044d^2f_1 - 7152df_1 - 46080f_1f_2 - 7424df_1^2f_2 + 1232d^2f_1f_2^2 \\
& + (l + 1)^{1-\frac{d}{2}}(24f_1f_2(d - 10)(d - 6)(d - 8)(d - 4)(f_2 - 1)(f_1 - 1) \\
& - 12(f_2 - 1)(f_1 - 1)(4f_1f_2 - f_1 - f_2)(d - 10)(d - 6)(d - 8)(d - 4)(l + 1) \\
& + (12(d - 8))(d - 10)(16f_1f_2(3f_1f_2 - 4f_1 - 4f_2 + 5) + 24(f_1^2 + f_2^2 - f_1 - f_2) \\
& + d(f_2 - 1)(f_1 - 1)(2f_1f_2 - f_1 - f_2)(d - 10))(l + 1)^2 + 4(f_1 + f_2 - 1) \times \\
& (2f_1f_2 - f_1 - f_2)(d - 10)(d^3 - 18d^2 + 80d - 192)(l + 1)^3 + d(d - 2) \times \\
& (d^2 - 26d + 136)(2f_1f_2 - f_1 - f_2)(l + 1)^4) + 4(f_1^2 + f_2^2 - f_1 - f_2)(d - 10) \times \\
& (d^3 - 18d^2 + 128d - 576)l - (2 + l)^{1-\frac{d}{2}}f_1f_2(48(d - 10)(d - 6) \times \\
& (d - 8)(d - 4)(f_2 - 1)(f_1 - 1) - 12(d - 10)(d - 6)(d - 8)(d - 4) \times \\
& (4f_1f_2 - 5f_1 - 5f_2 + 6)(2 + a) + 12(d - 10)(d - 6)(d - 8)(d - 4)(2 + l)^2 \times \\
& (f_1f_2 - 2f_1 - 2f_2 + 3) + 4(d - 10)(d^3 - 18d^2 + 80d - 192)(f_1 + f_2 - 2) \times \\
& (2 + l)^3 + d(d - 2)(d^2 - 26d + 136)(2 + l)^4) + 2^{3-\frac{d}{2}}(f_1^2 + f_2^2 - f_1 - f_2) \times \\
& (d^4f_1 + d^4f_2 - 28d^3f_1 - 28d^3f_2 + 188d^2f_1 + 188d^2f_2 - 272df_1 - 272df_2 \\
& + 1920f_1 + 1920f_2 - 3840 + (d - 10)(d^3 - 18d^2 + 8d - 192)l)) \quad (4.14)
\end{aligned}$$

Зважаючи на велику кількість параметрів у цій задачі, розгляд їх впливу на характеристики форми розбивається на кілька частин. Спочатку розглядатиметься вплив ступеня галуження, для чого фіксується $l = 1$ та $f_1 = f_2 = f$. Далі при фіксованій кількості гілок розглядатиметься вплив нерівномірного розподілу гілок на центрах галуження на характеристики форми. На завершення при фіксованому ступені галуження розглядатиметься вплив довжини основи l .

4.1.1. Симетричний випадок. Для опису впливу ступеня галуження на характерний розмір, окрім відношення g_c , яке традиційно розглядається тут

також розглядається кілька інших відношень, щоб описати вплив на різних масштабах.

Розгляд розпочинається з розрахунку відстані між кінцями ланцюжків. Це дозволить описати просторове видовження макромолекули в розчині. З цією метою розглядаються різні можливості:

1) відстань між вільними кінцями двох випадково вибраних ланцюжків на одному з центрів галуження “помів”:

$$\langle r_{f_1, f_1}^2 \rangle = \frac{2}{f(f-1)} \sum_{i,j=1}^f \langle (\vec{r}_i(L) + \vec{r}_j(L))^2 \rangle; \quad (4.15)$$

2) відстань між кінцями двох ланцюжків на різних “помах”:

$$\langle r_{f_1, f_2}^2 \rangle = \frac{1}{f^2} \sum_{i,j=1}^f \langle (\vec{r}_i(L) + \vec{r}_0(L) + \vec{r}_j(L))^2 \rangle. \quad (4.16)$$

Як і у випадку радіуса гірації для розрахунку використовується діаграмна техніка. Схематично діаграми подібні до попередніх лише з точками обмеження, фіксованими на кінцях ланцюжків. Тут як і у випадку статстичної суми, наведеному вище, вирази розглядаються з коефіцієнтами, записаними як ряди за ϵ :

$$\langle r_{f_1, f_1}^2 \rangle = 2Ld \left(1 + u \left(\frac{2}{\epsilon} - \frac{4f+9}{12} - 2f(\ln(2) - \ln(3)) \right) \right), \quad (4.17)$$

$$\langle r_{f_1, f_2}^2 \rangle = 3Ld \left(1 + u \left(\frac{2}{\epsilon} + \frac{\ln(2)(2f-2)}{3} + \frac{\ln(3)(1+2f)}{3} - \frac{f^2 - 9f - 10}{18} \right) \right). \quad (4.18)$$

Так само можна записати і вираз для радіуса гірації:

$$\begin{aligned} \langle R_g^2 \rangle_{pot-pot} = \langle R_{g, pot-pot}^2 \rangle_0 & \left(1 + u_0 \left(\frac{2}{\epsilon} + \frac{1}{12(6f+1)} (12f^4 + 1296f^3 \ln(3) \right. \right. \\ & - 864f^3 \ln(2) - 972 \ln(3) f^2 + 1056 \ln(2) f^2 \\ & \left. \left. - 648f^3 - 192 \ln(2) f + 246f^2 + 52f - 13) \right) \right) \end{aligned} \quad (4.19)$$

де вираз у гауссовому наближенні у симетричному випадку дається спрощеною формулою:

$$\langle R_g^2 \rangle_{pot-pot}^0 = \frac{dL}{6(2f+1)^2} \left(3f^2 + \frac{4}{3}f + \frac{1}{6} \right). \quad (4.20)$$

Як уже зазначалось раніше, у рамках неперервної моделі спостережувані величини розраховуються в границі безмежно довгих ланцюжків. Це є однією з причин чому для порівняння з експериментальними результатами чи результатами симуляцій розглядаються розмірні відношення [31, 4, 181]. Такі відношення є універсальними, оскільки не залежать від деталей моделі, що використовується, чи деталей хімічної структури. Також ці відношення не залежать від масштабу довжини, а отже, дають скінченні результати для всіх моделей. У цій частині для радіусу гірації розглядаються два таких відношення:

$$g_s^{pom-pom} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{star}}{\langle R_g^2 \rangle_{pom-pom}}, \quad (4.21)$$

$$g_c^{pom-pom} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{pom-pom}}{\langle R_g^2 \rangle_{chain}}, \quad (4.22)$$

де $\langle R_{g,star}^2 \rangle$ – радіус гірації для зіркового полімеру, що містить F ланцюжків однакової довжини [181]:

$$\begin{aligned} \langle R_g^2 \rangle_{star} = & \frac{dL(12F^2 + 8F + 1)}{6(2F + 1)} \left(1 + \frac{2u_0}{\epsilon} + \frac{u_0}{12(6F + 1)} (576 \ln(2)F^2 \right. \\ & \left. - 192 \ln(2)F - 312F^2 + 78F - 13) \right) \end{aligned} \quad (4.23)$$

а $\langle R_{g,chain}^2 \rangle$ – радіус гірації лінійного ланцюжка довжиною FL [1] :

$$\langle R_g^2 \rangle_{chain} = \frac{dL}{6(FL)} \left(1 + \frac{2u_0}{\epsilon} + u_0 \ln(FL) - \frac{13}{12} \right). \quad (4.24)$$

Для відношень маємо такі вирази:

$$\begin{aligned} g_s = & \frac{12f^2 + 8f + 1}{18f^2 + 8f + 1} \left(1 - \frac{u_0 f^2}{(6f + 1)(18f^2 + 8f + 1)} (648 \ln(3)f^2 - 1296 \ln(2)f^2 \right. \\ & \left. + 6f^3 - 378 \ln(3)f + (360f + 72) \ln(2) + 145f^2 - 81 \ln(3) + 160f + 40) \right) \quad (4.25) \\ g_c = & \frac{18f^2 + 8f + 1}{(2f + 1)^3} \left(1 - u_0 \left(\frac{27 \ln(3)f^2(3 - 4f)}{18f^2 + 8f + 1} + \frac{f(1 - f)(f^2 - 53f - 13)}{18f^2 + 8f + 1} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{8 \ln(2)f(9f - 2)(f - 1)}{18f^2 + 8f + 1} + \ln(1 + 2f) \right) \right). \end{aligned} \quad (4.26)$$

Значення виразів (4.25) та (4.26) оцінюється в нерухомій точці (1.37) та у випадку тривимірного простору ($\epsilon = 1$).

Іншою цікавою характеристикою для пом-пом полімеру є відношення відстаней між вільними кінцями бокових ланцюжків які знаходяться на одному “помі” (див. озн. в виразі (4.15)), у порівнянні з відстанню між вільними кінцями ланцюжків на різних “помах” (див. озн. в виразі (4.16)):

$$g_e = \frac{\langle r_{f_1, f_1}^2 \rangle}{\langle r_{f_1, f_2}^2 \rangle}, \quad (4.27)$$

що характеризує ациліндричність пом-пом архітектури. Використовуючи вирази (4.17) та (4.18), відношення запишемо як:

$$g_e = \frac{2}{3} \left(1 + u_0 \left(\frac{1}{3}(4f - 1)(\ln(3) - 2\ln(2)) - \frac{7}{36} + \frac{f}{6} - \frac{f^2}{18} \right) \right). \quad (4.28)$$

Знову ж значення розраховується в нерухомій точці (1.37) та у випадку тривимірного простору ($\epsilon = 1$).

Оскільки вирази, розраховані вище, наведені в однопетлевому наближенні їх узгодження з результатами симуляцій чи експериментів може бути лише якісним. Як зазначалось в першому розділі, для кількісного порівняння в такому підході необхідно розглянути як мінімум двопетлеве наближення. Краще узгодження для відношень g_c та g_s отримуємо при використанні наближення Дугласа-Фріда [31]. Децю інша ситуація спостерігається у випадку відношення g_e , оскільки в цьому випадку враховуються лише відстані між кінцями, а не попарні відстані між всіма мономерами, як у випадку радіуса гірації, відношення є більш чутливим до ефекту забороненого об’єму, і для його кількісного порівняння з даними симуляцій необхідним є розгляд вищих порядків теорії збурень.

Результати для цих відношень порівнюються з даними симуляцій, отриманими з використанням методу дисипативної динаміки [203]. У цьому підході полімер і розчинник описуються як м’які сфери, кожна яких узагальнює групу атомів. Масштаб довжини в системі визначається діаметром сфери, а енергія вимірюється в $k_B T$, де k_B стала Больцмана, а T – температура в системі. Мономери (м’які сфери, що описують полімер) зв’язані між собою пружньою взаємодією з константою пружності k . На додаток всі м’які сфери взаємодіють

між собою, і ця взаємодія має три складові елементи: відштовхування (консервативна складова), тертя (дисипативна складова) та випадкова складова, що симулює термостат. Загалом взаємодія відштовхування може бути різною за величиною для взаємодій полімер-полімер, полімер-розчинник та розчинник-розчинник, однак у випадку “хорошого” розчинника вони вибираються однаковими.

Симуляції проводились в кубічному боксі зі стороною $1.75(3N_f - 1)^{0.59}$, де N_f число мономерів у гілці пом-пому. Для оцінки впливу довжини гілок на розмірні відношення було розглянено два випадки довжини гілки $N_f = 8$ та $N_f = 16$. Оскільки результати збігаються в межах похибок вимірювання детальні розрахунки проводились лише для $N_f = 8$.

Симуляції розглядалися випадки, починаючи з $F = 1$ до 17. Випадок $F = 1$ відповідає звичному випадку лінійного полімеру. Подібно випадок $F = 3$ відповідає лінійному полімеру довжиною $3N_f$ сфер, що є тричі довшою ніж довжина основи. Архітектура, що містить $F = 5$, відома в літературі як H-полімер [204, 152, 169].

Для початку пом-пом полімер порівнюється з зірковим полімером $g_s^{pom-pom}$, що дається виразом (4.21). Це відношення визначає, наскільки зірковий полімер з F гілками є компактніший ніж пом-пом полімер з такою самою кількістю гілок. Результати наведені на рисунку 4.4. Зауважимо, що формальна границя $g_s^{pom-pom} = 1$ при $F = 1$ виконується, а також результат для $F = 3$ співпадає з відомими значенням для відношення $g_c^{star}(3)$ між тригілковою зіркою та ланцюжком. Обидві величини мають те ж значення $g_s^{pom-pom}(3) \approx g_c^{star}(3) \approx 0.8$. В останньому випадку значення взяте з роботи [87]. Зі збільшенням кількості гілок F , як аналітичні так і чисельні результати вказують на зниження of $g_s^{pom-pom}$, вказуючи на більш компактний розмір зіркового полімеру у порівнянні з пом-пом полімером, що є очікуваним зважаючи на їх полімерну архітектуру. Аналітичні результати загалом мають доволі складну залежність відношення $g_s^{pom-pom}$ від параметру галуження F у той час як, спадання чисельних результатів можна наблизити виразом $g_s^{pom-pom} \approx 1 - 0.39[1 - \exp(-0.52)^{1/2}]$. Результати

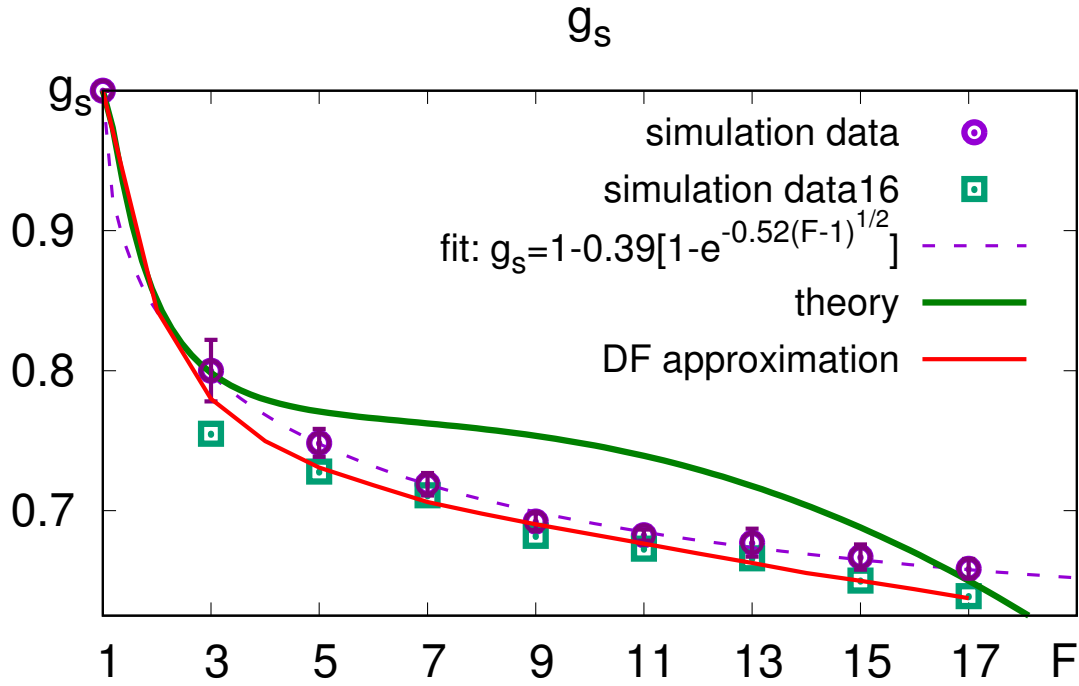


Рис. 4.4: Розмірне відношення $g_s^{pot-pot}$ як функція кількості гілок F . Символи з вусами зображують результати ДПД симуляцій для довжини гілок $N_f = 8$, а символи без вусів зображують результати для довжини гілок $N_f = 16$, штрихованою лінією позначено апроксимацію даних симуляції аналітичною функцією, суцільною зеленою лінією позначено результати ϵ розкладу (вираз (4.21)), Суцільною червоною лінією позначено результати наближення Дугласа-Фріда [31].

чисельного моделювання досить добре узгоджуються з ренормгруповим результатом для кількостей гілок $F = 1 - 5$ та $F = 15 - 17$, для всіх інших випадків розбіжність між результатами не перевищує 7%. Зауважимо, що наближення Дугласа-Фріда, застосоване до аналітичних результатів, узгоджується з результатами симуляцій надзвичайно добре. В основному це спостерігається тому, що наближення дозволяє частково врахувати вищі порядки за ϵ

Універсальне відношення $g_c^{pot-pot}$, що визначається виразом (4.22), описує компактифікацію пом-пом полімеру з F гілок у порівнянні з лінійним полімером такої ж молекулярної маси. Результати наведені на рисунку 4.5. Відзначимо, що для значень параметру галуження $F = 1$ та 3 відношення набуває значення $g_c^{pot-pot} = 1$, яке передбачено означенням. А при $F > 3$ залежність від параметра галуження для результатів симуляцій може бути апроксимована

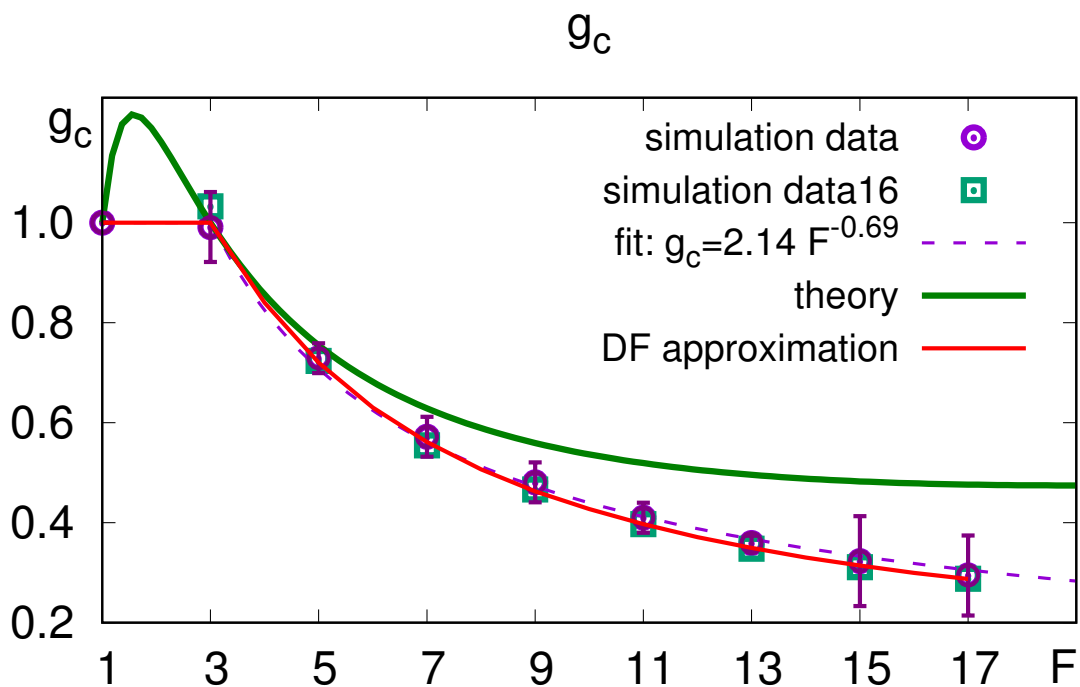


Рис. 4.5: Те ж що і на рисунку 4.4 але для розмірного відношення $g_c^{pom-pom}$, що дається виразом (4.22).

степеневим законом $g_c^{pom-pom} \approx 2.14F^{-0.69}$. У цьому випадку спостерігається різкіше загасання ніж у випадку відношення $g_s^{pom-pom}$, що є очікуваним, так як і пом-пом полімер, і зірковий полімер є значно компактніші від еквівалентного лінійного полімеру. Отже, відношення $g_s^{pom-pom}$ дає порівняння для радіусів гірації двох компактних об'єктів, і для $F > 3$ воно набуває значень у вузькому проміжку $0.65 < g_s < 0.8$. Також зауважимо, що ренормгрупові результати та результати симуляцій для відношення $g_c^{pom-pom}$ добре узгоджуються в діапазоні $F \leq 7$. Для більшості значень параметра галуження ренормгруповий результат переоцінює значення відношень, отриманих у симуляціях, однак наближення Дугласа-Фріда знову дає хороше узгодження з симуляціями в усьому діапазоні, що розглядався $1 < F < 17$.

Для аналізу асиметрії форми пом-пом полімеру в цілому використовується відношення асиметрії g_e , означене у виразі (4.27). В основі цього відношення лежить порівняння середніх відстаней між вільними кінцями ланцюжків на одному помі до відстаней між кінцями ланцюжків на різних помах. Це відношення дає середню асиметрію пом-пом полімеру в напрямках паралельному і

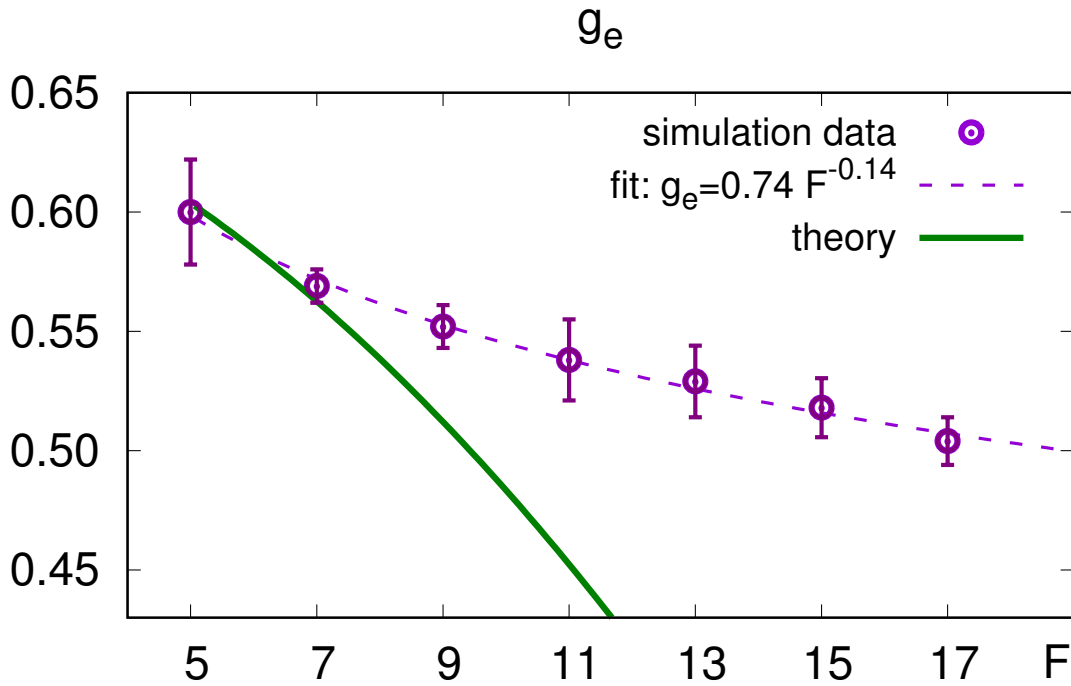


Рис. 4.6: Теж що і на рисунку 4.4 але для відношення асиметрії g_e що дається виразом (4.27).

перпендикулярному напрямках до лінії, що з'єднує центри галуження. Згідно з означенням відношення має сенс лише для архітектур з $F \geq 5$. Графічно результати зображені на рисунку 4.6, для значень параметру галуження $F \leq 7$ теорія і симуляції мають хороше узгодження. Зі зростанням параметру галуження F , теорія передбачає значно стрімкіший спад для відношення g_e , на відміну від відношення $g_c^{rot-rot}$. Однак дані симуляцій вказують на значно повільніше загасання відношення зі зростанням F , що добре описується степеневою функцією $g_e \approx 0.74F^{-0.14}$.

Виходячи з розміру похибок на графіках 4.4-4.6, можна зробити висновок, що результати чисельного моделювання методом дисипативної динаміки дають хорошу точність для розглянутих величин.

Варто зауважити, що обидва методи, які використовувались у роботі [79], мають свої недоліки. З одного боку, означення полімерної архітектури в рамках неперервної моделі з використанням дельта-функцій при означенні статистичної суми дозволяє розраховувати складну архітектуру в однопетлевому наближенні доволі легко, однак врахування вищих порядків стає технічно недоступним

через непосильно велику кількість діаграм вже навіть у другому порядку, які на додаток мають зростаючу математичну складність інтегрування. З іншого боку, використання теорії збурень накладає обмеження на параметр F у рамках яких результати можуть бути порівняні з даними симуляцій чи експерименту.

Проте симуляції дисипативної динаміки проводяться з використанням м'якого потенціалу на відміну від твердостінного дельта-потенціалу, що використовувався в теорії. Хоча застосування такого потенціалу дозволяє отримати коректну скейлінгову поведінку [205], він також може вести до невеликих розбіжностей з аналітичними передбаченнями, однак дозволяє легше моделювати вищі значення показників галуження на відміну від ґраткових моделей.

Зауважимо, що незважаючи на ці обмеження в моделях, результати отримані з їх допомогою, мають хороші узгодження особливо у випадку порівняння чисельного моделювання з наближенням Дугласа-Фріда.

4.1.2. Асиметричний випадок. З метою опису впливу неоднакової кількості галуження на центрах знову ж розглядаються розмірні відношення між радіусами ґірації для лінійного та пом-пом полімеру (4.22) та між радіусами ґірації для пом-пом полімеру та зірковим полімеру (4.21), аналогічно до випадків розглянутих у попередньому підрозділі. На додаток до них у цій частині також розглядається відношення між радіусами ґірації симетричного та асиметричного пом-пом полімерів, яке означається як:

$$g_p = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{pom-pom}}{\langle R_g^2 \rangle_{pom-pom,sym}} \quad (4.29)$$

Радіуси ґірації для згаданих архітектур даються виразами:

$$\langle R_g^2 \rangle_{chain} = \frac{LdF}{6} \left(1 + u_0 F^{2-d/2} R_{pp}(d, 1, 0, 0) \right) \quad (4.30)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{star} = \frac{Ld(3F-2)}{6F} \left(1 + u_0 R_{pp}(d, 1, F-1, 0) \right) \quad (4.31)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{pom-pom,sym} = \frac{Ld(18f^2 + 8f + 1)}{6F^2} \left(1 + u_0 R_{pp}(d, 1, f, f) \right) \quad (4.32)$$

У рамках ренормгрупового підходу вираз для R_{pp} розглядається як розклад в ряд за відхиленням від верхньої критичної вимірності $\epsilon = 4 - d$:

$$\langle R_g^2 \rangle_{chain} = \frac{LdF}{6} \left(1 + \frac{2u_0}{\epsilon} + u_0 A_g(1, 0, 0) \right) \quad (4.33)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{star} = \frac{Ld(3F - 2)}{6F} \left(1 + \frac{2u_0}{\epsilon} + u_0 A_g(1, F - 1, 0) \right) \quad (4.34)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{pom-pom, sym} = \frac{Ld(18f^2 + 8f + 1)}{6F^2} \left(1 + \frac{2u_0}{\epsilon} + u_0 A_g(1, f, f) \right) \quad (4.35)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_{pom-pom} = \langle R_g^2 \rangle_{pom-pom}^0 \left(1 + \frac{2u_0}{\epsilon} + u_0 A_g(1, f_1, f_2) \right) \quad (4.36)$$

Зауважимо, що вирази A_g для ланцюжків [1] і зірок [181] відтворюють відомі результати, а випадок для симетричного пом-пом наведений в попередньому підрозділі.

Вирази для розмірних відношень (4.22,4.21,4.29) у першому за ϵ порядку отримуються з використанням ще одного розкладу в ряд теорії збурень за u_0 , оскільки як чисельник, так і знаменник залежать від нього. Остаточні вирази після підстановки значення для нерухомої точки записуються як:

$$g_c^{pom-pom} = \frac{6\langle R_{g,pom-pom}^2 \rangle}{LdF} \left(1 + \frac{\epsilon}{8} (A_g(1, f_1, f_2) - A_g(1, 0, 0)) \right) \quad (4.37)$$

$$g_s^{pom-pom} = \frac{Ld(3F - 2)}{6F\langle R_{g,pom-pom}^2 \rangle} \left(1 + \frac{\epsilon}{8} (A_g(1, F - 1, 0) - A_g(1, f_1, f_2)) \right) \quad (4.38)$$

$$g_p = \frac{6F^2\langle R_{g,pom-pom}^2 \rangle}{Ld(18f^2 + 8f + 1)} \left(1 + \frac{\epsilon}{8} (A_g(1, f_1, f_2) - A_g(1, f, f)) \right) \quad (4.39)$$

Зауважимо, що з кожним розкладом в ряд ми втрачаємо частину інформації, а отже, вирази (4.37,4.38,4.39) у загальному дають радше якісний ніж кількісний опис. З метою збереження якомога більшої кількості інформації тут знову використовуємо наближення Дугласа-Фріда [31] для значень розмірних відношень, які можна порівняти з даними чисельного моделювання. У цьому випадку порівняння ведеться не лише з даними дисипативної динаміки, але і з даними Монте-Карло. Для реалізації останнього застосовувався стрижневий алгоритм [101, 198].

Пом-пом полімер розглядається як сукупність F блукань без самоперетинів на простій кубічній ґратці: кожній траєкторії заборонено відвідувати вузол

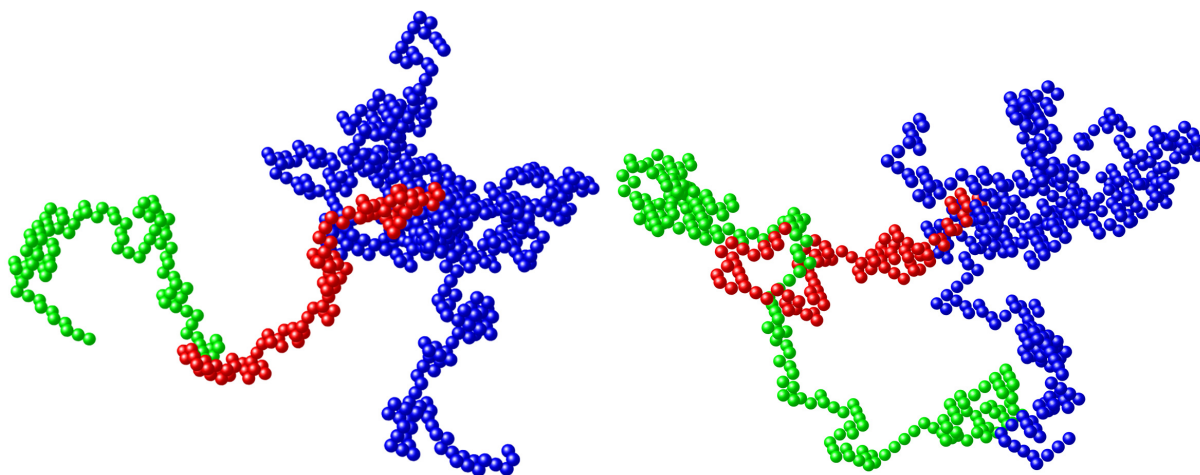


Рис. 4.7: Зразки конформацій для різних значень f_1 та f_2 для 100 кроків блукання на кожному з ланцюжків.

зайнятий нею ж або іншою траєкторією. $f_1 + 1$ траєкторій починається в початку координат, а f_2 з них починаються з протилежного кінця траєкторії з індексом нуль. Обидва параметри галуження f_1 та f_2 змінюються від 1 до 13 з тим, що всі траєкторії мають однакову кількість кроків. Максимальна довжина траєкторії, що розглядалась $N = 100$ кроків, дає загальну кількість кроків в пом-пом макромолекулі – $N(f_1 + f_2 + 1)$. Для генерації ансамблю конфігурації застосовується стрижневий алгоритм, а стартова конфігурація розглядається як набір прямих ліній. Генерація нової траєкторії починається з випадкового вибору траєкторії і вузла на ній. Далі випадковим чином вибирається одна з сорока семи операцій симетрії на кубічній ґратці. Ця операція застосовується до траєкторії між вибраним вузлом і вільним кінцем у випадку бокових гілок. А у випадку, коли випадково вибрана траєкторія є основою (індекс нуль), операція застосовується до частини основи між вибраним вузлом і центром галуження f_2 з тим, що перетворенню підлягають всі f_2 ланцюжки прикріплені до цього вузла. Якщо нова конфігурація у свою чергу є блуканням без самоперетинів, то така конфігурація додається в ансамбль, якщо ж ні, то конфігурація, до якої застосовувалась операція додається в ансамбль. Перші $20N(f_1 + f_2 + 1)$ відповідають процесу релаксації системи до рівноваги, а тому відкидаються, наступні 10^5 використовуються для розрахунку спостережуваних величин. Спостережувані розраховуються як середнє арифметичне за ансамблем конфігурацій.

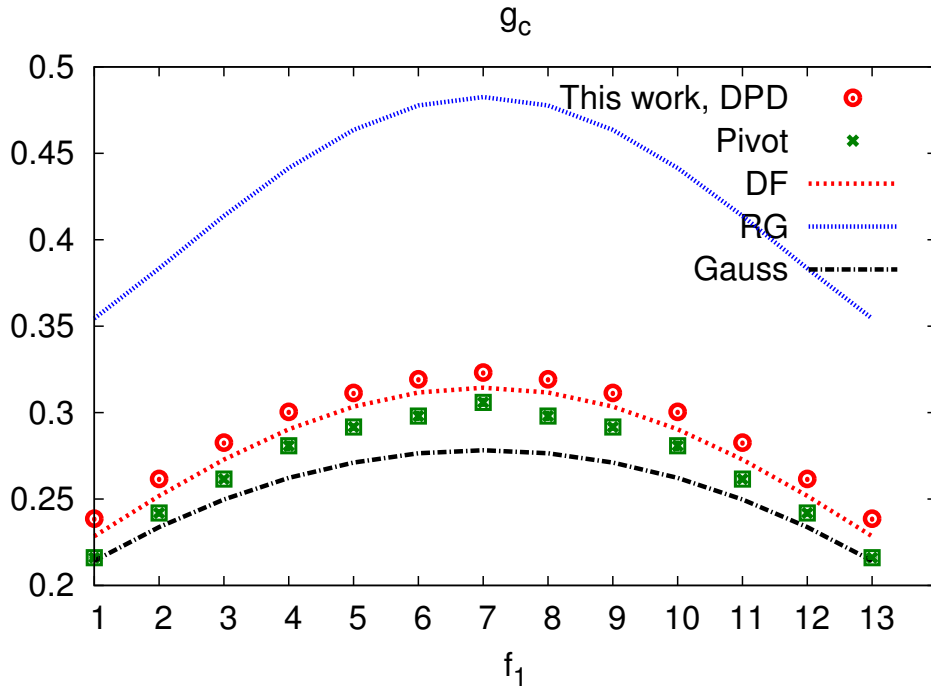


Рис. 4.8: Розмірне відношення (4.22) при фіксованій загальній кількості гілок $F = 15$ як функція параметру галуження на одному з центрів. Синьою лінією зображено результати ренормгрупового розрахунку в одній петлі при $\epsilon = 1$ ($d = 3$). Червоною штрихованою лінією позначено результати наближення Дугласа-Фріда, чорною штрихованою лінією – результат для гауссового наближення. Зеленими символами позначено дані Монте-Карло моделювання, а червоними символами дані моделювання методом дисипативної динаміки.

Моделювання проводилось для траєкторій довжиною від 10 до 100 кроків з кроком зміни в 10. Остаточні значення отримуються після проведення процедури скінченно-розмірного скейлінгу $g_x = g_{x,\infty} + B/N$, де B константа. Приклади пом-пом полімерів на мові ґраткових модей наведені на рисунку 4.7.

Результати розмірних відношень наведені на рисунках 4.8-4.10. На цій основі можемо зробити низку висновків:

- симетричний пом-пом має більший характерний розмір ніж асиметричний, однак менший ніж лінійний і більший ніж зірковий;
- ϵ -розклад дає лише якісне узгодження з даними симуляцій;
- для низки випадків гауссова модель дає хороше кількісне узгодження з даними симуляцій в околі симетричного пом-пом, однак узгодження

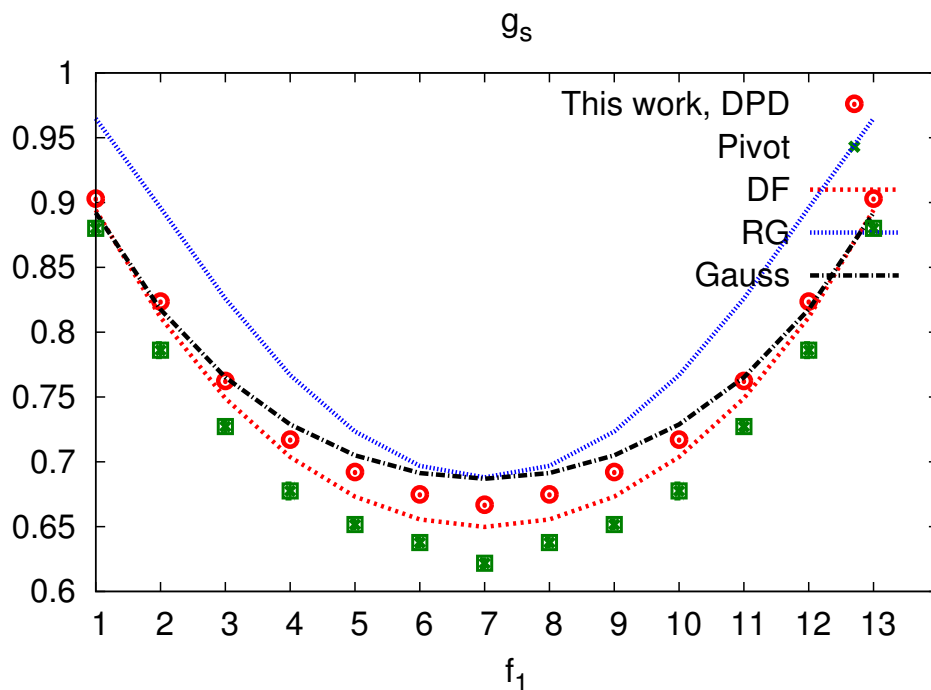


Рис. 4.9: Теж що і на рисунку 4.8 але для відношення 4.38

- погіршується для більш асиметричних випадків;
- Найкраще узгодження аналітичних результатів з даними симуляцій дається знову ж таки наближенням Дугласа-Фріда;
 - розбіжність результатів у двох методах симуляцій з погляду Монте-Карло симуляцій можна пояснити розглядом відносно коротких ланцюжків (лише до 100 кроків на траєкторію), у результаті чого менша кількість конформацій враховується. Але розгляд довших траєкторій вестиме до суттєво більшого часу розрахунку, а отже, робитиме симуляції не ефективними.

Для подальшого опису впливу асиметрії пропонується розгляд ще однієї характеристики – середньої відстані від центру галуження. У випадку пом-пом полімеру таких розглядається дві по одній для кожного з центрів галуження:

$$\langle r_1^2 \rangle = \frac{1}{FL} \sum_{i=1}^{f_1+f_2+1} \int_0^L ds \langle (\vec{r}_i(s) - \vec{r}_0(0))^2 \rangle, \quad (4.40)$$

$$\langle r_2^2 \rangle = \frac{1}{FL} \sum_{i=1}^{f_1+f_2+1} \int_0^L ds \langle (\vec{r}_i(s) - \vec{r}_0(L))^2 \rangle, \quad (4.41)$$

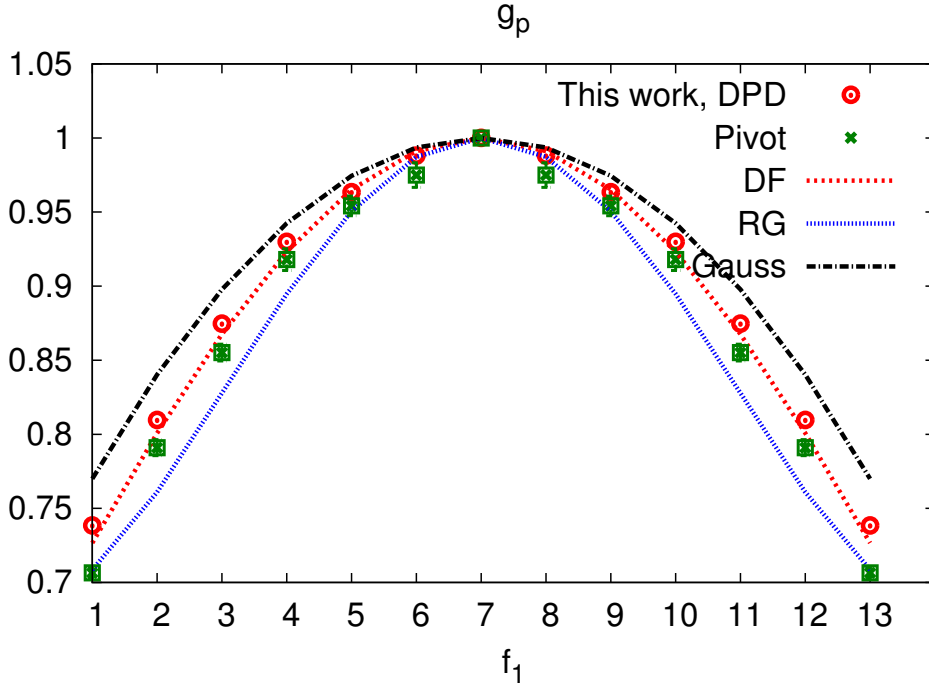


Рис. 4.10: Теж що і на рисунку 4.8 але для відношення 4.29

Тут знову ж для розрахунку цієї величини використовується діаграмна техніка з діаграмами подібними до тих що розглядалися для радіуса гірації, але одна з точок обмеження фіксується на центрі галуження. У гауссовому наближенні необхідно розглянути дві діаграми: коли незафіксована точка обмеження є на одному з ланцюжків, що виходять з центру галуження, та коли вона на протилежному “помі”. Знову використаємо ідентичність (2.3) для розрахунку внесків від діаграм в гауссовому наближенні, що дає значення $L/2$ та $3L/2$ відповідно. Величини для ідеального випадку даються виразами:

$$\langle r_1^2 \rangle = \frac{dL(f_1 + 1 + 3f_2)}{2F} \quad (4.42)$$

$$\langle r_2^2 \rangle = \frac{dL(f_2 + 1 + 3f_1)}{2F} \quad (4.43)$$

Подібно отримуємо вирази в однопетлевому наближенні:

$$\begin{aligned} \langle r_1^2 \rangle = & \frac{dL(f_1 + 1 + 3f_2)}{2F} \left(1 + u_0 \left(\frac{2}{\epsilon} + \frac{1}{12(f_1 + 1 + 3f_2)} \right. \right. \\ & (12 \ln(2)(2f_1^2 - 20f_1f_2 + 2f_1 + 7f_2) \\ & \left. \left. + 216 \ln(3)f_1f_2 - 13f_1^2 - 40f_1f_2 - 27f_1 - 52f_2 - 14 - 12f_1f_2^2) \right) \right) \quad (4.44) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle r_2^2 \rangle = & \frac{dL(f_2 + 1 + 3f_1)}{2F} \left(1 + u_0 \left(\frac{2}{\epsilon} + \frac{1}{12(f_2 + 1 + 3f_1)} \right. \right. \\ & (12 \ln(2)(2f_2^2 - 20f_1f_2 + 2f_2 + 7f_1) \\ & \left. \left. + 216 \ln(3)f_1f_2 - 13f_2^2 - 40f_1f_2 - 27f_2 - 52f_1 - 14 - 12f_2f_1^2) \right) \right) \quad (4.45) \end{aligned}$$

Загалом вирази отримуємо як функції вимірності простору. Тут наведені вирази в однопетлевому наближенні (ϵ - наближенні) так як з них легше бачити, що на основі цих величин можна запропонувати універсальне відношення:

$$g_{asym} = \left| \frac{\langle r_1^2 \rangle}{\langle r_2^2 \rangle} - \frac{\langle r_2^2 \rangle}{\langle r_1^2 \rangle} \right| \quad (4.46)$$

тут $|\dots|$ абсолютне значення величини, а сама функція означена так, що вона рівна нулю для симетричного випадку $f_1 = f_2$ та досягає максимуму для найбільш асиметричного випадку $f_1 = 1$ та $f_2 = F - 2$ або ж навпаки. У гауссовому випадку ця величина подана виразом:

$$g_{asym} = \left| \frac{(4(2f_1 + 1 + 2f_2))(f_2 - f_1)}{(f_2 + 1 + 3f_1)(f_1 + 1 + 3f_2)} \right| \quad (4.47)$$

Результати для цього відношення наведені на рисунку 4.11. Як і для відношень для радіусів гірації знову ж спостерігається хороше узгодження наближення Дугласа-Фріда з симуляціями. Саме ж відношення зростає майже лінійно по мірі віддалення від значення симетричного випадку в обидві сторони.

4.1.3. Вплив довжини основи. Традиційно розгляд впливу параметра на характеристики розміру починається із розгляду розмірного відношення (1.13). Для цього при кількох фіксованих значеннях параметра галуження f порівнюються результати аналітичного опису в гауссовому наближенні та з використанням наближення Дугласа-Фріда. Результати зображені на рисунку 4.12. Зауважимо, що вплив ефекту забороненого об'єму для розглянутих значень параметру l є радше незначним, а загальна поведінка є однаковою для обох наближень. Граничні значення і тренди є однакові в обох наближеннях:

- для $l = 0$ (довжина основи рівна нулеві), відношення набуває добре відомих значень для зіркового полімеру з $2f$ гілок відносно лінійного полімеру [181].

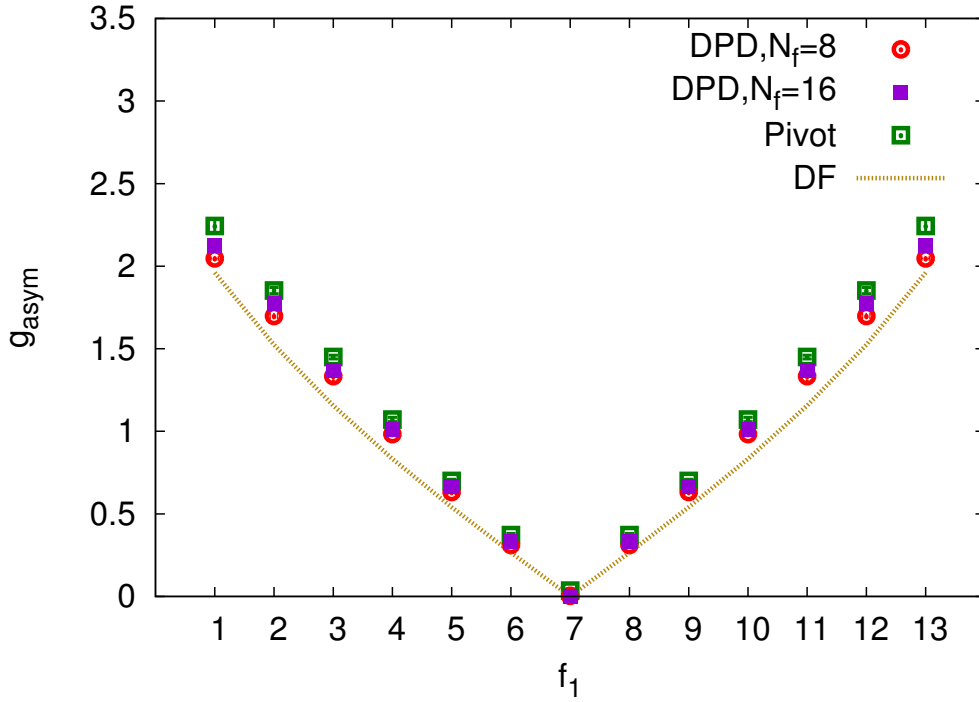


Рис. 4.11: Розмірне відношення 4.46) при фіксованій загальній кількості гілок $F = 15$ як функція параметру галушення на одному з центрів. Жовтою штрихованою лінією позначено результати наближення Дугласа-Фріда Зеленими символами позначено дані Монте-Карло моделювання, а червоними та фіолетовими символами дані моделювання методом дисипативної динаміки.

- в границі $l = \infty$ відношення прямує до 1. У цьому випадку бокові зірки не відіграють значної ролі в універсальній поведінці пом-пом з безмежно довгою основою
- у випадку $l = 1$ відновлюється результат, описаний вище.

Оскільки заборонений об'єм відіграє незначну роль, характеристики форми розглядаються в гауссовому наближенні. Для цього розраховується асферичність пом-пом полімеру. Як зазначалось в огляді літератури, в рамках неперервної моделі неможливо провести усереднення (1.23) для архітектур складніших за лінійні. А отже розглядається інше усереднення [160], яке передбачає окреме усереднення чисельника і знаменника:

$$\overline{A_d} = \frac{1}{d(d-1)} \frac{\langle \text{Tr } \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle}{\langle (\text{Tr } \mathbf{S})^2 \rangle} \quad (4.48)$$

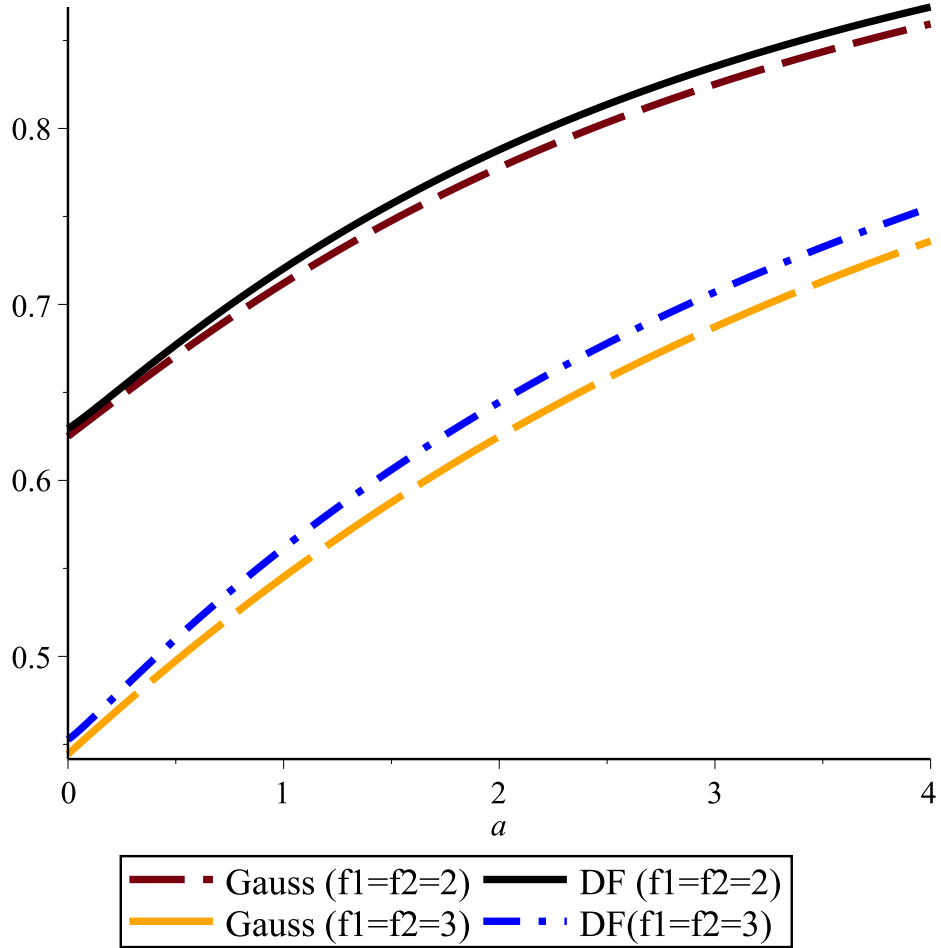


Рис. 4.12: Розмірне відношення g_c у симетричному випадку $f_1 = f_2 = f$ як функція відносної довжини основи l .

У термінах компонент тензора гірації вираз переписується як:

$$\overline{A_d} = \frac{\langle S_{\alpha\alpha} S_{\alpha\alpha} \rangle + d \langle S_{\alpha\beta} \rangle - \langle S_{\alpha\alpha} S_{\beta\beta} \rangle}{\langle S_{\alpha\alpha} S_{\alpha\alpha} \rangle + (d-1) \langle S_{\alpha\alpha} S_{\beta\beta} \rangle} \quad (4.49)$$

де $S_{\alpha\beta}$ в термінах неперервної моделі дається виразом:

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2(LF + lL)^2} \sum_{i,j=0}^F \int_0^{L_j} \int_0^{L_i} (r_i^\alpha(s_2) - r_j^\alpha(s_1))(r_i^\beta(s_2) - r_j^\beta(s_1)) ds_1 ds_2 \quad (4.50)$$

Для отримання внесків у (4.49) використовується тотожність, подібна до тієї, що використовується для радіуса гірації:

$$\begin{aligned} & (r_i^\alpha(s_2) - r_j^\alpha(s_1))(r_i^\beta(s_2) - r_j^\beta(s_1))(r_l^\alpha(s_4) - r_m^\alpha(s_3))(r_m^\beta(s_4) - r_j^\beta(s_3)) = \\ & \frac{d}{dk_1^\alpha} \frac{d}{dk_1^\beta} \frac{d}{dk_2^\alpha} \frac{d}{dk_2^\beta} \zeta(\vec{k}_1, \vec{k}_2) |_{\vec{k}_1 = \vec{k}_2 = 0} \end{aligned} \quad (4.51)$$

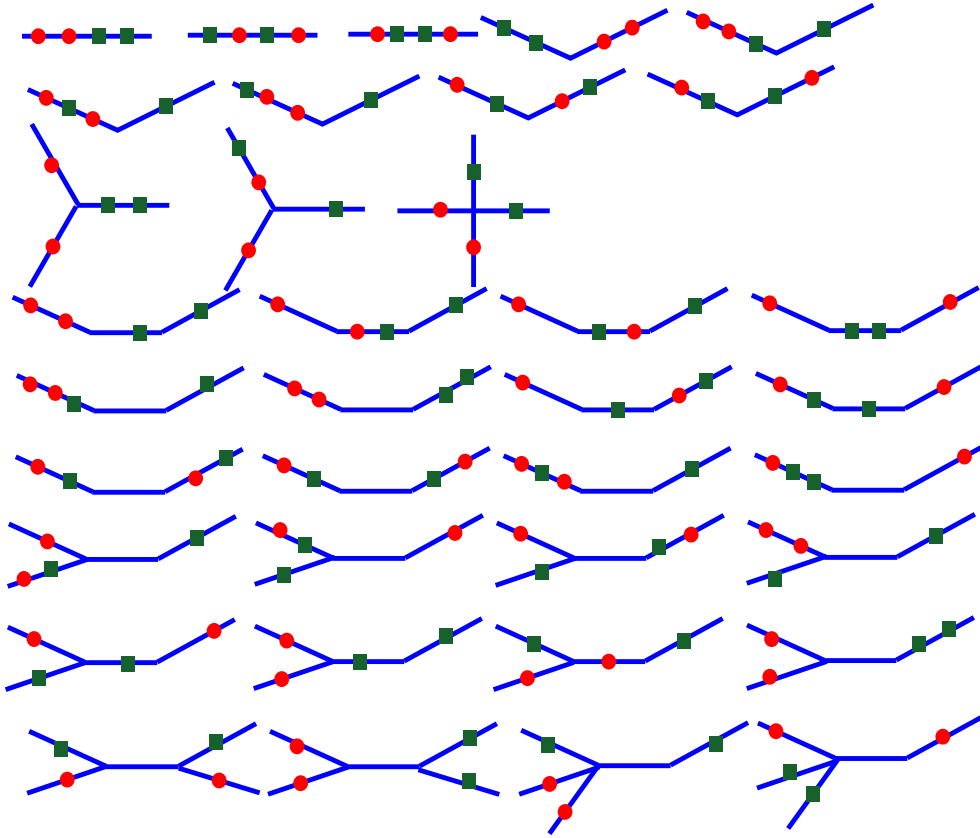


Рис. 4.13: Діаграмне представлення внесків в $D(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ в гауссовому наближенні. Суцільні лінії зображають полімерні траєкторії а кружечки представляють точки обмеження s_1, s_2, s_3 and s_4 .

де $\zeta(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = e^{-i\vec{k}_1(\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))} e^{-i\vec{k}_2(\vec{r}_l(s_4) - \vec{r}_m(s_3))}$. Внески в цю функцію розраховуються з використанням діаграмної техніки, а діаграми зображені на рисунку 4.13.

Після розрахунку діаграм отримуємо вираз:

$$\overline{A_d} = \frac{2(2+d)C_1(f_1, f_2, l)}{5dC_2(f_1, f_2, l) + 4C_1(f_1, f_2, l)} \quad (4.52)$$

де $C_1(f_1, f_2, l)$ та $C_2(f_1, f_2, l)$ позначають:

$$\begin{aligned} C_1(f_1, f_2, l) = & f_2^2(15f_2 - 14) + f_1^2(15f_1 - 14) + f_1l(6l^4 + 15l^3f_1 + 20l^2 \\ & + 15l + 30f_1 - 24) + l^6 + f_2l(6l^4 + 15l^3f_2 + 20l^2 + 15l + 30f_2 - 24) \\ & + f_1f_2(45f_2 + 45f_1 - 28 + 30l(2f_1 + 2f_2 + 2 \\ & + (6f_1f_2 - 3f_1 - 3f_2 + 7)l + (f_1 + f_2 + 2)l^2 + l^3)) \end{aligned} \quad (4.53)$$

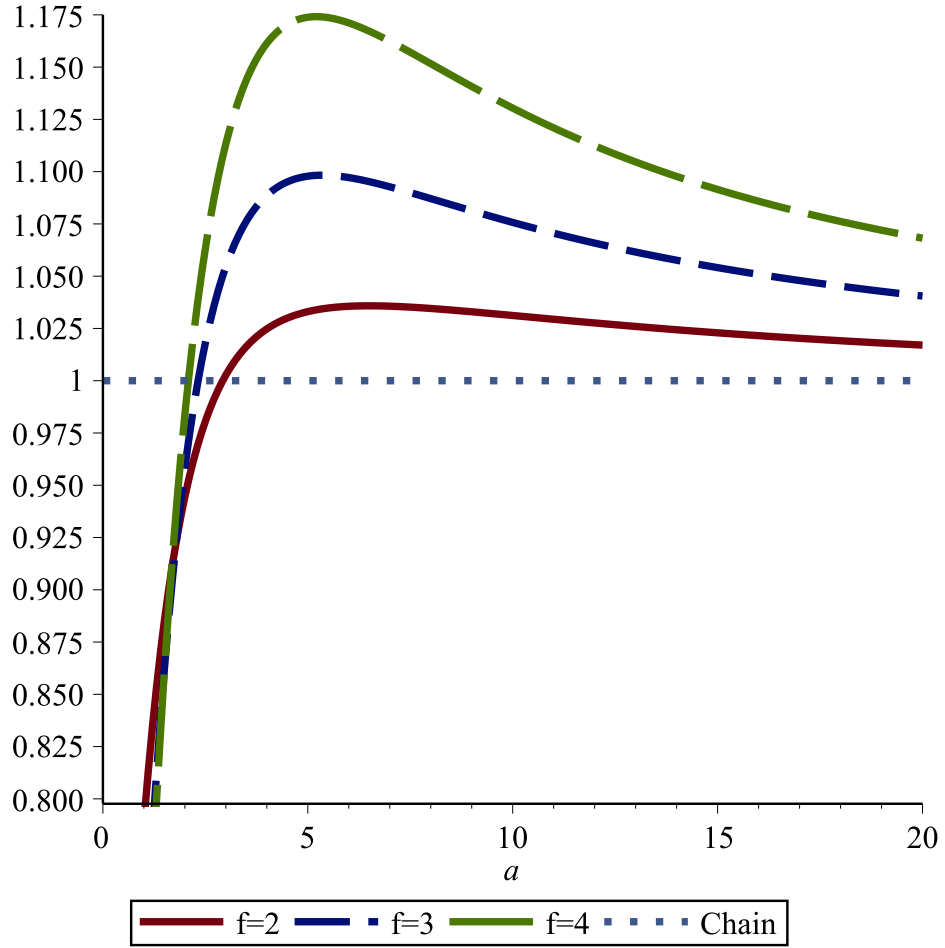


Рис. 4.14: Асферичність для симетричного випадку $f_1 = f_2 = f$ нормована на асферичність ланцюжка $\overline{A}_{d_{pot-pot}}/\overline{A}_{d_{chain}}$ як функція параметру a .

$$\begin{aligned}
C_2(f_1, f_2, l) = & f_2^2(3f_2 - 2)^2 + f_1^2(3f_1 - 2)^2 + 36f_1^2f_2(f_1 - 1) + 6f_1^2(3f_1 - 2)l \\
& + 3f_1^2(6f_1 - 1)l^2 + 4f_1(6f_1 - 1)l^3 + 3f_1(3f_1 + 2)l^4 + 6l^5f_1 + 36f_1f_2^2(f_2 - 1) \\
& + 6f_2^2(3f_2 - 2)l + 3f_2^2(6f_2 - 1)l^2 + 4f_2(6f_2 - 1)l^3 + 3f_2(3f_2 + 2)l^4 \\
& + 6l^5f_2 + l^6 + 2f_1f_2(27f_1f_2 + 4 + (18(f_1 + f_2)^2 + 6f_1 + 6f_2 + 6)l \\
& + (18f_1f_2 + 27f_1 + 27f_2 + 33)l^2 + (9f_1 + 9f_2 + 42)l^3 + 15l^4)
\end{aligned} \quad (4.54)$$

При $f_1 = f_2 = 1$ та довільних значеннях l відтворюється результат для лінійного ланцюжка [161], а при $f_2 = 0, f_1 = f, l = 0$ – вираз для асферичності зіркового полімеру [181].

Метою цієї частини є аналіз впливу відносної довжини і результати на рисунку 4.14 приводяться при фіксованих значеннях параметрів галуження. Оскільки в рамках неперервної моделі використовується альтернативне усереднення

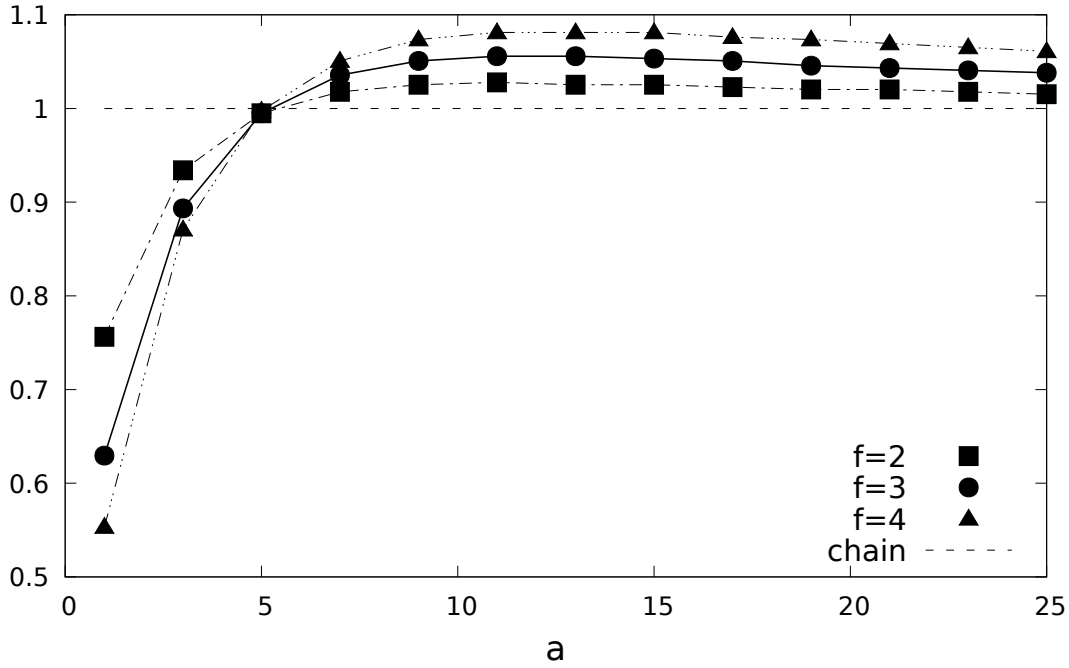


Рис. 4.15: Асферичність для симетричного випадку $f_1 = f_2 = f$ нормована на асферичність ланцюжка $\langle A_d \rangle_{pom-pom} / \langle A_d \rangle_{chain}$ як функція параметру l отримана з використанням методу Вея.

(4.48), замість (1.23) отримуємо радше якісний ніж кількісний опис. Розгляд форми лише в гауссовому наближенні має ту перевагу, що, використовуючи метод Вея, у рамках якого проводиться коректне усереднення можна порівняти результати двох усереднень.

Оскільки використовуються як різні моделі, так і різні підходи до усереднення, для порівняння розглядаємо відношення асферичності пом-пом полімеру до асферичності лінійного:

$$\alpha(a) = \frac{A_d^{pom-pom}}{A_d^{chain}} \quad (4.55)$$

де A_d позначає або $\overline{A_d}$ або $\langle A_d \rangle$. Це дозволяє провести відносне порівняння не лише методів, але й архітектур. В обох підходах (див рис. 4.14, 4.15) є два відмінні регіони: при малих значеннях параметра l , відношення є менше за 1 (форма пом-пом полімеру є більш сферичною ніж лінійної молекули), у той час, коли при l , вищих за певне критичне значення, ситуація є оберненою. У гратиці $l \rightarrow \infty$ відношення прямує до одиниці.

Цікаво відзначити, що при вищих значеннях l асферичність пом-пому є лише

трошки (менше ніж 10%) більшою від асферичності лінійного полімеру в обох підходах до усереднення. Це вказує на нетривіальний вплив бокових ланцюжків навіть у випадках, коли g_c є в околі одиниці 1. Вище значення асферичності пов'язане з видовженням макромолекули під впливом бокових галузень. Хоча розрахунки асферичності проводяться в гауссовому наближенні, що може описувати полімер в тета розчиннику, поведінка в хорошому розчиннику очікується такою ж.

4.2. Гантельковий полімер

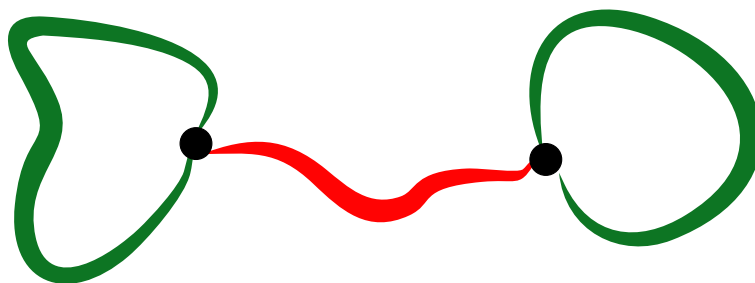


Рис. 4.16: Схематичне зображення гантелькового полімеру

Вище мова йшла про пом-пом полімери, що є двома зірками, причепленими до різних кінців ланцюжка, у цій частині проводиться аналіз архітектури, коли до кінців ланцюжка прикріплено кільця (див рис.4.16) – гантелькових полімерів. Як і пом-пом полімери, гантелькові синтезуються на експерименті та мають цікаві властивості в розплаві [47].

На мові неперервної моделі така архітектура дається статистичною сумою:

$$Z_{L_c, L}^{\text{DB}} = \frac{1}{Z_0^{\text{DB}}} \int D\vec{r}(s) \times \delta(\vec{r}_1(0) - \vec{r}_0(0)) \delta(\vec{r}_2(0) - \vec{r}_0(L_c)) \times \delta(\vec{r}_2(0) - \vec{r}_2(L)) \delta(\vec{r}_2(0) - \vec{r}_2(L)) e^{-H}, \quad (4.56)$$

тут $\delta(\vec{r}_1(0) - \vec{r}_0(0))$ та $\delta(\vec{r}_2(0) - \vec{r}_0(L_c))$ описують прикріплення траєкторій параметризованих радіус векторами \vec{r}_1 та \vec{r}_2 до траєкторії \vec{r}_0 , а дві інші δ -функції описують їх замикання в кільця (див. рис. 4.16).

Тут розглядається випадок, коли траєкторії в архітектурі гантельки мають різну довжину: довжина основи є L_c , а довжина кожного з кілець L . Оскільки

в підході неперервної моделі обидва ці параметри прямують до безмежності, як і в попередніх випадках розглядається їх відношення $\lim_{L, L_c \rightarrow \infty} L_c/L = l$.

Зауважимо, що усереднення за всіма можливими конфігураціями в рамках неперервної моделі включає також і конфігурації, що містять вузли. Однак оскільки кільця розглядаються як безмежно довгі, а вузли є локалізованими, вони не впливають на скейлінгові показники та амплітуди розмірних характеристик [206, 207, 208].

У рамках неперервної моделі ефект забороненого об'єму вважається малим у порівнянні з гауссовим доданком, а тому використовується розклад в ряд теорії збурень за константою взаємодії u [1]. У загальній формі статистична сума матиме вигляд:

$$Z(L, L_c) = Z_0 (1 - u_0 Z_1(l, d) + \dots) \quad (4.57)$$

де $Z_0 = (2\pi L)^{-d}$ статистична сума гантельки в гауссовому наближенні, а коефіцієнт $Z_1(l, F, d)$ представляє внесок від взаємодії забороненого об'єму, який розраховується з допомогою діаграмної техніки. Діаграми для цього коефіцієнту виглядають подібно до діаграм для розрахунку радіусу гірації в гауссовому наближенні (див рис.4.17) однак замість точок обмеження розглядаються точки взаємодії, а внески даються виразами:

$$Z_1 = u(2\pi)^{-\frac{d}{2}}(2\pi L)^{-d} L^{2-\frac{d}{2}} \frac{\Gamma(1 - \frac{d}{2})^2 (2-d)}{2\Gamma(3-d)} \quad (4.58)$$

$$Z_2 = u(2\pi)^{-\frac{d}{2}}(2\pi L)^{-d} L^{2-\frac{d}{2}} \left(\frac{2^{d-2} \sqrt{\pi} \Gamma(2 - \frac{d}{2})}{(2-d) \Gamma(\frac{5}{2} - \frac{d}{2})} - \frac{2^{d-1} (4l+1)^{1-\frac{d}{2}}}{d-2} \text{hypergeom} \left(\frac{1}{2}, \frac{d}{2} - 1; \frac{3}{2}; \frac{1}{4l+1} \right) \right) \quad (4.59)$$

$$Z_3 = \frac{u(2\pi)^{-\frac{d}{2}}(2\pi L)^{-d} L_c^{2-\frac{d}{2}}}{(1 - \frac{d}{2})(2 - \frac{d}{2})} \quad (4.60)$$

$$Z_4 = u(2\pi)^{-\frac{d}{2}}(2\pi L)^{-d} L^{2-\frac{d}{2}} \int_{4l+1}^{4l+2} \frac{\left(\frac{x}{4}\right)^{-\frac{d}{2}} \text{hypergeom} \left(\frac{1}{2}, \frac{d}{2}; \frac{3}{2}; \frac{1}{x}\right)}{2\sqrt{2-x+4l}} dx \quad (4.61)$$

Уже на цьому моменті розрахунку варто відзначити складність, так як одна з діаграм все ще містить інтеграл, однак оскільки інтеграл не містить розбі-

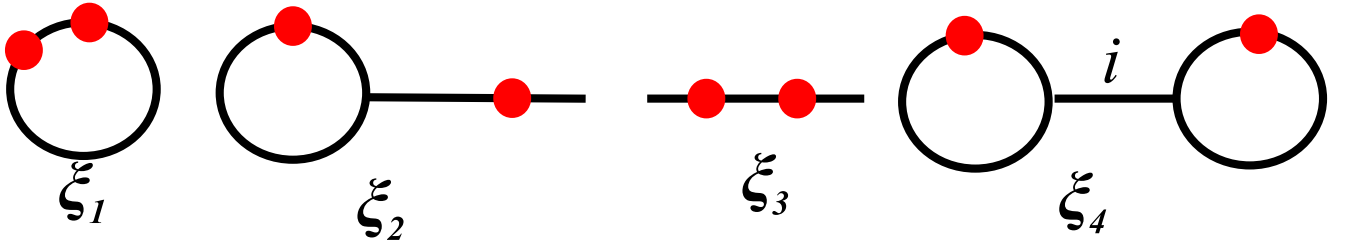


Рис. 4.17: Схематичне зображення діаграм для розрахунку радіусу гірації в гауссовому наближенні. Полімерні траєкторії зображені суцільними лініями, кульки позначають точки обмеження s_1 та s_2 .

жностей за $\epsilon = 4 - d$, можна спершу виконати розклад в ряд за ϵ , а оскільки в однопетловому наближенні лише доданки з полюсом та доданки $\sim \epsilon^0$, ефективно інтеграл зводиться до розрахунку при фіксованій вимірності простору $d = 4$. Підсумовуючи внесок від однопетлевого наближення, можна представити як:

$$Z_1(l, d) = 2Z_1 + 2Z_2 + Z_3 + Z_4 \quad (4.62)$$

Подібно в загальному вигляді можна представити й інші спостережувані величини, так радіус гірації даватиметься виразом:

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle R_g^2 \rangle_0 (1 - u_0 R_1(l, d) + \dots) \quad (4.63)$$

де $\langle R_g^2 \rangle_0$ радіус гірації в гауссовому наближенні, а R_1 внесок від взаємодії забороненого об'єму.

У гауссовому наближенні внески визначаються з розрахунку діаграм на рисунку 4.17, як вже зазначалось вище. А фінальний вираз для радіуса гірації в гауссовому наближенні як функція відносного ступеня полімеризації l :

$$\langle R_g^2 \rangle_0 = \frac{dL}{6} (l + 1)(l^2 + 5l + 3) \quad (4.64)$$

Значно більший набір діаграм необхідно розглянути в однопетловому наближенні (див рис. 4.18). Зважаючи на результати, отримані для пом-пом та розеткових полімерів, у цьому випадку радіус гірації розраховується лише у тривимірному просторі, подібно до двопараметричної моделі, так як це умова застосування наближення Дугласа-Фріда (розклад в ряд за ϵ тут не розглядається):

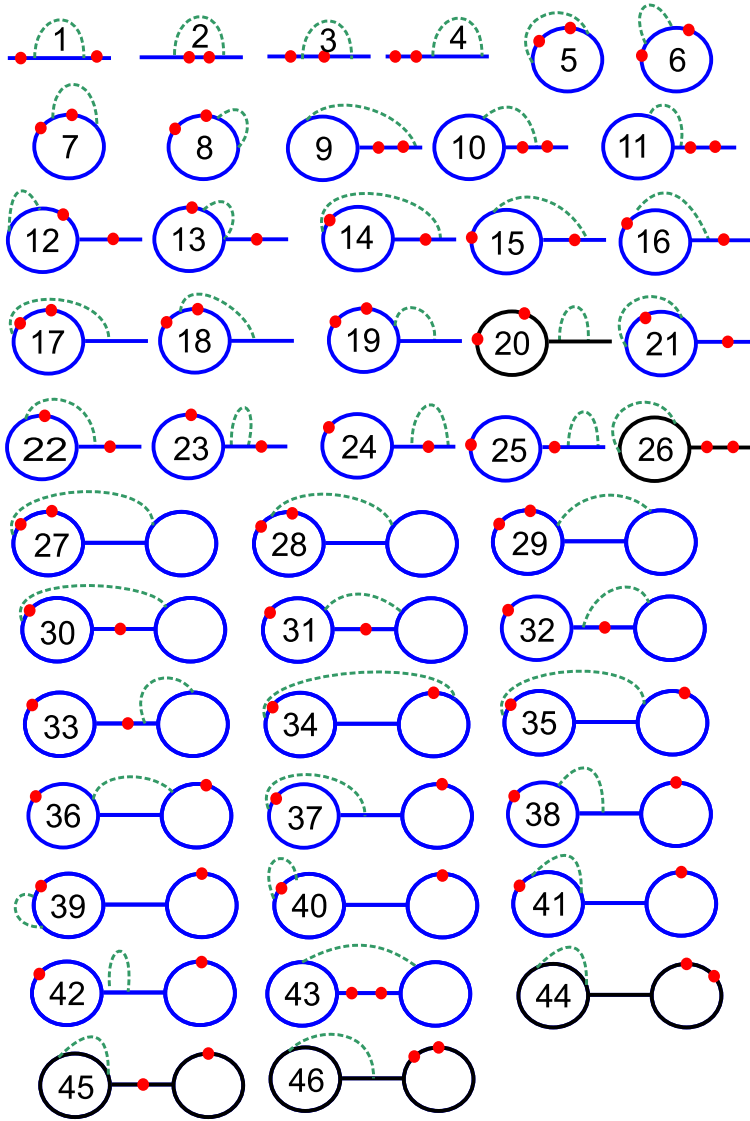


Рис. 4.18: Схематичне зображення діаграм для розрахунку радіусу гірації в однопетлевою наближенні. Полімерні траєкторії зображені суцільними лініями, кульки позначають точки обмеження s_1 та s_2 , а штрихована лінія – взаємодію забороненого об'єму

$$\begin{aligned}
 \langle R_g^2 \rangle = & \frac{3L^3(l+1)(l^2+5l+3)}{6} - u_0 \left(\frac{288l^2 - 964l - 85}{72} \arcsin \left((1+4l)^{-\frac{1}{2}} \right) \right. \\
 & - \frac{\pi(192l^2 - 332l + 47)}{72} - \frac{\arctan((2\sqrt{l})^{-1})}{3} \\
 & - \frac{1072l^6 + 8308l^5 + 862l^4 + 42588l^3 + 36505l^2 + 7630l + 420}{630\sqrt{l}(1+4l)(2l+1)} \\
 & - \frac{32l^4 - 1088l^3 - 2128l^2 - 1684l - 425}{144((2l+1)\sqrt{4l+2})} \left(\arctan \left(\frac{1+4l+\sqrt{4l+2}}{2\sqrt{l}} \right) - \right. \\
 & \left. \left. \arctan \left(\frac{1+4l-\sqrt{4l+2}}{2\sqrt{l}} \right) \right) \right) \quad (4.65)
 \end{aligned}$$

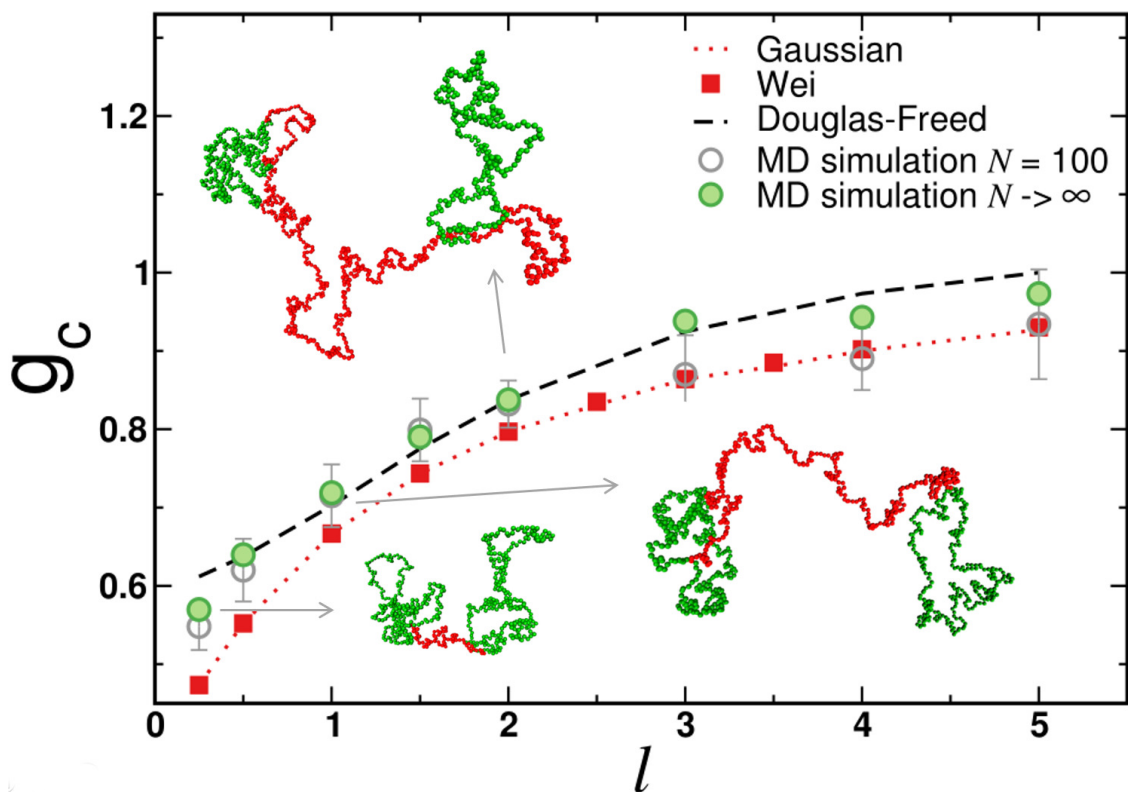


Рис. 4.19: Розмірне відношення g_c для гантелькового полімеру як функція відносного ступеня полімеризації l основи гантельки N_c до кільця N . Лінії зображають теоретичні передбачення для гауссового наближення (точкова лінія) та наближення Дугласа-Фріда (штрихова лінія). Квадратики позначають результати, отримані методом Вея. Символами позначено результати моделювання методом молекулярної динаміки. Порожні кружечки позначають результати для фіксованого значення ступеня полімеризації $N = 100$, а повні кружечки відповідають значенням асферичності g_c для безмежно довгих ланцюжків ($N \rightarrow \infty$), отриманих з аналізу поправок до скейлінгу. Стрілочки вказують на приклади конформацій, отриманих із симуляцій для різних значень l .

У гауссовому наближенні розмірне відношення дається виразом:

$$g_c = \frac{(l+1)(l^2 + 5l + 3)}{(l+2)^3} \quad (4.66)$$

Чисельне моделювання виконується з використанням методу молекулярної динаміки на основі бусинково-пружинкової моделі у тривимірному просторі [199]. Гантелька в цій моделі складається з N сферчних бусинок, в кожному з кілець та з N_c в бусинок у лінійній основі. Кожна бусинка має розмір σ_{LJ} та масу m . Деталі моделі наводились у попередньому розділі.

Симуляції виконувались з використанням Large-scale Atomic/Molecular Massi-

vely Parallel Simulator (LAMMPS) [201], що розв'язує ньютонівські рівняння руху, використовуючи алгоритм швидкості Верле. Термостат забезпечується наявністю доданку Ланжевена з коефіцієнтом $\zeta = 0.5 m \tau^{-1}$, де $\tau = \sqrt{m \sigma_{LJ}^2 / \epsilon}$ одиниця часу у моделі. Симуляції проводились у кубічному боксі з періодичними граничними умовами в усіх трьох напрямках. Рівняння розв'язуються з часовим кроком $\Delta t = 0.005 \tau$.

Стартова конформація гантелькового полімеру отримана, використовуючи стрижневий алгоритм, який застосовує $20(2+l)N$ послідовних операцій симетрії на простій кубічній ґратці [198]. Цей підхід дозволяє розпочати симуляції молекулярної динаміки з більш компактною конфігурацією з економією часу, бо кожен успішний крок стрижневого алгоритму веде до радикальних змін конформацій. Зауважимо однак, що метод молекулярної динаміки дає кращий ансамбль конформацій ніж стрижневий алгоритм, оскільки працює в неперервному просторі [89].

Моделювання проводилось з 27ма макромолекулами в симуляційному боксі так, що взаємодія між макромолекулами була виключена, щоб забезпечити умову сильного розведення. Дані для усереднення акумулювались протягом мінімум трьох часів релаксації для відповідних систем.

Розглядалися гантелькові полімери з кільцями зі ступенями полімеризації $N = 50, 100, 150, 200, 250$ та 300 бусинок та основами зі ступенями полімеризації $N_c = N/4, N/2, N, 3N/2$ та $2N$, а ж до $5N$. Для кожного значення N_c розраховується розмірне відношення g_c в асимптотичній границі усуваючи скінчерно розмірні ефекти використанням апроксимації найменших квадратів у формі: $\tilde{g}_c(N) = g_c + C/N^\Delta$ де g_c та C є константами апроксимації, а показник Δ визначається нижче. У розрахунку розмірного відношення g_c використовується радіус гірації R_{linear}^2 лінійної молекули з таким же ступенем полімеризації.

Значення R_{linear}^2 отримуються з апроксимації функцією $R_{\text{linear}}^2 = aN^{2\nu}(1 + bN^{-\Delta})$ даних чисельного моделювання в діапазоні від 100 до 600 бусинок. Цей діапазон був обраний так, щоб вловити очікувану скейлінгову поведінку. Для процедури апроксимації були використані найточніші відомі значення показни-

ка $\nu = 0.587597(7)$ та показника поправки до скейлінгу $\Delta = 0.528(12)$ [147]. Це дозволяє використати більш точні значення R_{linear}^2 при розрахунку розмірного відношення g_c . Результати апроксимації розмірного відношення дають коефіцієнти Пірсона в діапазоні від 0.8 тдо 1 для більшості наборів даних. Однак є два виключення, де коефіцієнт є близьким до 0.5, а саме для відношень g_c з $l = 0.25$ та 0.5. Ці нижчі значення коефіцієнтів можуть бути пов'язані зі зростаючою жорсткістю основи гантельки, що є коротшою від кілець і може бути не достатньо довгою для забезпечення коректної скейлінгової поведінки.

На рисунку 4.19 порівнюються результати, отримані в аналітичному та чисельному підходах для відношення g_c ідеального та реального гантелькового полімеру у порівнянні з лінійним. Результати зображені як функція відносного ступеня полімеризації $l \equiv N_c/N$ або відношення між кількістю мономерів у лінійній основі та в боковому кільці. Червоними квадратами позначенні результати розрахунку методом Вея, а точкова червона лінія зображає гауссове наближення неперервної моделі. Ці дані відповідають випадку ідеальної гантельки або ж гантельки в тета-розчиннику та визначають нижню границю значень для відношення g_c .

Чорна штрихова лінія зображає результати для наближення Дугласа-Фріда або ж полімер в хорошому розчиннику. Сіримми кружечками зображено результати молекулярної динаміки при фіксованій довжині бокового кільця в $N = 100$ бусинок, а зеленими кульками позначено результати, отримані з використанням скінченно-розмірного скейлінгу $N \rightarrow \infty$. Спостерігається хороше узгодження між даними симуляцій та даними аналітичного розрахунку. Усі отримані результати мають ту ж тенденцію. В усіх випадках при $l \leq 2$ відношення $g_c < 1$, вказуючи на менший характерний розмір гантельки у порівнянні з лінійним полімером такої ж молекулярної маси. Відношення g_c зростає зі зростанням l . У гауссовому випадку воно прямує до значення $g_c = 1$ в границі $l \rightarrow \infty$.

В той же час у випадку полімеру в хорошому розчиннику відношення g_c , отримане з використанням наближення Дугласа-Фріда на асимптотичних значень методу молекулярної динаміки, досягають значення одиниці вже при $l \approx 5$.

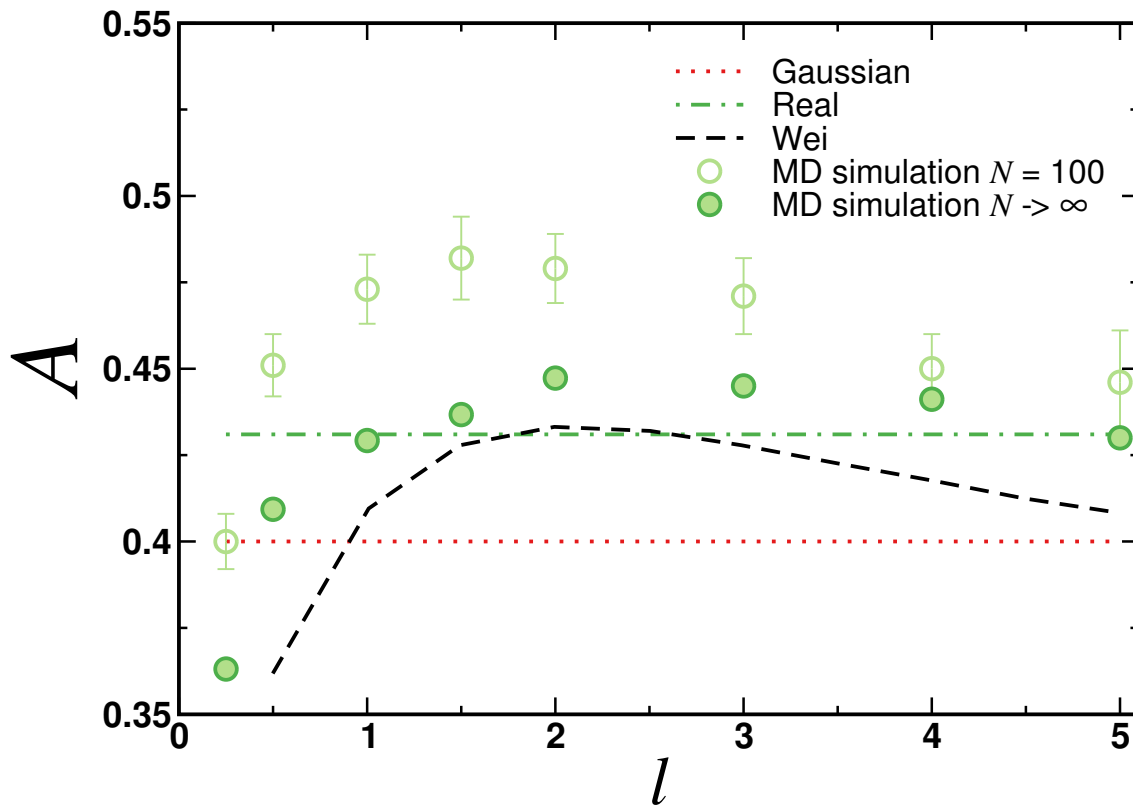


Рис. 4.20: Асферичність A гантелькового полімеру як функція відносного ступеня полімеризації l . Лінії представляють значення асферичності для лінійного полімеру в тета $A = 0.4$ [163] (точкова лінія) та хорошому $A = 0.431$ [162] (точково-штрихована лінія) розчинниках. Штриховою лінією позначений результат, отриманий в методі Вея. Символами позначено результати моделювання методом молекулярної динаміки. Порожні кружечки позначають результати для фіксованого значення ступеня полімеризації $N = 100$, а повні кружечки відповідають значенням асферичності A для безмежновдовгих ланцюжків ($N \rightarrow \infty$), отриманих з аналізу поправок до скейлінгу.

Ці результати узгоджуються з недавніми експериментальними вимірюваннями для гантелькових полімерів з $l = 8$, де було отримано значення для відношення $g_c \approx 1$ [47]. Відзначимо, що у випадку Н-полімерів (пом-пом полімер з $f = 2$) відношення досягає значення одиниці лише в границі $l \rightarrow \infty$. А при значенні $l = 5$ для Н-полімеру отримуємо відношення $g_c = 0.95$ [90].

Продовжуючи розгляд цієї архітектури як і у випадку з пом-пом полімером, розглянемо асферичність, однак в цьому випадку обмежимося порівнянням результатів чисельного моделювання в хорошому розчиннику та ідеального полімеру в підході Вея. Метою цього є оцінити не лише вплив архіте-

ктури, але й ефекту забороненого об'єму. Очікується, що останній вноситиме незначну поправку. На рисунку 4.20 зображено відповідні результати. Чорною штрихованою лінією позначено дані наближення методу Вея, а кульками дані чисельного моделювання: порожніми позначено випадок фіксованої довжини кільця ($N = 100$), а суцільними значення, отримані з врахуванням скінченно-розмірного скейлінгу. Для великих значень $l \gg 1$ асферичність спадає та досягає значення відомого для ідеального лінійного ланцюжка $A = 0.4$ [163], що на рисунку зображено точковою лінією. Подібна тенденція спостерігається і для результатів молекулярної динаміки, де значення асферичності прямують до $A = 0.431$ (точково-штрихована лінія), що є характерним для лінійного полімеру в хорошому розчиннику. Зауважимо, що в обох випадках асферичність досягає максимуму в околі $l = 2$.

4.3. Висновки

В розділі розглядається вплив двох центрів галуження на універсальні характеристики макромолекул. З цією метою взято дві архітектури: пом-пом полімери та гантелькові полімери. В обох випадках центри галуження знаходяться на кінцях лінійного ланцюжка (основи). У першому випадку прикріплюються зірко-подібні об'єкти, у другому – кільця.

Для пом-пом полімерів є три параметри архітектури, що можуть впливати на універсальні характеристики: параметри галуження на кожному з центрів та відносна довжина основи у порівнянні з довжиною бокових гілок. Для гантелькових полімерів важливий лише останній параметр.

Показано, що характерний розмір пом-пом полімеру є більшим від зіркового та меншим від лінійного. Він знижується зі зростанням параметрів галуження та має найнижчі значення при однакових параметрах галуження.

Як для пом-пом полімеру, так і для гантелькового полімеру зростання відносної довжини основи веде до нехтувано малого впливу бокових гілок на характерний розмір та форму макромолекул.

У випадку гантелькового полімеру ефект забороненого об'єму є дещо сут-

тевішим ніж у випадку пом-пом полімери з малими значеннями параметрів галуження (H-полімер).

Наявність двох центрів галуження веде до зростання асиметрії форми у випадках, коли основа є співмірною з боковими гілками або ж довшою за них.

РОЗДІЛ 5

ГІПЕРГАЛУЖЕНІ ПОЛІМЕРИ БЕЗ ПЕТЕЛЬ

У розділі розглядаються гіпергалужені полімери дендричної архітектури (сніжинкоподібні) та йоршикоподібної архітектури, які не містять петель. Розраховані аналітично вирази для радіуса гірації порівнюються з радіусом гірації лінійного полімеру. Чисельна оцінка проводиться з використанням наближення Дугласа-Фріда та порівнюється з результатами чисельного моделювання методом молекулярної динаміки.

У випадку сніжинкоподібних полімерів є два типи центрів галуження: власне центр макромолекули (нульовий рівень дендримеру або ж аналог зіркового полімеру) та зовнішні або перша генерація дендримеру. У розділі розглядається вплив ступенів галуження на радіальний розподіл густини мономерів в архітектурів відносно її центру. Також для сніжинкового полімеру досліджується вплив ефекту забороненого об'єму на форму сніжинкоподібних полімерів.

У випадку “йоршикових” полімерів проводиться порівняння не лише з даними симуляцій, але й з результатами експериментальних вимірювань. Показано покращення аналітичних передбачень у порівнянні з раніше отриманими результатами.

Дані, використані в цьому розділі, були опубліковані в статтях [86]

5.1. Сніжинкоподібні полімери

У цій частині розглядається сніжинкоподібний полімер, який має дендричну структуру (див. рис. 5.1). Від основного центра галуження відходять f_s гілок (червоні лінії), а від кожного з кінців $f - 1$ гілка, що формує другий ярус архітектури (зелені лінії). Статичнича сума такої архітектури дається виразом:

$$Z_{\{f_i\}, f_s}^{\text{snowflake}} = \frac{1}{Z_0} \prod_{i=1}^{f_s} \prod_{j=2}^{f_i} \int D\vec{r}(s) \delta(\vec{r}_1^i(L)) \delta(\vec{r}_1^i(0) - \vec{r}_j^i(0)) e^{-H}, \quad (5.1)$$

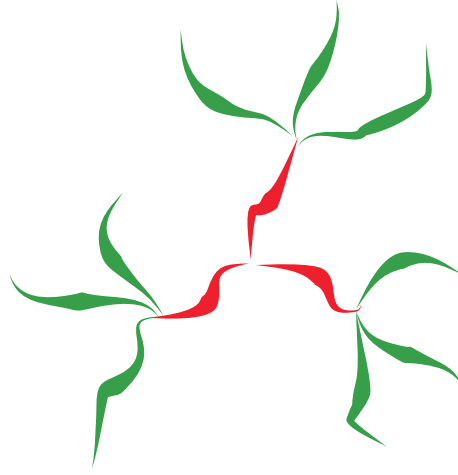


Рис. 5.1: Схематичне зображення сніжинкоподібного полімеру

тут добуток δ -функцій позначає початок f_s траєкторій у центрі координат та закріплює решту на їх кінцях. Зауважимо, що в цьому виразі загалом кожна з f_s траєкторій може мати різну кількість гілок, прикріплену до неї, однак для спрощення розгляду в подальшому розглядається саме випадок, коли всі f_i рівні. Z_0 позначає статистичну суму в гауссовому наближенні.

Для початку розраховується власне статистична сума $Z^{\text{snowflake}}$:

$$Z_{\{f_i\}, f_s}^{\text{snowflake}} = \frac{1}{Z_0} \prod_{i=1}^{f_s} \prod_{j=2}^{f_i} \int D\vec{r}(s) \delta(\vec{r}_1^i(L)) \delta(\vec{r}_j^i(0) - \vec{r}_1^i(0)) \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^F \int_0^L ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2 - \frac{u_0}{2} \sum_{i,j=1}^F \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) \right) \quad (5.2)$$

Статистична сума Z_0 в гауссовому наближенні визначається виразом:

$$Z_0 = \prod_{i=1}^{f_s} \prod_{j=2}^{f_i} \int D\vec{r}(s) \delta(\vec{r}_1^i(L)) \delta(\vec{r}_j^i(0) - \vec{r}_1^i(0)) \times \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^F \int_0^L ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2 \right) \quad (5.3)$$

Внесок від взаємодії забороненого об'єму вважається значно меншим за гауссовий доданок, а тому розглядається розклад у ряд теорії збурень за константою взаємодії u_0 . При розрахунку внеску від забороненого об'єму дельта функція замінюється на її Фур'є представлення:

$$\delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\vec{p}_u e^{(-i\vec{p}_u(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')))} \quad (5.4)$$

Далі як і в попередніх розділах для розрахунку діаграм використовується діаграмна техніка де Клуазо [1]. На рисунку 5.2 зображено діаграми, що дають внесок в статистичну суму в першому порядку теорії збурень. Самі ж внески даються виразами:

$$Z_1 = \frac{u(2\pi)^{-d/2} L^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)}, \quad (5.5)$$

$$Z_2 = \frac{u(2\pi)^{-d/2} L^{2-d/2} (2^{2-d/2} - 2)}{(1-d/2)(2-d/2)}, \quad (5.6)$$

$$Z_3 = \frac{u(2\pi)^{-d/2} L^{2-d/2} (3^{2-d/2} - 2 \cdot 2^{2-d/2} + 1)}{(1-d/2)(2-d/2)}. \quad (5.7)$$

$$Z_4 = \frac{u(2\pi)^{-d/2} L^{2-d/2} (4^{2-d/2} - 2 \cdot 3^{2-d/2} + 2^{2-d/2})}{(1-d/2)(2-d/2)}. \quad (5.8)$$

У рамках ренормгрупового підходу ці внески розкладаються в ряди за відхиленням від верхньої критичної вимірності $\epsilon = 4 - d$ для константи взаємодії u_0 . У цьому контексті внески даються виразами:

$$Z_1 = -\frac{2}{\epsilon} - 1, \quad (5.9)$$

$$Z_2 = -\frac{2}{\epsilon} - 1 - \ln(2), \quad (5.10)$$

$$Z_3 = 2 \ln(2) - \ln(3), \quad (5.11)$$

$$Z_4 = -3 \ln(2) + 2 \ln(3). \quad (5.12)$$

Для отримання кінцевих виразів кожна з діаграм враховується з відповідним комбінаторним множником, і в результаті статистична суму в термінах ϵ -розкладу дається виразом:

$$\begin{aligned} Z = & 1 - u \left(\frac{1}{\epsilon} \left(f_s(f_s - 1) + \sum_{i=1}^{f_s} (f_i^2 - 3f_i) \right) \right. \\ & + \frac{1}{2} \left(f_s(f_s - 1) + \sum_{i=1}^{f_s} (f_i^2 - 3f_i) + \ln(2) (f_s(1 - f_s)) \right. \\ & \left. \left. \sum_{i=1}^{f_s} \left(4(f_s - 1) - f_i - 3 \sum_{j=1}^{f_s} (f_j - 1) \right) (f_i - 1) \right) \right. \\ & \left. \left. + \ln(3) \sum_{i=1}^{f_s} \left((f_i - 1) \left(1 - f_s + \sum_{j=1}^{f_s} (f_j - 1) \right) \right) \right) \right), \quad (5.13) \end{aligned}$$

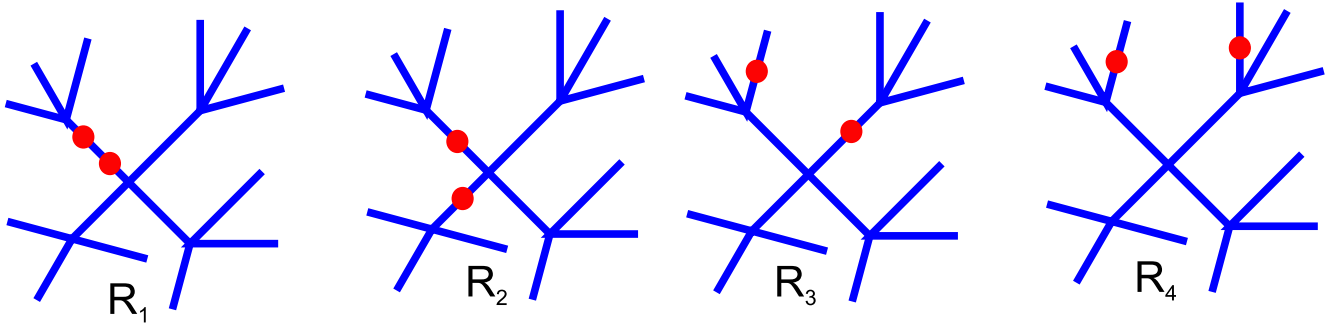


Рис. 5.2: Діаграмне представлення для розрахунку радіусу гірації в гауссовому наближенні. Полімер позначено суцільними лініями, а кульками – точки обмеження.

де $u = u_0(2\pi)^{-d/2}L^{2-d/2}$ безрозмірна константа взаємодії. Розгляд статистичної суми, наведений вище, демонструє можливість врахування різних ступенів галуження на зовнішніх центрах галуження. Але, як зазначалось вище, у подальшому розглядається саме симетричний випадок для спрощення як розрахунків, так й інтерпретації результатів.

Як вже зазначалось раніше діаграми для розрахунку радіусу гірації в гауссовому наближенні та статсуми в однопетлевому наближенні виглядають подібно (див рис. 4.2 та 5.2), однак як процес розрахунку відрізняється та був детально розглянений у другому розділі. Для сніжинкоподібного полімеру, у якого всі гілки однакової довжини, внески від діаграм є:

$$R_1 = \frac{1}{6}, R_2 = 1, R_3 = 2, R_4 = 3. \quad (5.14)$$

Тут перша діаграма є фактично радіусом гірації лінійного полімеру і в фінальному виразі враховується з коефіцієнтом $f_s f$. Решта діаграм є частковими випадками тих, що обговорювались у другому розділі. Різниця в цьому випадку в тому, з якими комбінаторними множниками вони враховуються. Так діаграма R_2 враховується з множником $f_s \frac{f(f-1)}{2} + \frac{f_s(f_s-1)}{2}$, діаграма R_3 з множником $f \frac{f_s(f_s-1)}{2}$, і остання з множником $-f^2 \frac{f_s(f_s-1)}{2}$. Незважаючи на громісткість комбінаторних множників, кінцевий вираз набуває досить простої форми:

$$\langle R_g^2 \rangle_0 = \frac{dL}{6(f_s f)} (3f_s - 2)(3f - 2). \quad (5.15)$$

У цьому місці варто зауважити, що вираз є пропорційним до добутку радіусів гірації зіркових полімерів з різними ступенями галуження. Ця симетрія резуль-

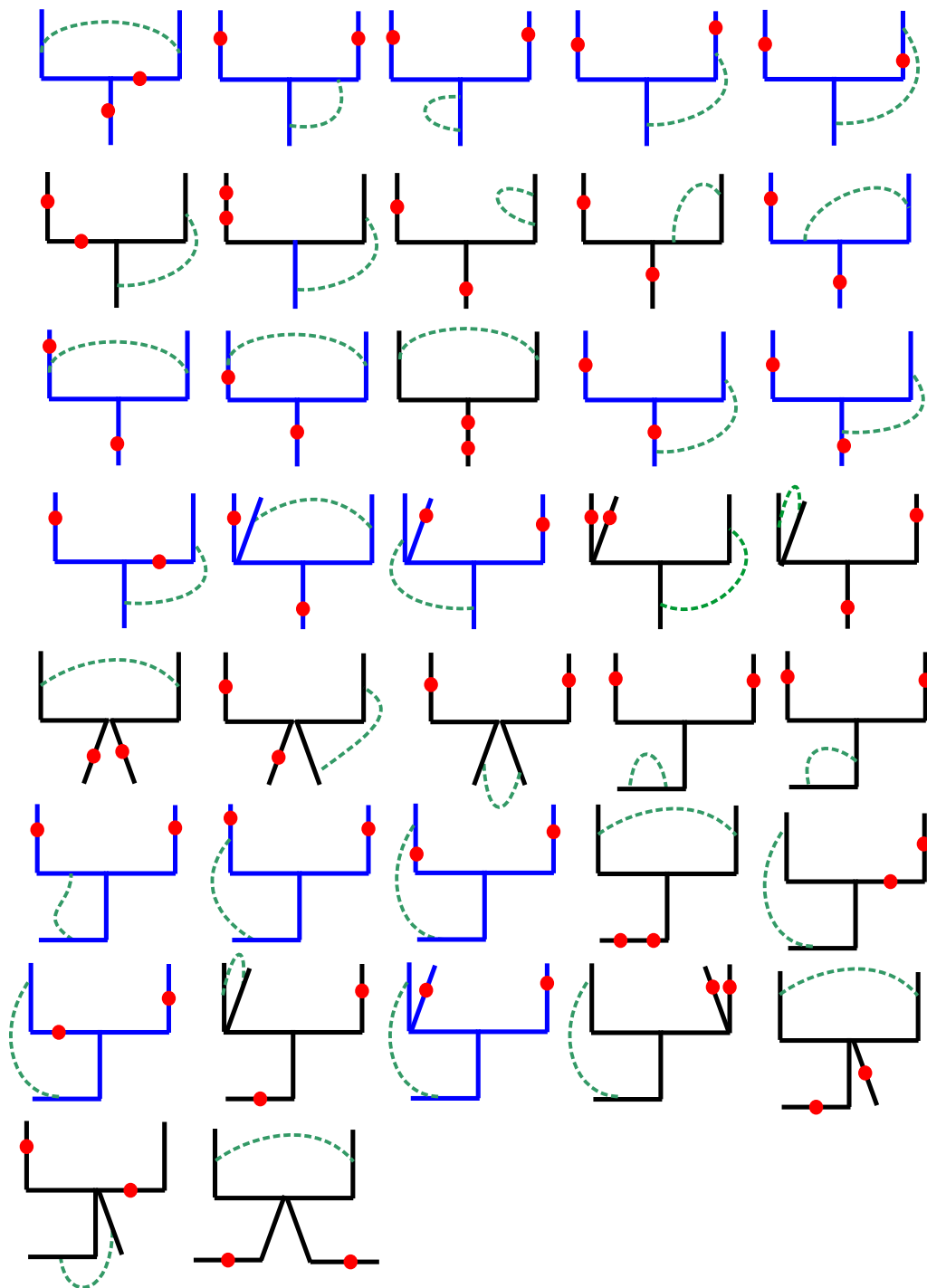


Рис. 5.3: Діаграмне представлення додаткових внесків до радіусу гірації в однопетловому наближенні.

тату очікується не лише у випадку ідеального полімеру, але і при врахуванні ефекту забороненого об'єму.

Для розрахунку радіуса гірації в однопетловому наближенні необхідно розглянути значно більше діаграм. Перевага неперервної моделі та діаграмної техніки в тому, що при переході від простіших до складніших архітектур часто

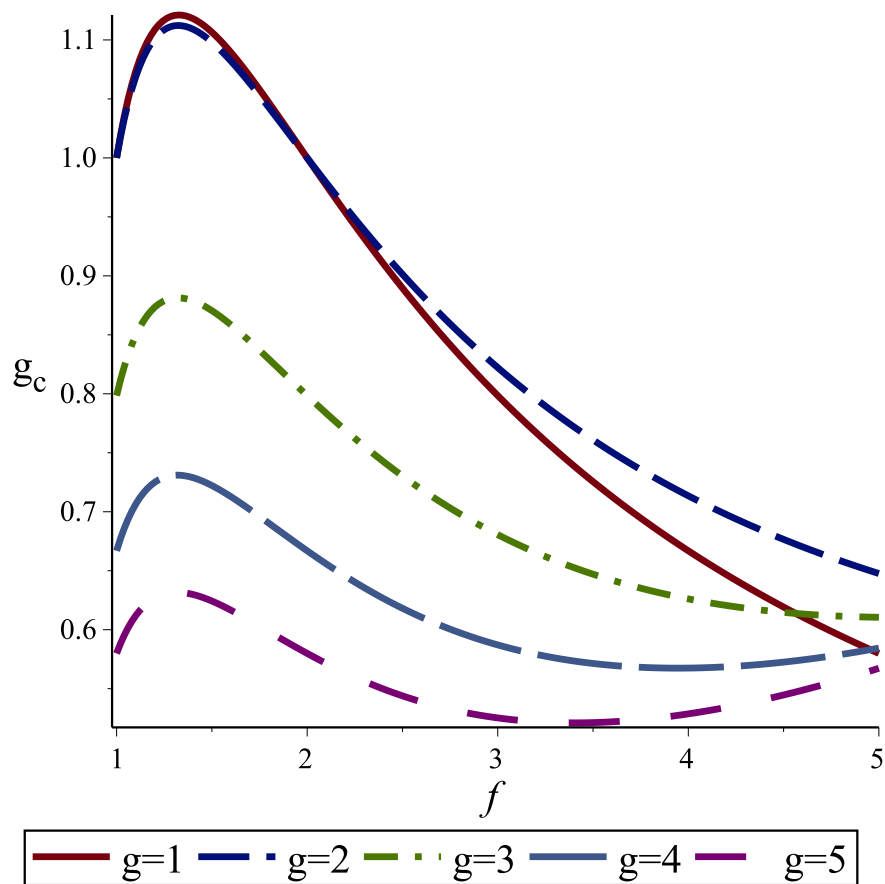


Рис. 5.4: Результати для розмірного відношення g_c для сніжинкового полімеру як функція f при різних значеннях f_s

можна скористатись вже наявними результатами. Зауважимо, що в гауссовому наближенні діаграми $R_1 - R_3$ є тими ж, що й у випадку пом-пом полімеру. Подібним чином значна кількість діаграм і в однопетлевому наближенні є тими ж, що й для пом-пом полімеру. Це дозволяє використати надбання попереднього розділу та розраховувати тут лише додаткові діаграми, що характерні саме для сніжинкоподібного полімеру (див. рис. 5.3).

Як було показано в попередніх розділах, для складних полімерних архітектур немає сенсу розраховувати радіус гірації в підході теорії перенормування, оскільки отримується лише якісна поведінка в кращому випадку (див. рис. 5.4). Тут при $f_s = 1$ відтворюється сніжинковий полімер, а при $f_s = 2$ пом-пом полімер в обох випадках спостерігається відома якісно коректна поведінка, так як відношення спадає зі зростанням ступеня галуження, натомість при $f_s = 4$ та $f_s = 5$ спостерігається зниження, а потім зростання відношення, що є нефізи-

чною поведінкою та виникає як артефакт повторного розкладу в ряд за u при розрахунку відношення.

Таким чином, у випадку складногалужених полімерів має сенс розгляд лише випадку, коли вимірність простору фіксована $d = 3$ та використовується наближення Дуласа-Фріда. При фіксованій вимірності простору внесок від забороненого об'єму дається виразом, радіус гірації дається виразом:

$$\begin{aligned}
C(f_s, f) = & -\frac{1}{105f(3f_s - 2)(3f - 2)} \left(27840 + 12400f - 34720\sqrt{3}f_s f^4 \right. \\
& -149340f^2 - 23310f_s^2 + 314217f^2 f_s - 153419f^2 f_s^2 - 4530f_s - 11235f^4 f_s^2 \\
& +34545f^4 f_s + 23520\sqrt{3}f^4 - 11970\sqrt{2}f^4 - 110880\sqrt{3}f^3 + 45570\sqrt{2}f^3 \\
& +150170\sqrt{3}f^2 - 75530\sqrt{2}f^2 - 27150\sqrt{3}f + 22350\sqrt{2}f - 23310f^4 \\
& +57183\sqrt{2}f_s^2 f - 74413\sqrt{2}f_s f + 124950f^3 + 24700\sqrt{2} + 180096\sqrt{3}f_s f^3 \\
& -68495\sqrt{2}f_s f^3 - 69216\sqrt{3}f_s^2 f^3 + 133662\sqrt{3}f_s f - 291178\sqrt{3}f_s f^2 \\
& +25753\sqrt{2}f_s^2 f^3 + 130155\sqrt{2}f_s f^2 + 11200\sqrt{3}f_s^2 f^4 + 141008\sqrt{3}f_s^2 f^2 \\
& -62573\sqrt{2}f_s^2 f^2 + 17535\sqrt{2}f_s f^4 - 106512\sqrt{3}f_s^2 f - 5565\sqrt{2}f_s^2 f^4 + 12140\sqrt{3}f_s \\
& +23520\sqrt{3}f_s^2 - 12730\sqrt{2}f_s - 11970\sqrt{2}f_s^2 + 82299f^3 f_s^2 - 211113f^3 f_s \\
& \left. -35660\sqrt{3} + 101801f f_s^2 - 121661f_s f \right). \tag{5.16}
\end{aligned}$$

У гауссовому наближенні відношення g_c для сніжинкоподібного полімеру розраховується як відношення між виразами (5.15) та виразом $\langle R_g^2 \rangle_{\text{chain}_0} = dLf_s f/6$, при радіусі гірації лінійного полімеру довжиною $f_s f L$, що дає фінальний вираз :

$$g_c = \frac{(3f_s - 2)(3f - 2)}{(f_s f)^2}. \tag{5.17}$$

Зауважимо, що при $f = 1$ та $f = 2$ відтворюється відомий вираз для зіркового полімеру [4]. Додатково на основі цього виразу можуть бути відтворені результати для дендримеру першої генерації [209, 210].

Використовуючи наближення Дугласа-Фріда [31], розмірне відношення розраховується згідно виразу:

$$g_c = \frac{\langle R_g^2 \rangle_0}{\langle R_g^2 \rangle_{0,\text{linear}}} \frac{1 - a_{\text{snowflake}}}{1 - a_{\text{linear}}} \tag{5.18}$$

Значення розмірного відношення g_c при $f = 3$.

f_s	3	4	5	6
DF	0.623	0.5086	0.4293	0.3719
MD(100)	0.629(11)	0.507(9)	0.419(6)	0.359(6)
MD(50)	0.0.622(4)	0.497(3)	0.409(2)	0.354(1)
Gauss, RG	0.60494	0.48611	0.40444	0.34568
Gauss, Wei's method	0.606(1)	0.487(1)	0.405(1)	0.346(1)

Таблиця 5.2

Значення розмірного відношення g_c для $f_s = 3$.

f	3	4	5	6
DF	0.623	0.5219	0.4567	0.4128
MD(100)	0.629(11)	0.509(12)	0.440(9)	0.406(9)
MD(50)	0.0.622(4)	0.4999(35)	0.439(3)	0.376(3)
Gauss, RG	0.60494	0.48611	0.40444	0.34568
Gauss, Wei's method	0.606(1)	0.489(1)	0.403(1)	0.346(1)

де $a_x = \frac{3C}{32} - \frac{1}{4}$, а C є коефіцієнтом у виразі $\langle R_g^2 \rangle = \langle R_g^2 \rangle_0 (1 - uC)$ та дається виразом (5.16) при $d = 3$. Остаточний вираз для відношення записується як:

$$\begin{aligned}
 g_c = & \frac{420(3f_s - 2)(3f - 2)}{487(f^2 f_s^2)} - \frac{1}{974} \frac{1}{f^3 \sqrt{f_s f} f_s^2} \left(-27840 + 62573\sqrt{2}f^2 f_s^2 \right. \\
 & - 141008\sqrt{3}f^2 f_s^2 + 291178\sqrt{3}f^2 f_s + 74413\sqrt{2}f f_s - 25753\sqrt{2}f^3 f_s^2 \\
 & + 34720\sqrt{3}f^4 f_s + 68495\sqrt{2}f^3 f_s + 5565\sqrt{2}f^4 f_s^2 - 12400f + 69216\sqrt{3}f^3 f_s^2 \\
 & - 57183\sqrt{2}f f_s^2 - 130155\sqrt{2}f^2 f_s - 11200\sqrt{3}f^4 f_s^2 + 106512\sqrt{3}f f_s^2 \\
 & - 133662\sqrt{3}f f_s - 180096\sqrt{3}f^3 f_s - 17535\sqrt{2}f^4 f_s + 153419f^2 f_s^2 \\
 & - 150170\sqrt{3}f^2 + 75530\sqrt{2}f^2 - 45570\sqrt{2}f^3 - 22350\sqrt{2}f - 23520\sqrt{3}f^4 \\
 & + 23310f_s^2 + 110880\sqrt{3}f^3 + 11970\sqrt{2}f^4 + 27150\sqrt{3}f + 4530f_s + 149340f^2 \\
 & - 124950f^3 + 23310f^4 + 211113f^3 f_s + 11235f^4 f_s^2 - 23520\sqrt{3}f_s^2 \\
 & - 82299f^3 f_s^2 - 314217f^2 f_s - 101801f f_s^2 + 121661f_s f + 11970\sqrt{2}f_s^2 \\
 & \left. + 12730\sqrt{2}f_s - 12140\sqrt{3}f_s - 34545f^4 f_s - 24700\sqrt{2} + 35660\sqrt{3} \right). \quad (5.19)
 \end{aligned}$$

Знову ж у випадку $f = 1$ та $f = 2$ відтворюється відомий результат для

зіркового полімеру в хорошому розчиннику [181]. У випадку $f_s = 2$ вираз відповідає симетричному пом-пом полімеру з довжиною основи вдвічі довшою від довжини бокових гілок. Кількісні оцінки в тривимірному просторі наведені в таблицях 5.1 та 5.2. Також результати зображені на рисунку 5.5 для вибраних значень параметрів f_s та f . У таблицях результати аналітичного розрахунку в гауссовому наближенні та наближенні Дугласа-Фріда порівнюються як з результатами симуляцій, так і з даними, отриманими методом Вея.

Чисельні симуляції проводились з використанням методу молекулярної динаміки на основі бусинково-пружинкової моделі [199]. Бусинки, що відповідають хімічно зв'язаним мономерам, взаємодіють між собою з пружною силою, а загалом всі бусинки в моделі відштовхуються з потенціалом взаємодії Вікса-Чандлера-Андерсона. Ці потенціали більш детально описані в попередньому розділі. Одиницею довжини знову ж є діаметр бусинки σ , а енергія вимірюється з одиниця ϵ_{LJ} .

Симуляції проводились з використанням пакетів Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [201], що чисельно розв'язує ньютонівські рівняння руху, використовуючи алгоритм швидкості Верле з часовим кроком $\Delta t = 0.005\tau$, де $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$ одиниця часу в моделюванні, а $m = 1$ маса мономера. Симуляції проводились при постійній температурі, що забезпечується термостатом, який у рівняння вноситься як доданок Ланжевена з коефіцієнтом $\zeta = 0.5 m\tau^{-1}$. Розчинник у цій моделі задається неявно. Розрахунок проводиться в кубічному боксі з періодичними граничними умовами в усіх напрямках.

Як і у випадку гантелькових полімерів, стартова конфігурація генерується з використанням стрижневого алгоритму для прискорення початкової релаксації [198]. Стрижневий алгоритм використовується для $20f_s f N$ кроків на простій кубічній ґратці. Цей алгоритм стартує з набору прямих ліній, що не перетинаються, та застосовує операції симетрії на ґратці для генерації нових конформацій. Конформації приймаються за умови, що після застосування операції до вибраного куска макромолекули результуюча траєкторія також не перетинає сама себе. Навіть у випадку сніжинкоподібного полімеру, де багато галужень, а отже,

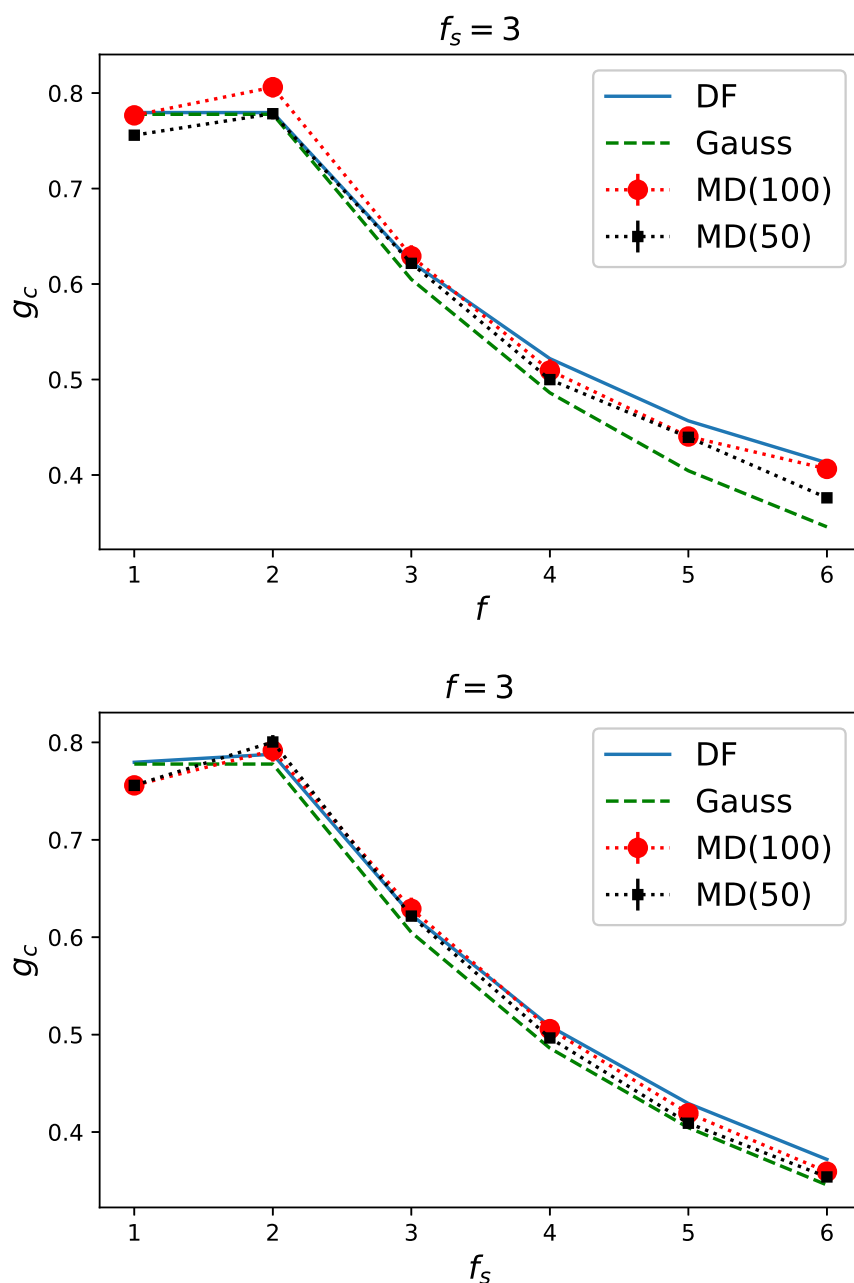


Рис. 5.5: Розмірне відношення g_c як функція параметрів галуження f при фіксованому $f_s = 3$ (зверху) та f_s при фіксованому $f = 3$ (знизу) для вимірності простору $d = 3$. Символами позначені результати чисельних симуляцій для двох різних довжин сегментів, суцільною лінією позначений результат наближення Дугласа-Фріда, а штриховою гауссове наближення.

багато операцій не вестиме до утворення нових конформацій, а ті, які утворюють їх, вносять значні зміни, забезпечуючи ефективно швидшу релаксацію від малоїмовірної конформації з прямих ліній до більш імовірної і компактнішої конформації.

У кожному симуляційному боксі розглядається двадцять сім молекул, тому,

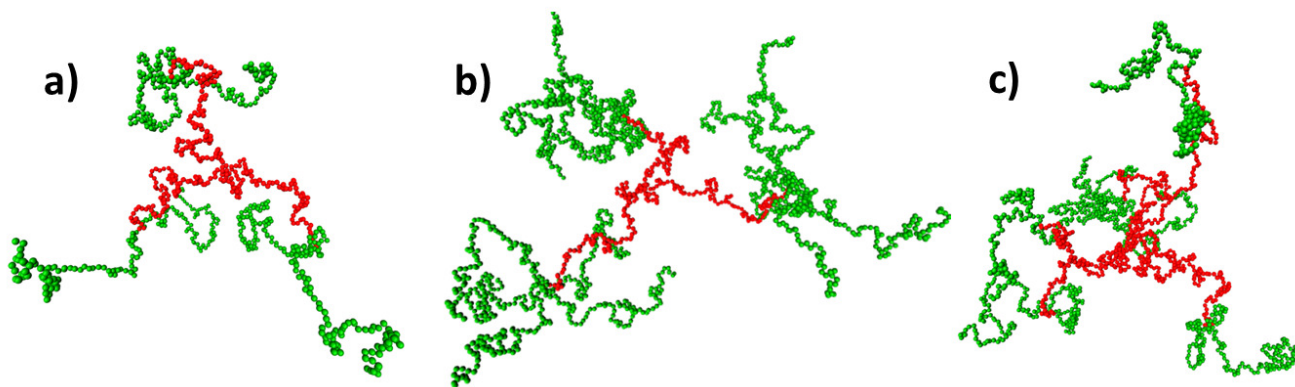


Рис. 5.6: Приклади конфігурацій з молекулярної динаміки для сніжинкоподібних полімерів червоними кульками позначено внутрішні гілки, а зеленими зовнішні: а) $f_s = 3$ та $f = 3$, б) $f_s = 3$ та $f = 6$ та в) $f_s = 6$ та $f = 3$.

що взаємодії між ними не враховуються, що моделює режим сильнорозведеного розчину. Сніжинковий полімер розглядається як сукупність траєкторій довжиною N . У симуляціях розглядалися два випадки: $N = 50$ та $N = 100$. У першому випадку симуляції проводилися для $1.4 \cdot 10^8$ часових кроків, а в другому – $2 \cdot 10^8$ часових кроків. Для розрахунку усередненого значень радіусу гірації використовувались як мінімум $10^7 \tau$ кроків після як мінімум трьох часів автокореляції з моменту релаксації системи.

Як і в попередньому розділі, значення для лінійного полімеру отримано на основі апроксимації результатів в діапазоні від 100 до 600 бусинок з використанням найточніших на сьогодні скейлінгового показника та показника поправки до скейлінгу: $\nu = 0.587597(7)$ та $\Delta = 0.528(12)$ взятих з роботи [101].

Для кожної з довжин N розглядалися два набори параметрів галуження: фіксоване значення $f_s = 3$ та f , що змінюється в діапазоні від 1 до 6, та обмежена ситуація, коли $f = 3$ а f_s змінюється в діапазоні від 1 до 6.

Результати чисельного моделювання показують хороше узгодження з даними аналітичного передбачення, особливо це спостерігається при $f_s = f = 3$. Як і очікується, розмірне відношення g_c знижується зі зростанням параметрів галуження, що відповідає зменшенню характерного розміру сніжинкоподібних макромолекул у порівнянні з лінійним полімером такої ж маси. Це явище спостерігається однаково при зниженні обох параметрів галуження.

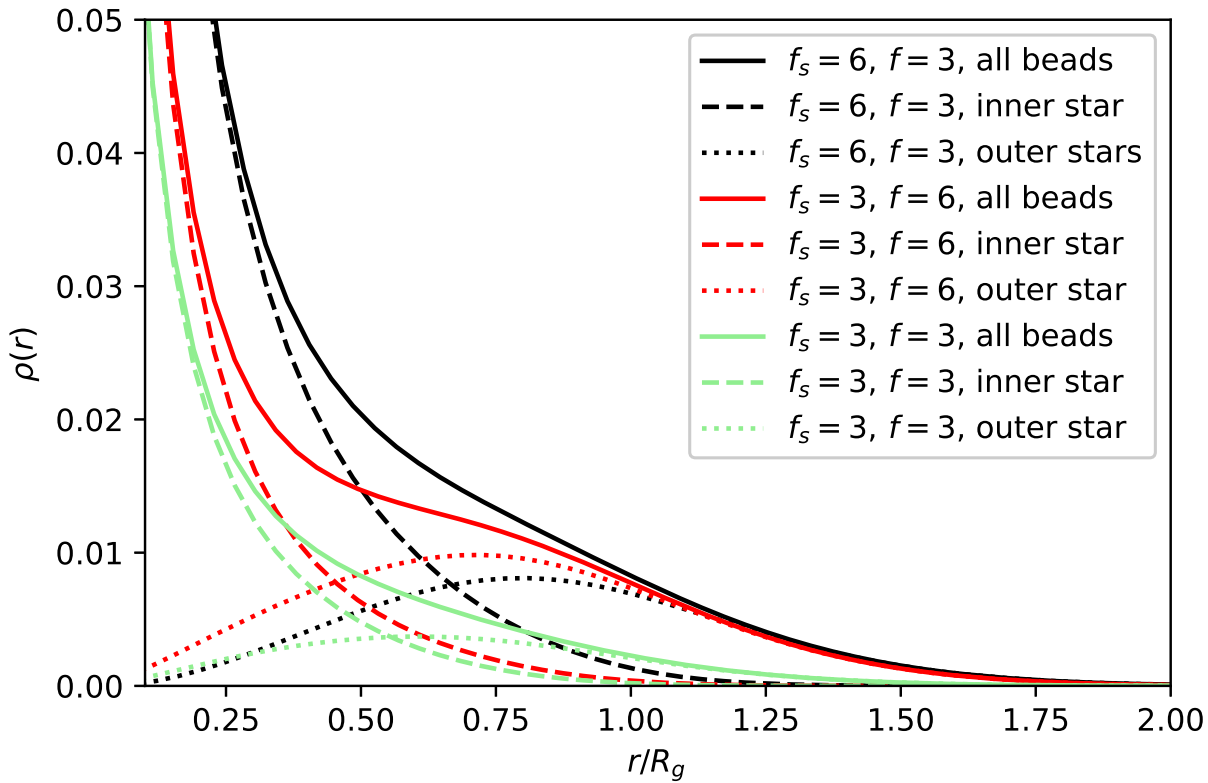


Рис. 5.7: Радіальний розподіл $\rho(r)$ мономерів як функція відстані r від центрального мономера сніжинкоподібного полімеру обезрозмірену на відповідну величину радіуса гірації R_g . Суцільною лінією позначено розподіл розрахований для всіх $Nf_s f$ мономерів у структурі, точковою лінією позначено розподіл густини для внутрішніх Nf_s мономерів, а штриховою розподіл густини для зовнішніх $Nf_s(f-1)$ мономерів. Дані приведено для двох різних архітектур з різними значеннями параметрів галуження f_s та f внутрішньої та зовнішньої оболонки.

Варто відзначити неймовірну симетрію результатів для розмірного відношення g_c відносно параметрів галуження f та f_s для розглянутого набору параметрів (див. рис. 5.5). А саме, сніжинкоподібні полімери, що мають однакову молекулярну масу, але взаємообернені значення параметрів галуження (до прикладу $f_s = 3$ та $f = 6$ у порівнянні з $f_s = 6$ та $f = 3$), мають кількісно порівнювані значення розмірного відношення g_c . Результати наведені в таблицях 5.1 та 5.2). Зауважимо також, що всі аналітичні вирази, отримані в роботі, є симетричні відносно перестановки параметрів галуження.

Для кращого розуміння цієї симетрії розглядається радіальний розподіл густини мономерів відносно центрального мономера. На рисунку 5.7 наведено

розподіли густини мономерів $\rho(r)$ для сніжинкоподібних полімерів як функції відстані від центрального мономера. Для кращого розуміння результатів ця відстань розділена на величину радіуса гірації для даної архітектури. Профілі $\rho(r)$ аналізуються, розглядаючи спочатку всі мономери в макромолекулі, що зображено на рисунку суцільними лініями, потім окремо розраховуються профілі густини для внутрішніх Nf_s мономерів $\rho_{\text{inner}}(r)$ (штрихова лінія) та зовнішніх $N(f-1)f_s$ мономерів $\rho_{\text{outer}}(r)$ (точкова лінія). Для наочності зосередимось на розгляді двох випадків сніжинкоподібного полімеру: у першому випадку $f_s = 3$ та $f = 6$ (червоні лінії), а в другому для обернених значень параметрів $f_s = 6$ та $f = 3$ (чорні лінії). Зауважимо, що чисельні значення радіусів гірації для цих випадків є досить близькі. В обох випадках хвости розподілів після значення $r/R_g \approx 1$ мають однакову поведінку, що збігається зі спостереженнями симетрії в значеннях розмірного відношення g_c , які зображені на рисунку 5.5 для обернених параметрів галушення.

Однак хоча сніжинкоподібні полімери з оберненими значеннями параметрів галушення мають однакову глобальну поведінку, що відображається на порівнюваних значеннях R_g та g_c , у них є відмінності у внутрішній організації мономерів. Ця відмінність є очевидною при розгляді розподілів густини $\rho_{\text{inner}}(r)$ та $\rho_{\text{outer}}(r)$, які також зображені на рисунку 5.7. Особливо варто відзначити, що у випадку, коли $f_s = 3$ та $f = 6$, спостерігається нижча густина внутрішніх та вища густина зовнішніх мономерів ніж у випадку коли $f = 6$ та $f_c = 3$.

Як вже згадувалось в попередньому розділі, аналітичний розрахунок асферичності є доволі громіздкою задачею, яка часто дає лише якісний, а не кількісний результат. А тому тут розглядаються результати з використанням лише числових методів, а саме розрахунок на основі даних молекулярної динаміки та з використанням методу Вея. Ці результати є на рисунку 5.8. Тут варто відзначити, що результати молекулярної динаміки отримано у випадку з забороненим об'ємом, а в методі Вея у випадку гауссового полімеру.

Для початку відзначимо, що у випадку, коли з центрального вузла відходять три гілки $f_s = 3$, а на кожному з зовнішніх вузлів або нема гілок $f = 1$, або ж

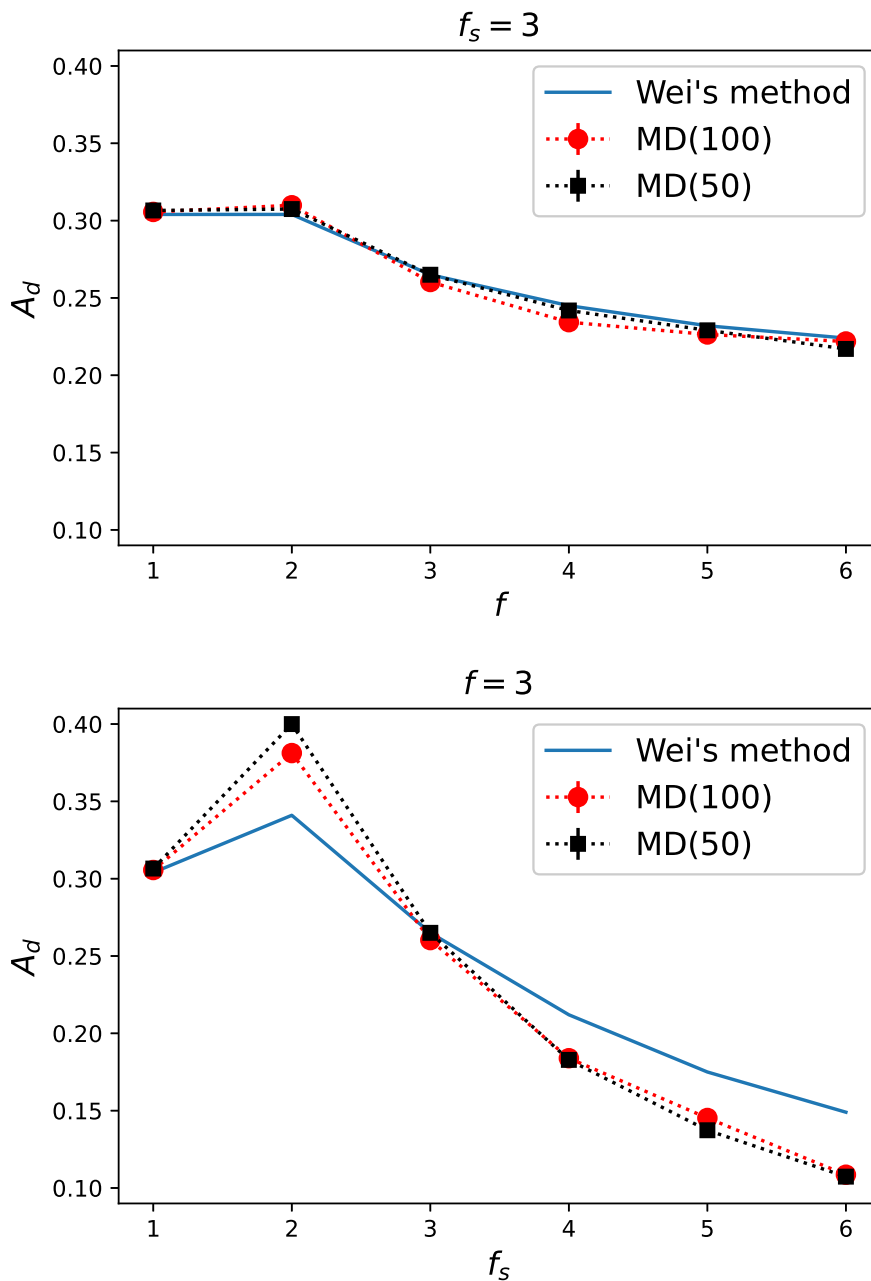


Рис. 5.8: Асферичність сніжинкоподібного полімеру A_d як функція параметрів галуження: f при фіксованому $f_s = 3$ (зверху) та f_s при фіксованому $f = 3$ (знизу).

причеплена лише одна, результати збігаються з відомими для трьох гілкових зіркових полімерів результатами.

Зі збільшенням функціональності зовнішньої оболонки сніжинкоподібний полімер переходить від строго тригілкового зіркового полімеру до архітектури з все гущішою структурою на зовнішній оболонці, що веде до більш сферичної форми. Чисельно це відображається на зниженні асферичності $\langle A_d \rangle$. Зниження асферичності спричинене поступовим заповненням зовнішньої оболонки моно-

мерами, а евентуально і вільний простір в межах внутрішньої оболонки, формуючи однорідний сферичний об'єкт. Цей механізм узгоджується з аналізом профілів густини $\rho(r)$ (зелені ті червоні лінії на рисунку 5.7).

Переходячи до аналізу даних при фіксованому параметрі галуження на зовнішній оболонці $f = 3$, спершу зазначимо, що при $f_s = 1$ відтворюється випадок зіркового полімеру з трьома гілками. У випадку $f_s = 2$ отримуємо пом-пом полімер з основою вдвічі довшою ніж бокові гілки, що, як було показано раніше, є більш асиметричною у порівнянні з зірковим полімером з такою ж молекулярною масою (на що вказують вищі значення асферичності) [4]. Проте зі зростанням f_s внутрішній шар стає густіший і більш сферичний, у свою чергу ці зміни у внутрішньому шарі ведуть до зниження асферичності $\langle A_d \rangle$. Це спостереження вказує на те, що наявність зовнішньої оболонки веде до зростання симетрії форми у порівнянні з зірковим полімером. Зауважимо, що зниження асферичності $\langle A_d \rangle$ є більш явним у випадку, коли змінюється параметр f_s ніж у випадку зміни параметру f . (див. графіки на рисунку 5.8). Це пов'язано з тим, що зростання f_s веде до зростання густини мономерів у внутрішньому шарі (чорні лінії на рисунку 5.7), що вимушує більш сферичну форму ніж коли більшість мономерів знаходяться у зовнішньому шарі.

Важливо зазначити, що ефект забороненого об'єму відіграє незначну роль у випадку, коли параметр галуження f_s є малим (див. верхній графік на рисунку 5.8), та його роль зростає зі зростанням цього параметра, що в веде до зростання симетрії форми макромолекул. Так асферичність у випадку сніжинкоподібного полімеру з врахуванням ефекту забороненого об'єму, отримана з результатів симуляцій, є суттєво меншою ніж результати методу Вея (див. рис.5.8 знизу), через набухання клубка та зростання ролі відштовхування між мономерами.

5.2. “Йоршикові” полімери

Іншим прикладом гіпергалужених полімерів є “йоршикові” полімери. Про них в гауссовому наближенні вже йшла мова в другому розділі цього рукопису. У цій частині увага зосереджується на впливі ефекту забороненого об'єму на

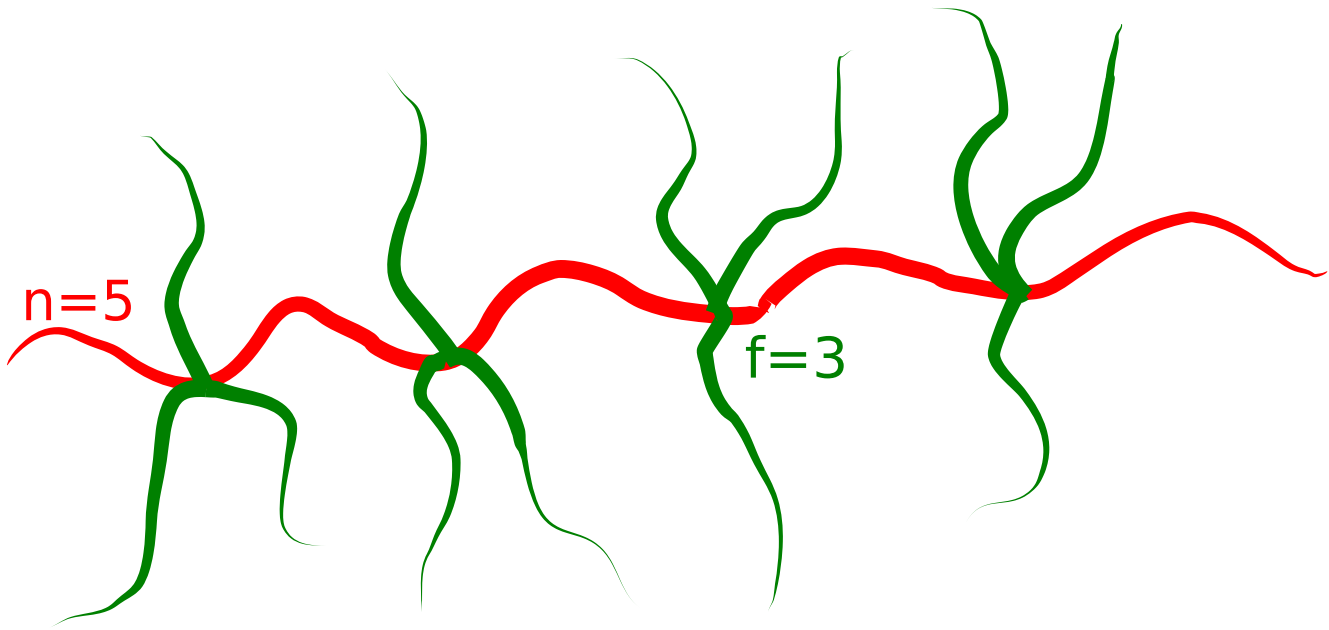


Рис. 5.9: Схематичне розраження "йоршикового" полімеру без кілець

їх характерний розмір, а також шукаємо відповідь на питання, чи здатна модель неперервного ланцюжка описувати ці об'єкти. Оскільки як для природних, так і для синтетичних макромолекул найчастіше трапляються "йоршикові" полімери з боковими ланцюжками, а не кільцями, у цій частині вплив кілець не розглядається.

Для опису йоршикових полімерів використовується гамільтоніан:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^F \int_0^{L_i} ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2 + \frac{u}{2} \sum_{i,j=1}^F \int_0^{L_i} ds' \int_0^{L_j} ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')).$$

Він містить інформацію, про загальну масу макромолекули, а саме, скільки гілок F та якої довжини L_i кожна з них, а також про тип взаємодії між мономерами, у цьому випадку традиційно розглядається короткосяжне відштовхування, що описує так званий хороший розчинник. Зв'язок між цими траєкторіями описується статистичною сумою:

$$Z_{bb} = \frac{1}{Z_0} \int D\vec{r} \prod_{k=1}^{n-1} \delta(\vec{r}_k(L_b) - \vec{r}_{k+1}(0)) \prod_{i=1}^f \delta(\vec{r}_k(L_b) - \vec{r}_i(0)) e^{-H}. \quad (5.20)$$

Цей вираз є простішим за аналогічний у другому розділі, оскільки в нього не включені бокові кільця. Тут "йоршиковий" полімер складається з n сегментів, з'єднаних послідовно (див.рис.5.9), де кожна з точок з'єднання утворює центр

галуження, від якого відходять f гілок. У результаті "йоршиковий" полімер складається з $F = n + (n - 1)f$ траєкторій. Як і в другому розділі, ці траєкторії мають різну довжину: L_b для траєкторій, що формують основу, та L для бокових гілок. Оскільки в цій моделі обидві ці величини розглядаються як безмежно довгі, у кінцевих виразах вони враховуються як відношення $\lim_{L, L_c \rightarrow \infty} L_c/L = a$, де a параметр архітектури, що описує відносний ступінь полімеризації.

Знову ж спостережувані величини розглядаються як розклад в ряд теорії збурень за константою взаємодії, вважаючи, що вплив забороненого об'єму є малим у порівнянні з впливом архітектури. У результаті статистична сума записується у формі:

$$Z(L, L_b) = Z_0 (1 - u_0 Z_1(a, n, f, d) + \dots) \quad (5.21)$$

тут Z_0 є статистичною сумою ідеального полімеру у випадку, коли немає петель, $Z_0 = 1$, а $Z_1(a, n, f, d)$ внесок від взаємодії забороненого об'єму, що розраховується подібно до всіх попередніх випадків. Фактично для цієї величини використовуються ті ж діаграми, що і у випадку пом-пом полімеру зі змінною довжиною основи. Хоча у виразі (5.21) він дається як функція вимірності простору, проте розгляд його у формі є розкладу є більш традиційним та інформативним:

$$\begin{aligned} Z_1(a, n, f) = & \frac{(n-1)f(f-1) - 2a + 2(n-1)f}{\epsilon} - a \ln(n) - a + (n-1)f \\ & - \frac{(n-1)f(f-1)}{2} (\ln(2) - 1) + \sum_{i=1}^{n-1} (2f \ln(ai) - 2f \ln(ai+1)) \\ & - \frac{f^2}{2} \sum_{i=1}^{n-2} (n-i-1)(2 \ln(ai+2) - 4 \ln(ai+1) + 2 \ln(ai)) \end{aligned} \quad (5.22)$$

Подібно і радіус гірації дається в загальному вигляді :

$$\langle R_g^2 \rangle_{bb} = \langle R_g^2 \rangle_{bb}^0 \left(1 - u_0 \frac{BB(n, a, f, d)}{\langle R_g^2 \rangle_{bb}^0} \right), \quad (5.23)$$

тут $\langle R_g^2 \rangle_{bb}^0$ радіус гірації в гауссовому наближенні. Цей вираз вже обговорювався в другому розділі, він також збігається з відомим у літературі виразом [190]:

$$\langle R_g^2 \rangle_{bb}^0 = \frac{dL}{(an + f(n-1))^2} \left(\frac{a^3 n^3}{6} + \frac{n-1}{6} \left((an^2 - 2an + 3n - 3)f^2 + (2a^2 n^2 - a^2 n + 3an - 2)f \right) \right). \quad (5.24)$$

Величина $BB(n, a, f, d)$ дає внесок від забороненого об'єму від незникаючих доданків діаграмних внесків. Зауважимо, що для розрахунку цієї величини використовуються діаграми, що і для сніжинкового полімеру, більше того, не всі з переліку на рисунку 5.3 враховуються. Проте акуратне відокремлення внесків, які не скорочуватимуться статистичною сумою, вже на етапі розрахунку діаграм є важливим, оскільки послідовне з'єднання центів галуження веде до громіздких виразів. У результаті цей внесок дається виразом:

$$\begin{aligned} BB(n, a, f, d) = & -\frac{(d^2 - 26d + 136)(an)^{-\frac{d}{2}+5}}{3(d-10)(d-8)(d-4)(d-6)} \\ & + 8f^2 \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=1}^{n-i-1} \left(\frac{(ai)^{-\frac{d}{2}+3}(d-2)(d-4) + 8(aj)^{-\frac{d}{2}+3}}{d(d-6)(d-2)(d-4)} \right) \\ & - \frac{2af(an)^{-\frac{d}{2}+3}(n-1)((d^3 - 18d^2 + 56d - 192)n - (d-8)(d-6)(d-4))}{3((d-8)d(d-6)(d-4)(d-2))} \\ & - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{48af(ai)^{-\frac{d}{2}+3}(d^2i - 6di - 4dn + 32n)}{3(d-8)d(d-6)(d-4)(d-2)} \right) - \sum_{i=1}^{n-2} \frac{4(n-i-1)f^2(ai)^{-\frac{d}{2}+3}}{(d-6)(d-4)} \\ & - 8f^2 a^2 \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=1}^{n-i-1} \left(\frac{(a(i+j))^{-\frac{d}{2}+1}(d^2i^2 - 6di^2 + 4dij + 8i^2 - 8ij + 8j^2)}{d(d-6)(d-2)(d-4)} \right) \\ & + 4a^2 f^2 \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=1}^{n-i-1} \left(\frac{i^2 \left((ai)^{-\frac{d}{2}+1} - (a(n-j))^{-\frac{d}{2}+1} - (a(i+j))^{-\frac{d}{2}+1} + (an)^{-\frac{d}{2}+1} \right)}{d(d-2)} \right) \\ & - \frac{f(4(d-10)^2(n-1)^2 f + (n-1)(-3d^2 + 54d - 264) + 4n(d-10)^2(n-1)a)}{3(d-4)(d-6)(d-10)(d-8)} \\ & - \frac{f}{3d(d-6)(d-2)(d-4)(d-8)(d-10)} \left((n-1)(f-1) \left(2^{3-\frac{d}{2}}(-3840 \right. \right. \\ & \left. \left. + (d-10)(d^3 - 18d^2 + 8d - 192)f \right) + 3d^4 - 108d^3 + 1524d^2 - 10320d + 30720 \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -(4(d-10))(d-12)(d^2-6d+32)f) + 4n(n-1)(f-1)(d-10)2^{1-\frac{d}{2}} \times \\
& (d^3-18d^2+8d-192) - 104d + 384 - d^3 + 18d^2) a + 2fa^4 \left(\sum_{i=1}^{n-2} (i^2(-(ai)^{1-\frac{d}{2}} \right. \\
& \left. -(ai+2)^{1-\frac{d}{2}} + 2(ai+1)^{1-\frac{d}{2}})((i-n)^2-1)(i-n)) \right) (d-10)(d-6)(d-8) \times \\
& (d-4) - f \left(\sum_{i=1}^{n-2} ((-n+1+i)(-2(ai+1)^{1-\frac{d}{2}}((12(f-1))(d-8)(d-10) \times \right. \\
& \left. fi^2a^2(d-4)(d-6) + 12(f-1)(d-8)(d-10)((d-6)(d-8)(ai+1) \right. \\
& \left. -(d^2-14d+32)(ai+1)^2) + 4(d-10)(d^3-24d^2+140d-384)(f-1) \times \right. \\
& \left. (ai+1)^3 + 4(d-10)^2d(d-2)f(ai+1)^3 + d(d-2)(d^2-26d+136) \times \right. \\
& \left. (ai+1)^4) + (ai+2)^{1-\frac{d}{2}}(12(f-1)(d-10)(d-6)(d-8)(d-4)(4f-4 \right. \\
& \left. -(2(2f-3))(ai+2) + (f-3)(ai+2)^2) + 8(d-10)(d^3-18d^2+80d \right. \\
& \left. -192)(f-1)(ai+2)^3 + d(d-2)(d^2-26d+136)(ai+2)^4) + (ai)^{3-\frac{d}{2}} \times \right. \\
& \left. (12(d-8)(d-10)(-8+(8d-16)f + (d-4)(d-6)f^2) + 8(d-10)i(6d^2 \right. \\
& \left. -60d+192 + (d^3-18d^2+80d-192)f)a + di^2(d-2)(d^2-26d+136)a^2) \right. \\
& \left. + 2^{4-\frac{d}{2}}(d-10)(d^3-18d^2+8d-192)(f-1) - 8(d-10)(d-12)(d^2-6d \right. \\
& \left. +32)(f-1) \right) \left. \right) + 4fa(d-10) \sum_{i=1}^{n-2} (-(ai+1)^{1-\frac{d}{2}}((d-6)(d-8)(d-4) \times \\
& (6f-3-12f(ai+1) + 6f(ai+1)^2) + (d-8)((3(d-6))(3d-16)(ai+1) \\
& + (6(-d^2+12d-28))(ai+1)^2) + (2(d^3-18d^2+80d-192))(ai+1)^3) \\
& + (ai+2)^{1-\frac{d}{2}}((d-6)(d-8)(d-4)(12f-12-3(4f-5)(ai+2)(ai+2)^2) \\
& + 3(f-2) + (d^3-18d^2+80d-192)(ai+2)^3) + (ai)^{3-\frac{d}{2}}(3(d-8)(d^2f \\
& -10df+4d+24f-8) + i(d^3-18d^2+80d-192)a))(-n+1+i)(-n+i)) \\
& + f^3 \sum_{i=1}^{n-3} \sum_{j=1}^{n-2-i} \left(\frac{4(n-i-j-1)}{3d(d-2)(d-6)(d-8)(d-4)} ((d^3-18d^2+80d-192) \times \right. \\
& (2(aj+1)^{4-\frac{d}{2}} + 2(ai+1)^{4-\frac{d}{2}} + (ai+aj+1)^{1-\frac{d}{2}}(2i+2j)(i^2-ij+j^2)a^3 \\
& - (ai+aj)^{1-\frac{d}{2}}(i+j)(i^2-ij+j^2)a^3 - (aj+2)^{4-\frac{d}{2}} - (ai+2)^{4-\frac{d}{2}} \\
& - (ai+aj+2)^{2-\frac{d}{2}}(i^2-ij+j^2)a^2 - (ai)^{4-\frac{d}{2}} - (aj)^{4-\frac{d}{2}}) + (aj+1)^{1-\frac{d}{2}} \times \\
& \left. (d-8)(3(d-6)(d-4) - 3d(d-6)(aj+1) + 12(d-2)(aj+1)^2) \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +(ai + 1)^{1-\frac{d}{2}}(d - 8)(3(d - 6)(d - 4) - 3d(d - 6)(ai + 1) + (12(d - 2)) \times \\
& (ai + 1)^2) + (ai + aj + 1)^{1-\frac{d}{2}}(2(d - 12)(d^2 - 6d + 32) + 3(d^3 - 14d^2 + 32d \\
& - 256)(i + j)a + (-12(d - 6)(d - 8)(d - 4)ji + (6d^3 - 96d^2 + 360d - 960) \times \\
& (i + j)^2)a^2 - (144(i + j))dija^3) - (ai + aj)^{1-\frac{d}{2}}((3(d - 8))((i^2 + j^2)(d^2 - 6d \\
& + 16) + 8i(d - 2)j)a^2 - (72(i + j))dija^3) - (ai + aj + 2)^{2-\frac{d}{2}}((d^3 - 18d^2 + 8d \\
& - 192)(ai + aj + 1) - 72idja^2) - ((ai)^{3-\frac{d}{2}} + (aj)^{3-\frac{d}{2}})(3d - 24)(d^2 - 6d + 16) \\
& + 3(d - 6)(d - 8)(d - 4)((aj + 2)^{2-\frac{d}{2}}(aj + 1) + (ai + 2)^{2-\frac{d}{2}}(ai + 1))) \\
& + \frac{2(1 - n + i + j)(ai + aj - an - 4f + 4)}{d(d - 2)} \left(-a^2(i^2 + j^2)((ai + aj + 2)^{1-\frac{d}{2}} \right. \\
& - 2(ai + aj + 1)^{1-\frac{d}{2}} + (a(i + j))^{1-\frac{d}{2}} + a^2j^2(2(aj + 1)^{1-\frac{d}{2}} - (aj + 2)^{1-\frac{d}{2}} \\
& \left. + a^2i^2(2(ai + 1)^{1-\frac{d}{2}} - (ai + 2)^{1-\frac{d}{2}}) - (ai)^{3-\frac{d}{2}} - (aj)^{3-\frac{d}{2}}) \right) + \\
& \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{3(d - 6)(d - 2)(d - 4)d(d - 8)(d - 10)} \left(2fd(d - 2)((1 + (ai)^{5-\frac{d}{2}} \right. \\
& - (ai + 1)^{5-\frac{d}{2}})(d^2 - 26d + 136) + 4((ai)^{4-\frac{d}{2}} + ai)(d - 10)^2) + 4(d - 10) \times \\
& f((d^3 - 18d^2 + 80d - 192)((2(ai - an - f + 1))((ai + 1)^{2-\frac{d}{2}}(a^2i^2 - ai + 1) \\
& - (ai)^{4-\frac{d}{2}}) + 2f - 2 + an) - (48(3(ai + 1)^{2-\frac{d}{2}}adi + (d - 8)(ai + (ai)^{3-\frac{d}{2}}))) \times \\
& (ai - an - f + 1))) + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{8f^2(n - i - 1)}{(d - 6)(d - 2)(d - 4)d(d - 8)} \left(-\frac{d}{3}((ai + 1)^{4-\frac{d}{2}} \times \right. \\
& (d - 2)(d - 10) - (d - 2)(d - 10 + (ai)^{3-\frac{d}{2}}(adi - 10ai + 3d - 24))) \\
& - (d - 8)(f - 1)((ai + 1)^{1-\frac{d}{2}}(8 + (d - 2)(4ai + i^2(d - 4)a^2)) \\
& \left. - (ai)^{3-\frac{d}{2}}(d - 2)(d - 4) - 8) \right) - \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=1}^{n-1-i} \frac{8f^2}{3(d - 6)(d - 2)(d - 4)d(d - 8)} \times \\
& ((d^3 - 18d^2 + 80d - 192) ((ai + aj + 1)^{2-\frac{d}{2}}((ai + aj + 1)^2 - 3aj(ai + 1)) \\
& - (ai + 1)^{4-\frac{d}{2}} + (aj + 1)^{2-\frac{d}{2}}(a^2j^2 - aj + 1) - (a(i + j))^{2-\frac{d}{2}}a^2(i^2 - ij + j^2) \\
& - (aj)^{4-\frac{d}{2}} + (ai)^{4-\frac{d}{2}} - 72adj((ai + aj + 1)^{2-\frac{d}{2}}(ai + 1) + (aj + 1)^{2-\frac{d}{2}} \\
& - (a(i + j))^{2-\frac{d}{2}}ai) + 3(d - 8)((ai + 1)^{1-\frac{d}{2}}a^2ij(d - 6)(adi + 4) - \\
& (a(i + j))^{1-\frac{d}{2}}a^2((d - 2)(i^2(d - 4) + 4ij) + 8j^2) - 8(aj)^{3-\frac{d}{2}} + (ai)^{3-\frac{d}{2}}((d - 2) \\
& \times (d - 4) - d(d - 6)ja) - 16aj)) + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=1}^{n-1-i} \frac{4f^2a^2i^2}{d(d - 2)} \left(aj((a(n - j))^{1-\frac{d}{2}} \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -(1 - aj + an)^{1-\frac{d}{2}} + a(i - n)((ai)^{1-\frac{d}{2}} - (ai + 1)^{1-\frac{d}{2}}) - a(i + j - n) \times \\
& ((a(i + j))^{1-\frac{d}{2}} - (ai + aj + 1)^{1-\frac{d}{2}}) + (2(f - 1))((a(i + j))^{1-\frac{d}{2}} - (ai)^{1-\frac{d}{2}} \\
& -(ai + aj + 1)^{1-\frac{d}{2}} + (ai + 1)^{1-\frac{d}{2}}) - \sum_{i=1}^{n-3} \sum_{j=1}^{n-2-i} \frac{4f^3(n - i - j - 1)}{(d - 6)(d - 2)(d - 4)d} \times \\
& \left((ai + aj + 1)^{1-\frac{d}{2}}(16 + (4(i + j))(d + 2)a + a^2(i^2 + j^2)(d^2 - 6d + 16) \right. \\
& + 8i(d - 2)ja^2) - (ai + aj)^{1-\frac{d}{2}}(a^2(i^2 + j^2)(d^2 - 6d + 16) + 8i(d - 2)ja^2) \\
& + (ai + 1)^{1-\frac{d}{2}}ai(d - 6)(adi + 4) + (aj + 1)^{1-\frac{d}{2}}aj(d - 6)(adj + 4) \\
& - ((ai)^{3-\frac{d}{2}} + (aj)^{3-\frac{d}{2}})(d^2 - 6d) - 16) \\
& - f^3 \sum_{i=1}^{n-3} \sum_{j=1}^{n-2-i} \frac{2a(i + j - n)(i + j - n + 1)}{d(d - 2)} \left(a^2(i^2 + j^2)((ai + aj + 2)^{1-\frac{d}{2}} \right. \\
& - 2(ai + aj + 1)^{1-\frac{d}{2}} + (a(i + j))^{1-\frac{d}{2}} - a^2(i^2(2(ai + 1)^{1-\frac{d}{2}} - (ai + 2)^{1-\frac{d}{2}}) \\
& \left. - (ai)^{1-\frac{d}{2}} + j^2(2(aj + 1)^{1-\frac{d}{2}} - (aj + 2)^{1-\frac{d}{2}} - (aj)^{1-\frac{d}{2}})) \right) \quad (5.25)
\end{aligned}$$

Як і для всіх попередніх архітектур, для оцінки характерного розміру макромолекули використовується розмірне відношення g_c , що порівнює галужений полімер з лінійним такої з молекулярної маси.

Для початку в рамках молекулярної динаміки розглядається набір "йоршикових" полімерів, коли всі сегменти мають однакову довжину ($a = 1$), кількість сегментів основи змінюється від трьох до восьми, а на кожному з центрів галуження є від однієї до трьох гілок. Кожна з гілок, як і у випадку сніжинкового полімеру, може мати $N = 50$ або $N = 100$. Симуляції проводяться з тими ж деталями, що і для сніжинкових полімерів, а зразок конформації наведений на рисунку 5.10. Бусинки, що відповідають основі позначені червоним, а боковим гілокам – синім. Результати наведені на рисунку 5.11. Як і для низки попередніх архітектур, наближення Дугласа-Фріда дає значно ближче передбачення до результатів чисельного моделювання ніж гауссове наближення.

Випадок $n = 3$ відповідає пом-пом полімеру. Аналітичний вираз для радіуса гірації співпадає з розглянутим вище виразом для симетричного полімеру. У цьому випадку результати чисельного моделювання добре узгоджуються з аналітичним передбаченням. Зауважимо, що зі зростанням як n , так і f різниця

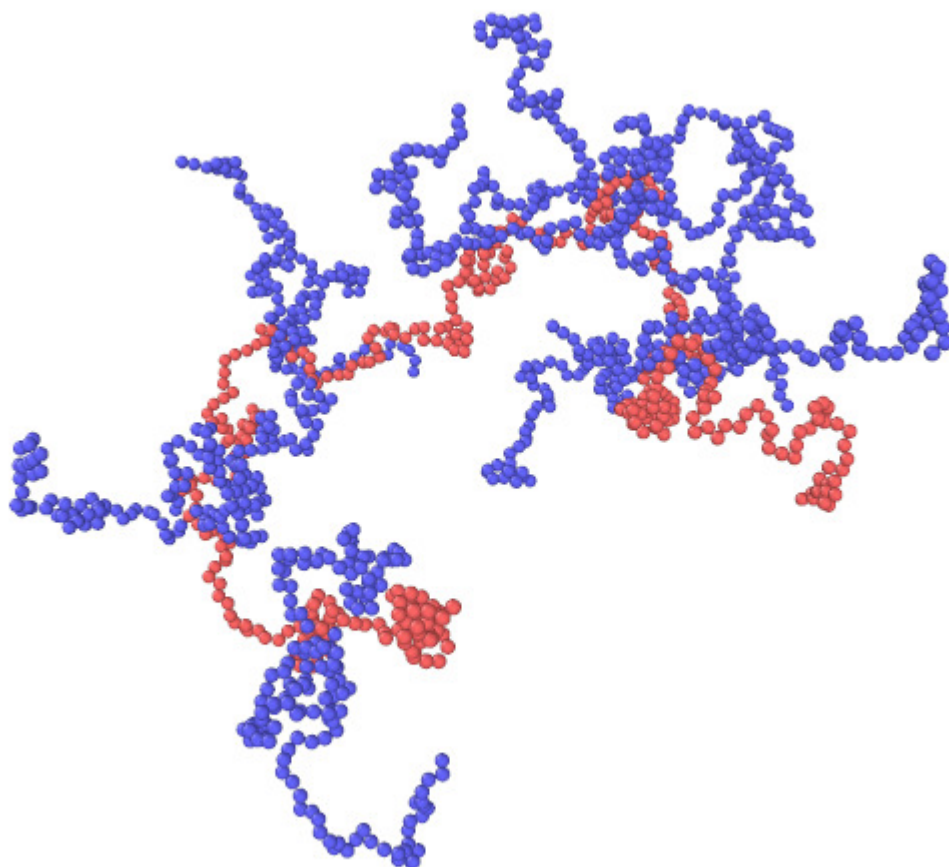


Рис. 5.10: Приклад конформації для "йоршикового" полімеру з $n = 8$ сегментами основи, $f = 3$ ланцюжками на кожному з центрів галуження, та однаковою довжиною всіх сегментів. $a = 1$

між гауссовим наближенням та наближенням Дугласа-Фріда зростає, відображаючи вплив забороненого об'єму на архітектуру. Різниця між цими наближеннями може сягати 20% при зростанні n , даючи лише якісне узгодження між результатами.

Зі зростанням n у цьому моделюванні зростає також і різниця між аналітичним передбаченням та результатами чисельного моделювання, що також може доходити до двадцяти відсотків. Така розбіжність може цілком пояснюватись зростанням жорсткості в сегментах основи, а отже, незастосовності неперервної моделі, однак варто зауважити, що разом зі зростанням n також суттєво зростає похибка вимірювання.

З результатів симуляції радіус гірації розраховувався для кожної з 27 макромолекул в симуляційній комірці окремо, а потім проводилось усереднення

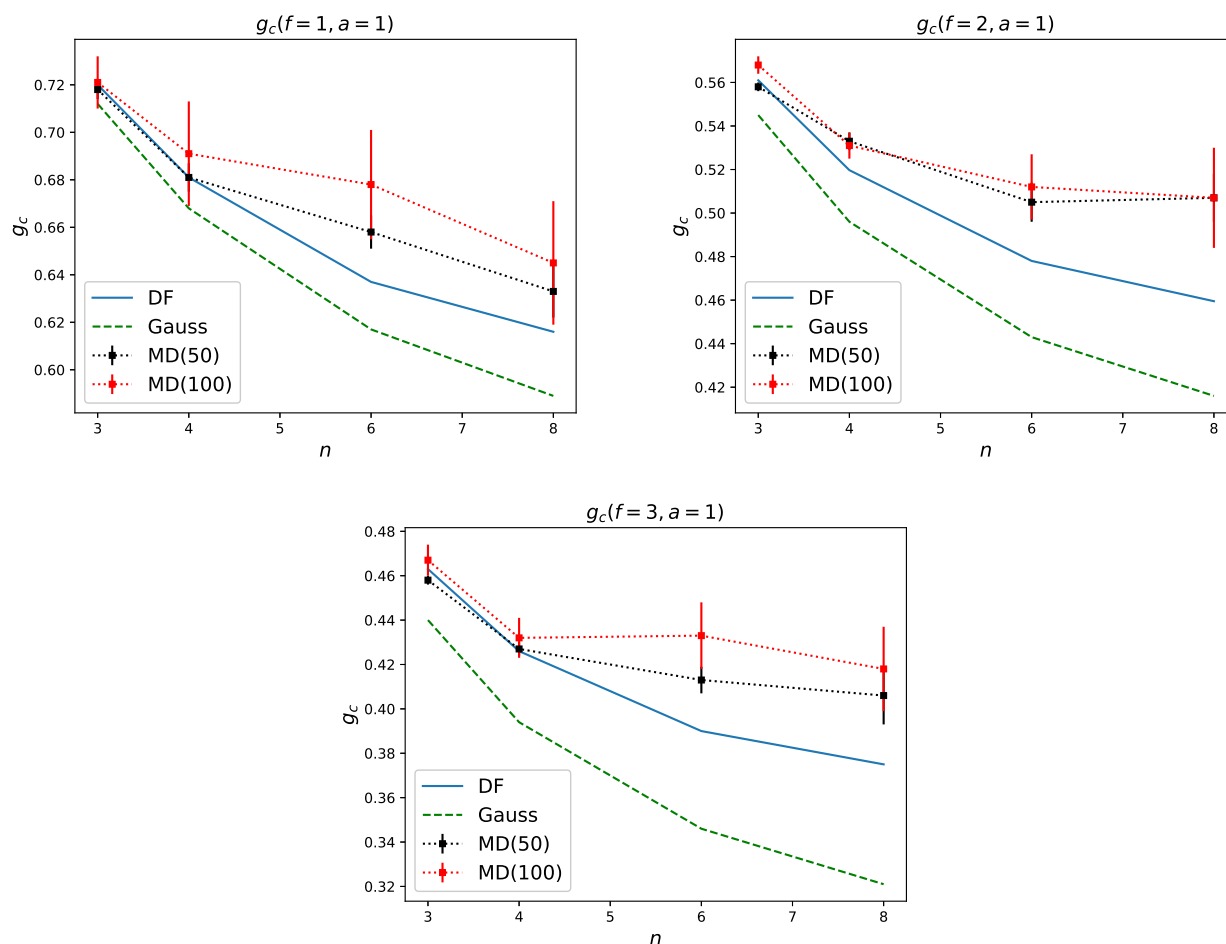


Рис. 5.11: Результати для розмірного відношення g_c , як функція n при різних значеннях f та фіксованому значенні a . Точковою лінією позначено гауссове наближення, суцільною - Дугласа-Фріда, а лініями з символами результати чисельного моделювання.

та розрахунок похибок. Таким чином велика похибка вимірювання може бути спричинена тим, що сегменти основи зазнають суттєвої зміни конформації значно рідше ніж бокові гілки, а тому 27 молекул за час симуляції не перекривають достатній простір можливих конформацій за час симуляції.

З метою перевірки цієї можливості проводилось чисельне моделювання з тими ж принципами, але для значно огрубленої моделі полімеру. У цьому випадку моделювання обмежується лише гребінцевими полімерами ($f = 1$). Паралельно зосередимо увагу на впливі параметра a на розмірні характеристики. З одного боку, $f = 1$ трапляються значно частіше і синтезуються в рамках різних методик, з іншого боку, вплив інших значень f вже якісно оцінений вище (див. рис. 5.11).

У другому підході розглядаються гребінці з довжиною основи $N_b = 100, 200$ та 500 . У першому випадку ланцюжки кріпляться на кожний третій або кожний дев'ятий “мономер” основи, а бокові гілки можуть мати від одного до 128 “мономерів”. У другому випадку для тих же ж густин прикріплення бокові гілки змінюються від 16 до 128 (остання лише при графті на кожен дев'ятий вузол). Врешті для останньої довжини основи бокові гілки з 16 або 32 “мономерів” прикріплюються на кожен третій вузол основи.

Результати моделювання наведені на рисунках 5.12 та 5.13. Значення параметру a в цих результатах змінюється від 11 до 0.02 .

Найширший перелік доступних значень отриманий для $N_b = 100$ з тим, що при довжині бокових гілок у 128 параметр $a = 0.07$ при причеплені на кожен дев'ятий вузол та 0.02 при причеплені на кожен третій. Тут також варто відзначити, що бокові ланцюжки є довгими ніж основа в цілому. У випадку, коли бокові ланцюжки кріпляться на кожен дев'ятий вузол, спостерігається хороше узгодження між даними моделювання та аналітичним передбаченням в наближенні Дуласа-Фріда (див. рис. 5.12). Зауважимо, що розглянений випадок має $n = 11$, що більше ніж в попередньому модельному підході. Але при більшій густині бокових гілок хороше узгодження спостерігається для великих і малих значень a (див. рис. 5.13). Зауважимо, що тут мова йде про $n = 33$. Хороше узгодження для a від трьох до 0.75 , є очікуваним, виходячи з фізичних міркувань. А от хороше узгодження для малих a може бути дещо несподіваним. Проте є цілком зрозумілим, якщо врахувати, що в моделюванні бокові гілки в 64 та 128 “мономерів” є порівнювані за довжиною з основою, однак мають суттєво більший вклад в радіус гірації, який є не чим іншим як середнім значенням відстані мономеру від центру мас. Таким чином, ці архітектури є ближчими за поведінкою до зіркових чи пом-пом полімерів. Так зірковий полімер з 12 ма гілками має відношення $g_c^{DF} = 0.268$ (наближення Дуласа-Фріда), симетричний пом-пом полімер з шістьма гілками на кожному з центрів галуження та відносною довжиною основи 0.78 має $g_c^{DF} = 0.397$, а гребінцевий полімер з $n = 11$ (кожен дев'ятий вузол) $g_c^{MD} = 0.315$.

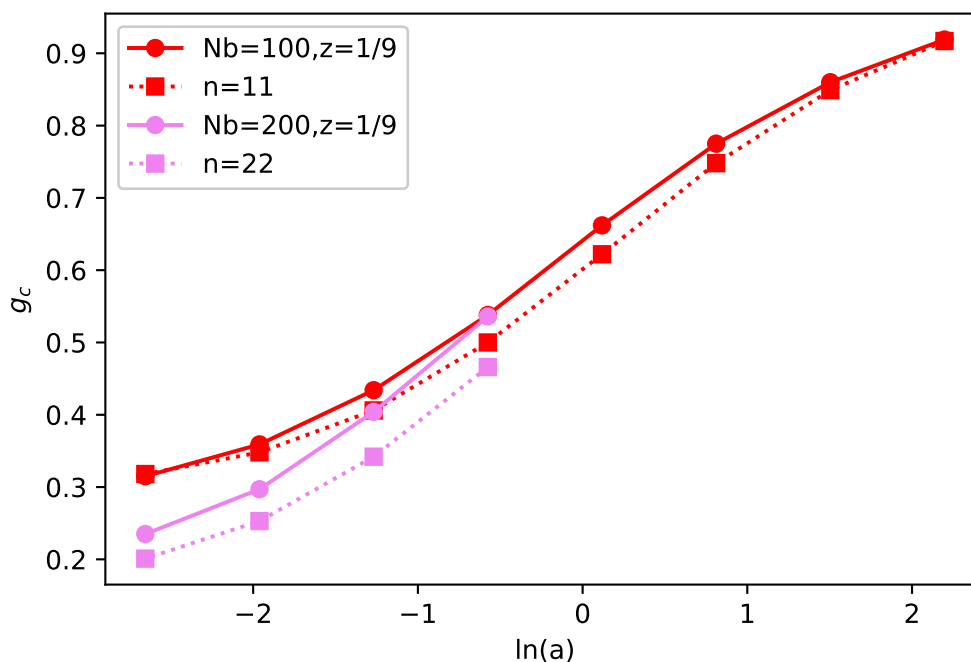


Рис. 5.12: Розмірне відношення g_c як функція параметру l в лінійно логарифмічній шкалі. Точкові лінії з квадратами дають наближення Дугласа-Фріда, а суцільною лінією з кружечками дані чисельного моделювання.

Збільшення довжини основи веде до погіршення узгодження між наближенням Дугласа-Фріда та даними чисельного моделювання. У випадку $N = 100$ для всіх отриманих результатів розбіжність не перевищувала 20%, а вона є значно вищою. У випадку $N = 500$ результати узгоджуються лише якісно, з чого можна зробити висновок, що зі зростанням довжини основи, а відповідно і кількості центрів галуження, зростає жорсткість основи, що не дозволяє описувати її в рамках неперервної моделі.

У цьому підході симуляцій не можна розраховувати на низьку статистику даних як причину розбіжності, так як, скажімо, $N_b = 100$, $N = 128$, $n = 11$ та $N_b = 200$, $N = 16$, $n = 67$ мають порівнювану кількість бусинок, але перший випадок має хороше узгодження з симуляціями, а другий – розбіжність з аналітичним передбаченням в порядку 30%. В першому підході між центрами галуження є мінімум 50 бусинок, у другому не більше дев'яти, що дає різну кількість ступенів вільності, а отже, різний простір конформацій, які необхідно врахувати для коректної статистики.

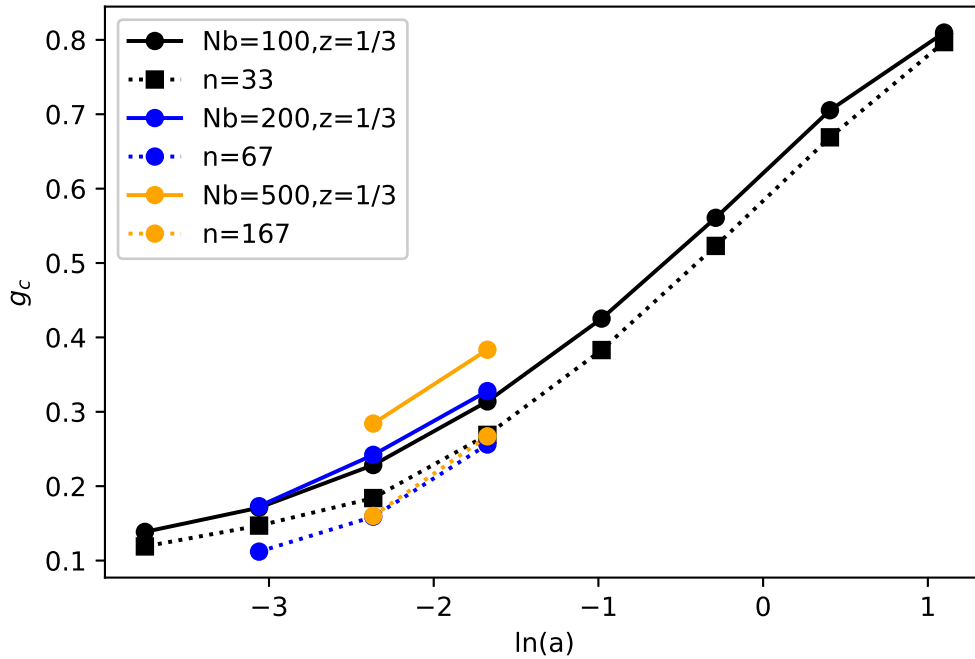


Рис. 5.13: Розмірне відношення g_c як функція параметру l в лінійно-логіарифмічному масштабі. Точкова лінія з квадратиками позначає наближення Дугласа-Фріда, а суцільними лініями з кружечками дані отримані з симуляцій

Оскільки гребінцеві полімери є поширеними та синтезуються тривалий час у різних підходах, для них наявні експериментальні результати. Основна проблема в зіставленні експериментальних результатів з даними аналітичного передбачення є в тому, що часто в експерименті отримуються залежності відношення g_c від молекулярної маси [49], а не від параметрів архітектури. Зате в підході неперервної моделі маємо передбачення, що залежать саме від параметрів архітектури. У випадку гребінцевих полімерів варто відзначити наявність роботи [139], у якій приведені в таблицях дані для молекулярної маси основи, молекулярної маси гілок та кількості центів галуження. З цих даних можна перерахувати значення для параметрів n та a , а отже, отримати передбачення в наближенні Дугласа-Фріда. У таблиці 5.3 наведено порівняння результатів, отриманих у цій роботі, з даними експериментального вимірювання. Загалом в таблиці є десять різних випадків по п'ять на кожному з двох розглянутих в експерименті основ. За винятком першого рядка (маємо кількісне узгодження), у всіх решти випадках спостерігається хороше якісне узгодження, а чисельно

Таблиця 5.3

Порівняння значень для розмірного відношення g_c між експериментальними даними [139] для гребінцевих полімерів (g_c^{exp}), теоретичним передбаченням з роботи [211] (g_c^{th}) та результатами, отриманими в цьому розділі (g_c)

N_{sc}	$\sim a$	g_c^{exp}	g_c	g_c^{th}
31	1.36	0.647	0.649	0.597
30	0.78	0.563	0.532	0.473
25	0.43	0.458	0.412	0.353
29	0.2	0.329	0.278	0.241
29	0.1	0.246	0.201	0.175
30	4.4	0.887	0.847	0.819
28	2.63	0.815	0.772	0.732
26	1.29	0.696	0.638	0.583
29	0.63	0.549	0.487	0.426
28	0.31	0.401	0.349	0.300

передбачення суттєво ближчі ніж інше теоретичне передбачення.

У цьому місці варто зазначити, що хоча результати експериментального вимірювання є далеко не новими та випереджають роботу Дугласа і Фріда, вони раніше не порівнювались з цим наближенням незважаючи на те, що для гребінцевого полімеру результати в двопараметричній моделі були пораховані ще в роботі Беррі та Орофіно [172]. Кількісно результати отримані в цій роботі, з ними збігаються, проте розширюють на випадок, коли $f > 1$.

5.3. Висновки

У розділі розглядається вплив великої кількості центів галуження на універсальні властивості полімерних макромолекул. Для цього розглядаються дві архітектури: сніжинкоподібний та "йоршиковий" полімери.

У першому випадку архітектура описується двома параметрами: кількість відгалужень в ядрі сніжинкоподібного полімеру та кількість гілок на кожному з вторинних центрів галуження. У випадку, коли кількість галужень ядра є невеликою, а в зовнішній короні є більша кількість гілок, спостерігається більше

порожнин в околі ядра, але у протилежному випадку отримуємо більш симетричну макромолекулу. Так вже при шести гілках, що відходять від центрального мономеру, асферичність спадає майже до нуля.

Як і у випадку розеткових, пом-пом та гантелькоподібних полімерів для сніжинкоподібних полімерів наближення Дугласа-Фріда дає хороше узгодження з даними чисельного моделювання методом молекулярної динаміки. Також варто зазначити, що порівняння проводилось без виключення ефектів скінченного розміру. Оскільки для сніжинкових полімерів є значно меншим простір доступних конформацій і вони характеризуються високою симетрією, для них на відміну від гантелькових полімерів розгляд скінченних довжин ланцюжків у симуляціях дає хороше узгодження з аналітичним передбаченням.

Тут також варто відзначити, що для сніжинкоподібного полімеру, як для пом-пом полімеру, поправка, привнесена наближенням Дугласа-Фріда, є невеликою, але дає краще узгодження з симуляціями.

У випадку "йоршикового" полімеру порівняння аналітичного передбачення з доступними експериментальними даними дає хороше якісне узгодження та значення ближчі до експериментальних ніж попередні аналітичні передбачення.

При порівнянні з даними симуляцій отримано якісне узгодження для всіх розглянутих випадків в симуляціях. Підхід моделювання з більшим огрубленням дозволив отримати краще узгодження між даними моделювання та даними аналітичного передбачення з набагато ефективнішим використанням комп'ютерних ресурсів.

Як аналітичні, так і чисельні результати вказують на зростання жорсткості в основі "йоршикового" полімеру, однак неперервна модель стабільно дає нижчі значення розмірного відношення ніж отримані в чисельному моделюванні чи на експерименті, що дає можливість зробити висновок про недооцінку внеску від ефекту забороненого об'єму на характерний розмір "йоршикових" полімерів.

РОЗДІЛ 6

ВПЛИВ ГАЛУЖЕННЯ НА ПОВЕДІНКУ СТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

У розділі розглядається вплив архітектури на структурні елементи макромолекул, оскільки у випадку складногалужених полімерів різні структурні елементи архітектури зазнають розтягування під впливом ефекту забороненого об'єму по-різному.

У ролі реперної точки розглядається вплив ступеня галуження зіркового полімеру на видовження окремої гілки. Отримуємо відповідні аналітичні вирази для розмірних відношень гілки у порівнянні з вільним ланцюжком.

Для розеткових полімерів розглядаються два випадки. У першому аналізується розтягування кільця у випадку, коли розетковий полімер не містить ланцюжків, а в другому аналізується вплив далекосяжного відштовхування на характерний розмір як гілки, так і кільця з тим, що розгляд обмежується розеткою з одним кільцем.

У випадку двох центрів галуження розглядається розтяг основи під впливом решти структурних елементів. З тим, що для пом-пом полімеру увага зосереджується як на впливі ступені галуження, так і на відносній довжині основи, а для гантелькового полімеру виключно на відносній довжині основи, так як параметр галуження для цієї архітектури є фіксованим. У випадку пом-пому також вивчається розтягування бокової гілки та обговорюється порівняння з зірковим полімером.

Результати опубліковані в статтях [82, 87, 85, 79].

6.1. Гілка в зірковому полімері

Як показано в четвертому розділі цього рукопису, у рамках неперервної моделі доволі легко розглядати різні характеристики розміру. До цього мова

йшла про характеристики розміру та форми макромолекул у цілому. Однак дослідження впливу архітектури на окремі сегменти є важливою задачею і дозволяє отримати інформацію про внутрішню структуру макромолекул. Ці знання є зокрема важливими для інкапсуляції макромолекулами інших речовин, що відіграє важливу роль зокрема для адресної доставки ліків та біовізуалізації.

Найпростіший випадок галуженого полімеру це зірковий полімер, а тому розгляд розпочнемо саме з нього. Загалом для галужених і тим більше складно галужених полімерів розгляд відстаней між кінцями має мало сенсу, однак він є цікавим та інформативним у випадку, коли розглядається відстань від центру зіркового полімеру до його вільного кінця $\langle r_{e,f}^2 \rangle$:

$$\langle r_{e,f}^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{f} \sum_{k=1}^f [\vec{r}_k(L) - \vec{r}_k(0)]^2 \right\rangle. \quad (6.1)$$

Зауважимо, що в цьому виразі окрім усереднення за конформаціями проводиться ще і усереднення за гілками в зірці, таким чином цей параметр дає середню відстань від центру до периферії зірки.

Подібним чином означаємо і радіус гірації для гілки в зірковому полімері:

$$\langle r_{g,f}^2 \rangle = \frac{1}{f} \sum_{k=1}^f \frac{1}{2L^2} \int_0^L \int_0^L [\vec{r}_k(s_1) - \vec{r}_k(s_2)]^2 ds_1 ds_2, \quad (6.2)$$

Як і у випадку з характеристиками розміру для макромолекул у цілому наведені вище характеристики мають скейлінгову поведінку, а у випадку неперервної моделі з врахуванням забороненого об'єму ця поведінка описується показником Флорі. Відсутність зміни показника в моделі пов'язана з короткосяжністю взаємодії та тим, що макромолекула розглядається як безмежнотонка траєкторія.

У випадку зіркових полімерів у залежності від кількості гілок f спостерігаються три режими поведінки [212]: в околі центру, де густина мономерів велика і ланцюжки є ефективно жорсткими, далі це переходить в область де густина мономерів співмірна з густиною для концентрованого розчину, а отже, гілки поводяться як ідеальні ланцюжки і, врешті, третя область у зовнішніх шарах макромолекули, де отримуємо поведінку, що характеризується показни-

ком Флорі. Для малої кількості гілок ($f \leq 6$ [31]) два перші режими не спостерігатимуться, а тому традиційно вважається, що неперервна модель може застосовуватись для їх опису. Оскільки неперервна модель має справу з безмежно довгими гілками, вона може у своєму формулюванні описувати довільну кількість гілок. Однак для порівняння її результатів з даними чисельного моделювання чи експерименту скінченна довжина гілок в цих випадках повинна бути такою, щоб два перші режими мали нехтувано малий вплив.

А втім модель таки дозволяє отримати якісне розуміння впливу архітектури на окремі елементи, а часом дає значення, що навіть кількісно узгоджуються. Для того, щоб оцінити ці ефекти, знову розглядаємо відповідні розмірні відношення:

$$p_e^{star}(f) = \frac{\langle R_{ce,f}^2 \rangle}{\langle r_{e,1}^2 \rangle} \equiv \frac{\langle r_{e,f}^2 \rangle}{\langle r_{e,1}^2 \rangle} \quad (6.3)$$

$$p_g^{star}(f) = \frac{\langle r_{g,f}^2 \rangle}{\langle r_{g,1}^2 \rangle}, \quad (6.4)$$

де $r_{e,1}^2$ та $r_{g,1}^2$ є квадрати відповідно відстані між кінцями та радіусу гірації для лінійного ланцюжка такої ж молекулярної маси як гілка в зірці. Ці відношення дозволяють оцінити зміну характерного розміру ланцюжка під впливом інших гілок у зірковому полімері.

У випадку відстані між кінцями ланцюжка внесок у перший порядок теорії збурень дається лише одним інтегралом, який враховує відштовхування двох мономерів на цьому ланцюжку, натомість у випадку відстані між центром зірки і одним з кінців необхідно врахувати ще й відштовхування між мономерами на вибраній гілці та всіма іншими мономерами, це додає внесок від ще одного інтегралу, який враховується з комбінаторним множником $f - 1$, у результаті кінцевий вираз у першому порядку теорії збурень має вигляд:

$$\langle r_{e,f}^2 \rangle = Ld \left(1 + u \left[\frac{4}{(d-6)(d-4)} - \frac{64 + (-8d^2 + 16d - 64)2^{-d/2} + 4d^2 - 24d}{(d-2)(d-4)d(d-6)} \right] \right). \quad (6.5)$$

де u безрозмірна константа взаємодії. Для подальшої роботи з виразом в підході

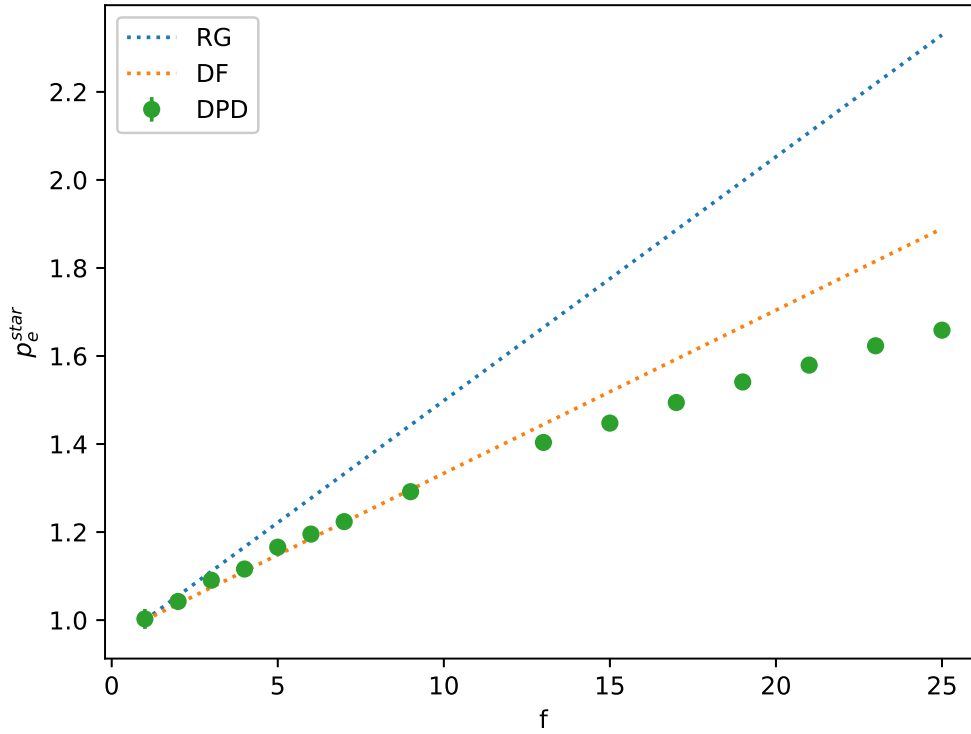


Рис. 6.1: Розмірне відношення (6.3) як функція параметру галуження f .

ренормгрупи він розкладається в ряд за відхиленням від верхньої критичної вимірності $\epsilon = 4 - d$:

$$\langle r_{e,f}^2 \rangle = Ld \left(1 + u \left[\left(\frac{2}{\epsilon} - 1 \right) + (f - 1) \left(\ln 2 - \frac{1}{4} \right) \right] \right). \quad (6.6)$$

У випадку вільного ланцюжка вираз для відстаней між кінцями записуємо як:

$$\langle r_{e,1}^2 \rangle = Ld \left(1 + u \left(\frac{2}{\epsilon} - 1 \right) \right), \quad (6.7)$$

Зауважимо, що при $f = 1$ ці вирази співпадають, а відношення між ними як ряд за константою взаємодії записуємо як:

$$p_e^{star}(f) = \frac{\langle r_{e,f}^2 \rangle}{\langle r_{e,1}^2 \rangle} = 1 + u(f - 1) \left(\ln 2 - \frac{1}{4} \right). \quad (6.8)$$

Результати, для цього відношення наведені на рисунку 6.1. Результати отримані в підході ренормгрупи, порівнюються з наближення Дугласа-Фріда та даними чисельного моделювання методом дисипативної динаміки. Результат в однопетлевому наближенні має часткове кількісне узгодження з даними симуляцій лише для малих значень параметру галуження. Застосування методу

Дугласа-Фріда веде до хорошого узгодження з даними чисельного моделювання для параметрів галуження менше десяти.

Для розрахунку радіуса гірації гілки в зірці використовуємо діаграми (див. рис. 3.6зліва), для яких точки обмеження знаходяться на одному з ланцюжків, що в першому порядку теорії збурень дозволяє отримати вираз.

$$\langle r_{g,f}^2 \rangle = \frac{dL}{6} \left(1 + u \left[\frac{(4(d^4 - 28d^3 + 92d^2 - 848d - 1152))(f-1)2^{-d/2}}{d(d-2)(d-4)(d-6)(d-8)(d-10)} + \frac{(f-2)(56d^3 - 2d^4) - (472f - 848)d^2 - (1664 - 1120f)d + 4608(f-1)}{d(d-2)(d-4)(d-6)(d-8)(d-10)} \right] \right). \quad (6.9)$$

Розкладаючи цей вираз за відхиленням від верхньої критичної вимірності ϵ отримуємо вираз:

$$\langle r_{g,f}^2 \rangle = \frac{dL}{6} \left(1 + u \left[\left(\frac{2}{\epsilon} - \frac{13}{12} \right) + (f-1) \left(\frac{35}{8} - 6 \ln(2) \right) \right] \right). \quad (6.10)$$

Підставляючи значення $f = 1$ у цей вираз, отримуємо вираз для радіуса гірації лінійного полімеру:

$$\langle r_{g,1}^2 \rangle = \frac{Ld}{6} \left(1 + u_0 \left(\frac{2}{\epsilon} - \frac{13}{12} \right) \right), \quad (6.11)$$

Виходячи з отриманих виразів, розмірне відношення $p_g^{star}(f)$ означене в (6.4) в однопетловому наближенні, отримуємо у вигляді:

$$p_g^{star}(f) = \frac{\langle r_{g,f}^2 \rangle}{\langle r_{g,1}^2 \rangle} = 1 + u_0(f-1) \left(\frac{35}{8} - 6 \ln 2 \right). \quad (6.12)$$

Результати для цього відношення наведені на рисунку 6.2. Як і у випадку відношення між кінцями гілки та ланцюжка, для відношення радіусів гірації наближення Дугласа-Фріда погано узгоджується з результатами чисельного моделювання, суттєво його переоцінюючи.

Для обох відношень результати всіх методів зростають зі зростанням ступеня галуження, проте результати, отримані в симуляціях, зростають повільніше ніж прогнози аналітичних методів. Відношення для відстані між кінцями зростає при великих f як $f^{0.258}$ [87], натомість відношення для радіусів гірації зростає для великих f повільніше з показником 0.097. Інші роботи дають значення трохи вищого показника.

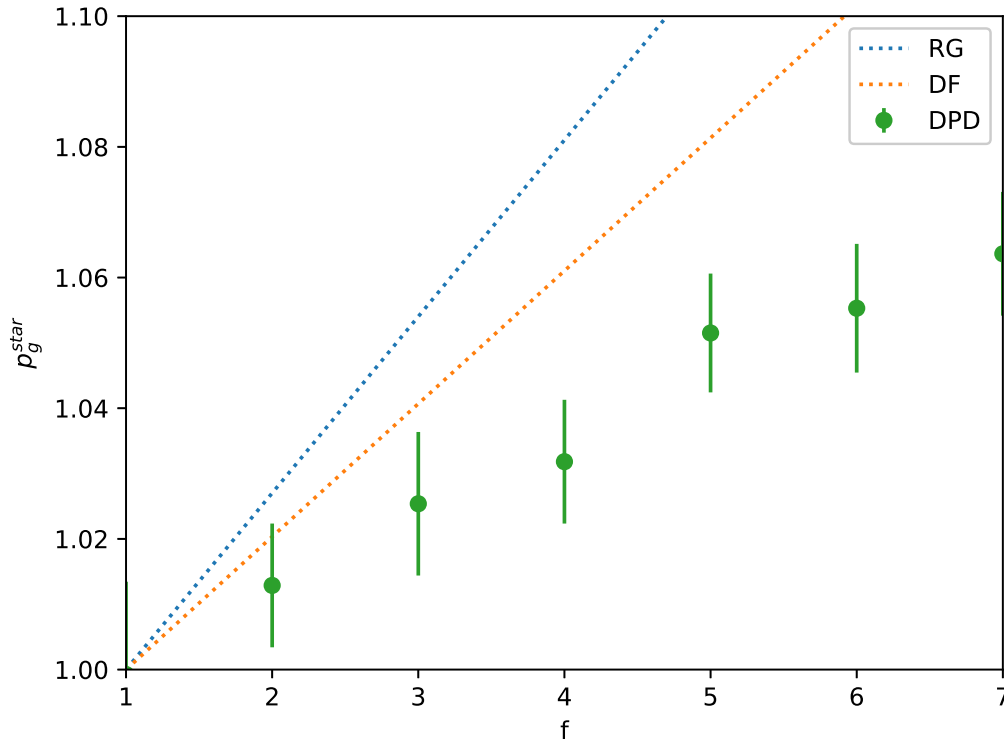


Рис. 6.2: Розмірне відношення (6.4) як функція параметру галуження f .

З цього можна зробити висновок, що для кількісного прогнозу відповідних відношень необхідно розглядати вищі порядки теорії збурень, щоб вловити нелінійну поведінку відношень, для яких в першому порядку отримуємо лише лінійну залежність.

Розглянуті вище відношення дають відносну зміну характерного розміру під впливом інших гілок. Однак як для макромолекули в цілому так і для окремої гілки можна означити ще і характеристики форми, як асферичність. Однак для розгляду форми гілки врахування забороненого об'єму є обов'язковим, а отже, метод Вея тут не застосовний. Таким чином для порівняння аналітичного підходу і чисельного моделювання використовується відношення $p_a(f)$ між асферичністю гілки в зірковому полімері a_f , та вільного ланцюжка a_1 , яке означається як:

$$p_a^{star}(f) = \frac{\langle a_f \rangle}{\langle a_1 \rangle}. \quad (6.13)$$

У рамках неперервної моделі асферичність розраховується з використанням виразу (4.49). Раніше в цьому тексті він використовувався для розрахунку у га-

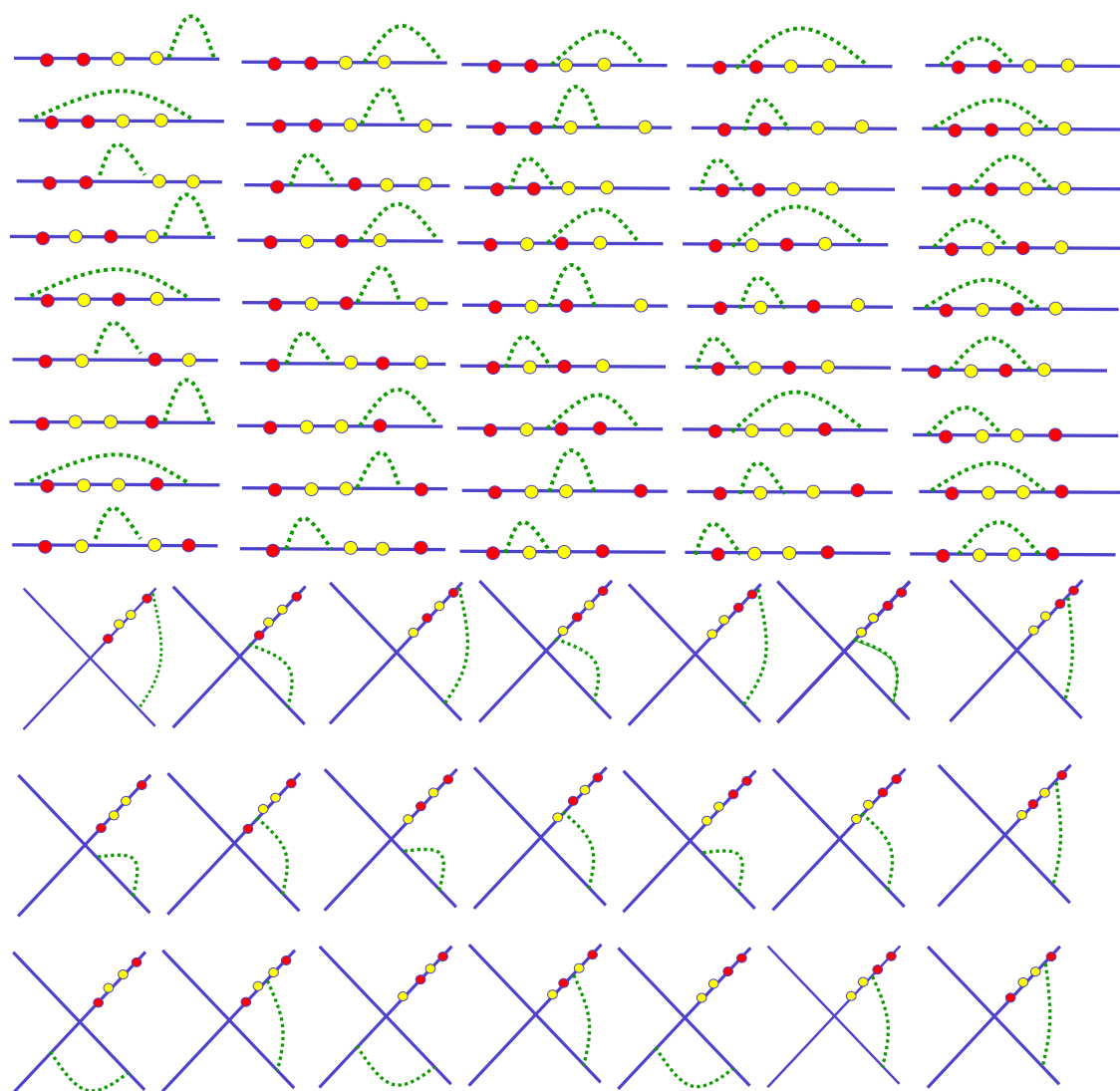


Рис. 6.3: Діаграмне представлення внесків в перший порядок теорії збурень. Суцільні лінії зображають полімерні траєкторії а кружечки представляють точки обмеження s_1, s_2, s_3 та s_4 . Штрихова лінія зображає взаємодію забороненого об'єму

уссовому наближенні. У випадку забороненого об'єму розрахунок асферичності за цією схемою часом веде до нелогічних результатів, однак в деяких випадках вона таки дає хороші якісні оцінки для форми, одним з таких випадків є гілка в зірковому полімері. Для розрахунку внеску від забороненого об'єму знову необхідно розглянути низку діаграм (див.рис.6.3). Весь перелік діаграм складається з двох груп, перша з яких дає асферичність лінійного полімеру, а друга група додає відштовхування між різними гілками з тим, що точки обмеження знаходяться лише на одному ланцюжку, що в результаті дає вираз:

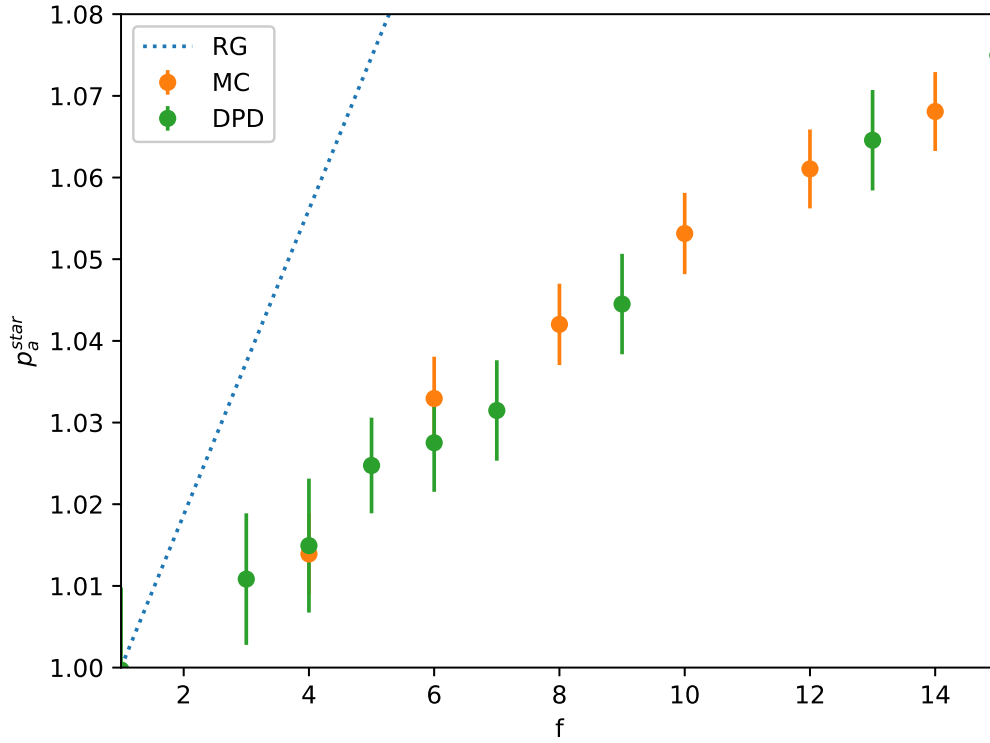


Рис. 6.4: Розмірне відношення (6.13) як функція параметру галуження f .

$$\bar{a}(f) = \frac{1}{2} + \frac{1}{48} \epsilon + u \left(\frac{805}{8} (f-1) \ln 2 - \frac{53509}{768} f + \frac{53561}{768} \right). \quad (6.14)$$

Враховуючи лише першу групу діаграм, отримуємо вираз, який співпадає з відомим з роботи [160]:

$$\bar{a}_1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{48} \epsilon + u \frac{13}{192}, \quad (6.15)$$

Вирокристовуючи означення для $p_a(f)$ дане в виразі (6.13), отримуємо вираз:

$$p_a^{star}(f) = 1 + u(f-1) \left(\frac{805}{4} \ln 2 - \frac{53509}{384} \right). \quad (6.16)$$

Аналіз цього відношення у порівнянні з даними симуляцій як методом молекулярної динаміки, так і методом Монте-Карло з використанням алгоритму Розенблют-Розенблюта наведено на рисунку 6.4 як функція кількості гілок в зірковому полімері. У діапазоні до $f = 15$ відношення не перевищує 1.08, з одного боку, воно вказує на видовження гілки зірки в порівнянні з вільним ланцюжком, з іншого боку, цей ефект в розглянутому діапазоні є незначним. У

четвертому розділі усереднення з роботи [160] вже порівнювалось з коректним усередненням з тим, що перше переоцінювало відносне значення асферичності при малих значеннях галуження та довжині основи пом-пому, яка порівнювана з гілками. Тут знову ж отримуємо переоцінку в аналітичному підході, і на відміну від попередніх відношень навіть для малих значень параметру галуження є лише кількісне узгодження.

Загалом всі відношення підтримують висновок про розтягування гілки зірки в порівнянні з вільним ланцюжком. Так відношення p_g^{star} та p_a^{star} лише незначно зростають вказуючи на незначну зміну форми та середньої відстані від центру мас, натомість відношення для відстані між кінцями зростає суттєво сильніше. Оскільки ланцюжок знаходиться в умовному конусі, а один з його кінців закріплений у вершині в той час, коли інший перебуває десь в околі основи умовного конусу.

6.2. Кільце в розетковому полімері без ланцюжків

Найзагальнішим випадком галуженого полімеру з одним центром галуження є розетковий полімер. Коли $f_r = 0$ відтворюється зірковий полімер, однак цікавим є і протилежний випадок, коли в розетковому полімері відсутні ланцюжки ($f_c = 0$). У цьому випадку радіус гірації окремого кільця даємо виразом:

$$\begin{aligned} \langle r_g^2 \rangle_{ring} = & \frac{dL}{12} \left(1 + \frac{2u}{\epsilon} - u(f_r - 1) \left(\frac{3}{4} \int_1^{\sqrt{2}} \frac{2 \operatorname{arctanh}(1/t)(t^2 - 1)^2}{t^4 \sqrt{2 - t^2}} \right. \right. \\ & + \sqrt{2} \int_0^1 \frac{\ln(2 - t)(t^2 - 6t + 4)}{\sqrt{t}(t - 2)\sqrt{4 - 2t}} + \frac{29}{16} \sqrt{2} \operatorname{arctanh}(2^{-1/2}) \\ & \left. \left. - \frac{1}{4}(8\pi + 21 \ln(2) - 26) \right) \right) \end{aligned} \quad (6.17)$$

Для оцінки характерного розміру кільця в цій архітектурі розглядаються два відношення:

$$p_g^{ring} = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{ring}}{\langle R_g^2 \rangle_{ring}} \quad (6.18)$$

$$p_g^{arm} = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{ring}}{\langle r_{g,f}^2 \rangle} \quad (6.19)$$

перше з них порівнює кільце в розетковому полімер з вільним кільцевим полімером такої ж молекулярної маси $\langle R_g^2 \rangle_{ring} = \frac{dL}{12} \left(1 + \frac{2u}{\epsilon}\right)$, а друге з гілкою зіркового полімеру $\langle r_{g,f}^2 \rangle$. Підставляючи вирази для відповідних радіусів гірацій для цих відношень, отримуємо вирази, в першому порядку за константою взаємодії. Для відношення (6.18) отримуємо:

$$p_g^{ring} = 1 - u(f_r - 1) \left(\frac{3}{4} \int_1^{\sqrt{2}} \frac{2 \operatorname{arctanh}(1/t)(t^2 - 1)^2}{t^4 \sqrt{2 - t^2}} + \sqrt{2} \int_0^1 \frac{\ln(2-t)(t^2 - 6t + 4)}{\sqrt{t}(t-2)\sqrt{4-2t}} + \frac{29}{16} \sqrt{2} \operatorname{arctanh}(2^{-1/2}) - \frac{1}{4}(8\pi + 21 \ln(2) - 26) - \frac{35}{8} + 6 \ln(2) \right). \quad (6.20)$$

У випадку другого відношення матимемо вираз:

$$p_g^{arm} = \frac{1}{2} \left(1 + u \frac{13}{12} - u(f_r - 1) \left(\frac{3}{4} \int_1^{\sqrt{2}} \frac{2 \operatorname{arctanh}(1/t)(t^2 - 1)^2}{t^4 \sqrt{2 - t^2}} + \sqrt{2} \int_0^1 \frac{\ln(2-t)(t^2 - 6t + 4)}{\sqrt{t}(t-2)\sqrt{4-2t}} + \frac{29}{16} \sqrt{2} \operatorname{arctanh}(2^{-1/2}) - \frac{1}{4}(8\pi + 21 \ln(2) - 26) + \frac{35}{8} - 6 \ln(2) \right) \right) \quad (6.21)$$

Зауважимо, що в цьому випадку вважається, що зірковий полімер і розетковий мають однакову кількість гілок $f_r = f$. Результати для відношень приведені на рисунку 6.5. Очікувано всі зображені відношення зростають зі зростанням кількості гілок. На рисунку відношення p_g^{star} зображено у випадку, коли $f = 2f$, тобто на кожне кільце в відношенні p_g^{ring} припадає два ланцюжки у відношенні p_g^{star} . Таким чином, ступінь галуження в центрі однаковий, а попарне замикання ланцюжків у петлі веде до стрімкого зростання відношення. Зауважимо, що порівняння в цьому випадку лише якісне, так як кільце в розетці порівнюється з кільцем, а не з ланцюжком. Тим не менше у випадку неперервної моделі бачимо суттєву різницю між лінійними і кільцевими елементами розеткового полімеру. Для глибшої оцінки цього явища порівнюємо відношення між кільцем у розетковому полімері та гілкою в зірковому полімері (6.19), що на рисунку 6.5 зображено кружечками, з чого виникає, що замикання ланцюжка веде до його ефективного розтягування.

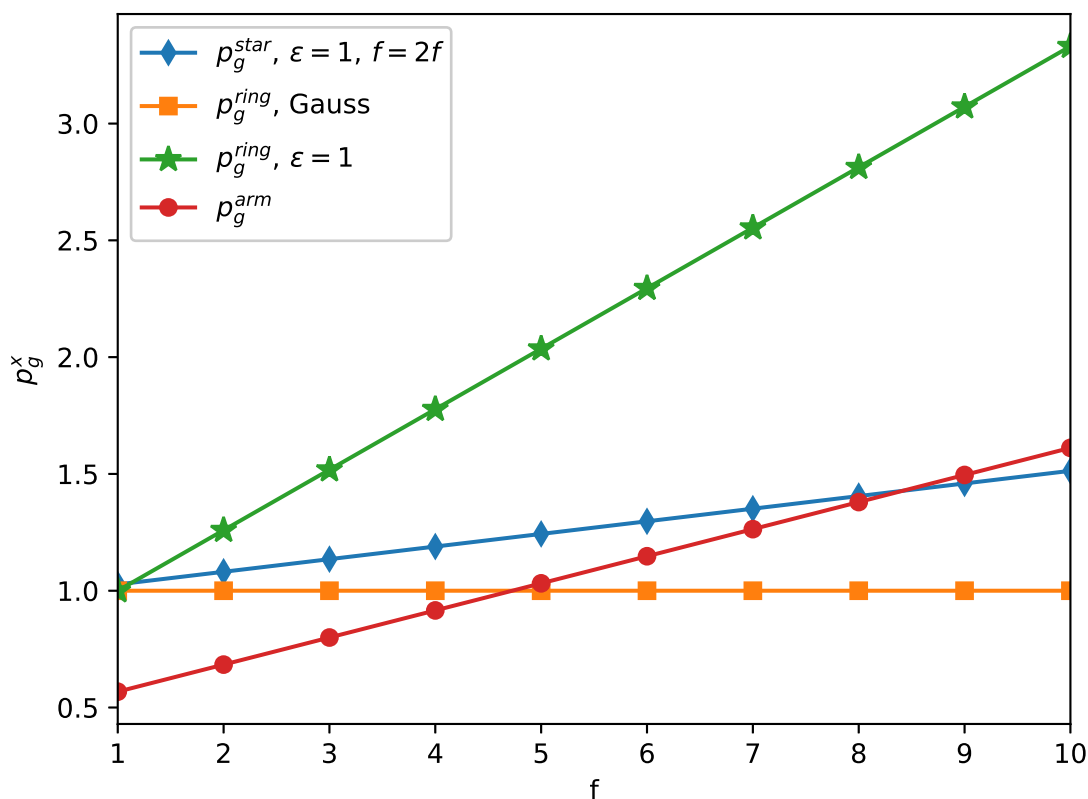


Рис. 6.5: Розмірні відношення (6.18) та (6.19) як функція параметру галуження. Квадратиками позначено відношення (6.18) для гауссового випадку; зірочками те ж відношення, але для випадку хорошого розчинника. Кругечками позначено відношення (6.19). Ромбиками позначено випадок гілки в розетковому полімері з $f = 2f$

6.3. Вплив далекосяжної взаємодії на розмір структурних елементів розеткового полімеру з одним кільцем

Залишаючись на темі полімерів з одним центром галуження розгляд можна перевести до розеткового полімеру з одним кільцем, цим разом зосереджуючись на впливі далекосяжних взаємодій на розтягування гілки зірки у порівнянні з вільним ланцюжком, а також порівняти петлю в розетковому полімері з вільним ланцюжком.

Розглядаючи лише діаграми з точками обмеження на одному з ланцюжків:

$$\langle r_g^2 \rangle_{arm} = \frac{dL}{6} \left(1 + \left(\frac{2u}{\epsilon} + \frac{2w}{\delta} \right) - (u + w) \left(\frac{463}{120} - \frac{35}{8} f_c + 6(f_c - 1) \ln(2) - \frac{2}{5} f_c \sqrt{5} \ln \left(\frac{2}{\sqrt{5} + 3} \right) + \sqrt{5} \arctan(\sqrt{5}/5) \frac{27 - 20f_c}{25} \right) \right). \quad (6.22)$$

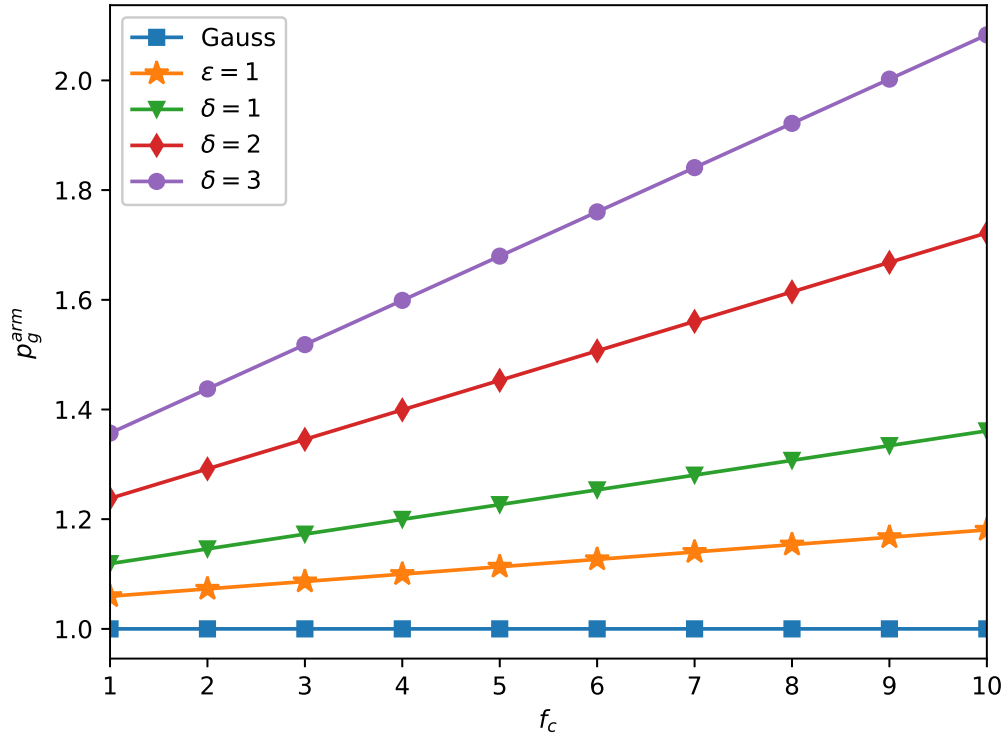


Рис. 6.6: Розмірне відношення p^{arm} як функція параметру галуження f_c , розраховане для нерухомих точок. Квадратики дають гауссове наближення; зірочки короткосязну взаємодію при $d = 3(\epsilon = 1)$; трикутники, ромбики і кружечки відповідно далекосязну взаємодію з кореляційними параметрами $a = 3(\delta = 1)$, $a = 2(\delta = 2)$, $a = 1(\delta = 3)$ відповідно.

Відповідно розмірне відношення у порівнянні з вільним ланцюжком $g^{\text{arm}} \equiv \langle r_g^2 \rangle_{\text{arm}} / \langle R_g^2 \rangle_{\text{chain}}$ дається виразом:

$$p_{\text{arm}}^{\text{rosette}} = \left(1 - (u + w) \left(\frac{111}{40} - \frac{35}{8} f_c + 6(f_c - 1) \ln(2) - \frac{2}{5} f_c \sqrt{5} \ln \left(\frac{2}{\sqrt{5} + 3} \right) + \sqrt{5} \arctan(\sqrt{5}/5) \frac{27 - 20f_c}{25} \right) \right). \quad (6.23)$$

Так само розраховуємо і відповідний радіус гірації для кільця в розетковому полімері з тим, що тепер враховуються лише діаграми з точками обмеження на кільці, в результаті отримуємо вираз:

$$\langle r_g^2 \rangle_{\text{loop}} = \frac{dL}{12} \left(1 + \left(\frac{2u}{\epsilon} + \frac{2w}{\delta} \right) - (u + w) \left(\frac{f_c}{5} - \frac{36\sqrt{5}f_c}{25} \arctan \left(\frac{\sqrt{5}}{5} \right) - \frac{2f_c\sqrt{5}}{5} \ln \left(\frac{2}{\sqrt{5} + 3} \right) \right) \right). \quad (6.24)$$

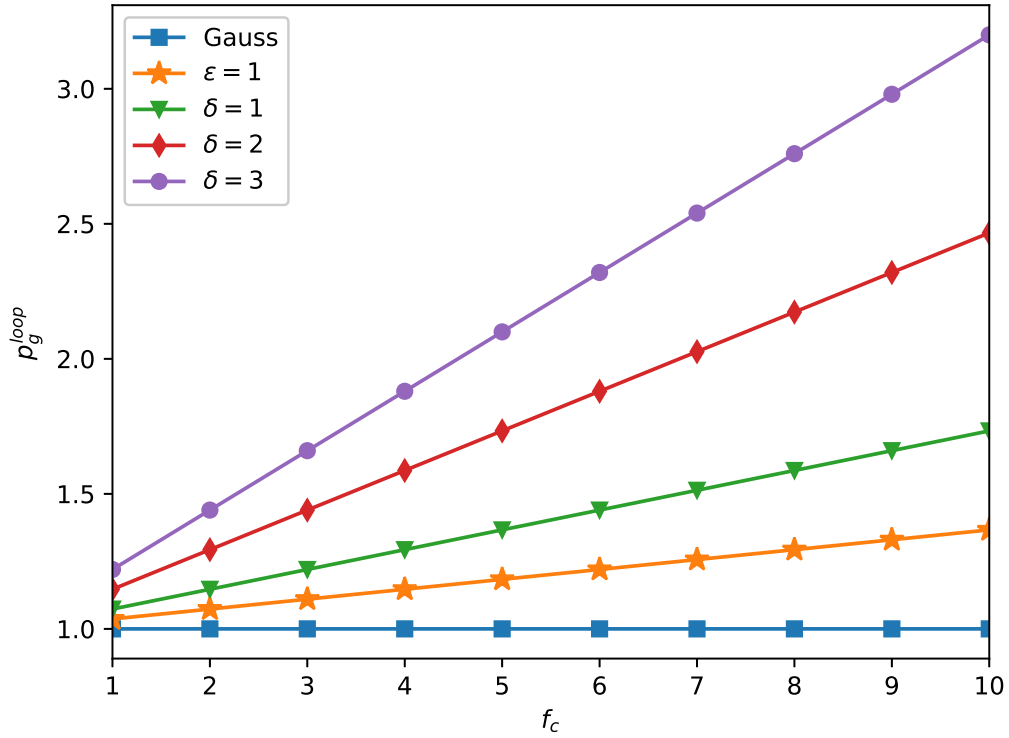


Рис. 6.7: Розмірне відношення p_g^{loop} як функція параметру галуження f_c , розраховане для нерухомих точок. Квадратики дають гауссове наближення; зірочки короткосяжну взаємодію при $d = 3(\epsilon = 1)$; трикутники, ромбики і кружечки відповідно далекосяжну взаємодію з кореляційними параметрами $a = 3(\delta = 1)$, $a = 2(\delta = 2)$, $a = 1(\delta = 3)$ відповідно.

У цьому випадку порівнюється характерний розмір не з лінійним, а з кільцевим полімером, так як це даватиме краще порівняння. З роботи [178] радіус гірації кільця дається виразом:

$$\langle R_g^2 \rangle_{ring} = \frac{dL}{12} \left(1 + \left(\frac{2u}{\epsilon} + \frac{2w}{\delta} \right) \right), \quad (6.25)$$

А відповідне відношення $g_{\text{loop}}^{\text{rosette}} = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{\text{loop}}}{\langle R_g^2 \rangle_{ring}}$, що в результаті дає вираз:

$$p_{\text{loop}}^{\text{rosette}} = 1 - (u + w) \left(\frac{f_c}{5} - \frac{36\sqrt{5}f_c}{25} \arctan \left(\frac{\sqrt{5}}{5} \right) - \frac{2f_c\sqrt{5}}{5} \ln \left(\frac{2}{\sqrt{5} + 3} \right) \right) \quad (6.26)$$

Як і для зірок відповідні відношення зростають зі зростанням ступені галуження. Оскільки вирази дають лише основну тенденцію, вони є радше якісним ніж кількісним описом. З результатів, зображених на рисунках 6.6 та 6.7, видно, що кільце розтягується сильніше ніж ланцюжок в розетковому полімері.

Це цілком очевидно, зважаючи на те, що кільце має значно більше мономерів в околі вершини конуса (центру галуження), та загалом є вдвічі коротше ніж ланцюжок, що вимушує обмежитись лише конформаціями в значно меншому конусі при більшій кількості мономерів на одиницю висоти цього конусу.

6.4. Аналіз впливу архітектури на основу та бокові гілки пом-пом полімеру

Переходячи до структур з двома центрами галуження, зауважимо, що тут є два суттєво відмінних структурних елементи, а саме, основа між центрами галуження та бокові гілки. Для простоти розгляду та враховуючи тривіальність асиметрії в цьому випадку, розглядаємо лише випадок симетричного пом-пом полімеру. Для пом-пом полімеру, як і раніше для зіркового полімеру, для обох структурних елементів мають сенс як радіус гірації, так і відстань між кінцями. Загалом означаються наступні характеристики розміру:

1) відстань між центром галуження та вільним кінцем ланцюжка на "помі", усереднена за боковими гілками на обох "помах":

$$\langle r^2 \rangle_{branch} = \frac{1}{F-1} \sum_{i=1}^F \langle (\vec{r}_i(L) - \vec{r}_i(0))^2 \rangle; \quad (6.27)$$

2) відстань між центрами галуження:

$$\langle r^2 \rangle_{backbone} = \langle (\vec{r}_0(L) - \vec{r}_0(0))^2 \rangle; \quad (6.28)$$

3) радіус гірації гілки "пому", усереднений за всіма боковими гілками:

$$\langle r_g^2 \rangle_{branch} = \frac{1}{2L^2(F-1)^2} \sum_{i=1}^F \int_0^L \int_0^L ds_1 ds_2 \langle (\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_i(s_1))^2 \rangle; \quad (6.29)$$

4) радіус гірації основи пом-пому:

$$\langle r_g^2 \rangle_{backbone} = \frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L ds_1 ds_2 \langle (\vec{r}_0(s_2) - \vec{r}_0(s_1))^2 \rangle; \quad (6.30)$$

Використовуючи підхід діаграмної техніки, розраховуємо відповідні вирази. Для першої величини точки обмеження фіксуються на одному з центрів

галуження та на кінці гілки, що відходить від цього центру галуження, а взаємодія забороненого об'єму враховує всі пари мономерів на пом-пом полімері, у результаті чого:

$$\langle r^2 \rangle_{branch} = Ld \left(1 + u \left(\frac{2}{\epsilon} - 1 - \frac{f}{3} - 2f(\ln(2) - \ln(3)) \right) \right). \quad (6.31)$$

Подібно розраховуємо і другу величину з тим, що в цьому випадку точки обмеження фіксуються на центрах галуження:

$$\langle r^2 \rangle_{backbone} = Ld \left(1 + u \left(\frac{2}{\epsilon} - 1 + 2f \ln(2) - \frac{f}{2} + \frac{f^2}{6} \right) \right) \quad (6.32)$$

Як і у випадку зіркового полімеру для третьої величини враховуємо лише діаграми де точки обмеження знаходяться на одному ланцюжку, у результаті:

$$\langle r_g^2 \rangle_{branch} = \frac{dL}{6} \left(1 + \frac{2u_0}{\epsilon} + u_0 \left(-\frac{13}{12} + \frac{89}{6}f + 36f(\ln(2) - \ln(3)) \right) \right) \quad (6.33)$$

врешті при розрахунку радіусу гірації основи враховуються лише діаграми з точками обмеження на ній:

$$\langle r_g^2 \rangle_{backbone} = \frac{dL}{6} \left(1 + \frac{2u_0}{\epsilon} + u_0 \left(-\frac{13}{12} + \frac{35f}{4} + \frac{f^2}{12} - 12f \ln(2) \right) \right) \quad (6.34)$$

Враховуючи ці чотири величини, а також відстань між кінцями вільного ланцюжка та його радіус гірації, можемо означити низку відношень подібно до того, як означались відношення для зіркового полімеру. У цьому випадку означається не лише відношення гілки до вільного ланцюжка, але ще й відношення основи до вільного ланцюжка та порівняння між гілкою та основою. Відповідно для аналізу впливу галуження на розтягування та набухання структурних елементів пом-пому розглядається шість відношень:

$$p_{e,c/a}^{pom-pom} = \frac{\langle r^2 \rangle_{backbone}}{\langle r^2 \rangle_{branch}}, \quad p_{g,c/a}^{pom-pom} = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{backbone}}{\langle r_g^2 \rangle_{branch}}, \quad (6.35)$$

$$p_{e,c/ch}^{pom-pom} = \frac{\langle r^2 \rangle_{backbone}}{\langle r^2 \rangle_{chain}}, \quad p_{g,c/ch}^{pom-pom} = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{backbone}}{\langle r_g^2 \rangle_{chain}}, \quad (6.36)$$

$$p_{e,a/ch}^{pom-pom} = \frac{\langle r^2 \rangle_{branch}}{\langle r^2 \rangle_{chain}}, \quad p_{g,a/ch}^{pom-pom} = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{branch}}{\langle r_g^2 \rangle_{chain}}. \quad (6.37)$$

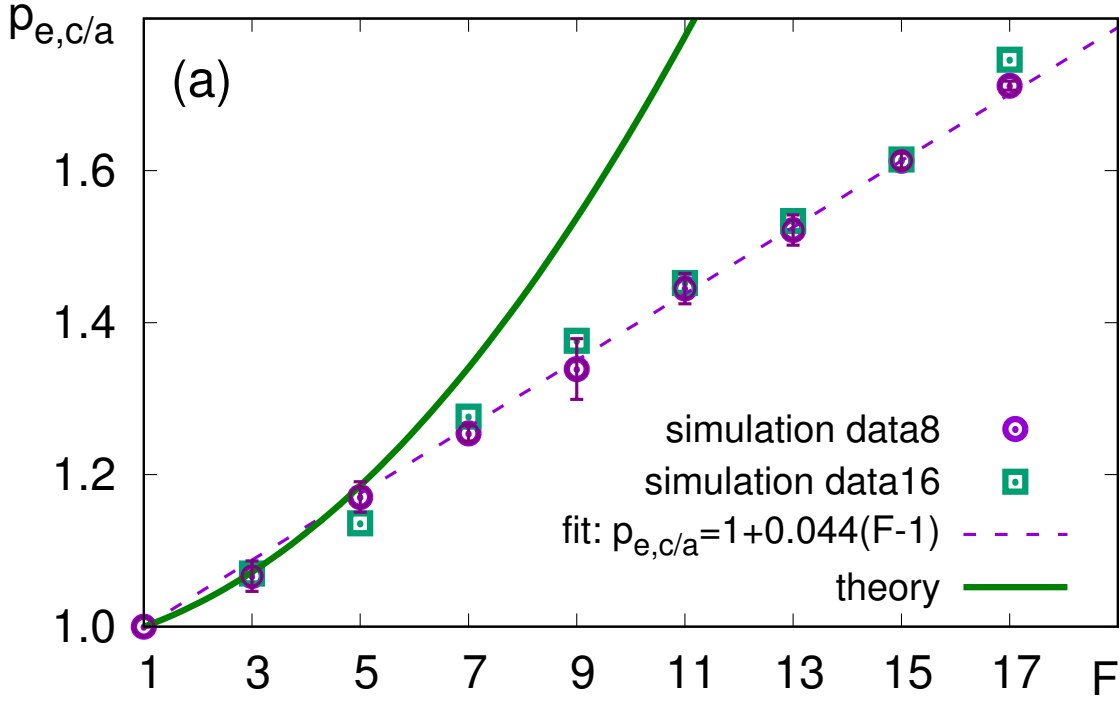


Рис. 6.8: Розмірне відношення $p_{e,c/a}^{pom-pom}$ як функція параметру галуження F .

Підставляючи вирази для розмірних характеристик в означення для відношень, отримуємо вирази в однопетлевому наближенні:

$$p_{e,c/a}^{pom-pom} = 1 + u \left(\frac{f}{6} (24 \ln(2) - 1 + f - 12 \ln(3)) \right), \quad (6.38)$$

$$p_{e,c/ch}^{pom-pom} = 1 - u \left(\frac{f}{2} - \frac{f^2}{6} - 2f \ln(2) \right), \quad (6.39)$$

$$p_{e,a/ch}^{pom-pom} = 1 - u \left(\frac{f}{3} + 2f (\ln(2) - \ln(3)) \right), \quad (6.40)$$

$$p_{g,c/a}^{pom-pom} = 1 - \frac{fu}{12} (73 - f + 576 \ln(2) - 432 \ln(3)), \quad (6.41)$$

$$p_{g,c/ch}^{pom-pom} = 1 - u \left(12f \ln(2) - \frac{35f}{4} - \frac{f^2}{12} \right), \quad (6.42)$$

$$p_{g,a/ch}^{pom-pom} = 1 + \frac{f}{6} (89 + 216 \ln(2) - 216 \ln(3)). \quad (6.43)$$

У випадку гауссового ланцюжка, отримуємо тривіальні результати. У випадку хорошого розчинника в тривимірному просторі ($\epsilon = 1$) результати одержуємо підстановкою нерухомої точки (1.37). Ці результати дозволяють лише якісно оцінити значення для розмірних відношень. Як і для зіркового полімеру,

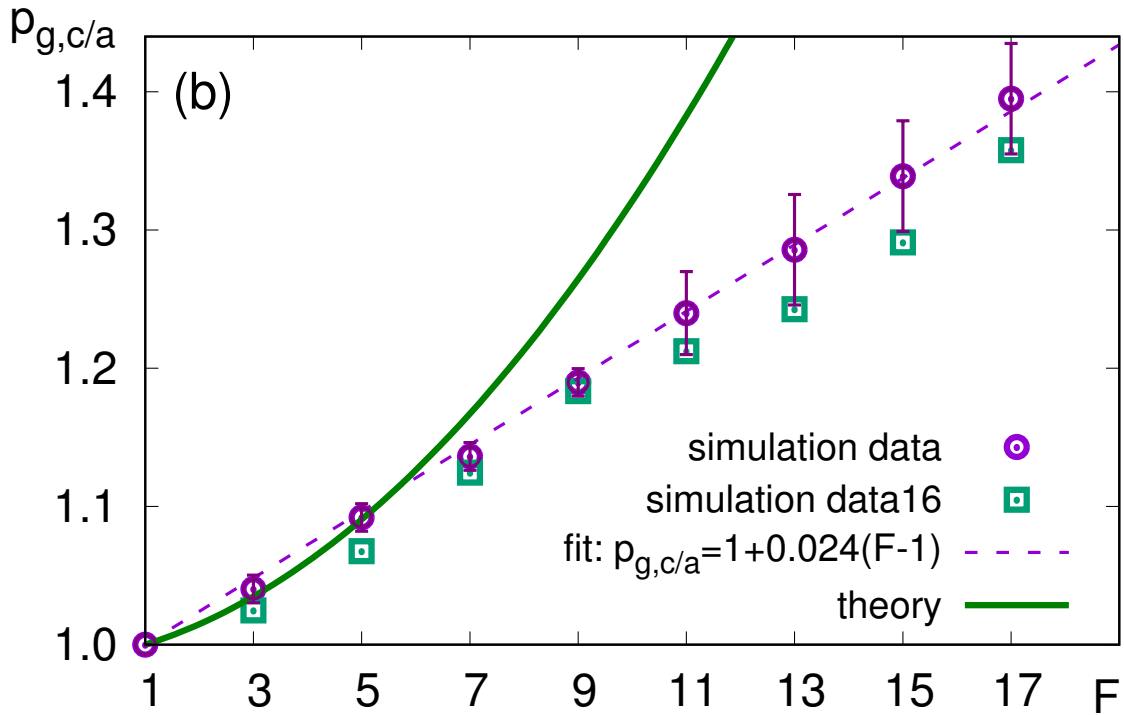


Рис. 6.9: Розмірне відношення $\rho_{g,c/a}^{rot-rot}$ як функція параметру галуження F .

вони порівнюються з даними чисельного моделювання методом молекулярної динаміки з тим, що для пом-пом полімеру ми не приводимо порівняння з результатами наближення Дугласа-Фріда, так як першому порядку теорії збурень вони не дають кращих результатів ніж однопетлеве наближення ренормгрупи.

Для початку розглянемо відношення між характеристиками розміру для основи та гілки $\rho_{e,c/a}^{rot-rot}$ та $\rho_{g,c/a}^{rot-rot}$, які означені в виразі (6.35) та наведені на рисунках 6.8 та 6.9 відповідно. На рисунках суцільними лініями зображено аналітичне передбачення, а символами – дані чисельного моделювання методом дисипативної динаміки (деталі якого обговорювались в четвертому розділі). Зазначимо, що формальна границя відношення 1 задовільняється лише для значення $F = 1$. А вже при $F = 3$, коли пом-пом полімер фактично є ланцюжком, який складається з трьох сегментів однакової довжини, обидва відношення зростають, а отже, середня частина ланцюжка є значно більш розтягнутою ніж його кінці. Це пов'язано з обмеженням на доступні конформації для основи під впливом бокових гілок, які в свою чергу мають обмеження лише на одному з кінців. Більш детально це явище розглядатиметься в наступному

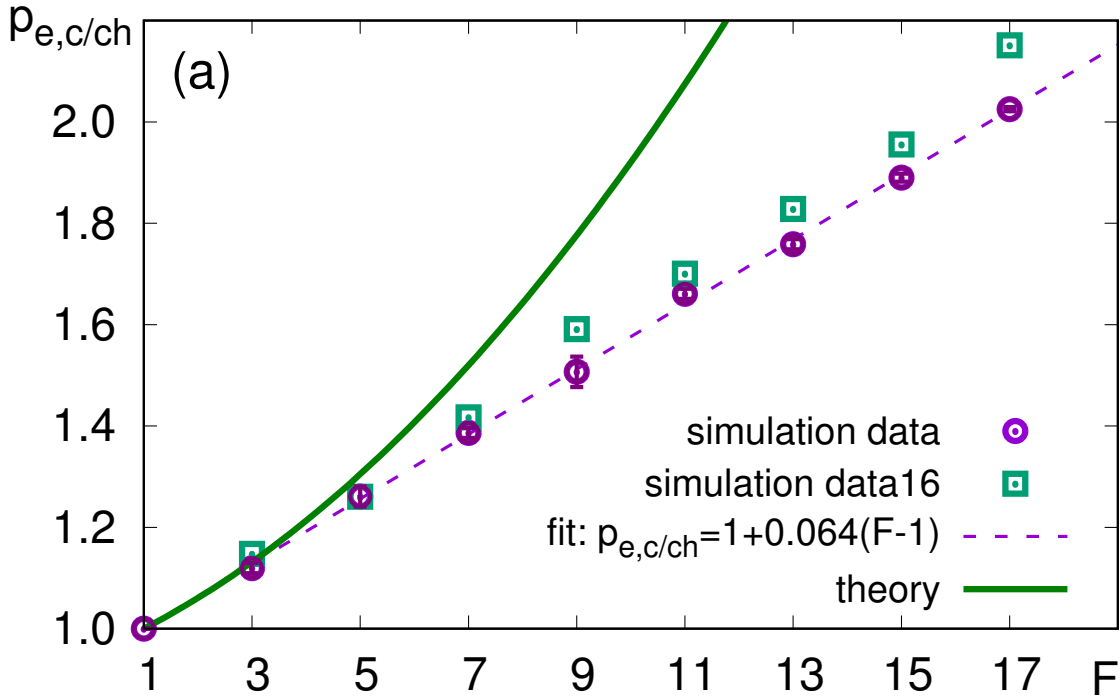


Рис. 6.10: Розмірне відношення $p_{e,c/ch}$ як функція параметру галуження F .

розділі. Зі зростанням кількості гілок відношення продовжує зростати зі зростанням параметра галуження F , оскільки густина мономерів на обох "помах" зростає, разом з тим зростає і відштовхування між ними, що веде до розтягування основи пом-пом полімеру. Також варто відзначити, що аналітичні результати, дані виразами (6.38), та (6.41) передбачають швидке нелінійне зростання відношень зі зростанням параметра галуження F , у той час, коли дані чисельного моделювання дають лінійну залежність, що апроксимується функціями: $p_{e,c/a}^{pot-pot} \approx 1 + 0.044(F - 1)$ та $p_{g,c/a}^{pot-pot} \approx 1 + 0.024(F - 1)$. Зауважимо, що відношення $p_{e,c/a}$ зростає з F майже двічі швидше ніж відношення $p_{g,c/a}^{pot-pot}$, а у випадку Н-полімеру аналітичні та чисельні результати кількісно узгоджуються

Переходячи далі, розглянемо пару відношень $p_{e,c/ch}^{pot-pot}$ та $p_{g,c/ch}^{pot-pot}$, що порівнюють характерні розміри основи гантельки з аналогічними для вільного ланцюжка такої ж довжини, як основа. Їх залежності від параметра галуження наведені на рисунках 6.8 та 6.9, а аналітичні залежності від параметра галуження даються виразами (6.39) та (6.42) та узгоджуються вельми добре з даними чисельного моделювання для значень параметра галуження $F \leq 7$, а для вищих

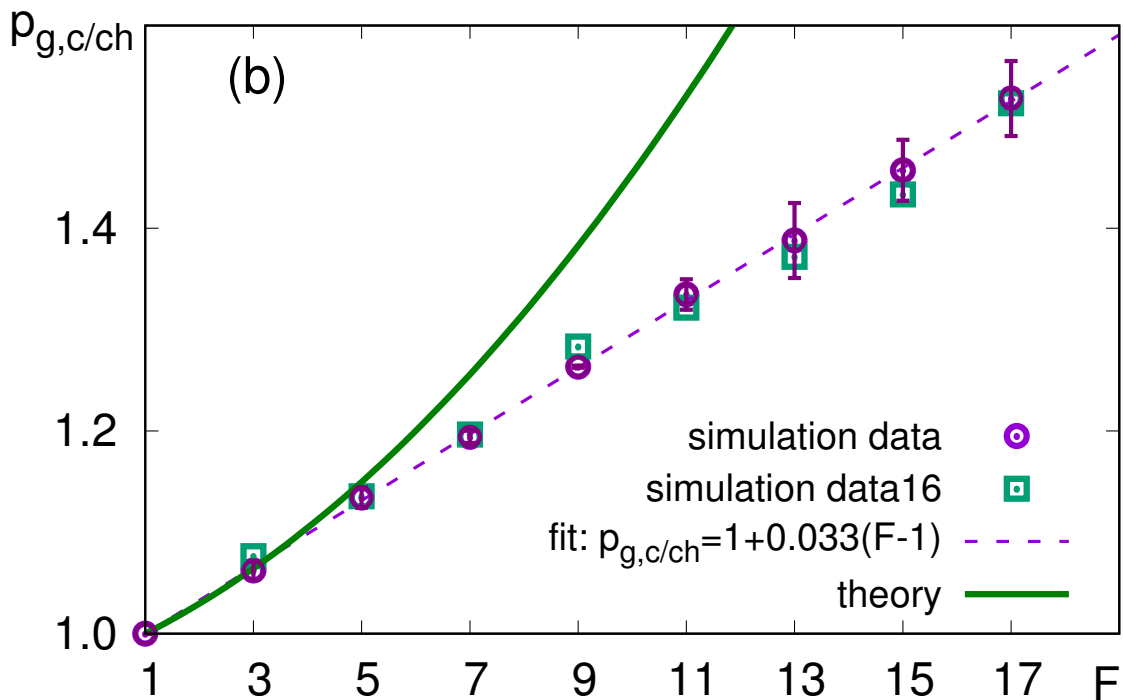


Рис. 6.11: Розмірне відношення $p_{g,c/ch}$ як функція параметру галуження F .

значень, як у випадку попередньої пари відношень, аналітичне передбачення дає нелінійне зростання зі зростанням F , а симуляційні дані лягають на лінії: $p_{e,c/ch}^{rot-rot} \approx 1 + 0.064(F - 1)$ та $p_{g,c/ch}^{rot-rot} \approx 1 + 0.033(F - 1)$ відповідно, подібно до відношень $p_{e,c/a}^{rot-rot}$ та $p_{g,c/a}^{rot-rot}$ та з порівнюваним темпом зростання. З чого випливає, що ефект розтягування основи зі зростанням F є значно суттєвішим ніж розтягування бокової гілки у порівнянні з вільним ланцюжком.

Для підтвердження цього спостереження розглянемо останню пару відношень, а саме $p_{e,a/ch}^{rot-rot}$ та $p_{g,a/ch}^{rot-rot}$, які означені в виразі (6.37) та наведені на рисунках 6.12 та 6.13, а їх значення не перевищують 1.2 та 1.1 відповідно для максимальної розглянутої кількості гілок $F = 17$. Ці значення є в півтори – до двох раз меншими ніж значення розмірних відношень $p_{e,c/ch}^{rot-rot}$ та $p_{g,c/ch}^{rot-rot}$, наведених на рисунках 6.10 та 6.11. Для цієї пари відношень аналітичні передбачення (див. вирази (6.40) та (6.43)) зростають лінійно зі зростанням параметра галуження F з тим, що значення суттєво перевищують відповідні значення, отримані в симуляціях. Найкраще результати симуляцій лягають на функцію, що дається раціональним відношенням двох лінійних функцій: $p_{e,a/ch}^{rot-rot} \approx \frac{1+0.109(F-1)}{1+0.083(F-1)}$

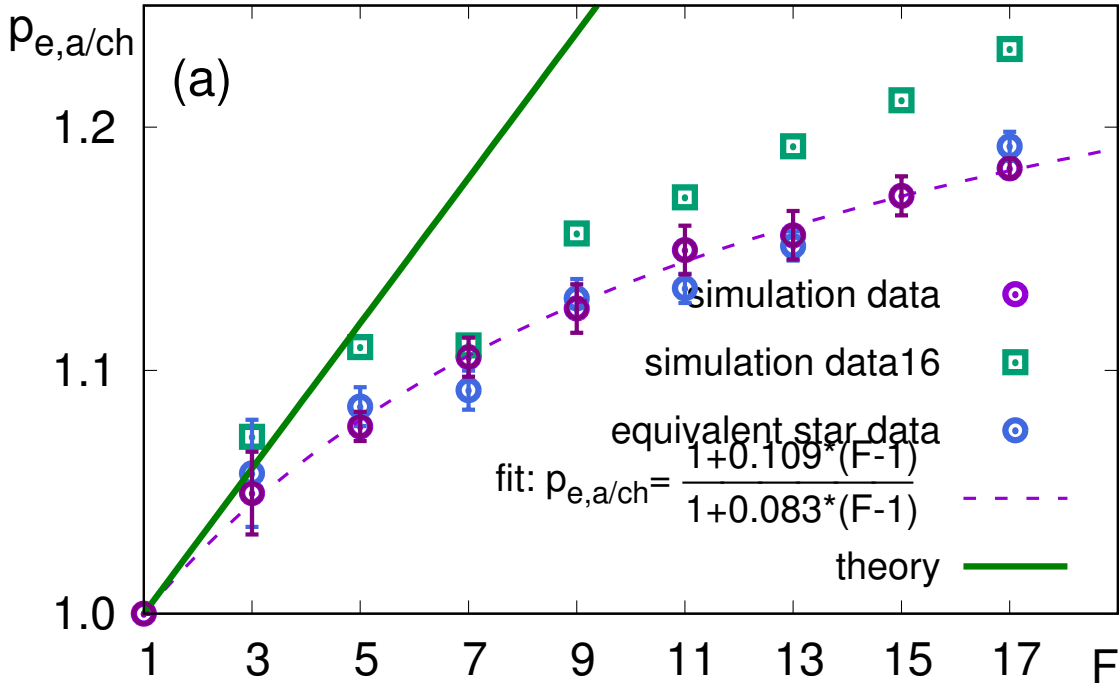


Рис. 6.12: Розміне відношення $p_{e,a/ch}$ як функція параметру галуження F .

та $p_{e,a/ch}^{pot-pot} \approx \frac{1+0.075(F-1)}{1+0.063(F-1)}$. Зауважимо, що відношення $p_{e,a/ch}^{pot-pot}$ та $p_{g,a/ch}^{pot-pot}$ для бокових гілок пом-пом полімеру зростають зі зростанням F так само, як відношення для гілки в зірковому полімері, що подаються виразами $p_e^{pot-pot}(f)$ та $p_g^{pot-pot}(f)$. Ці результати також порівнюються на рисунках, де наведені результати для гілки в зірковому полімері з $f' = (F - 1)/2 + 1$ гілками, де враховується, що основа є спільною гілкою між двома "помами". Таким чином, гілка в зірковому полімері матиме подібне оточення до бокової гілки в пом-пом полімері з загальною кількістю гілок $F = 2f' - 1$. Як видно з рисунків, результати для зіркового полімеру лягають на ту ж криву, що й результати для пом-пом полімеру в межах точності вимірювання. А отже, бокові гілки а пом-пом полімері мають ту ж поведінку, що й гілки в зірковому полімері.

Все вище описане стосувалось випадку, коли елементи пом-пом полімеру мають однакову довжину, однак, як уже зазначалось в четвертому розділі, відносна довжина основи в пом-пом полімері відіграє суттєву роль в оцінці його характерних розмірів. З шести відношень, які розглядалися вище, у цьому випадку має сенс зупинитись лише на другій парі відношень, бо третя пара мати-

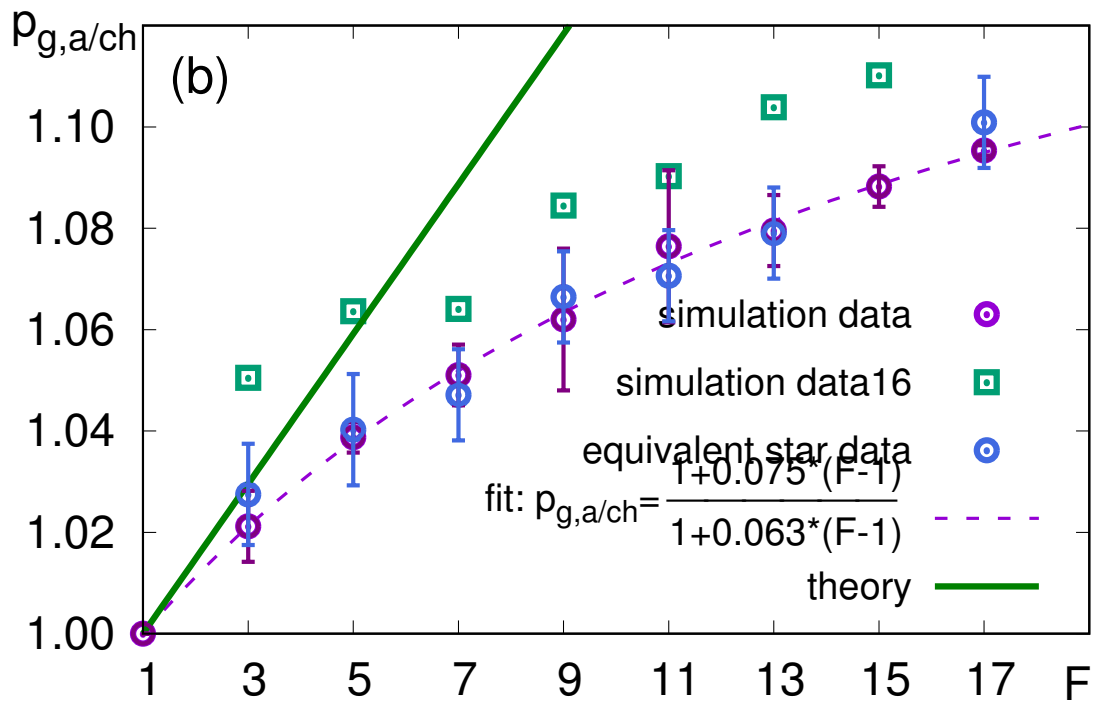


Рис. 6.13: Розміне відношення $p_{g,a/ch}$ як функція параметру галуження F .

ме ту ж поведінку, а перша даватиме ту ж інформацію, що й друга. Звертаючи увагу на те, що відношення для відстаней між кінцями основи та вільного ланцюжка має дещо простіші вирази та краще узгодження з симуляціями, саме на ньому зупиняємо увагу.

Нагадаємо, що у випадку різної довжини структурних елементів у пом-пом полімері, розглядаємо всі бокові гілки довжиною L , а основу довжиною L_c з тим, що відносна довжина останньої в границі безмежно довгих траєкторій визначається із відношення $l = L_c/L$. У результаті відстань між центрами галуження (кінцями основи) дається виразом:

$$\langle r^2 \rangle_{backbone} = Ld \left(1 + u_0 \left(\frac{2}{\epsilon} - 1 + \ln(l) + 2 \frac{\ln(1+l)f}{l} - \frac{f}{1+l} + \frac{f^2}{(l+2)(1+l)} \right) \right) \quad (6.44)$$

а відповідне відношення – виразом:

$$p_{e,c/ch}^{pom-pom} = 1 + u \left(2 \frac{\ln(1+l)f}{l} - \frac{f}{1+l} + \frac{f^2}{(l+2)(1+l)} \right) \quad (6.45)$$

Результати для відношення 6.45 наведені на рисунку 6.14. Тут вони порівнюються з даними чисельного моделювання методом Монте-Карто з вико-

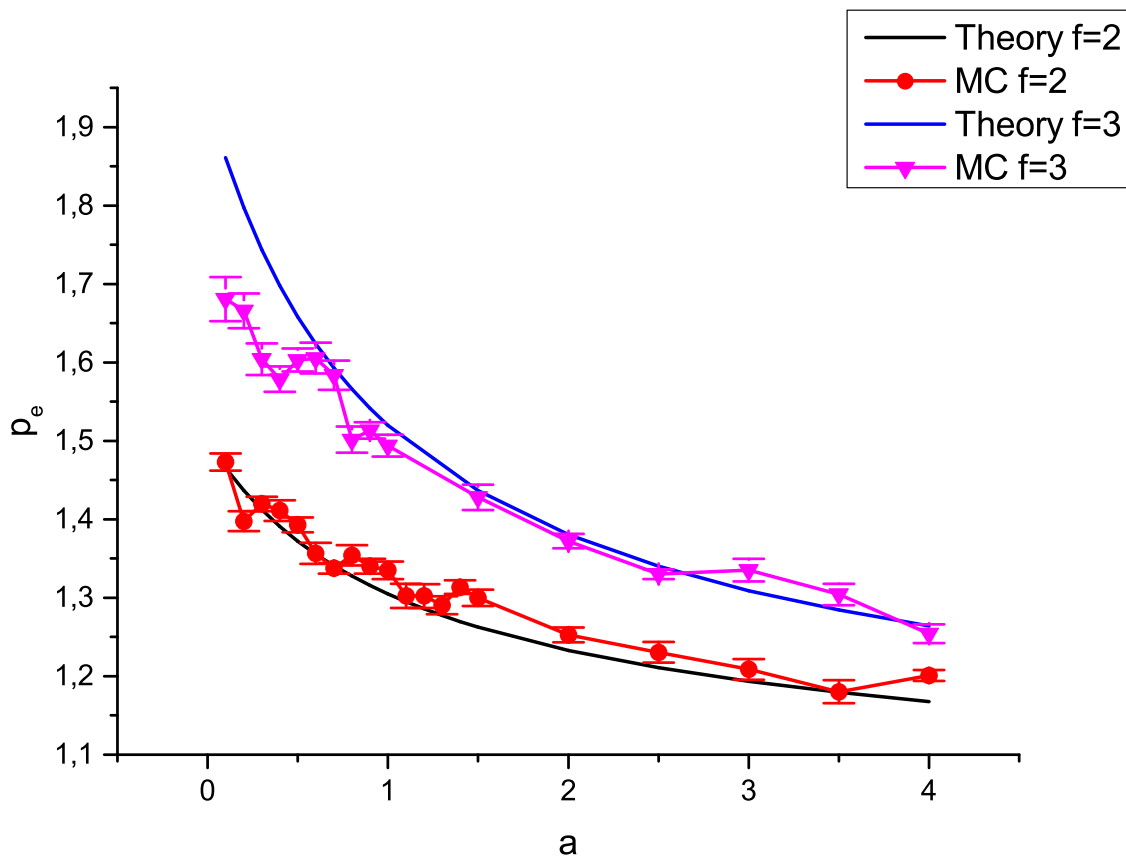


Рис. 6.14: Розмірне відношення 6.45 як функція параметру l для $f = 2$ (чорна лінія і червоні кружечки) та $f = 3$ (синя лінія та фіолетові кружечки). Лініями позначено аналітичне передбачення, а символами дані чисельного моделювання.

ристанням стрижневого алгоритму. Деталі цього підходу наведені в четвертому розділі. Результати аналітичного передбачення та чисельного моделювання для цього відношення добре узгоджуються між собою. Це може бути пов'язано з тим, що розглядається саме відношення для відстаней між кінцями як для пом-пом полімеру, так і для гілки зірки, які дають відносно хороше узгодження для малих значень параметрів галуження, інша ж причина в тому, що розглядалися саме лише малі параметри галуження. Коли параметр відносної довжини основи є меншим за одиницю, основа полімеру є суттєво розтягнутою, натомість з його зростанням – прямує до одиниці. Зауважимо, що формальне взяття границі $a \rightarrow \infty$ підтверджує цей висновок.

6.5. Розтягування основи гантельки

На завершення розгляду структурних елементів в полімерах з двома центрами галуження розглянемо радіус гірації для основи гантелькового полімеру, що означається як:

$$\langle r_g^2 \rangle_{backbone} = \frac{1}{2(lL)^2} \int_0^{L_c} \int_0^{L_c} \langle (\vec{r}_0(s_2) - \vec{r}_0(s_1))^2 \rangle \quad (6.46)$$

Традиційно для цього розраховуються діаграми, для яких точки обмеження знаходяться на основі, однак, як і у випадку розеткових полімерів, присутність кілець веде до суттєво складніших виразів. У загальному вигляді радіус гірації можна записати у вигляді:

$$\langle r_g^2 \rangle_{backbone} = \frac{dlL}{6} (1 - u_0 r_b(l, d) + \dots) \quad (6.47)$$

де $r_b(l, d)$ внесок від ефекту забороненого об'єму. Розклад в ряд за відхиленням від верхньої критичної вимірності для цієї величини подається виразом:

$$\begin{aligned} \langle r_g^2 \rangle_{backbone}(d = 4 - \epsilon) = & \frac{dlL}{6} \left(1 - u_0 \left(-\frac{2}{\epsilon} + \frac{13}{12} - \ln(l) \right. \right. \\ & + 12l \int_0^1 \frac{\operatorname{arctanh} \left((1 - 4z^2 + 4l + 4z)^{-\frac{1}{2}} \right)}{(1 - 4z^2 + 4l + 4z)^{\frac{5}{2}}} dz - \frac{l \operatorname{arctanh} \left(2 + 4l \right)^{-\frac{1}{2}} (8l + 7)}{\sqrt{2 + 4l}(1 + 2l)} \\ & + \frac{4l \operatorname{arctanh} \left((4l + 1)^{-\frac{1}{2}} \right) (4l + 3)}{(4l + 1)^{\frac{3}{2}}} - \frac{(l - 1)}{(1 + 2l)(4l + 1)} - \frac{2 \ln(2)(10l + 3)}{5 l^3} \\ & - \frac{1 \ln(4l + 1)(40l^2 - 22l - 3)}{5 l^3(4l + 1)} - \frac{1}{150} \frac{1650l^3 + 250l^2 - 614l - 141}{l^3(4l + 1)} \\ & \left. - \frac{3}{16l^3} \int_0^1 \frac{\ln \left(\frac{4l-x+1}{4l+1} \right) \left((32l + 12)x^3 - 3x^4 \right)}{\sqrt{x}(4l - x + 1)^2} dx - \frac{3}{16l^3} \int_0^1 \ln \left(\frac{4l - x + 1}{4l + 1} \right) \times \right. \\ & \left. \frac{(-2(8l + 3)(4l + 1)^2 + 4(4l + 1)(8l^2 + 12l + 3)x - (112l^2 + 96l + 18)x^2)}{\sqrt{x}(4l - x + 1)^2} dx \right) \quad (6.48) \end{aligned}$$

а у випадку тривимірного простору відповідно виразом:

$$\langle r_g^2 \rangle_{backbone}(d = 3) = \frac{3lL}{6} \left(1 - u_0 \left(-\frac{67}{315} - \frac{\pi(4l + 1)}{24} \frac{1}{12} \arcsin \left((4l + 1)^{-\frac{1}{2}} \right) \right) \right)$$

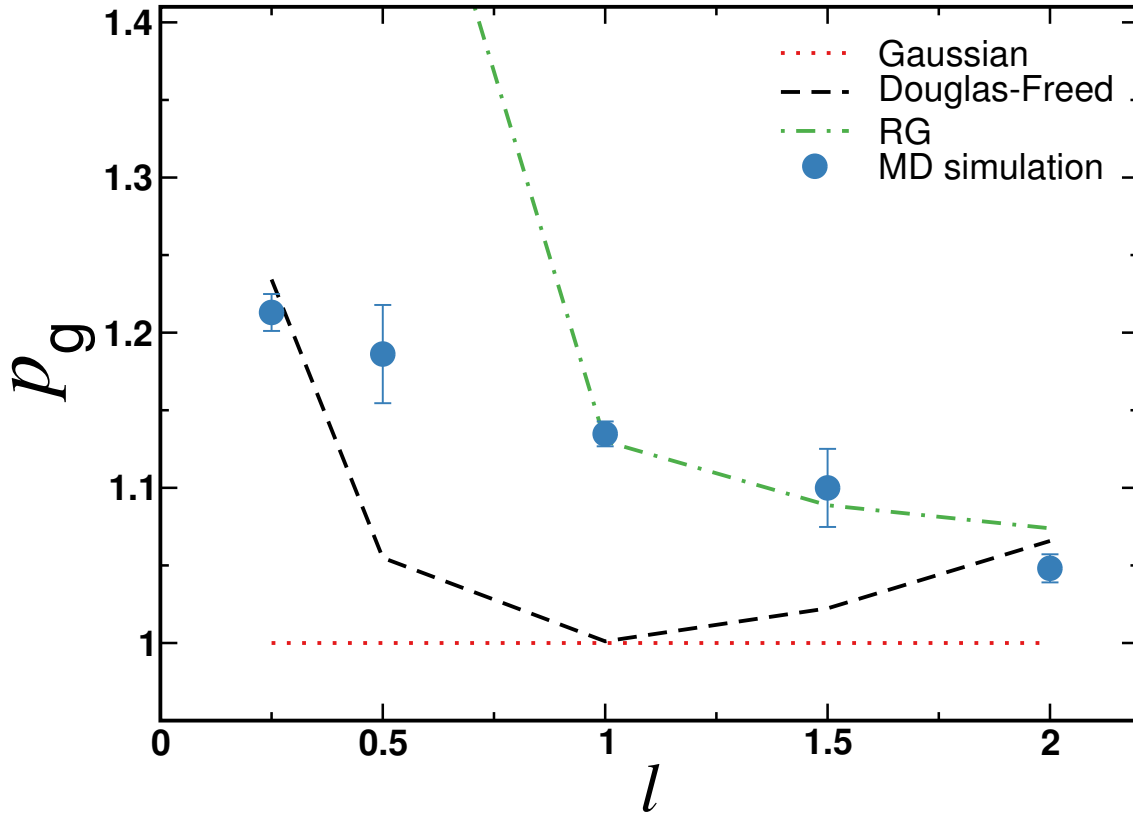


Рис. 6.15: Розмірне відношення (6.51) як функція відносної довжини основи гантелькового полімеру l

$$+(4l + 1) - \frac{\sqrt{l}(176l^4 - 128l^3 - 328l^2 - 130l - 15)}{90(1 + 2l)(4l + 1)} - \frac{2l^4 \arctan\left(\frac{4l+1+\sqrt{2+4l}}{2\sqrt{l}}\right) - \arctan\left(\frac{4l+1-\sqrt{2+4l}}{2\sqrt{l}}\right)}{9(1 + 2l)\sqrt{2 + 4l}} \quad (6.49)$$

$$\quad (6.50)$$

Для оцінки впливу бокових кілець на характерний розмір основи гантелькового полімеру розглядаємо відношення:

$$p_g = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{backbone}}{\langle R_g^2 \rangle_{chain}} \quad (6.51)$$

де $\langle R_g^2 \rangle_{chain}$ радіус гірації вільного ланцюжка. Результати для відношення зображені на рисунку 6.15. Тут зображено відношення, розраховане в рамках ренормгрупового підходу (штриховано-точковою лінією), наближення Дугласа-Фріда (чорна штрихова лінія), та результати чисельного моделювання методом молекулярної динаміки (символами). Деталі отримання останніх описувались

у четвертому розділі. Зауважимо, що тут, як і в попередньому відношенні спостерігається хороше узгодження результатів чисельного моделювання з даними ренормгрупового підходу при $l \geq 1$. Але при значеннях $l \leq 1$ результат розбігається, це можна пов'язувати з присутністю додатків $\sim \ln(l)$ в виразі. Зауважимо, що у випадку основи пом-пому логарифмічні доданки відсутні в ϵ розкладі. Знову ж в границі великих l вираз прямує до одиниці.

Тут також варто відзначити, що наближення Дугласа-Фріда не дає ані якісного, ані кількісного узгодження з результатами чисельного моделювання, однак на відміну від ϵ -розкладу при значеннях $l \leq 1$ результати мають значення в коректному діапазоні.

Варто зазначити, що у випадку гантелькового полімеру не очікується суттєвого впливу архітектури макромолекули на характерний розмір бокового кільця, а тому його розгляд не висвітлюється.

6.6. Висновки

Розділ присвячено аналізу впливу архітектури складних полімерних макромолекул на характерний розмір її структурних елементів.

У випадку полімерів з одним центром галуження спостерігається розтягування як ланцюжків, так і кілець в розеткових та зіркових полімерах. Результати аналітичного передбачення для всіх розглянутих випадків дають лінійну залежність розмірних відношень від параметрів галуження, що є прямим наслідком розрахунку виразів у першому порядку теорії збурень за константою взаємодії. Чисельне моделювання зіркових полімерів вказує на зростання характерного розміру гілки в зірковому полімері відносно вільного ланцюжка за нелінійним законом, що передбачає значно нижчі значення ніж аналітичні результати. Зауважимо, що бокові гілки в пом-пом полімері поведуться так само, як гілки в зірці. Інший важливий висновок у випадку розеткових полімерів полягає в тому, що для опису архітектур з кільцями важливо строго враховувати замкненість траєкторій: навіть якісні результати показують, що кільце в розетковому полімері більш розтягнуте ніж гілка в аналогічному зірковому полімері, незва-

жаючи на ефективно ту ж густину мономерів в околі центру.

Закріплення на кінцях ланцюжка інших полімерних об'єктів (зірок чи кілець) веде до його суттєвого розтягування у порівнянні з вільним ланцюжком. Для пом-пом полімерів відповідне відношення зростає за лінійним законом, що дає швидше зростання ніж для бокових гілок. Як у випадку пом-пом полімерів, так і у випадку гантелькових полімерів зростання відносної довжини основи веде до зниження впливу докових полімерних об'єктів. Зауважимо, що для цих відношень результати чисельного моделювання та аналітичних передбачень у підході ренормгрупи мають хороше узгодження.

Підсумовуючи результати аналітичних розрахунків у розділі, зазначимо, що застосування наближення Дугласа-Фріда не веде до ефективного покращення аналітичних передбачень. Ця ситуація є суттєво відмінною від результатів попередніх розділів та пов'язана з тим, що на локальних масштабах макромолекул вищі порядки теорії збурень відіграють важливу роль.

РОЗДІЛ 7

УНІВЕРСАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОПОЛІМЕРІВ

У розділі обговорюється вплив різного типу сегментів у складному полімері на універсальні властивості.

Спершу розглядається ланцюжок з n послідовно з'єднаних сегментів, кожен з яких по-своєму взаємодіє з розчинником, а як результат і з іншими сегментами. Для цього випадку розраховуються відповідні нерухомі точки, так як раніше в літературі розглядалися лише два послідовно з'єднані сегменти. Показано, що в рамках неперервної моделі кожен із сегментів може поводитись або як випадкове блукання, або як блукання без самоперетину з тим, що відповідні скейлінгові показники залежать лише від взаємодії даного сегмента з розчинником.

Розгляд продовжується аналізом складногалужених полімерів (пом-пом та розеткові) з тим, що увага зосереджується на впливі різних взаємодій на ефективні скейлінгові показники. Показано, що відштовхування між сегментами різного типу не впливає на показники, а лише на амплітуди для чого було проаналізовано відповідні розмірні відношення.

Результати аналітичних розрахунків проводяться в однопетлевому наближенні та підтримуються чисельним моделюванням в рамках ґраткової моделі, з чого отримуємо висновок, що скейлінгові показники не залежать від взаємодії між різними сегментами в усіх порядках теорії збурень.

Результати опубліковані в статтях [83, 84]

7.1. Гамільтоніан моделі

Кополімерами називають макромолекули, що мають мономери з різною хімічною природою, що в результаті веде до різної взаємодії як мономерів між собою, так і з розчинником. У термінах неперервної моделі розглядаються блок-

кополімери, де мономери різних типів утворюють суттєві за розміром сегменти.

У цьому випадку ефективний гамільтоніан записується у вигляді:

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int_0^{L_i} ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2 + \sum_{i=1}^n u_i \int_0^{L_i} dz \int_0^{L_i} ds \delta(\vec{r}_i(s) - \vec{r}_i(z)) \\ + \sum_{i < j=1}^n w_{i,j} \int_0^{L_i} dz \int_0^{L_j} ds \delta(\vec{r}_i(s) - \vec{r}_j(z)). \quad (7.1)$$

тут u_i константи взаємодії, що описують ефективне відштовхування між мономерами на одному і тому ж блоці, а $w_{i,j}$ відповідно є константами взаємодії між мономерами на різних блоках. Зауважимо, що у випадку, коли всі константи взаємодії рівні нулю, відтворюється результат гауссового полімеру.

У цьому місці варто відзначити, що вказаний вище гамільтоніан містить лише взаємодії відштовхування, але не містить взаємодії притягання між мономерами. У випадку практичного застосування кополімерів присутні обидві взаємодії, і на мові неперервної моделі останню таки можна записати, додавши в гамільтоніан доданки, пропорційні до $\sim \delta(\vec{r}(s) - \vec{r}(z))\delta(\vec{r}(z) - \vec{r}(t))$. Однак для цього додатка верхня критична вимірність є $d = 3$ [8], що в тривимірному просторі веде до занулення цього доданка, ефективно унеможливаючи розгляд полімеру в поганому розчиннику. У випадку ж нижчих вимірностей простору, цей доданок не є тривіальним, однак нетривіальна поведінка проявляється лише в двопетлевому наближенні [184].

7.2. Диблок кополімер

Для початку розглянемо найпростіший випадок диблок кополімеру. У цьому випадку два ланцюжки відходять від спільного центру галуження. В загальному вони можуть бути різної довжини, скажімо, L_1 та L_2 . У першому порядку теорії збурень за константами взаємодії статистична сума записується в вигляді:

$$Z(L_1, L_2) = 1 - \frac{u_1}{(2\pi)^{d/2}} \frac{L_1^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{u_2}{(2\pi)^{d/2}} \frac{L_2^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)} \\
& - \frac{w_{1,2}}{(2\pi)^{d/2}} \frac{(L_1 + L_2)^{2-d/2} - (L_2)^{2-d/2} - (L_1)^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)}.
\end{aligned} \tag{7.2}$$

Виходячи з цього, можемо ввести означення для безрозмірних констант взаємодії:

$$\begin{aligned}
\tilde{u}_i &= \frac{u_i}{(2\pi)^{d/2}} L_i^{2-d/2}, \\
\tilde{w}_{1,2} &= \frac{w_{1,2}}{(2\pi)^{d/2}} (L_1 + L_2)^{2-d/2}.
\end{aligned} \tag{7.3}$$

Зауважимо, що для всіх констант взаємодії верхні критична вимірність є такою ж, а тому для отримання результату в однопетлевому наближенні використовується розклад в ряд за $\epsilon = 4 - d$. У результаті статистична сума записується у вигляді:

$$\begin{aligned}
Z(L_1, L_2) &= 1 + (\tilde{u}_1 + \tilde{u}_2 - \tilde{w}_{1,2}) \frac{2}{\epsilon} \\
&+ \tilde{u}_1 + \tilde{u}_2 - \tilde{w}_{1,2} \left(1 + \ln \left(\frac{L_1 L_2}{(L_1 + L_2)^2} \right) \right).
\end{aligned} \tag{7.4}$$

7.2.1. Відстань між кінцями для блоків. У випадку диблок комолімеру зручно означати окремо відстані між кінцями для кожного з блоків:

$$\langle R^2 \rangle_1 = \langle (\vec{r}_1(L_1) - \vec{r}_1(0))^2 \rangle \tag{7.5}$$

$$\langle R^2 \rangle_2 = \langle (\vec{r}_2(L_2) - \vec{r}_2(0))^2 \rangle, \tag{7.6}$$

тут 1 та 2 індекси, що вказують на номер конкретного блоку. Розклад в ряд теорії збурень в першому порядку для цих величин дає вирази:

$$\begin{aligned}
\langle R^2 \rangle_1 &= dL_1 \left(1 + \frac{u_1}{(2\pi)^{d/2}} \frac{L_1^{2-d/2}}{(3-d/2)(2-d/2)} \right. \\
&+ \frac{4w_{1,2}}{(2\pi)^{d/2}} \left(\frac{(L_1 + L_2)^{-d/2}}{L_1} \frac{dL_1^3 + d^2 L_1^2 L_2 - 6dL_1^3}{d(d-6)(d-4)(d-2)} \right. \\
&+ \frac{(L_1 + L_2)^{-d/2}}{L_1} \frac{4dL_1 L_2^2 - 2dL_1^2 L_2 + 8(L_1^3 + L_2^3)}{d(d-6)(d-4)(d-2)} \\
&\left. \left. + \frac{1}{L_1} \frac{d(6-d)L_1^{3-d/2} - 8(L_1^{3-d/2} + L_2^{3-d/2})}{d(d-6)(d-4)(d-2)} \right) \right),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle R^2 \rangle_2 = dL_2 & \left(1 + \frac{u_2}{(2\pi)^{d/2}} \frac{L_2^{2-d/2}}{(3-d/2)(2-d/2)} \right. \\
& + \frac{4w_{1,2}}{(2\pi)^{d/2}} \left(\frac{(L_1+L_2)^{-d/2}}{L_2} \frac{dL_2^3 + d^2L_2^2L_1 - 6dL_2^3}{d(d-6)(d-4)(d-2)} \right. \\
& + \frac{(L_1+L_2)^{-d/2}}{L_2} \frac{4dL_2L_1^2 - 2dL_2^2L_1 + 8(L_1^3 + L_2^3)}{d(d-6)(d-4)(d-2)} \\
& \left. \left. + \frac{1}{L_2} \frac{d(6-d)L_2^{3-d/2} - 8(L_1^{3-d/2} + L_2^{3-d/2})}{d(d-6)(d-4)(d-2)} \right) \right). \quad (7.7)
\end{aligned}$$

Як і у випадку статистичної суми для подальшого використання в підході прямого полімерного перенормування ці вирази розкладаються в ряд за ϵ :

$$\begin{aligned}
\langle R^2 \rangle_1 = dL_1 & \left(1 + \tilde{u}_1 \frac{2}{\epsilon} - \tilde{u}_1 - \frac{\tilde{w}_{1,2}}{2(L_1+L_2)} \times \right. \\
& \left. \times \frac{L_2}{L_1} \left(2(L_1+L_2) \ln \left(\frac{L_2}{L_1+L_2} \right) + L_1 \right) \right), \quad (7.8)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle R^2 \rangle_2 = dL_2 & \left(1 + \tilde{u}_2 \frac{2}{\epsilon} - \tilde{u}_2 - \frac{\tilde{w}_{1,2}}{2(L_1+L_2)} \times \right. \\
& \left. \times \frac{L_1}{L_2} \left(2(L_1+L_2) \ln \left(\frac{L_1}{L_1+L_2} \right) + L_2 \right) \right). \quad (7.9)
\end{aligned}$$

Зауважимо, що обидва вирази $\langle R^2 \rangle_1$, $\langle R^2 \rangle_2$ відтворюють відомі раніше результати [109, 110].

7.2.2. Пряме полімерне перенормування. Як і раніше для розрахунку універсальних величин необхідно отримати нерухомі точки, використовуючи метод прямого полімерного перенормування. У випадку диблок кополімеру такі точки були отримані в роботі [109], але тут приводиться метод, який потім розширюватиметься на n блоковий кополімер.

Перенормовані константи взаємодії визначаються з виразів:

$$\begin{aligned}
u_{i,R}(\tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \tilde{w}_{1,2}) = -[Z(\tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \tilde{w}_{1,2}, L_1, L_2)]^{-2} \times \\
[2\pi L_i \chi_{u_i}(\tilde{u}_i, \tilde{w}_{1,2})]^{-2-\epsilon/2} Z_{u_i}(L_1, L_2, L_1, L_2), \quad (7.10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
w_{1,2,R}(\tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \tilde{w}_{1,2}) = -[Z(\tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \tilde{w}_{1,2}, L_1, L_2)]^{-2} \times \\
[2\pi(L_1 \chi_{u_1}(\tilde{u}_1, \tilde{w}_{1,2}) + L_2 \chi_{u_2}(\tilde{u}_2, \tilde{w}_{1,2}))]^{-2-\epsilon/2} \times \\
Z_{w_{1,2}}(L_1, L_2, L_1, L_2). \quad (7.11)
\end{aligned}$$

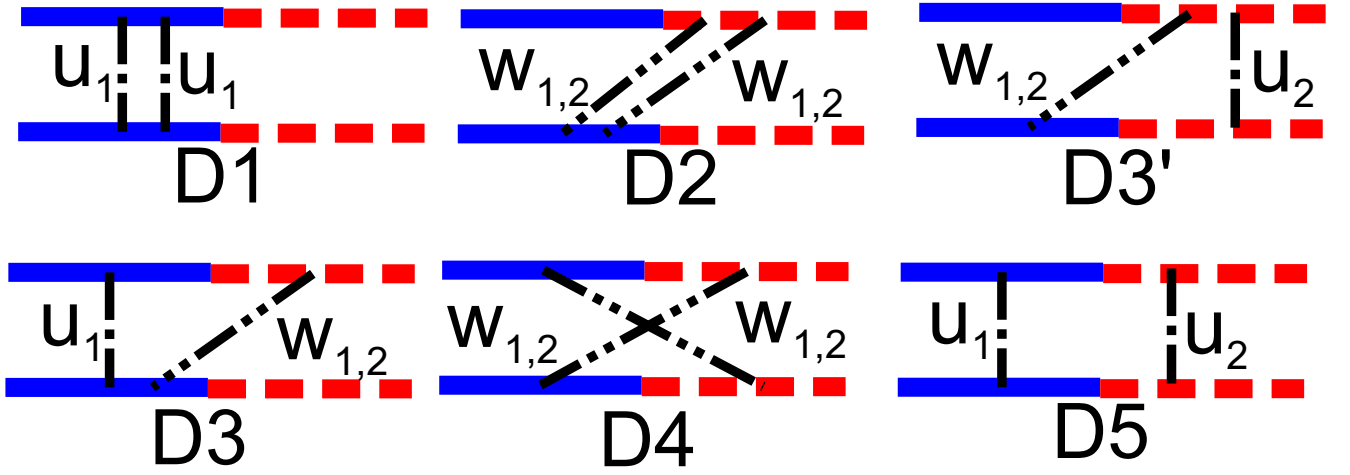


Рис. 7.1: Схематичне представлення внесків у $\tilde{Z}(L_1, L_2, L_1, L_2)$. Тут суцільною та штриховою лініями позначені полімерні траєкторії, а точково-штрихової відповідні взаємодії відштовхування.

де, $\chi_{u_i}(\tilde{u}_i, \tilde{w}_{1,2})$ фактори набування відповідних відстаней між кінцями:

$$\langle R^2 \rangle_i = dL_i \chi_{u_i}, \quad i = 1, 2, \quad (7.12)$$

а Z_{u_1} , Z_{u_2} , $Z_{w_{1,2}}$ нередуковні внески в статистичну суму двох взаємодіючих полімерів.

Статистична суму для двох взаємодіючих кополімерів представлена в загальному вигляді як:

$$Z(L_1, L_2, L_1, L_2) = -u_1 Z^2 - u_2 Z^2 - w_{1,2} Z^2 + \tilde{Z}(L_1, L_2, L_1, L_2) \quad (7.13)$$

де $\tilde{Z}(L_1, L_2, L_1, L_2)$ дається сумою внесків від діаграм на рисунку 7.1, а відповідні аналітичні вирази для цих діаграм в ϵ розкладі є такі:

$$D1 = u_i L_i^2 \tilde{u}_i \left(\frac{2}{\epsilon} - 2 \ln(2) + 1/2 \right), \quad (7.14)$$

$$D2 = w_{1,2} L_1 L_2 \tilde{w}_{1,2} \left(\frac{2}{\epsilon} + \frac{1}{2} - \frac{L_1}{2L_2} \ln \left(\frac{L_1 + L_2}{L_1} \right) - \frac{L_2}{2L_1} \ln \left(\frac{L_1 + L_2}{L_1} \right) - \ln \left(\frac{(L_1 + L_2)^2}{L_1 L_2} \right) \right), \quad (7.15)$$

$$D3(D3') = \frac{u_i w_{1,2}}{(2\pi)^{d/2}} \left(-\frac{(2L_1 + L_2)^2}{2} \ln(2L_1 + L_2) + \ln(L_1 + L_2)(L_1 + L_2)(2L_1 + L_2) - \frac{L_2^2}{2} \ln(L_2) - L_1 L_2 \ln(L_2) + 2L_1^2 \ln(2) \right), \quad (7.16)$$

$$\begin{aligned}
D4 &= \frac{w_{1,2}^2}{(2\pi)^{d/2}} \left((L_1 + 2L_2)^2 \ln(L_1 + 2L_2) \right. \\
&\quad - L_1^2 \ln(L_1) + (2L_1 + L_2)^2 \ln(2L_1 + L_2) \\
&\quad - 4(L_1 + L_2)^2 \ln(L_1 + L_2) \\
&\quad \left. - 4 \ln(2) (L_1^2 + L_1 L_2 + L_2^2) - L_2^2 \ln(L_2) \right), \tag{7.17}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D5 &= \frac{u_1 u_2}{(2\pi)^{d/2}} \left((2L_1 + L_2)^2 \ln(2L_1 + L_2) \right. \\
&\quad + (L_1 + 2L_2)^2 \ln(L_1 + 2L_2) - (L_1 + L_2)^2 \ln(L_1 + L_2) \\
&\quad \left. - 2(L_1 + L_2)^2 \ln(2) - L_1^2 \ln\left(\frac{L_1}{4}\right) - L_2^2 \ln\left(\frac{L_2}{4}\right) \right). \tag{7.18}
\end{aligned}$$

Діаграми $D1$ та $D3$ враховуються з комбінаторним множником два, а діаграма $D2$ з множником 4, врешті діаграми $D4$ та $D5$ враховуються без комбінаторних множників. Зауважимо, що для перенормування в однопетлевого наближенні враховуються лише доданки, що містять полюс ϵ^{-1} .

Потокові рівняння β для констант взаємодії подаються виразами:

$$\beta_{u_{i,R}} = 2L_i \frac{\partial u_{i,R}}{\partial L_i}, \tag{7.19}$$

$$\beta_{w_{1,2,R}} = 2 \sum_{i=1}^2 L_i \frac{\partial w_{1,2,R}}{\partial L_i}. \tag{7.20}$$

Після спрощення ці функції набувають кінцевих виразів:

$$\beta_{u_{i,R}} = \epsilon u_{i,R} - 8u_{i,R}^2, \tag{7.21}$$

$$\beta_{w_{1,2,R}} = \epsilon w_{1,2,R} - \frac{(L_1 + L_2)^2}{L_1 L_2} w_{1,2,R}^2 - 2w_{1,2,R}(u_{1,R} + u_{2,R}). \tag{7.22}$$

Нерухому точки ренормгрупового перетворення визначаються як спільні нулі виразів (7.21), (7.22).

7.2.3. Нерухомі точки, скейлінгові показники та розмірні відношення. Розв'язок рівнянь (7.21), (7.22) дає шість можливих розв'язків, це добре узгоджується з відомими нерухомими точками для кополімерів у рамках теоретико-польової ренормгрупи [121, 122] (хоча самі значення точок очевидно різні). Це також узгоджується з роботою [109] у випадку коли $L_1 = L_2$. Замість

того тут нерухомі точки подано виразами:

$$1) \tilde{u}_{1,R} = 0, \quad \tilde{u}_{2,R} = 0, \quad \tilde{w}_{1,2,R} = 0, \quad (7.23)$$

$$2) \tilde{u}_{1,R} = 0, \quad \tilde{u}_{2,R} = 0, \quad \tilde{w}_{1,2,R} = \frac{\epsilon L_1 L_2}{(L_1 + L_2)^2}, \quad (7.24)$$

$$3) \tilde{u}_{1,R} = 0, \quad \tilde{u}_{2,R} = \frac{\epsilon}{8}, \quad \tilde{w}_{1,2,R} = 0, \quad (7.25)$$

$$4) \tilde{u}_{1,R} = 0, \quad \tilde{u}_{2,R} = \frac{\epsilon}{8}, \quad \tilde{w}_{1,2,R} = \frac{3\epsilon L_1 L_2}{4(L_1 + L_2)^2}, \quad (7.26)$$

$$5) \tilde{u}_{1,R} = \frac{\epsilon}{8}, \quad \tilde{u}_{2,R} = \frac{\epsilon}{8}, \quad \tilde{w}_{1,2,R} = 0, \quad (7.27)$$

$$6) \tilde{u}_{1,R} = \frac{\epsilon}{8}, \quad \tilde{u}_{2,R} = \frac{\epsilon}{8}, \quad \tilde{w}_{1,2,R} = \frac{\epsilon L_1 L_2}{2(L_1 + L_2)^2}. \quad (7.28)$$

Перший випадок є тривіальним, так як відтворює звичайний гауссовий полімер, у той час, коли другий описує кополімер з двох ідеальних ланцюжків, які відштовхуються між собою. Третій та четвертий випадок описують кополімери де для одного сегменту розчинник є тета, а для іншого хорошим. Зпоміж цих двох випадків четвертий є більш цікавий, так як містить відштовхування між цими сегментами. Врешті останні два випадки дають полімер, де блоки загалом поведуться однаково, хоча в п'ятому випадку між ними відсутнє відштовхування, а шостий відтворює гомополімер в хорошому розчиннику. На кінець зауважимо, що третій і четвертий випадок мають в ідеалі приводитись двічі, враховуючи симетричну перестановку $\tilde{u}_{1,R}$ та $\tilde{u}_{2,R}$.

У рамках неперервної моделі в підході де Клуазо [1] скейлінговий показник γ визначається з виразу:

$$\gamma(n) = \frac{\epsilon}{2} \left(\sum_{i=1}^2 \frac{\partial \ln Z(L_1, L_2)}{\partial \ln \tilde{u}_i} + \frac{\partial \ln Z(L_1, L_2)}{\partial \ln \tilde{w}_{1,2}} \right) \quad (7.29)$$

У результаті взяття відповідних похідних отримуємо вираз для відповідного показника:

$$\gamma = 1 + (\tilde{u}_1 + \tilde{u}_2 - \tilde{w}_{1,2}) + \epsilon (\tilde{u}_1 + \tilde{u}_2 - \tilde{w}_{1,2} - \epsilon \tilde{w}_{1,2} \ln \left(\frac{L_1 L_2}{(L_1 + L_2)^2} \right)). \quad (7.30)$$

В однопетлевому наближенні враховуються лише доданки лінійні за ϵ . Оскільки нерухомі точки є пропорційні до ϵ , третій і четвертий доданки виразу 7.30

Скейлінгові показники кополімерів для різних нерухомих точок.

	ν_1	ν_2	γ
(1)	1/2	1/2	1
(2)	1/2	1/2	$1 - \frac{\epsilon L_1 L_2}{(L_1 + L_2)^2}$
(3)	1/2	$1/2 + \epsilon/16$	$1 + \frac{\epsilon}{8}$
(4)	1/2	$1/2 + \epsilon/16$	$1 + \frac{\epsilon}{8} - \frac{3\epsilon L_1 L_2}{4(L_1 + L_2)^2}$
(5)	$1/2 + \epsilon/16$	$1/2 + \epsilon/16$	$1 + \frac{\epsilon}{4}$
(6)	$1/2 + \epsilon/16$	$1/2 + \epsilon/16$	$1 + \frac{\epsilon}{4} - \frac{\epsilon L_1 L_2}{2(L_1 + L_2)^2}$

не враховуються. Оцінка скейлінгових показників у нерухомих мочках моделі наведені в таблиці (7.1).

Для спрощення аналізу розглянемо випадок, коли $L_1 = L_2$. У цьому випадку відтворюються відомі вирази для γ , які отримуємо з набору кополімерних показників η_{f_1, f_2} , отриманих у роботі [122]. Для цього використовуються скейлінгові рівняння для диблок кополімерів: $\gamma^{(i)} = 1 + \nu^{(i)}(\eta_{1,1}^{(i)} - \eta_{2,0}^{(i)} - \eta_{0,2}^{(i)})$, де $\eta_{2,0}^{(SAW)} = \eta_{0,2}^{(SAW)} = (1 - \gamma^{SAW})/\nu^{SAW} = -\epsilon/4$, $\eta_{2,0}^{(RW)} = \eta_{0,2}^{(RW)} = 0$. Беручи до уваги значення $\eta_{1,1}^{(2)} = -\epsilon/2$, $\eta_{1,1}^{(4)} = -3\epsilon/8$ з роботи [122], відтворюються вирази для $\gamma^{(2)}$, $\gamma^{(4)}$, отримані вище.

Кількісна оцінка показників в тривимірному просторі $d = 3$ отримується при підстановці $\epsilon = 1$ у відповідні вирази в таблиці 7.1, що дає:

$$\gamma^{(1)} = 1, \quad (7.31)$$

$$\gamma^{(2)} = \frac{3}{4}, \quad (7.32)$$

$$\gamma^{(3)} = \frac{9}{8}, \quad (7.33)$$

$$\gamma^{(4)} = \frac{15}{16}, \quad (7.34)$$

$$\gamma^{(5)} = \frac{5}{4}, \quad (7.35)$$

$$\gamma^{(6)} = \frac{9}{8}. \quad (7.36)$$

Для порівняння розглянемо показники в третьому порядку теорії збурень за ϵ з виразів, отриманих у роботі [122] для зіркових кополімерних показників η_{f_1, f_2} . Повторно використовуючи скейлінгові рівності, отримуємо значення

$\eta_{2,0}^{(SAW)} = \eta_{0,2}^{(SAW)} = -0.2671$, $\eta_{2,0}^{(RW)} = \eta_{0,2}^{(RW)} = 0$, $\eta_{1,1}^{(2)} = -0.46$, $\eta_{1,1}^{(4)} = -0.28$ (при $\epsilon = 1$) показники γ рівні: $\gamma^{(2)} = 0.770$, $\gamma^{(4)} = 0.992$.

Так само розраховуємо і показники ν_i , що керують відповідною скейлінговою поведінкою відстаней між кінцями ланцюжків $\langle R_1^2 \rangle$ and $\langle R_2^2 \rangle$ кожного з блоків, для цього використовуємо відповідну тотожність [1]:

$$\nu_i = \frac{\epsilon}{2} \sum_{i=1}^2 \tilde{u}_i \frac{d \ln \langle R_i^2 \rangle}{d \ln \tilde{u}_i} + \tilde{w}_{1,2} \frac{d \ln \langle R_i^2 \rangle}{d \ln \tilde{w}_{12}}, \quad (7.37)$$

підставляючи в яку вирази (7.8) та (7.9), отримуємо відповідні розклади для показників:

$$\nu_1 = \frac{1}{2} \left(1 + \tilde{u}_1 - \epsilon \tilde{u}_1 + \frac{\epsilon \tilde{w}_{1,2}}{2(L_1 + L_2)} \times \right. \\ \left. \times \frac{L_2}{L_1} \left(2(L_1 + L_2) \ln \left(\frac{L_2}{L_1 + L_2} \right) + L_1 \right) \right), \quad (7.38)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2} \left(1 + \tilde{u}_2 - \epsilon \tilde{u}_2 + \frac{\epsilon \tilde{w}_{1,2}}{2(L_1 + L_2)} \times \right. \\ \left. \times \frac{L_1}{L_2} \left(2(L_1 + L_2) \ln \left(\frac{L_1}{L_1 + L_2} \right) + L_2 \right) \right). \quad (7.39)$$

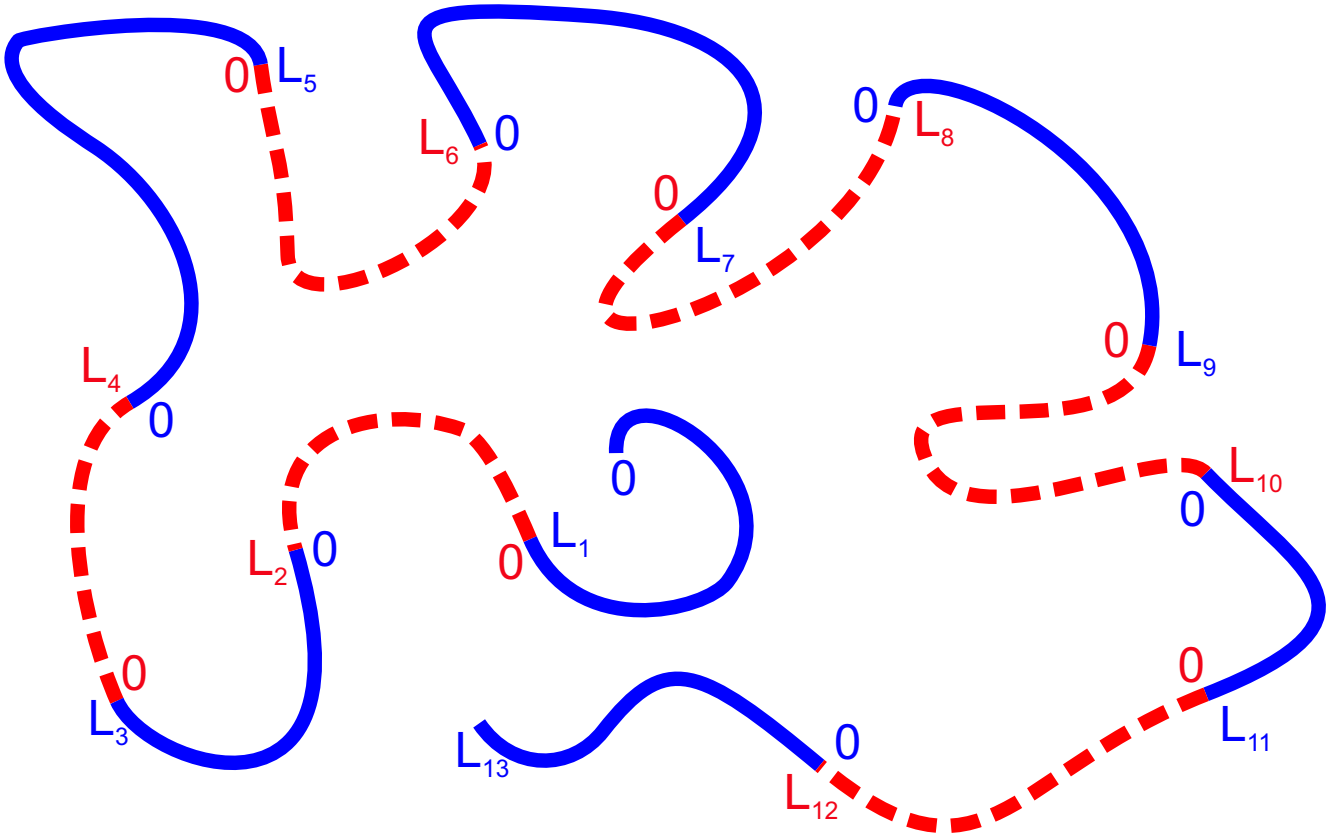
Як і для показників γ , ці вирази оцінюються для відповідних нерухомих точок з точністю до лінійних доданків ϵ , відповідні отримані значення для показників ν_1 , ν_2 наводяться в таблиці (7.1). Зауважимо, що в цьому випадку показники не залежаться від L_1 , L_2 , однак, що більш важливо, вони не залежать від взаємодії між блоками, а лише від відповідної взаємодії між мономерами блоку, у результаті даючи лише два можливих показники.

А втім взаємодія між блоками таки впливає на величину of $\langle R_1^2 \rangle$ та $\langle R_2^2 \rangle$, у порівнянні з гомополімером (вільний ланцюжок). Це можна легко бачити з розрахунку відношення між відповідними радіусами гірації:

$$g_i = \frac{\langle R^2 \rangle_{chain}}{\langle R^2 \rangle_i}, \quad (7.40)$$

де $\langle R^2 \rangle_{chain}$ відстань між кінцями ланцюжка довжиною L :

$$\langle R_{chain}^2 \rangle = dL \left(1 + \tilde{u}_1 \frac{2}{\epsilon} - \tilde{u}_1 \right). \quad (7.41)$$

Рис. 7.2: Схематичне зображення n -блокового кополімеру

Після підстановки виразів та розкладу в ряд теорії збурень за константами взаємодії отримуємо вирази:

$$g_1 = 1 + \frac{\tilde{w}_{1,2}}{2(L_1 + L_2)} \frac{L_2}{L_1} \left(L_1 + 2(L_1 + L_2) \ln \left(\frac{L_2}{L_1 + L_2} \right) \right), \quad (7.42)$$

$$g_2 = 1 + \frac{\tilde{w}_{1,2}}{2(L_1 + L_2)} \frac{L_1}{L_2} \left(L_2 + 2(L_1 + L_2) \ln \left(\frac{L_1}{L_1 + L_2} \right) \right). \quad (7.43)$$

Знову ж розглядаючи симетричний випадок $L_1 = L_2$, маємо вираз:

$$g_i = 1 - \tilde{w}_{1,2}(\ln(2) - 1/4). \quad (7.44)$$

Підставляючи в цей вираз відповідні значення нерухомих точок, усі з яких мають або нульове, або строго додатне значення, видно, що присутність взаємодії відштовхування між сегментами кополімеру веде до їх ефективного видовження, так як відповідне відношення менше за одиницю.

7.3. n блоковий кополімер

Вище розглянений випадок диблок кополімеру не складно розширити на випадок n -блоків, з'єднаних послідовно. Схематично такий об'єкт зображений на рисунку 7.2 Кожен з цих блоків параметризований відповідним радіус вектором $\vec{r}_i(s)$, де параметр s змінюється від 0 до відповідної довжини блоку L_i , з тим, що i визначає його номер і змінюється від одиниці до $i = n$. Статистична сума n -блоку, яка описує з'єднування цих траєкторій, дається відповідною статистичною сумою:

$$Z(L_1, \dots, L_n) = \int \mathcal{D}\vec{r} \prod_{i=1}^{n-1} \delta(\vec{r}_i(L_i) - \vec{r}_{i+1}(0)) e^{-H_c}, \quad (7.45)$$

де $\int \mathcal{D}\vec{r}$ позначає функціональне інтегрування за всіма можливими траєкторіями, а H_c – ефективний гамільтоніан, що заданий виразом 7.1:

Розклад цього виразу в ряд теорії збурень за константами взаємодії u_i та $w_{i,j}$ в першому порядку має вигляд:

$$\begin{aligned} Z(L_1, \dots, L_n) = & 1 + \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{(2\pi)^{d/2}} \int_0^{L_i} ds_1 \int_0^{L_i} ds_2 (s_2 - s_1)^{-\frac{d}{2}} \\ & + \sum_{i<j=1}^n \frac{w_{i,j}}{(2\pi)^{d/2}} \int_0^{L_i} ds_1 \int_0^{L_j} ds_2 (s_1 + s_2 + l_{i,j})^{-\frac{d}{2}}, \end{aligned} \quad (7.46)$$

де введено позначення $l_{i,j} = \sum_{t=i+1}^{j-1} L_t$. Після інтегрування вираз набуває вигляду:

$$\begin{aligned} Z(L_1, \dots, L_n) = & 1 - \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{(2\pi)^{d/2}} \frac{L_i^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)} \\ & - \sum_{i<j=1}^n \frac{w_{i,j}}{(2\pi)^{d/2}} \left(\frac{(l_{i,j})^{2-d/2} - (L_j + l_{i,j})^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)} \right. \\ & \left. + \frac{(L_i + L_j + l_{i,j})^{2-d/2} - (L_i + l_{i,j})^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)} \right). \end{aligned} \quad (7.47)$$

Аналіз розмірностей для констант зв'язку дає такі вимірності: $[u_i] = [L_i]^{(4-d)/2}$, $[w_{i,j}] = [(L_i + L_j)]^{(4-d)/2}$, з тим, що верхня критична вимірність в усіх випадках є $d_c = 4$, при якій константа взаємодії стає безрозмірною, та яка відіграє важливу роль у ренормгрупових підходах.

Для n -блокового полімеру показник γ визначається з використанням тотожності [1]:

$$\gamma(n) = \frac{\epsilon}{2} \left(\sum_{i=1}^n \frac{\partial \ln Z(L_1, \dots, L_n)}{\partial \ln \tilde{u}_i} + \sum_{i < j=1}^n \frac{\partial \ln Z(L_1, \dots, L_n)}{\partial \ln \tilde{w}_{i,j}} \right) \quad (7.48)$$

де \tilde{u}_i та $\tilde{w}_{i,j}$ безрозмірні константи взаємодії:

$$\begin{aligned} \tilde{u}_i &= \frac{u_i}{(2\pi)^{d/2}} L_i^{2-d/2}, \\ \tilde{w}_{i,j} &= \frac{w_{i,j}}{(2\pi)^{d/2}} (L_i + L_j)^{2-d/2}. \end{aligned} \quad (7.49)$$

7.3.1. Відстань між кінцями сегментів. Попередньо розглянутий випадок диблок кополімеру може доволі легко бути узагальненим на випадок кополімеру, що складається з n послідовно з'єднаних блоків. У цьому випадку маємо справу з набором n констант взаємодії, що описують відштовхування між мономерами одного і того ж блоку (u_i де $i = 1, \dots, n$) та $n(n-1)/2$ констант взаємодії між всіма можливими парами сегментів ($w_{i,j}$ де $i < j = 1, \dots, n$). Відповідно тат маємо n різних відстаней між кінцями сегменту, які в загальному дані виразом:

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle_i &= dL_i \left(1 + \tilde{u}_i \left(\frac{2}{\epsilon} - 1 \right) + \sum_{j \neq i=1}^n \tilde{w}_{i,j} \left[\frac{l_{i,j}}{L_i} \ln \left(\frac{l_{i,j}}{L_i + l_{i,j}} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{l_{i,j} + L_j}{L_i} \ln \left(\frac{l_{i,j} + L_j}{L_i + l_{i,j} + L_j} \right) - \frac{L_i L_j}{2(L_i + l_{i,j} + L_j)(L_i + l_{i,j})} \right] \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=1}^{i-1} \sum_{m=i+1}^n \frac{\tilde{w}_{k,j} L_k L_j (2l_{kj} + L_k + L_j)}{2(L_k + l_{kj} + L_j)(L_k + l_{kj})(l_{kj} + L_j)} \right), \end{aligned} \quad (7.50)$$

тут вводиться позначення $l_{i,j} = \sum_{t=i+1}^{j-1} L_t$, важливо відзначити, що як результат введеного позначення l_{km} залежить від L_i що є одним із додатків в сумі.

Як у випадку з диблок кополімером, знову розглядаються відношення між сегментом в архітектурі та вільним лінійним ланцюжком, щоб оцінити вплив інших сегментів на характерний розмір. Це відношення в загальному дається

виразом:

$$\begin{aligned}
g_i = 1 - \sum_{j \neq i=1}^n \tilde{w}_{i,j} & \left[\frac{l_{i,j}}{L_i} \ln \left(\frac{l_{i,j}}{L_i + l_{i,j}} \right) - \frac{l_{i,j} + L_j}{L_i} \ln \left(\frac{l_{i,j} + L_j}{L_i + l_{i,j} + L_j} \right) \right. \\
& \left. - \frac{L_i L_j}{2(L_i + l_{i,j} + L_j)(L_i + l_{i,j})} \right) \\
- \sum_{k=1}^{i-1} \sum_{m=i+1}^n & \frac{\tilde{w}_{km} L_k L_m (2l_{km} + L_k + L_m)}{2(L_k + l_{km} + L_m)(L_k + l_{km})(l_{km} + L_m)}. \tag{7.51}
\end{aligned}$$

7.3.2. Нерухомі точки, скейлінгові показники та розмірні відношення. Розглянений вище підхід прямого полімерного перенормування легко поширити на випадок ланцюжка з n блоків, у результаті чого отримуємо систему з $n + n(n - 1)/2$ потокових функцій:

$$\beta_{u_{i,R}} = \epsilon \tilde{u}_{i,R} - 8\tilde{u}_{i,R}^2, \tag{7.52}$$

$$\beta_{w_{i,j,R}} = \epsilon \tilde{w}_{i,j,R} - \frac{(L_i + L_j)^2}{L_i L_j} \tilde{w}_{i,j,R}^2 - 2w_{i,j,R}(u_{i,R} + u_{j,R}). \tag{7.53}$$

Спільні нулі функцій (7.52), (7.53) дають нерухомі точки для даної моделі. Перші n рівнянь, які задані виразом $\beta_{u_{i,R}} = 0$, залежать лише від відповідного \tilde{u}_i , а тому кожне з них дає два незалежних від інших рівнянь розв'язки, які в загальному записуються як:

$$\tilde{u}_{i,R} = 0, \quad \tilde{u}_{i,R} = \frac{\epsilon}{8}, \tag{7.54}$$

з чого випливає висновок, що всі n сегментів можуть перебувати по відношенню до розчинника лише в одному з двох станів тета-клубка зі скейлінговим показником $\nu_i = 1/2$ або набухлого клубка, з відповідним показником $\nu_i = 1/2 + \epsilon/16$.

Як наслідок, константа взаємодії $\tilde{w}_{i,j}$ може набувати лише чотирьох наступних значень:

$$\tilde{w}_{i,j,R} = 0, \quad \forall \tilde{u}_i, \tilde{u}_j, \tag{7.55}$$

$$\tilde{w}_{i,j,R} = \frac{\epsilon L_i L_j}{(L_i + L_j)^2}, \quad \tilde{u}_i = \tilde{u}_j = 0, \tag{7.56}$$

$$\tilde{w}_{i,j,R} = \frac{3\epsilon L_i L_j}{4(L_i + L_j)^2}, \quad \tilde{u}_i \neq \tilde{u}_j, \tag{7.57}$$

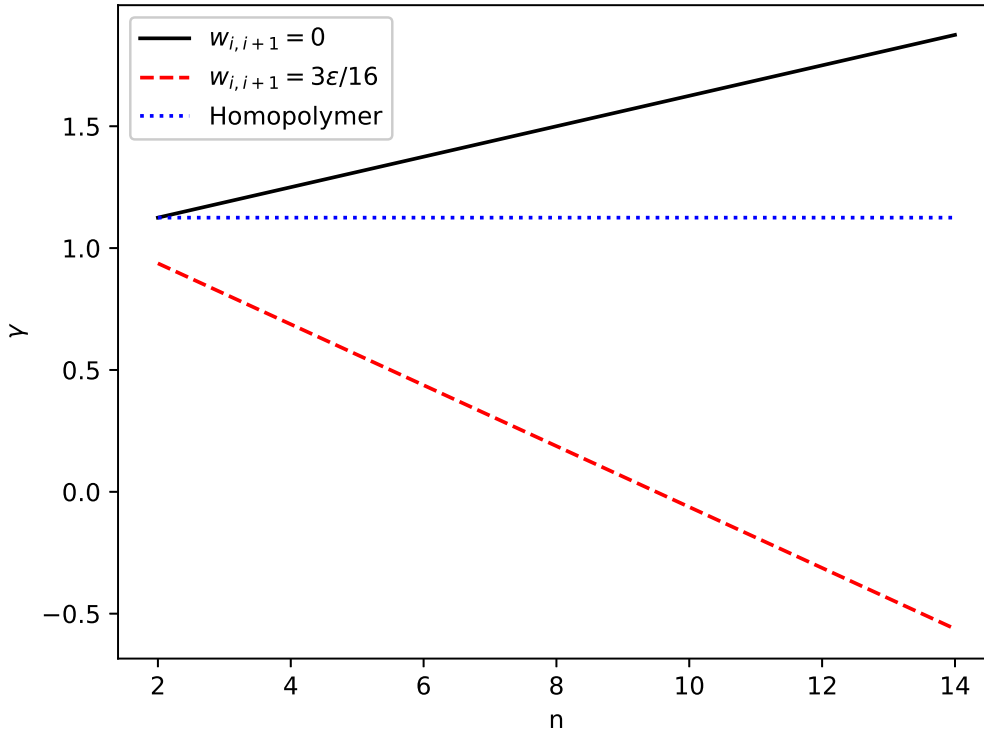


Рис. 7.3: Показники $\gamma(n)$, які в однопетлевому наближенні задані виразами 7.60 та 7.61 як функція кількості сегментів n в тривимірному просторі

$$\tilde{w}_{i,j,R} = \frac{\epsilon L_i L_j}{2(L_i + L_j)^2}, \quad \tilde{u}_i = \tilde{u}_j = \frac{\epsilon}{8}. \quad (7.58)$$

Застосовуючи означення (7.48) до виразу для статистичної суми n -блокового кополімеру (7.47), розкладаючи відповідний результат в ряд за відхиленням від верхньої критичної вимірності та зберігаючи лише лінійні доданки за ϵ (враховуючи, що константи взаємодії пропорційні до ϵ) отримуємо вираз:

$$\gamma(n) = 1 + \sum_{i=1}^n \tilde{u}_i - \sum_{i=1}^{n-1} \tilde{w}_{i,i+1}. \quad (7.59)$$

Тут цікаво відзначити, що в однопетлевому наближенні $\gamma(n)$ залежить лише від взаємодії відштовхування всередині сегментів та між найближчими сусідами, незважаючи, що статсума в цілому залежить від всіх $\tilde{w}_{i,j}$.

Для прикладу, розглянемо кополімер типу АВАВА..., де А та В умовно позначають блоки, для яких розчинник ϵ хорошим (з $u_{2i+1} = \epsilon/8$, $i = 0, \dots, n/2 - 1$) та тета (з $u_{2i} = 0$, $i = 1, \dots, n/2$), з тим, що всі сегменти мають однакову

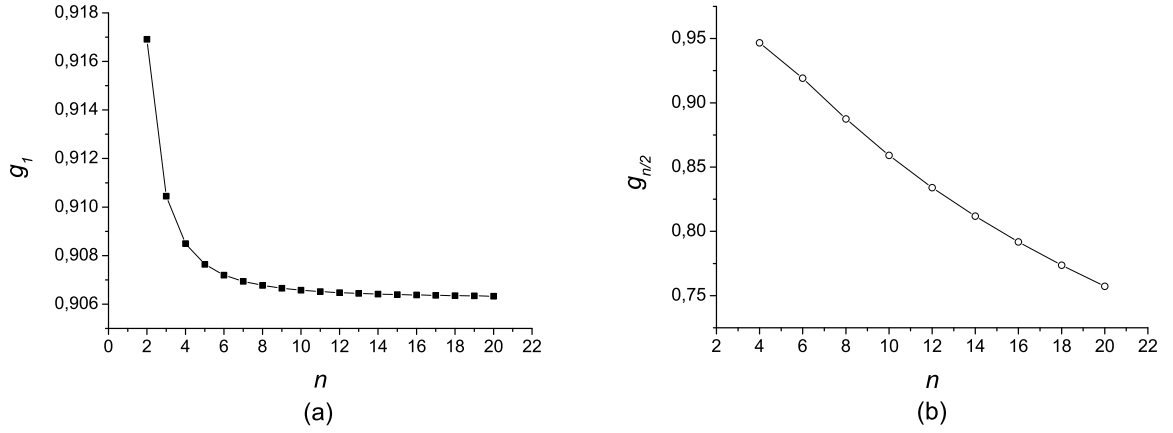


Рис. 7.4: Розмірне відношення (7.62) для блоку на кінці архітектури (а) та блоку (b) в її середині, як функція кількості сегментів.

довжину. У випадку, коли відштовхування між сегментами відсутнє ($w_{i,j} = 0$), отримуємо результат:

$$\gamma(n) = 1 + \frac{n\epsilon}{16}. \quad (7.60)$$

Але у випадку, коли взаємодія між сегментами присутня $w_{i,i+1} = 3\epsilon/16$, отримуємо вираз:

$$\gamma(n) = 1 + \frac{n\epsilon}{16} - (n-1)\frac{3\epsilon}{16}. \quad (7.61)$$

Графічно ці результати наведені на рисунку 7.3. У випадку, коли відштовхування відсутнє, показник зростає у порівнянні з гомополімером, однак у випадку його присутності – спадає. Нагадаємо, що оцінка показника в однопетлевому наближенні є лише якісною, а не кількісною.

Для заданого вище випадку кополімеру розмірне відношення (7.51) для сегменту дано виразом:

$$g_i = 1 - \frac{3\epsilon}{16} \left[\sum_{j \neq i=1}^n \left((|j-i|-1) \ln \left(\frac{|j-i|-1}{|j-i|} \right) - |j-i| \ln \left(\frac{|j-i|}{1+|j-i|} \right) - \frac{1}{2(1+|j-i|)|j-i|} \right) - \sum_{k=1}^{i-1} \sum_{m=i+1}^n \frac{1}{(m-k+1)(m-k)} \right]. \quad (7.62)$$

Варто зазначити, що ефективний лінійний розмір блоку залежить не лише

від кількості блоків, але і від позиції блоку в архітектурі. На рисунку 7.4а наведено результат для кінцевого блоку (для нього $i = 1$ або $i = n$). При значенні $n = 2$ відтворюється значення, отримане для диблок кополімеру в попередньому підрозділі (7.44). Зі зростанням n це відношення спочатку різко зменшується на незначну величину, а потім залишається постійним при подальшому збільшенні кількості сегментів. Однак у випадку блоку, що знаходиться в середині структури (з $i = n/2$), результат наведений на рисунку 7.4b, спостерігається монотонне зменшення відношення зі зростанням кількості сегментів, що вказує на все більше і більше видовження цього сегмента. У першому випадку відношення виходить на постійну величину, так як сегмент ефективно взаємодіє лише з кількома найближчими блоками та майже зовсім не взаємодіє з рештою, натомість у другому випадку сегмент в середині макромолекули взаємодіє не лише з двічі більшою кількістю сусідніх сегментів, але і має значно вищу імовірність взаємодіяти з дальшими сегментами.

7.4. Розеткові та пом-пом кополімери

Вище розглядалися випадки лінійних кополімерів та увага зосереджувалась на деяких з їх скейлінгових властивостей. Надалі аналізуватиметься вплив різних взаємодій між структурними елементами на властивості складногалужених полімерів. Для спрощення аналізу розглядатимуться лише випадки, коли всі сегменти мають однакову довжину L та є параметризовані радіус векторами $\vec{r}_i(s)$, з параметром s , що змінюється від 0 до L [7]. Виходячи з того, що сегменти можуть бути лише двох типів, а взаємодії між сегментами поділяються на два типи (між однаковими сегментами та між різними сегментами) гамільтоніан можна переписати у вигляді:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^F \int_0^L ds \left(\frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2 + \frac{u_a}{2} \sum_{i=1}^{F_a} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_i(s'')) \\ + \frac{u_b}{2} \sum_{i=1}^{F_b} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_i(s''))$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{w_a}{2} \sum_{i=1}^{F_a} \sum_{i \neq j=1}^{F_a} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) \\
& + \frac{w_b}{2} \sum_{i=1}^{F_b} \sum_{i \neq j=1}^{F_b} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) \\
& + \frac{w_{ab}}{2} \sum_{i=1}^{F_b} \sum_{j=1}^{F_a} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')),
\end{aligned} \tag{7.63}$$

тут F – загальна кількість сегментів у макромолекулі, F_a , F_b визначають кількість сегментів у кожній з підгруп a та b , u_a та u_b константи взаємодії відштовхування між мономерами на тому ж сегменті в залежності від того до якої групи a чи b належить сегмент, w_a та w_b константи взаємодії забороненого об'єму між мономерами на різних сегментах одного і того ж типу (або типу a з типом a , або типу b з типом b) і, врешті, w_{ab} константа взаємодії між мономерами, що належать до сегментів різного типу. У випадку, коли $u_a = u_b = w_a = w_b = w_{ab}$ відтворюється гамільтоніан для гомополімеру.

Найпростішими випадками складногалужених полімерів є пом-пом полімери та розеткові. Їх топології даються статистичними сумами 4.2 та 2.12 відповідно. Нагадаємо, що пом-пом полімер складається з основи, від кожного з кінців якої відходять f_1 та f_2 ланцюжків відповідно. У цій частині для спрощення виразів розглядається випадок симетричного пом-пом полімеру $f_1 = f_2 = f$, у якому всі бокові гілки належать до одного типу a ($F_a = 2f$), а основа належить до іншого типу b ($F_b = 1$). Приклад наведено на рисунку 7.5. Для розеткового полімеру, який містить f_c ланцюжків та f_r кілець, найпростішим є вибір, щоб всі ланцюжки були одного типу a , а всі кільця іншого типу b .

7.4.1. Статистична сума пом-пом полімеру. Для початку розглядаємо статистичну суму пом-пом полімеру. Цей процес є тим же ж, що і у випадку гомополімеру, який був у четвертому розділі з тим, що тепер розклад в ряд теорії збурення проводиться не за однієї, а за п'ятьма константами взаємодії. Схематично діаграми є тими ж, що розглядалися раніше, однак тепер штрихові лінії на них відповідають різним взаємодіям. У першому порядку теорії збурень

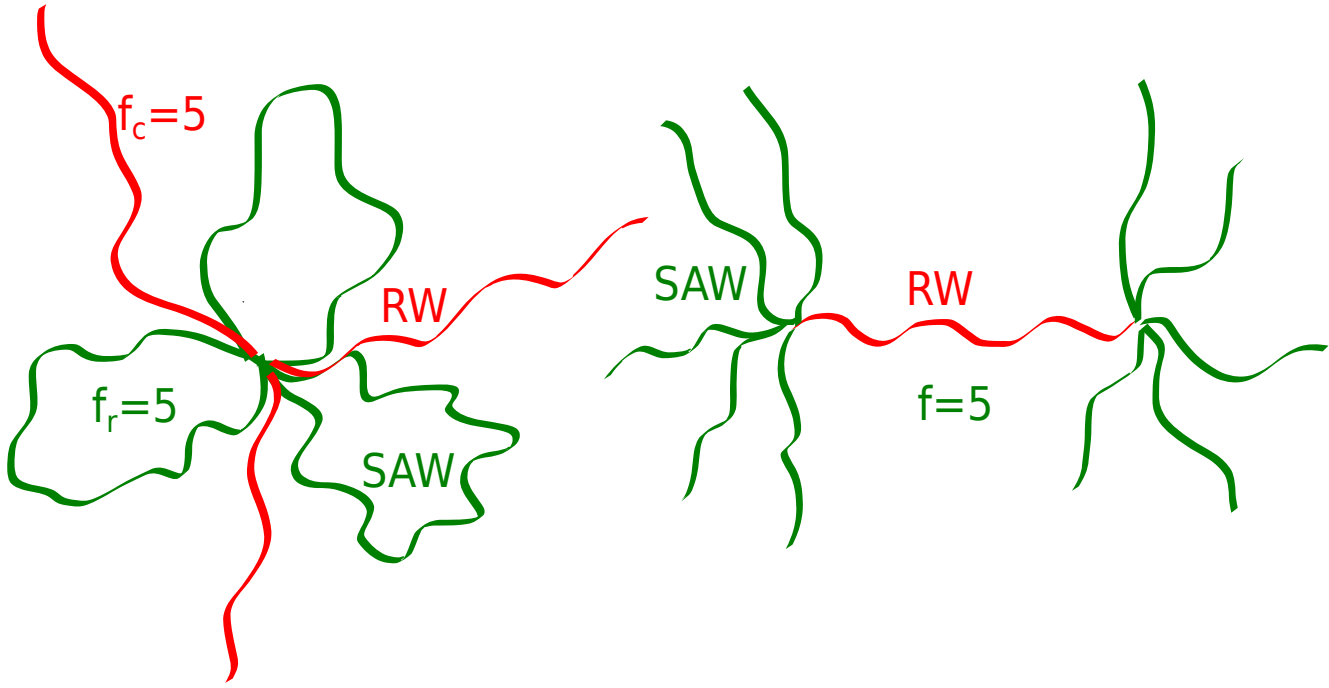


Рис. 7.5: Схематичне зображення розеткового та пом-пом кополімерів з позначенням типів сегментів які використовуватимуться в чисельному моделюванні

за константами взаємодії u_i , w_i ці діаграми даються виразами:

$$Z_1 = \frac{u_a (2\pi)^{-d/2} L^{2-\frac{d}{2}}}{(1-\frac{d}{2})(2-\frac{d}{2})}, \quad (7.64)$$

$$Z_2 = \frac{w_a (2\pi)^{-d/2} L^{2-\frac{d}{2}} (2^{2-\frac{d}{2}} - 2)}{(1-\frac{d}{2})(2-\frac{d}{2})}, \quad (7.65)$$

$$Z_3 = \frac{w_a (2\pi)^{-d/2} L^{2-\frac{d}{2}} (3^{2-\frac{d}{2}} - 2(2)^{2-\frac{d}{2}} + 1)}{(1-\frac{d}{2})(2-\frac{d}{2})}, \quad (7.66)$$

$$Z_4 = \frac{u_b (2\pi)^{-d/2} L^{2-\frac{d}{2}}}{(1-\frac{d}{2})(2-\frac{d}{2})}, \quad (7.67)$$

$$Z_5 = \frac{w_{ab} (2\pi)^{-d/2} L^{2-\frac{d}{2}} (2^{2-\frac{d}{2}} - 2)}{(1-\frac{d}{2})(2-\frac{d}{2})}. \quad (7.68)$$

У цих виразах варто звернути увагу на кілька особливостей, одна з них полягає в тому, що константа взаємодії w_b відсутня для пом-пом полімеру, так як для цього типу є лише одна траєкторія в архітектурі, а друга особливість, що для взаємодії w_a є дві діаграми, одна з них описує відштовхування в межах того ж "пому", а друга – взаємодію між різними "помами".

Розклад в ряд за відхиленням від верхньої критичної вимірності $\epsilon = 4 - d$

дає вирази для діаграм:

$$Z_1 = \tilde{u}_a \left(-\frac{2}{\epsilon} - 1 \right), \quad (7.69)$$

$$Z_2 = \tilde{w}_a \left(\frac{2}{\epsilon} + 1 - \ln(2) \right), \quad (7.70)$$

$$Z_3 = \tilde{w}_a (2 \ln(2) - \ln(3)), \quad (7.71)$$

$$Z_1 = \tilde{u}_b \left(-\frac{2}{\epsilon} - 1 \right), \quad (7.72)$$

$$Z_2 = \tilde{w}_{ab} \left(\frac{2}{\epsilon} + 1 - \ln(2) \right). \quad (7.73)$$

де $\tilde{u}_a = u_a (2\pi)^{-\frac{d}{2}} L^{2-\frac{d}{2}}$, $\tilde{w}_a = w_x (2\pi)^{-\frac{d}{2}} L^{2-\frac{d}{2}}$ безрозмірні константи взаємодії. Враховуючи ці діаграми з відповідними комбінаторними множниками, кінцевий вираз для статистичної суми запишемо у вигляді:

$$\begin{aligned} Z_{f,f} = & 1 - (2f\tilde{u}_a + \tilde{u}_b) \left(-\frac{2}{\epsilon} - 1 \right) - (f(f-1)\tilde{w}_a + 2f\tilde{w}_{ab}) \left(\frac{2}{\epsilon} + 1 - \ln(2) \right) \\ & + f^2\tilde{w}_a (2 \ln(2) - \ln(3)). \end{aligned} \quad (7.74)$$

Для розрахунку скейлінгового показника γ використовуємо тотожність (7.48), що в однопетловому наближенні дає вираз:

$$\gamma^{pp}(f, f) = 1 + 2f\tilde{u}_a + \tilde{u}_b - f(f-1)\tilde{w}_a - 2f\tilde{w}_{ab} \quad (7.75)$$

7.4.2. Статистична сума розеткового полімеру. У випадку розеткового полімеру діаграми для статистичної суми розглядались уже в третьому розділі цього рукопису. Тут вони повторно приводяться з метою аналізу впливу різних взаємодій:

$$Z_1 = -2\tilde{u}_b (2\pi L)^{-\frac{d}{2}f_r} \frac{\Gamma(2 - \frac{d}{2})^2}{(d-2)\Gamma(3-d)},$$

$$Z_2 = \tilde{u}_a (2\pi L)^{-\frac{d}{2}f_r} \frac{4}{(4-d)(2-d)},$$

$$Z_3 = \tilde{w}_a (2\pi L)^{-\frac{d}{2}f_r} \frac{4(2^{2-d/2} - 2)}{(4-d)(2-d)},$$

$$Z_4 = \tilde{w}_b (2\pi L)^{-\frac{d}{2}f_r} \left(-\frac{1}{8} \frac{2^d \sqrt{\pi} \Gamma(1 - \frac{d}{2})}{\Gamma(\frac{5-d}{2})} \right)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3} \frac{2^{d-1} 5^{-\frac{d}{2}} \left({}_2F_1\left(\frac{3}{2}, \frac{d}{2}; \frac{5}{2}; \frac{1}{5}\right) - 3 {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, \frac{d}{2}; \frac{3}{2}; \frac{1}{5}\right) \right)}{d-2}, \\
Z_5 & = \tilde{w}_{ab} (2\pi L)^{-\frac{d}{2} f_r} \frac{2^{\frac{d-1}{2}} \sqrt{\pi} {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, \frac{d-1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(1 - \frac{d}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3-d}{2}\right)}. \quad (7.76)
\end{aligned}$$

На відміну від пом-пом полімеру, тут кожна з діаграм має свою константу взаємодії, а статистична сума в однопетлевому наближенні з врахування діаграм з їх відповідними комбінаторними множниками записуємо у вигляді:

$$\begin{aligned}
Z^{f_c, f_r} & = (2\pi L)^{-\frac{d}{2} f_r} \left(1 - \frac{f_c^2 \tilde{w}_a + 4 f_c f_r \tilde{w}_{ab} + 2 f_r^2 \tilde{w}_b - 2 f_c \tilde{u}_a - f_c \tilde{w}_a + 4 f_r \tilde{u}_b - 2 f_r \tilde{w}_b}{\epsilon} \right. \\
& + f_c \tilde{u}_a + 2 f_r \tilde{u}_b + \frac{f_c(f_c - 1)}{2} (\ln(2) - 1) \tilde{w}_a + \tilde{w}_b f_r (f_r - 1) \times \\
& \times \left(\sqrt{2} \int_0^1 dt \frac{\ln(2-t)}{\sqrt{t}(t-2)\sqrt{4-2t}} + 1 \right) + \frac{2}{5} f_c f_r \tilde{w}_{ab} (\sqrt{5} \ln(\sqrt{5} + 3) \\
& \left. - \sqrt{5} \ln(2) - 5) \right). \quad (7.77)
\end{aligned}$$

Скейлінговий показник γ для розеткового полімеру розраховуємо з означення подібного до означення показників петлеутворення в третьому розділі, у результаті чого показник дається виразом:

$$\gamma^r = \frac{d}{2} f_r + \frac{f_c^2 \tilde{w}_a + 4 f_c f_r \tilde{w}_{ab} + 2 f_r^2 \tilde{w}_b - 2 f_c \tilde{u}_a - f_c \tilde{w}_a + 4 f_r \tilde{u}_b - 2 f_r \tilde{w}_b}{2} \quad (7.78)$$

Результати для скейлінговий показників γ наведені на рисунку 7.6 для пом-пом полімеру, коли основа є в тета розчиннику, а бокові гілки в хорошому розчиннику, та для розеткового, коли розчинник є хороший для кілець. Для пом-пом кополімеру присутність взаємодії між мономерами різних типів веде до зниження показника в порівнянні з гомополімером, однак для розеткового полімеру ситуація є протилежною.

7.4.3. Розмірні характкристики. Нагадаємо, що на мові неперервної моделі радіус гірації розраховується з означення:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2L^2(F)^2} \sum_{i,j=0}^F \int_0^L \int_0^L ds_1 ds_2 \langle (\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))^2 \rangle. \quad (7.79)$$

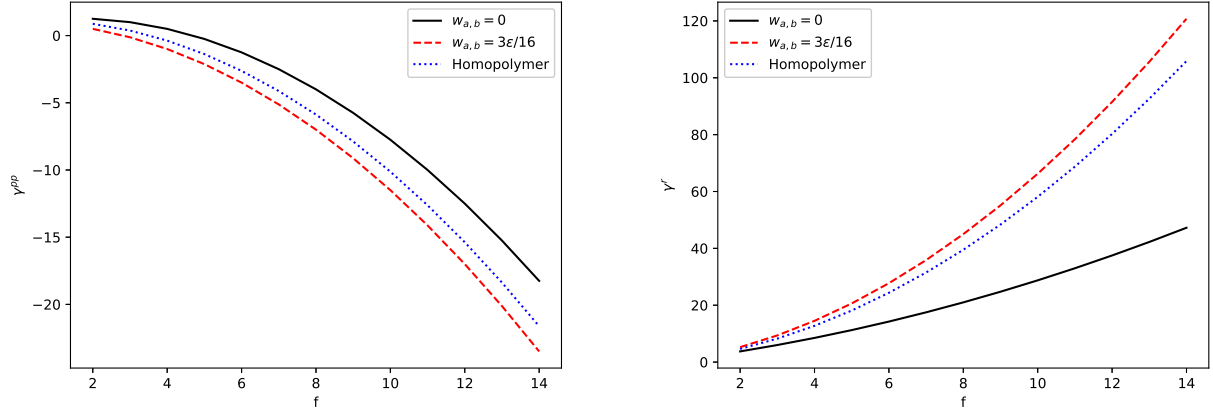


Рис. 7.6: Зліва скейлінгові показники γ для пом-пом полімеру зображеного на рисунку 7.5, справа показники γ для розеткового полімеру з $f_c = f_r$. Чорною лінією позначено кополімер коли взаємодія між різними типами відсутня, червоною – присутня, а синьою позначено гомополімер

Як було показано вище, характерний розмір кожного з сегментів кополімеру описується скейлінговим показником або $1/2$ або $1/2 + \epsilon/16$, а отже, радіус гірації кополімеру в цілому не має скейлінгової поведінки в його аналітичному означенні, проте макромолекула має три характерні показники [83, 112]. Для наочності розпишемо означення для радіуса гірації у вигляді:

$$\begin{aligned}
 \langle R_g^2 \rangle &= \frac{1}{2L^2(F)^2} \sum_{i,j=0}^{F_a} \int_0^L \int_0^L ds_1 ds_2 \langle (\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))^2 \rangle. + \\
 &\frac{1}{2L^2(F)^2} \sum_{i,j=0}^{F_b} \int_0^L \int_0^L ds_1 ds_2 \langle (\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))^2 \rangle. + \\
 &\frac{1}{2L^2(F)^2} \sum_{i=0}^{F_a} \sum_{j=0}^{F_b} \int_0^L \int_0^L ds_1 ds_2 \langle (\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))^2 \rangle. \quad (7.80)
 \end{aligned}$$

З чого можна ввести позначення:

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle r_{g,a}^2 \rangle + \langle r_{g,b}^2 \rangle + \langle r_{g,ab}^2 \rangle, \quad (7.81)$$

Тут означення кожної з компоненти залежить від архітектури полімеру, що розглядається. Так у випадку розеткових полімерів діаграми (наведені в третьому розділі на рисунку 3.6), для яких точки обмеження s_1, s_2 знаходяться лише на лінійних ланцюжках, дають внески в $\langle r_{g,a}^2 \rangle$, а діаграми для яких точки

обмеження знаходяться лише на кільці, дають внесок в $\langle r_{g,b}^2 \rangle$. Коли ж одна з точок обмеження на ланцюжку, а інша на кільці, то ці діаграми враховуються в змішаний доданок $\langle r_{g,ab}^2 \rangle$. Подібно і для пом-пом полімеру: діграми для яких точки обмеження знаходяться на ланцюжку основи ,дають внесок в $\langle r_{g,b}^2 \rangle$, ті де обидві точки обмеження знаходяться на одному і тому ж “помі”, в доданок $\langle r_{g,a}^2 \rangle$. Змішаний доданок $\langle r_{g,ab}^2 \rangle$ утворюється діаграмами, де одна з точок обмеження на основі, а інша на “помі”, та діаграмами, де точки обмеження на різних ”помах”. Хоча точки обмеження для деяких діаграм і не лежать на основі але той факт, що основа є між ними, включає її вплив.

Так радіус гірації для основи пом-пом полімеру дається виразом:

$$\langle r_{g,b}^2 \rangle_{pp} = \frac{dL}{6} \left(1 + \frac{2\tilde{u}_b}{\epsilon} + \left(\frac{35}{4} - 12 \ln(2) \right) f \tilde{w}_{ab} + \frac{f^2 \tilde{w}_a}{12} - \frac{13}{12} \tilde{u}_b \right), \quad (7.82)$$

Зауважимо, що полюс в виразі залежить лише від відштовхування між мономерами основи, в однопетлевому наближенні лише цей доданок впливатиме на скейлінговий показник. Ще одне спостереження полягає в тому, що множник перед дужкою є нічим іншим, як радіусом гірації ланцюжка в гауссовому наближенні.

Подібно й у випадку суми радіусів гірації ”помів” отримуємо вираз:

$$\begin{aligned} \langle r_{g,a}^2 \rangle_{pp} = & \frac{dLf(3f-2)}{3} \left(1 + \frac{2\tilde{u}_a}{\epsilon} + \frac{1}{24(3f-2)} (\tilde{w}_{ab}(144 \ln(2)(2f-3) \right. \\ & - 3(52f-87)) + \tilde{w}_a (12 \ln(2)(3f^3 - 78f^2 + 119f + 40) - 36f^3 + 864 \ln(3)f(f-2) \\ & \left. - 318 - 232f^2 + 837f) - 2\tilde{u}_a(42f-29) \right), \quad (7.83) \end{aligned}$$

який дає скейлінгову поведінку, що залежить лише від u_a , а перед дужками є подвоєне значення радіуса гірації гауссової зірки. Врешті змішаний доданок даємо виразом:

$$\begin{aligned} \langle r_{g,ab}^2 \rangle_{pp} = & dL2f^2(f+1) \left(1 + \frac{\tilde{u}_a + \tilde{u}_b}{\epsilon} + \frac{1}{72(f+1)} (2\tilde{w}_a(12 \ln(2)(3f^2 - 28f - 6) \right. \\ & + 9 \ln(3) \times f(8f + 25) + 3f^3 - 79f^2 - 20f + 39) - \tilde{w}_{ab}(14f^2 + 76f + 21 - \\ & \left. 72 \ln(3)f(f-1) + 24 \ln(2) \times (3f^2 - 15f - 4)) - 42\tilde{u}_a(f+1) - 6\tilde{u}_b(6f + (7) \right) \end{aligned}$$

Тут знову доданок з полюсом залежить лише від u_i .

Подібним чином записуємо і вирази для розеткових полімерів:

$$\begin{aligned} \langle r_{g,a}^2 \rangle_r = & \frac{f_r(3f_c - 2)dL}{6} \left(1 + \frac{2\tilde{u}_a}{\epsilon} + \frac{(f_c - 1)(16 \ln(2)(3f_c - 5) - 26f_c + 53)\tilde{w}_a}{4(3f_c - 2)} \right. \\ & - \frac{\tilde{u}_a(42f_c - 29)}{12(3f_c - 2)} + \frac{f_r\tilde{u}_{ab}}{25(3f_c - 2)} \left(\sqrt{5}\operatorname{arctanh}(5^{-\frac{1}{2}})(60f_c^2 + 132f_c - 199) + 10 \times \right. \\ & \left. \left. \sqrt{5} \ln(2)(3f_c^2 - 3f_c + 1) - 110f_c + 150 - 10\sqrt{5} \ln(\sqrt{5} + 3)(3f_c^2 - 3f_c + 1) \right) \right) \end{aligned} \quad (7.85)$$

$$\begin{aligned} \langle r_{g,b}^2 \rangle_r = & \frac{f_r(2f_r - 1)dL}{12} \left(1 + \frac{2\tilde{u}_b}{\epsilon} + \frac{\tilde{w}_b(f_r - 1)}{8(2f_r - 1)} \left(\sqrt{2}\operatorname{arctanh} \left(2^{-\frac{1}{2}} \right) \right. \right. \\ & (34f_r - 59) - \int_0^1 \frac{768t^2 \operatorname{arctan}((4t^2 - 4t - 1)^{-\frac{1}{2}})(t - 1)^2(f_r - 2)}{(4t^2 - 4t - 1)^{\frac{5}{2}}} dt \\ & + \int_0^1 \frac{16\sqrt{2} \ln(2 - t)(t^2 - 3t + 1)}{(\sqrt{t}(t - 2)\sqrt{4 - 2t})} dt - \int_0^1 \frac{64(t - 1) \operatorname{arctan}((-4t^2 + 4t + 1)^{-\frac{1}{2}})}{(-4t^2 + 4t + 1)^{\frac{5}{2}}} \\ & (30t^4 - 63t^3 + 19t^2 + 14t + 2) dt \left. \right) + \frac{\tilde{w}_{ab}f_c}{8400(2f_r - 1)} \left(2\sqrt{5}\operatorname{arctanh}(5^{-\frac{1}{2}}) \times \right. \\ & (6720f_r^2 + 76763f_r - 77435) - 3360\sqrt{5} \ln(\sqrt{5} + 3)f_r(2f_r - 1) \\ & \left. + 155567 + 70 \ln(2)(48(2f_r^2 - 1)\sqrt{5} - 197(f_r - 1)) - 157247f_r \right) \end{aligned} \quad (7.86)$$

$$\begin{aligned} \langle r_{g,ab}^2 \rangle_r = & \frac{f_r f_c dL}{12} \left(1 + \frac{\tilde{u}_b + 3\tilde{u}_a}{2\epsilon} - \frac{7\tilde{u}_b}{8} + \frac{\tilde{w}_b}{8}(f_c - 1)(24 \ln(2) - 13) + \right. \\ & + \frac{\tilde{w}_{ab}}{100} (\sqrt{5}\operatorname{arctanh}(5^{-\frac{1}{2}})(80f_c f_r + 32f_c + 192f_r + 7) - 40\sqrt{5} \ln(\sqrt{5} + 3)f_c f_r + \\ & + 40\sqrt{5} \ln(2)f_c f_r - 10f_c - 110f_r + 40) - \\ & - \frac{(f_r - 1)\tilde{w}_a}{32} \left(192 \int_1^{\sqrt{2}} \frac{\operatorname{arctanh}(s^{-1})(s - 1)^2(s + 1)^2}{\sqrt{2 - s^2}s^4} ds \right. \\ & \left. + 29\sqrt{2}\operatorname{arctanh}(2^{-\frac{1}{2}}) - 84 \ln(2) + 8 \right) \end{aligned} \quad (7.87)$$

7.4.4. Скейлінгові показники. Як уже зазначалось вище, для кополімерів існує три характеристичні масштаби довжини, кожен з яких описується своїм скейлінговим показником, кожен з типів підпорядковується показнику: а саме, окремі показники для сегментів типу a та типу b та третій змішаний показник, що описує кореляції між сегментами різного типу. У рамках неперервної моделі з багатьма взаємодіями скейлінговий показник для характерного розмі-

ру можна визначити, використовуючи тотожність [1]:

$$2\nu_x - 1 = \frac{\epsilon}{2} \left(\tilde{u}_a \frac{d \ln \langle r_{g,x}^2 \rangle}{d \ln \tilde{u}_a} + \tilde{u}_b \frac{d \ln \langle r_{g,x}^2 \rangle}{d \ln \tilde{u}_b} + \tilde{w}_a \frac{d \ln \langle r_{g,x}^2 \rangle}{d \ln \tilde{w}_a} + \tilde{w}_b \frac{d \ln \langle r_{g,x}^2 \rangle}{d \ln \tilde{w}_b} + \tilde{w}_{ab} \frac{d \ln \langle r_{g,x}^2 \rangle}{d \ln \tilde{w}_{ab}} \right). \quad (7.88)$$

Зауважимо, що ця тожність використовується окремо для кожного з характерних масштабів. У результаті для пом-пом полімеру отримуємо три скейлінгові показники:

$$\nu_b^{pp} = \frac{1}{2} (1 + \tilde{u}_b), \quad (7.89)$$

$$\nu_a^{pp} = \frac{1}{2} (1 + \tilde{u}_a), \quad (7.90)$$

$$\nu_{ab}^{pp} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\tilde{u}_b + \tilde{u}_a}{2} \right), \quad (7.91)$$

та три показники для розеткового полімеру:

$$\nu_b^r = \frac{1}{2} (1 + \tilde{u}_b), \quad (7.92)$$

$$\nu_a^r = \frac{1}{2} (1 + \tilde{u}_a), \quad (7.93)$$

$$\nu_{ab}^r = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\tilde{u}_b + 3\tilde{u}_a}{4} \right). \quad (7.94)$$

Як і спостерігалось в інших роботах для випадку диблок кополімерів [83, 112, 189], скейлінгові показники ν_a^x та ν_b^x залишаються незмінними та не залежать від присутності в архітектурі елементів з іншою скейлінговою поведінкою, більше того, вони не залежать від взаємодії між блоками того ж типу \tilde{w}_x . Змішані показники залежать від обох типів, хоча знову ж лише від взаємодії між мономерами однієї і тієї ж траєкторії, також вони залежать від архітектури полімеру. У випадку, коли $\tilde{u}_b = \tilde{u}_a$ відтворюється поведінка гомополімеру.

Хоча в строгому аналітичному сенсі для радіуса гірації показник ν не має означення, вираз для радіуса гірації архітектури в цілому можна записати. У загальному його подано як:

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle R_g^2 \rangle_0 (1 + (\dots)) \quad (7.95)$$

де $\langle R_g^2 \rangle_0$ радіус гірації в гауссовому наближенні, $(1 + (\dots))$ фактор набухання в однопетловому наближенні за константами взаємодії. Використовуючи тотожність (7.88), можна розрахувати ефективний скейлінговий показник для відповідно пом-пом та розеткового полімерів:

$$\nu_{eff}^{pp} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{12f^2\tilde{u}_a + 6f^2\tilde{u}_b + 2f\tilde{u}_a + 6f\tilde{u}_b + \tilde{u}_b}{18f^2 + 8f + 1} \right), \quad (7.96)$$

$$\nu_{eff}^r = \frac{1}{2} + \frac{f_c(3f_c + 3f_r - 2)\tilde{u}_a}{6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r} + \frac{f_r(2f_c + 2f_r - 1)\tilde{u}_b}{2(6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r)}. \quad (7.97)$$

При $u_a = u_b$ відтворюється скейлінговий показник для гомополімеру. Хоча ці показники не є коректно означеними в математичному сенсі, але вони мають дещо більше практичне значення, так як можуть спостерігатись на експерименті. Такі спостереження раніше проводились у чисельному моделюванні для зіркових кополімерів, для яких були отримані показники, що залежать від архітектури розеткового полімеру [117].

7.4.5. Розмірні відношення. Хоча взаємодія між різними сегментами не впливає на скейлінгову поведінку розмірних характеристик, вони впливають на їх амплітуди, це питання традиційно вивчається розглядом відповідних розмірних відношень. Тут розглянено відношення p_g^{pp} , p_g^r означені як:

$$p_g^{pp} = \frac{\langle r_{g,b}^2 \rangle_{pp}}{\langle R_{g,chain}^2 \rangle}, \quad (7.98)$$

$$p_g^r = \frac{\langle r_{g,arm}^2 \rangle_r}{\langle R_{g,chain}^2 \rangle}, \quad (7.99)$$

де $\langle r_{g,b}^2 \rangle_{pp}$ та $\langle r_{g,arm}^2 \rangle_r$ відповідно радіусами гірації основи пом-пом полімеру та лінійної гілки в розетковому полімері, а $\langle R_{g,chain}^2 \rangle$ радіус гірації лінійного ланцюжка такої ж молекулярної маси.

Підставляючи вираз (7.82) в чисельник означення (7.98), та той же вираз при $f = 0$ в знаменник та розкладаючи в ряд за константами взаємодії, отримаємо

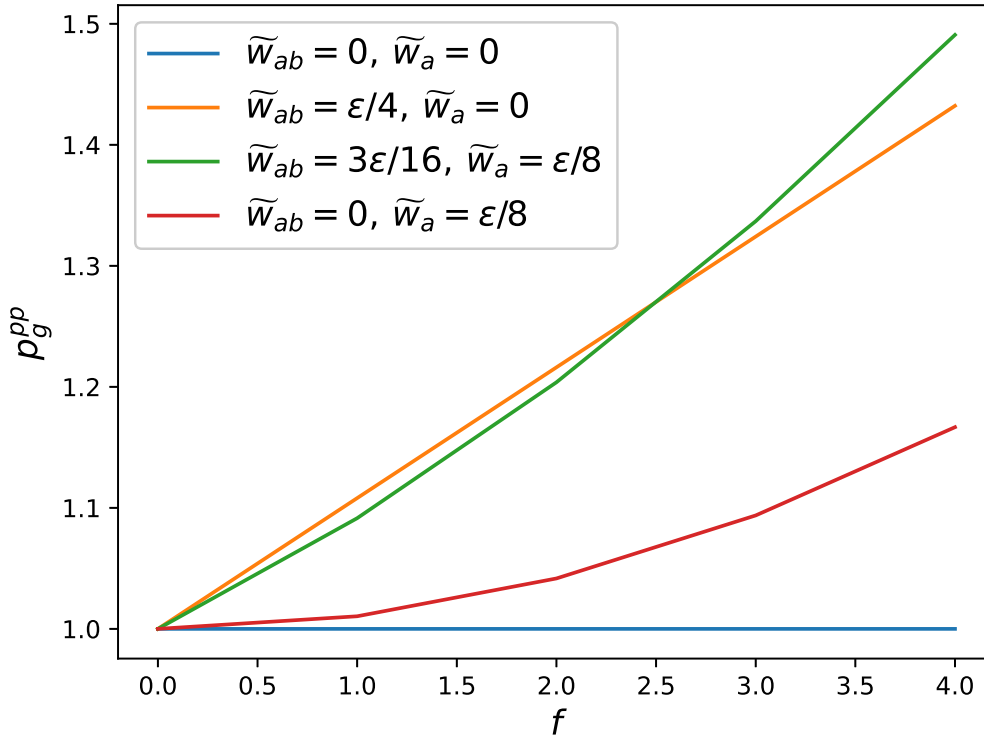


Рис. 7.7: Розмірне відношення p_g^{pp} як функція параметра f для RW основи та бокових ланцюжків RW або SAW

вираз для відношення:

$$p_g^{pp} = 1 + \left(\frac{35}{4} - 12 \ln(2) \right) f \tilde{w}_{ab} + \frac{f^2 \tilde{w}_a}{12} \quad (7.100)$$

Для прикладу розглянемо випадок, коли основа пом-пом полімеру перебуває в тета розчиннику ($\tilde{u}_b = 0$), позначимо це умовно RW, яка відповідно порівнюється з гаусовим ланцюжком. Оцінки числового значення для відношення (7.100) для різних взаємодій як між боковими гілками, так і між основою та боковими гілками наведені на рисунку 7.7 в залежності від кількості бокових гілок на одному з центрів галуження f . А випадок, коли бокові гілки є також RW та всі взаємодії між сегментами також відсутні ($\tilde{w}_{ab} = \tilde{w}_a = 0$) є тривіальним і дає відношення $p_g^{pp} = 1$. У випадку коли між основою та боковими гілками є відштовхування, розмірне відношення зростає зі зростанням кількості гілок f , а найсильніше на зріст відношення впливає наявність ефекту забороненого на помах (позначимо SAW), які також відштовхуються від основи ($\tilde{w}_{ab} = 3\epsilon/16, \tilde{w}_a = \epsilon/8$).

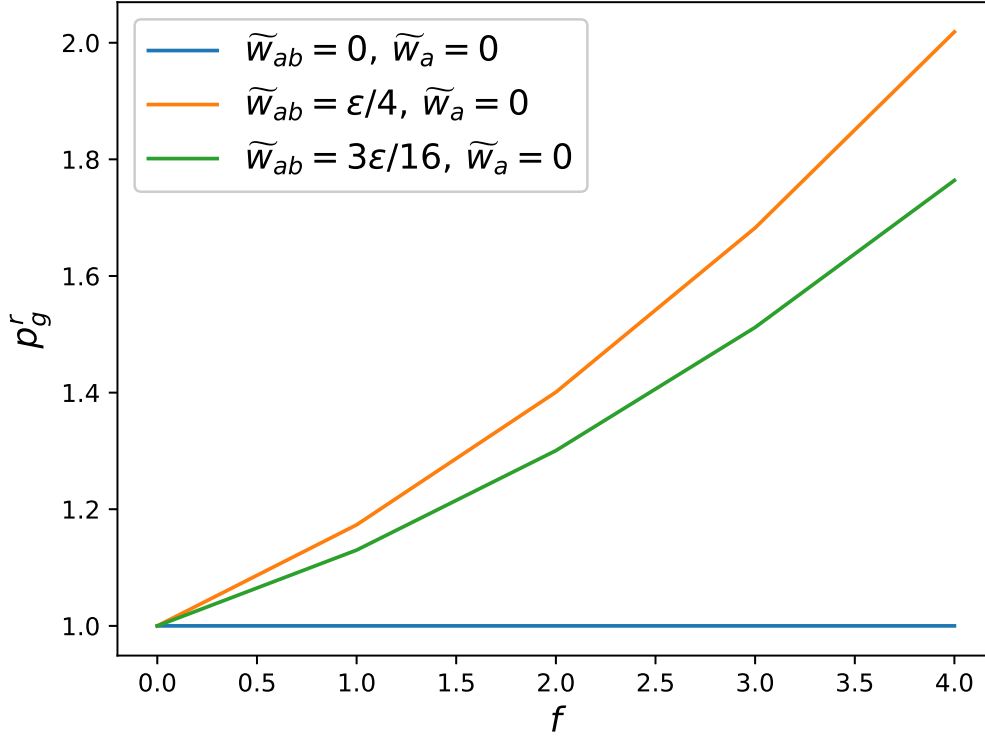


Рис. 7.8: Розмірне відношення p_g^r для RW ланцюжка в розетковому полімері, як функція $f_c = f_r = f$ коли кільця ϵ або RW або SAW.

Вираз для радіуса гірації окремого ланцюжка в зірковому полімері ϵ :

$$\begin{aligned} \langle r_{g, \text{arm}}^2 \rangle_r &= \frac{dL}{6} \left(1 + \frac{2\tilde{w}_a}{\epsilon} - \frac{13}{12}\tilde{w}_a + \frac{2}{5}\sqrt{5}f_c f_r \tilde{w}_{ab} (\ln 2 - \ln(\sqrt{5} + 3)) \right. \\ &+ 2\text{arctanh}(\sqrt{5}^{-1}) - \frac{1}{25}f_r \tilde{w}_{ab} (27\text{arctanh}(\sqrt{5}^{-1}))\sqrt{5} - 40) \\ &\left. - ((f_c - 1)/8)(48 \ln 2 - 35)\tilde{w}_a \right). \end{aligned} \quad (7.101)$$

Зауважимо, що в попередньому розділі цей вираз розглядався у випадку однорідного розеткового полімеру з одним кільцем. А відношення у порівнянні з лінійним дано виразом:

$$\begin{aligned} p_g^r &= 1 + \frac{2}{5}\sqrt{5}f_c f_r \tilde{w}_{ab} (\ln 2 - \ln(\sqrt{5} + 3)) \\ &- \frac{1}{25}f_r \tilde{w}_{ab} (27\text{arctanh}(\sqrt{5}^{-1}))\sqrt{5} - 40 - ((f_c - 1)/8)(48 \ln 2 - 35)\tilde{w}_a. \end{aligned} \quad (7.102)$$

Знову ж порівнюємо випадки, коли як гілка розетового полімеру, так і вільний ланцюжок ϵ RW ($\tilde{w}_b = 0$). Результати оцінки відношення (7.103) для різних взаємодій між кільцями та кільцями і ланцюжками наведено на рисунку 7.8 в

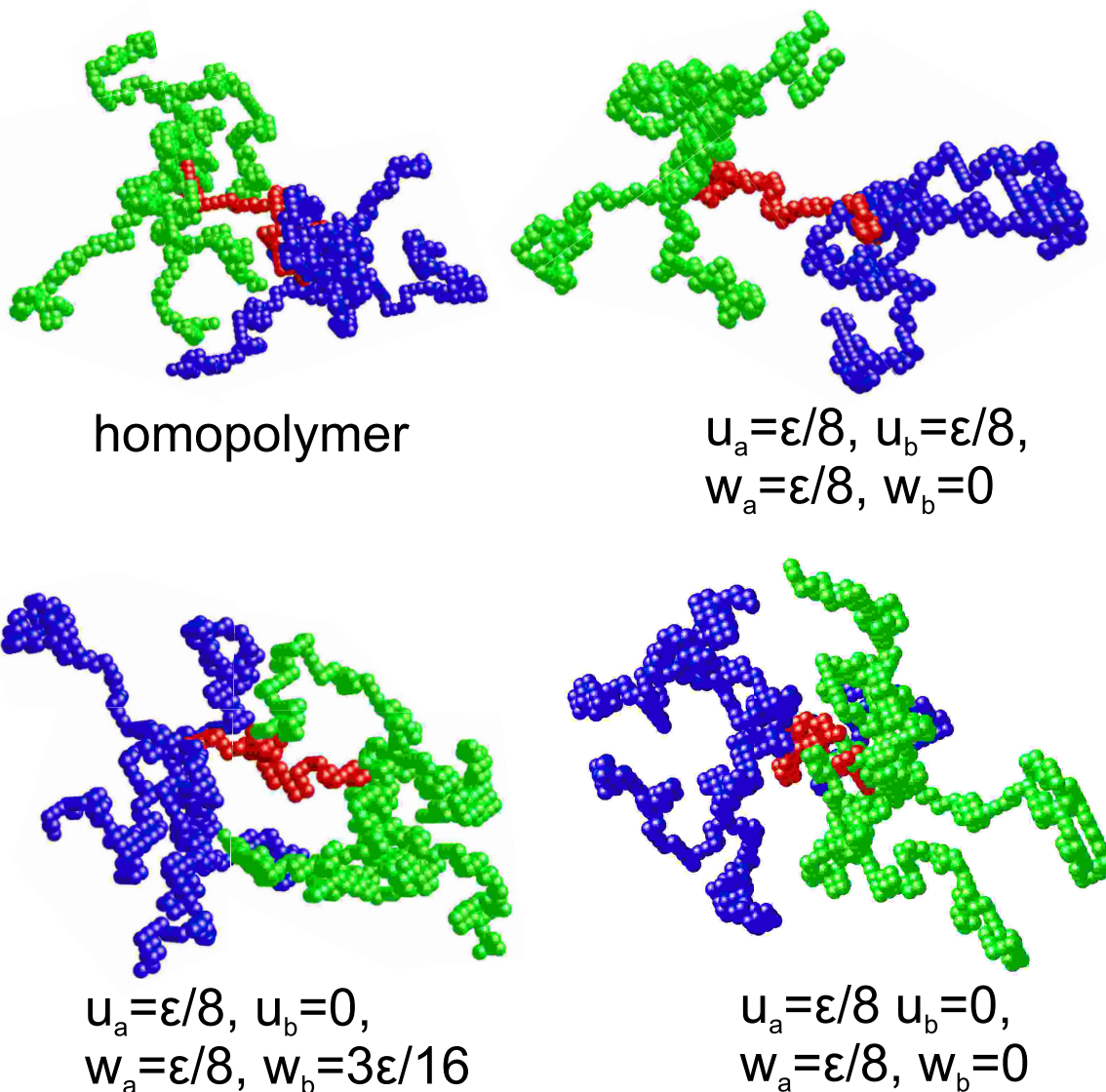


Рис. 7.9: Приклади пом-пом кополімерів отримані з ґраткових симуляцій

залежності від параметра f . Найсильніше на розмір гілки впливає, коли SAW кільця відштовхуються від лінійних гілок розеткового полімеру.

7.4.6. Чисельні розрахунки для показників. Кополімер розглядаємо як сукупність траєкторій блукань без самоперетинів (SAW) та випадкових блукань (RW) на простій кубічній ґратці. Набір конформацій генерується з допомогою стрижневого алгоритму [101,198], деталі якого приводились в третьому і четвертому розділах.

У випадку кополімеру алгоритм дещо модифікується, так як деякі з перетинів траєкторій дозволені. У цій моделі відсутність взаємодії між сегментами $w_i = 0$ вводиться як дозвіл для траєкторій перетинати одна одну.

Тут розеткові полімери розглядаються з кільцями, які є SAW та відштовхуються між собою, ланцюжки натомість формують зірку типу RW, а взаємодія між ними або присутня або відсутня. Аналогічно і для пом-пому, приклади конформацій для якого наведені на рисунку 7.9.

Для всіх аналізованих випадків розглядаємо довжини траєкторій, що мають від $N = 10$ до $N = 150$ кроків. Перші $20NF$ кроків використовуємо для релаксації системи до рівноважної конформації, наступні 10^6 використовуємо для розрахунку радіусів гірації. Розраховуємо, як повний радіус гірації макромолекули так і відповідні його складові.

Скейлінгові показники розраховуємо з апроксимації чисельних результатів виразом :

$$\ln(\langle R_x^2 \rangle) = 2\nu_x \ln(N) + A. \quad (7.103)$$

де A та ν_x константи апроксимації.

Результати розрахунку показників ν_a та ν_b дають величини, що узгоджуються в межах похибок з відомими значеннями для відповідного полімеру в хорошому розчиннику та в тета-розчиннику. Значення для решти показників наведені в таблицях 7.2 та 7.3. Вони добре узгоджуються з результатами, отриманими для диблок полімерів лінійної та кільцевої топології [111,116] та результатами для міктозіркових полімерів [118] в тій частині, що присутність взаємодії відштовхування між сегментами різного типу не впливає ні на ефективні, ні на змішані скейлінгові показники, однак для більш надійного результату необхідно провести ширший перелік симуляцій та аналітичний розрахунок в двопетлево-му наближенні. Однак навіть з наявних результатів можна зробити висновок, що і в вищих порядках теорії збурень за константами взаємодії скейлінгові показники для характерного розміру не залежать від взаємодії \tilde{w}_{ab} .

7.5. Висновки

У розділі розглядаються універсальні властивості складних кополімерів з використанням як аналітичних, так і чисельних методів.

Скейлінгові показники для пом-пом полімеру

f	ν_{eff} $\tilde{w}_{ab} \neq 0$	ν_{eff} $\tilde{w}_{ab} = 0$	ν_{ab} $\tilde{w}_{ab} \neq 0$	ν_{ab} $\tilde{w}_{ab} = 0$
1	0.556(2)	0.560(3)	0.554(2)	0.559(3)
2	0.563(2)	0.566(4)	0.557(3)	0.561(4)
3	0.559(2)	0.572(2)	0.550(4)	0.566(3)
4	0.571(5)	0.572(6)	0.565(6)	0.563(7)
5	0.563(3)	0.565(3)	0.556(4)	0.556(4)

Таблиця 7.3

Скейлінгові показники для розеткових полімерів

f_c	f_r	ν_{eff} $\tilde{w}_{ab} \neq 0$	ν_{eff} $\tilde{w}_{ab} = 0$	ν_{ab} $\tilde{w}_{ab} \neq 0$	ν_{ab} $\tilde{w}_{ab} = 0$
1	1	0.538(3)	0.545(3)	0.533(2)	0.544(4)
2	1	0.518(7)	0.528(6)	0.528(3)	0.537(6)
3	1	0.509(8)	0.513(4)	0.525(3)	0.527(4)
4	1	0.505(9)	0.504(3)	0.533(4)	0.526(4)
1	2	0.540(7)	0.548(5)	0.529(7)	0.538(6)
2	2	0.535(8)	0.541(4)	0.531(3)	0.543(4)
3	2	0.535(9)	0.527(4)	0.526(3)	0.535(5)
4	2	0.518(7)	0.517(7)	0.533(4)	0.527(8)

У рамках аналітичного підходу отримуємо відповідні нерухомі точки. Для диблок кополімеру вони відтворюють відомі результати, для n блокового полімеру показано, що для кожної пари блоків взаємодія між ними залежить лише від їх внутрішньої взаємодії, а оскільки кожен з блоків може перебувати лише в одному з двох станів, то можливі лише три типи взаємодії між ними в залежності від типів блоків та випадок, коли взаємодія між ними відсутня.

Усі розглянуті кополімери характеризуються трьома характерними масштабами довжини, кожен з яких описується своїм скейліговим показником. Два з цих показників завжди є або гауссовим або Флорі, а третій залежить від архітектури та описує кореляцію між сегментами рівних типів в архітектурі. Хоча останній показник і залежить від архітектури, та він не залежить від взаємодій

між сегментами. Це ж спостереження стосується й ефективних скейлінових показників для радіуса гірації, що узгоджується з даними попередніх досліджень.

Хоча взаємодія між різними сегментами і не впливає на скейлінові показники ν , вона таки впливає на показники γ , що описують скейлінгову поведінку статистичної суми. Взаємодії між сегментами також впливають на характерний розмір макромолекул, даючи внески в їх амплітуду, що веде до зростання характерного розміру сегмента у порівнянні з лінійним ланцюжком такої ж молекулярної маси.

В однопетловому наближенні незалежність показників від взаємодії між сегментами дозволяє ввести спрощення в розрахунок, а те, що симуляції вказують на таку ж незалежність у вищих порядках може вказувати на наявність можливості оптимізації розрахунків і у вищих порядках теорії збурень.

ВИСНОВКИ

Метою роботи є аналітичний опис та чисельне моделювання полімерних макромолекул зі складною структурою, що включає як складність архітектури (наявність кілець та багатьох центрів галуження), так і складність хімічної природи (багатокомпонентні блок-кополімери). Зокрема, основна увага зосереджується на вивченні конформаційних властивостей розміру та форми індивідуальних молекул в сильно розведених розчинах, де взаємодії між молекулами є нехтувально малими [6]. Центральною моделлю в роботі є неперервна модель полімера та її розвиток і узагальнення на випадок складних галужених та багатокомпонентних структур, із подальшим застосуванням потужного аналітичного апарату прямого полімерного перенормування та порівнянням отриманих кількісних оцінок конформаційних характеристик полімерів із даними чисельного моделювання.

Основні висновки до роботи можна сформулювати таким твердженнями:

1. Вперше розроблено та узагальнено аналітичний підхід прямого полімерного перенормування на випадок низки складних мультигалужених полімерних структур (пом-пом, сніжинка, йоршик) та отримано надійні значення конформаційних характеристик розміру та форми таких макромолекул у гаусовому режимі та режимі хорошого розчинника.
2. Запропоновано та протестовано алгоритм точного розрахунку гідродинамічного радіуса для гаусових полімерів у рамках неперервної моделі та отримано точні значення цього параметра для низки складних полімерних архітектур. Показано, що зі зростанням ступеня галуження в розеткових полімерах та зв'язності в полімерних мережах відношення між радіусом гірації та гідродинамічним радіусом зменшується та прямує до одиниці.
3. Вперше проаналізовано вплив забороненого об'єму на розмірні характе-

ристики складногалужених полімерів (топології пом-пом, розетки, гантелі). Отримані результати кількісно узгоджуються з результатами чисельного моделювання. Показано, що зростання ступеня галуження веде до компактифікації, як і присутність кілець в архітектурі.

4. Вперше проаналізовано вплив відносної довжини структурних елементів складних полімерних архітектур з двома і більше центрами галуження на їх універсальні властивості. У випадку двох центрів галуження кількісно показано, що зі зростанням відносної довжини сегмента між центрами галуження характерний розмір наближається до типового для лінійного полімеру.
5. Проаналізовано характеристики розміру та форми окремих структурних елементів (гілок) складних полімерів. Якісно показано ступінь ефективного видовження та зростання асиметрії лінійних ланцюжків при включенні їх в складніші мультигалужені структури порівняно з вільними ланцюжками з тим, що ланцюжки з одним вільним кінцем видовжуються слабше у порівнянні з тими, у яких обидва кінці закріплені в центрах галуження.
6. Застосовуючи як аналітичні, так і чисельні підходи, вперше показано незалежність скейлінгових показників, що визначають ефективний розмір складногалужених блок-кополімерів, від типу взаємодії між мономерами на різних сегментах.
7. Вперше кількісно проаналізовано вплив взаємодії між мономерами на характерний розмір розеткових полімерів. Якісно показано, що присутність далекосяжної взаємодії між мономерами (електростатична взаємодія чи взаємодія модифікована присутністю безладу) веде до зростання характерного розміру.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] J. des Cloizeaux and G. Jannink, *Polymers in Solution: their modelling and structure*. Clarendon Press:Oxford, 1991.
- [2] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. University Press:Ithaca, 1979.
- [3] M. T. Kelly, E. W. Kent, and B. Zhao, “Stepwise conformational transitions of stimuli-responsive linear ternary heterografted bottlebrush polymers in aqueous solution,” *Macromolecules*, vol. 55, no. 5, pp. 1629–1641, 2022.
- [4] B. H. Zimm and W. H. Stockmayer, “The dimensions of chain molecules containing branches and rings,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 17, no. 12, pp. 1301–1314, 1949.
- [5] A. Hirao and H.-S. Yoo, “Dendrimer-like star-branched polymers: novel structurally well-defined hyperbranched polymers,” *Polymer Journal*, vol. 43, no. 1, pp. 1349–0540, 2011.
- [6] W. Burchard, *Solution Properties of Branched Macromolecules*, pp. 113–194. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [7] S. F. Edwards, “The statistical mechanics of polymers with excluded volume,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 85, no. 4, p. 613, 1965.
- [8] Y. Oono, *Statistical Physics of Polymer Solutions: Conformation-Space Renormalization-Group Approach*, pp. 301–437. John Wiley and Sons, Ltd, 1985.
- [9] A. Duro-Castano, J. Movellan, and M. J. Vicent, “Smart branched polymer drug conjugates as nano-sized drug delivery systems,” *Biomaterials Science*, vol. 3, no. 10, pp. 1321–1334, 2015.
- [10] R. M. England and S. Rimmer, “Hyper/highly-branched polymers by radical polymerisations,” *Polymer Chemistry*, vol. 1, no. 10, pp. 1533–1544, 2010.
- [11] T. Higashihara, Y. Segawa, W. Sinananwanich, and M. Ueda, “Synthesis

- of hyperbranched polymers with controlled degree of branching,” *Polymer Journal*, vol. 44, no. 1, pp. 155–160, 2012.
- [12] Y. Zheng, S. Li, Z. Weng, and C. Gao, “Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 12, pp. 4091–4130, 2015.
- [13] G. Polymeropoulos, G. Zapsas, K. Ntetsikas, P. Bilalis, Y. Gnanou, and N. Hadjichristidis, “50th anniversary perspective: Polymers with complex architectures,” *Macromolecules*, vol. 50, no. 4, pp. 1253–1290, 2017.
- [14] W. Fiers and R. L. Sinsheimer, “The structure of the dna of bacteriophage ϕ x174: Iii. ultracentrifugal evidence for a ring structure,” *Journal of Molecular Biology*, vol. 5, no. 4, pp. 424–434, 1962.
- [15] H.-X. Zhou, “Effect of catenation on protein folding stability,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 31, pp. 9280–9281, 2003.
- [16] L. J. Perry and R. Wetzel, “Disulfide bond engineered into t4 lysozyme: Stabilization of the protein toward thermal inactivation,” *Science*, vol. 226, no. 4674, pp. 555–557, 1984.
- [17] J. A. Wells and D. B. Powers, “In vivo formation and stability of engineered disulfide bonds in subtilisin,” *The Journal of Biological Chemistry*, vol. 261, no. 14, pp. 6564–6634, 1986.
- [18] C. N. Pace, G. R. Grimsley, J. A. Thomson, and B. J. Barnett, “Conformational stability and activity of ribonuclease t1 with zero, one, and two intact disulfide bonds,” *The Journal of Biological Chemistry*, vol. 263, no. 24, pp. P11820–11825, 1988.
- [19] A. D. Nagi and L. Regan, “An inverse correlation between loop length and stability in a four-helix-bundle protein,” *Folding and Design*, vol. 2, no. 1, pp. 67–75, 1997.
- [20] P. Fraser, “Transcriptional control thrown for a loop,” *Current Opinion in Genetics & Development*, vol. 16, no. 5, pp. 490–495, 2006.
- [21] M. Simonis, P. Klous, E. Splinter, Y. Moshkin, R. Willemsen, E. de Wit, B. van Steensel, and W. de Laat, “Nuclear organization of active and inactive

- chromatin domains uncovered by chromosome conformation capture^B“on-chip (4c),” *Nature Genetics*, vol. 38, no. 11, pp. 1348–1354, 2006.
- [22] J. Dorier and A. Stasiak, “Topological origins of chromosomal territories,” *Nucleic Acids Research*, vol. 37, no. 19, pp. 6316–6322, 09 2009.
- [23] K. Rippe, P. H. von Hippel, and J. Langowski, “Action at a distance: Dna-looping and initiation of transcription,” *Trends in Biochemical Sciences*, vol. 20, no. 12, pp. 500–506, 1995.
- [24] K. B. Towles, J. F. Beausang, H. G. Garcia, R. Phillips, and P. C. Nelson, “First-principles calculation of dna looping in tethered particle experiments,” *Physical Biology*, vol. 6, no. 3, p. 025001, 2009.
- [25] L. Chen, M.-D. Ge, Y.-J. Zhu, Y. Song, P. C. Cheung, B.-B. Zhang, and L.-M. Liu, “Structure, bioactivity and applications of natural hyperbranched polysaccharides,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 223, p. 115076, 2019.
- [26] S. R. Beeren and O. Hindsgaul, “Nature’s dendrimer: Characterizing amylopectin as a multivalent host,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 43, pp. 11265–11268, 2013.
- [27] P. O. Powell, M. A. Sullivan, M. C. Sweedman, D. I. Stapleton, J. Hasjim, and R. G. Gilbert, “Extraction, isolation and characterisation of phytoglycogen from su-1 maize leaves and grain,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 101, pp. 423–431, 2014.
- [28] M. M. Adeva-Andany, M. Gonzalez-Lucan, C. Donapetry-Garcia, C. Fernandez-Fernandez, and E. Ameneiros-Rodriguez, “Glycogen metabolism in humans,” *BBA Clinical*, vol. 5, pp. 85–100, 2016.
- [29] A. Saadati, M. Hasanzadeh, and F. Seidi, “Biomedical application of hyperbranched polymers: Recent advances and challenges,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 142, p. 116308, 2021.
- [30] Y. Tao, R. Zhang, W. Yang, H. Liu, H. Yang, and Q. Zhao, “Carboxymethylated hyperbranched polysaccharide: Synthesis, solution properties, and fabrication of hydrogel,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 128, pp. 179–187, 2015.

- [31] J. Douglas and K. F. Freed, “Renormalization and the two-parameter theory,” *Macromolecules*, vol. 17, no.11, pp. 2344–2354, 1984.
- [32] B. A. Laurent and S. M. Grayson, “Synthesis of cyclic dendronized polymers via divergent “graft-from” and convergent click “graft-to” routes: Preparation of modular toroidal macromolecules,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 34, pp. 13421–13429, 2011.
- [33] J. D. Halverson, W. B. Lee, G. S. Grest, A. Y. Grosberg, and K. Kremer, “Molecular dynamics simulation study of nonconcatenated ring polymers in a melt. ii. dynamics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 20, p. 204905, 2011.
- [34] Y. Tezuka, “Topological polymer chemistry for designing multicyclic macromolecular architectures,” *Polymer Journal*, vol. 44, no. 12, pp. 1159–1169, 2012.
- [35] Z. Jia and M. J. Monteiro, “Cyclic polymers: Methods and strategies,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 50, no. 11, pp. 2085–2097, 2012.
- [36] K. Zhang and G. N. Tew, “Cyclic polymers as a building block for cyclic brush polymers and gels,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 80, pp. 40–47, 2014.
- [37] M. Kapnistos, D. V. M. Lang, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, D. Cho, T. Chang, and M. Rubinstein, “Unexpected power-law stress relaxation of entangled ring polymers,” *Nature Materials*, vol. 7, no. 12, pp. 997–1002, 2008.
- [38] K. Zhang, M. A. Lackey, J. Cui, and G. N. Tew, “Gels based on cyclic polymers,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 11, pp. 4140–4148, 2011.
- [39] Y. Doi, K. Matsubara, Y. Ohta, T. Nakano, D. Kawaguchi, Y. Takahashi, A. Takano, and Y. Matsushita, “Melt rheology of ring polystyrenes with ultrahigh purity,” *Macromolecules*, vol. 48, no. 9, pp. 3140–3147, 2015.
- [40] A. Erbas and J. Paturej, “Friction between ring polymer brushes,” *Soft Matter*, vol. 11, no. 16, pp. 3139–3148, 2015.

- [41] J. E. Poelma, K. Ono, D. Miyajima, T. Aida, K. Satoh, and C. J. Hawker, “Cyclic block copolymers for controlling feature sizes in block copolymer lithography,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 12, pp. 10845–10854, 2012.
- [42] D. K. Schneiderman and M. A. Hillmyer, “50th anniversary perspective: There is a great future in sustainable polymers,” *Macromolecules*, vol. 50, no. 10, pp. 3733–3749, 2017.
- [43] J. D. Halverson, G. S. Grest, A. Y. Grosberg, and K. Kremer, “Rheology of ring polymer melts: From linear contaminants to ring-linear blends,” *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 3, p. 038301, 2012.
- [44] Y. Doi, A. Takano, Y. Takahashi, and Y. Matsushita, “Melt rheology of tadpole-shaped polystyrenes,” *Macromolecules*, vol. 48, no. 23, pp. 8667–8674, 2015.
- [45] Y. Doi, A. Takano, Y. Takahashi, and Y. Matsushita, “Melt rheology of tadpole-shaped polystyrenes with different ring sizes,” *Soft Matter*, vol. 16, no. 37, pp. 8720–8724, 2020.
- [46] A. Rosa, J. Smrek, M. S. Turner, and D. Michieletto, “Threading-induced dynamical transition in tadpole-shaped polymers,” *ACS Macro Letters*, vol. 9, no. 5, pp. 743–748, 2020.
- [47] Y. Doi, A. Takano, Y. Takahashi, and Y. Matsushita, “Viscoelastic properties of dumbbell-shaped polystyrenes in bulk and solution,” *Macromolecules*, vol. 54, no. 3, pp. 1366–1374, 2021.
- [48] D. M. Knauss and T. Huang, “Star-block-linear-block-star triblock (pom-pom) polystyrene by convergent living anionic polymerization,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 6, pp. 2055–2062, 2002.
- [49] N. Hadjichristidis, M. Xenidou, H. Iatrou, M. Pitsikalis, Y. Poulos, A. Avgeropoulos, S. Sioula, S. Paraskeva, G. Velis, D. J. Lohse, D. N. Schulz, L. J. Fetters, P. J. Wright, R. A. Mendelson, C. A. Garcia-Franco, T. Sun, and C. J. Ruff, “Well-defined, model long chain branched polyethylene. 1. synthesis and characterization,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 7, pp. 2424–2436, 2000.
- [50] T. C. B. McLeish and R. G. Larson, “Molecular constitutive equations for

- a class of branched polymers: The pom-pom polymer,” *Journal of Rheology*, vol. 42, no. 1, pp. 81–110, 1998.
- [51] R. S. Graham, T. C. B. McLeish, and O. G. Harlen, “Using the pom-pom equations to analyze polymer melts in exponential shear,” *Journal of Rheology*, vol. 45, no. 1, pp. 275–290, 2001.
- [52] E. van Ruymbeke, M. Kapnistos, D. Vlassopoulos, T. Huang, and D. M. Knauss, “Linear melt rheology of pom-pom polystyrenes with unentangled branches,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 5, pp. 1713–1719, 2007.
- [53] X. Chen, M. S. Rahman, H. Lee, J. Mays, T. Chang, and R. Larson, “Combined synthesis, TGIC characterization, and rheological measurement and prediction of symmetric h polybutadienes and their blends with linear and star-shaped polybutadienes,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 19, pp. 7799–7809, 2011.
- [54] J. Paturej and T. Kreer, “Hierarchical excluded volume screening in solutions of bottlebrush polymers,” *Soft matter*, vol. 13, no. 45, pp. 8534–8541, 2017.
- [55] J. Paturej, S. S. Sheiko, S. Panyukov, and M. Rubinstein, “Molecular structure of bottlebrush polymers in melts,” *Science advances*, vol. 2, no. 11, p. e1601478, 2016.
- [56] W. F. Daniel, J. Burdyńska, M. Vatankhah-Varnoosfaderani, K. Matyjaszewski, J. Paturej, M. Rubinstein, A. V. Dobrynin, and S. S. Sheiko, “Solvent-free, supersoft and superelastic bottlebrush melts and networks,” *Nature materials*, vol. 15, no. 2, pp. 183–189, 2016.
- [57] W. Saiyin, D. Wang, L. Li, L. Zhu, B. Liu, L. Sheng, Y. Li, B. Zhu, L. Mao, G. Li, and X. Zhu, “Sequential release of autophagy inhibitor and chemotherapeutic drug with polymeric delivery system for oral squamous cell carcinoma therapy,” *Molecular Pharmaceutics*, vol. 11, no. 5, pp. 1662–1675, 2014.
- [58] S. Yu, R. Dong, J. Chen, F. Chen, W. Jiang, Y. Zhou, X. Zhu, and D. Yan, “Synthesis and self-assembly of amphiphilic aptamer-functionalized hyperbranched multiarm copolymers for targeted cancer imaging,” *Biomacromolecules*, vol. 15, no. 5, pp. 1828–1836, 2014.

- [59] S. Carter, S. Rimmer, R. Rutkaite, L. Swanson, J. P. A. Fairclough, A. Sturdy, and M. Webb, “Highly branched poly(n-isopropylacrylamide) for use in protein purification,” *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 4, pp. 1124–1130, 2006.
- [60] X. Hu, L. Zhou, and C. Gao, “Hyperbranched polymers meet colloid nanocrystals: a promising avenue to multifunctional, robust nanohybrids,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 289, no. 12, pp. 1435–1536, 2011.
- [61] J. Li and Z. Bo, ““ $ab_2 + ab$ ” approach to hyperbranched polymers used as polymer blue light emitting materials,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 6, pp. 2013–2015, 2004.
- [62] D. Zhang, E. Liang, T. Li, S. Chen, J. Zhang, X. Cheng, J. Zhou, and A. Zhang, “Environment-friendly synthesis and performance of a novel hyperbranched epoxy resin with a silicone skeleton,” *RSC Advances*, vol. 3, no. 9, pp. 3095–3102, 2013.
- [63] Q. Zhu, F. Qiu, B. Zhu, and X. Zhu, “Hyperbranched polymers for bioimaging,” *RSC Advances*, vol. 3, no. 7, pp. 2071–2083, 2013.
- [64] J. G. Zhang, O. B. Kraiden, R. K. Kainthan, J. N. Kizhakkedathu, I. Constantinescu, D. E. Brooks, and M. I. C. Gyongyossy-Issa, “Conjugation to hyperbranched polyglycerols improves rgd-mediated inhibition of platelet function in vitro,” *Bioconjugate Chemistry*, vol. 19, no. 6, pp. 1241–1247, 2008.
- [65] H. Zhang, L. P. Bre, T. Zhao, Y. Zheng, B. Newland, and W. Wang, “Mussel-inspired hyperbranched poly(amino ester) polymer as strong wet tissue adhesive,” *Biomaterials*, vol. 35, no. 2, pp. 711–719, 2014.
- [66] S. Sheiko, B. Sumerlin, and K. Matyjaszewski, “Cylindrical molecular brushes: Synthesis, characterization, and properties,” *Progress in Polymer Science*, vol. 33, no. 7, pp. 759–785, 2008.
- [67] M. Abbasi, L. Faust, and M. Wilhelm, “Comb and bottlebrush polymers with superior rheological and mechanical properties,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 26, p. 1806484, 2019.
- [68] E. Buhleier, W. Wehner, and F. Vogle, “Cascade and nonskid-chain-like synthesis of molecular cavity topologies,” *Synthesis*, vol. 1978, no. 2, pp. 155–

- 158, 1978.
- [69] D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, "A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules," *Polymer Journal*, vol. 17, no. 1, pp. 117–132, 1985.
- [70] V. Mathur, Y. Satrawala, and M. Rajput, "Dendrimers: A review," *Inventi Impact: NDDS*, vol. 1, no. 3, p. 14, 2010.
- [71] Y. Liu, S. Bai, T. Wu, C. Chen, Y. Liu, X. Chao, and Y. Bai, "Dendronized arm snowflake polymer as a highly branched scaffold for cellular imaging and delivery," *Biomacromolecules*, vol. 22, no. 9, pp. 3791 – 3799, 2021.
- [72] T. Leitner, E. Mena-Osteritz, and P. B auerle, "Spatial structures induced by sterical hindrance of large substituents: A dendritic macromolecular "snowflake" molecule," *Journal of Polymer Science*, vol. 60, no. 12, pp. 1845–1854, 2022.
- [73] Z.-G. Wang, "50th anniversary perspective: Polymer conformation: a pedagogical review," *Macromolecules*, vol. 50, no. 23, pp. 9073–9114, 2017.
- [74] T. Kiovsky, Thomas E. (Houston, "Star-shaped dispersant viscosity index improver," March 1978.
- [75] F. Khabaz and R. Khare, "Effect of chain architecture on the size, shape, and intrinsic viscosity of chains in polymer solutions: A molecular simulation study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 21, p. 214904, 2014.
- [76] G. Le Fer, Y. Luo, and M. L. Becker, "Poly(propylene fumarate) stars, using architecture to reduce the viscosity of 3d printable resins," *Polymer Chemistry*, vol. 10, no. 34, pp. 4655–4664, July 2019.
- [77] K. Haydukivska and V. Blavatska, "Toy models of multibranched polymers: opened vs circular structures," *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 55, no. 14, p. 145001, 2022.
- [78] K. Haydukivska, V. Blavatska, and J. Paturej, "Universal size ratios of gaussian polymers with complex architecture: radius of gyration vs hydrodynamic radius," *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, p. 14127, 2020.
- [79] K. Haydukivska, O. Kalyuzhnyi, V. Blavatska, and J. Ilnytskyi, "On the swelli-

- ng properties of pom-pom polymers in dilute solutions. part 1: Symmetric case,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 328, p. 115456, 2021.
- [80] K. Haydukivska, V. Blavatska, J. S. Kłos, and J. Paturej, “Conformational properties of hybrid star-shaped polymers comprised of linear and ring arms,” *Physical Review E*, vol. 105, no. 3, p. 034502, 2022.
- [81] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Probability of loops formation in star polymers in long range correlated disorder,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, no. 18, p. 184904, 2017.
- [82] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Universal size properties of a star-ring polymer structure in disordered environments,” *Physical Review E*, vol. 97, no. 3, p. 032502, 2018.
- [83] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Universal features of complex n-block copolymers,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 52, no. 50, p. 505004, 2019.
- [84] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Universal properties of branched copolymers in dilute solutions,” *Condensed Matter Physics*, vol. 27, no. 1, p. 13301, 2024.
- [85] K. Haydukivska, V. Blavatska, and J. Paturej, “Molecular conformations of dumbbell-shaped polymers in good solvent,” *Physical Review E*, vol. 108, no. 3, p. 034502, 2023.
- [86] K. Haydukivska, V. Blavatska, and J. Paturej, “The size and shape of snowflake-shaped polymers in dilute solution: Analytical and numerical approaches,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 392, p. 123430, 2023.
- [87] O. Kalyuzhnyi, K. Haidukivska, V. Blavatska, and J. Ilnytskyi, “Universal size and shape ratios for arms in star-branched polymers: Theory and mesoscopic simulations,” *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 28, no. 4, p. 1900012, 2019.
- [88] V. Blavatska, K. Haydukivska, and Y. Holovatch, “Shape analysis of random polymer networks,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 32, no. 33, pp. 335102(1–20), 2020.

- [89] K. Haydukivska, O. Kalyuzhnyi, V. Blavatska, and J. Ilnytskyi, “Swelling of asymmetric pom-pom polymers in dilute solutions,” *Condensed Matter Physics*, vol. 25, no. 2, p. 23302, 2022.
- [90] K. Haydukivska and Blavatska, “On the swelling properties of pom-pom polymers: impact of backbone length,” *Condensed Matter Physics*, vol. 26, no. 2, p. 23301, 2023.
- [91] R. H. Colby and M. Rubinstein, *Polymer physics*. Oxford University Press, 2003.
- [92] H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*. Harper & Row, 1971.
- [93] C. M. Bates and F. S. Bates, “50th anniversary perspective: Block polymers PIP₂B₂K pure potential,” *Macromolecules*, vol. 50, no. 1, pp. 3–22, 2017.
- [94] Z.-C. Yan, M. D. Hossain, M. J. Monteiro, and D. Vlassopoulos, “Viscoelastic properties of unentangled multicyclic polystyrenes,” *Polymers*, vol. 10, no. 9, 2018.
- [95] L. Gu, Y. Xu, G. W. Fahnhorst, and C. W. Macosko, “Star vs long chain branching of poly(lactic acid) with multifunctional aziridine,” *Journal of Rheology*, vol. 61, no. , pp. 785–796, 2017.
- [96] Y. Doi, Y. Ohta, M. Nakamura, A. Takano, Y. Takahashi, and Y. Matsushita, “Precise synthesis and characterization of tadpole-shaped polystyrenes with high purity,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 3, pp. 1075–1081, 2013.
- [97] A. D. Nagi and L. Regan, “An inverse correlation between loop length and stability in a four-helix-bundle protein,” *Folding and Design*, vol. 2, no. 1, pp. 67–75, 1997.
- [98] W. Burchard, M. Schmidt, and W. H. Stockmayer, “Information on polydispersity and branching from combined quasi-elastic and intergrated scattering,” *Macromolecules*, vol. 13, no. 5, pp. 1265–1272, 1980.
- [99] K. Kremer, “Self-avoiding-walks (saw’s) on diluted lattices, a monte carlo analysis,” *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter*, vol. 54, no. 3, pp. 149–152, 1981.

- [100] R. Guida and J. Zinn-Justin, "Critical exponents of the n-vector model," *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 31, no. 40, p. 8103, 1998.
- [101] N. Clisby, "Efficient implementation of the pivot algorithm for self-avoiding walks," *J. Stat. Phys.*, vol. 140, no. 2, pp. 349–392, May 2010.
- [102] L. J. Fetters, N. Hadjichristidis, J. S. Lindner, and J. W. Mays, "Molecular Weight Dependence of Hydrodynamic and Thermodynamic Properties for Well-Defined Linear Polymers in Solution," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 23, no. 4, pp. 619–640, 1994.
- [103] A. George, W. Wilson, J. Lindner, and J. Mays, "Dilute solution properties of poly(p-t-butylstyrene)," *Polymer*, vol. 35, no. 3, pp. 600–605, 1994.
- [104] E. Ercolini, F. Valle, J. Adamcik, G. Witz, R. Metzler, P. De Los Rios, J. Roca, and G. Dietler, "Fractal dimension and localization of dna knots," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 5, p. 058102, 2007.
- [105] D. Richer, O. Jucknischke, L. Willner, L. Fetters, M. Lin, J. Huang, J. Roovers, C. Toporovski, and L. Zhou, "Scaling properties and ordering phenomena of star polymers in solution," *Journal de Physique IV France*, vol. 3, no. C8, pp. C8-3 – C8-12, 1993.
- [106] B. Duplantier, "Hyperscaling for polymer rings," *Nuclear Physics B*, vol. 430, no. 3, pp. 489–533, 1994.
- [107] M. Okumoto, Y. Nakamura, T. Norisuye, and A. Teramoto, "Excluded-volume effects in star polymer solutions: PIP₄ four-arm star polystyrene in benzene," *Macromolecules*, vol. 31, no. 5, pp. 1615–1620, 1998.
- [108] M. Okumoto, Y. Iwamoto, Y. Nakamura, and T. Norisuye, "Excluded-volume effects in star polymer solutions. six-arm star polystyrene in benzene," *Polymer Journal*, vol. 32, pp. 422–427, 2000.
- [109] J. F. Joanny, L. Leibler, and R. Ball, "Is chemical mismatch important in polymer solutions?," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 10, pp. 4640–4656, 11 1984.
- [110] J. F. Douglas and K. F. Freed, "Block copolymers and polymer mixtures in

- dilute solution: General crossover analysis and comparison with Monte Carlo calculations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 86, no. 7, pp. 4280–4293, 1987.
- [111] C. H. Vlahos, A. Horta, L. A. Molina, and J. J. Freire, “Conformational properties of diblock copolymers: Monte carlo calculations and comparison with the renormalization group predictions,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 10, pp. 2726–2731, 1994.
- [112] O. F. Olaj, B. Neubauer, and G. Zifferer, “Lattice monte carlo investigations on copolymer systems 2. triblock copolymers,” *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 7, no. 1, pp. 181–188, 1998.
- [113] L. A. Molina, A. L. Rodriguez, and J. J. Freire, “Monte carlo study of symmetric diblock copolymers in nonselective solvents,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 5, pp. 1160–1165, 1994.
- [114] W. E. McMullen, K. F. Freed, and B. J. Cherayil, “Apparent radius of gyration of diblock copolymers,” *Macromolecules*, vol. 22, no. 4, pp. 1853–1862, 1989.
- [115] K. Binder and M. Muller, “Monte carlo simulation of block copolymers,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 5, no. 5, pp. 314–322, 2000.
- [116] C. Vlahos, N. Hadjichristidis, M. K. Kosmas, A. M. Rubio, and J. J. Freire, “Conformational properties of ring ab diblock copolymers,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 20, pp. 6854–6859, 1995.
- [117] A. M. Rubio, P. Brea, J. J. Freire, and C. Vlahos, “Sizes and second virial coefficients of miktoarm star polymers,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 1, pp. 207–216, 2000.
- [118] G. Zifferer and D. Eggerstorfer, “Monte carlo simulation studies of the size and shape of linear and star-branched copolymers embedded in a tetrahedral lattice,” *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 19, no. 8-9, pp. 458–482, 2010.
- [119] B. Nienhuis, “Exact critical point and critical exponents of $O(n)$ models in two dimensions,” *Physical Review Letters*, vol. 49, no. 15, pp. 1062–1065, 1982.

- [120] B. Duplantier, “Statistical mechanics of polymer networks of any topology,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 54, no. 3, p. 581-680, 1989.
- [121] L. Schafer, C. von Ferber, U. Lehr, and B. Duplantier, “Renormalization of polymer networks and stars,” *Nuclear Physics B*, vol. 374, no. 3, pp. 473–495, 1992.
- [122] C. von Ferber and Y. Holovatch, “Copolymer networks and stars: Scaling exponents,” *Physical Review E*, vol. 56, no. 6, pp. 6370–6386, 1997.
- [123] S. Jun and J. Bechhoefer, “Role of polymer loops in dna replication,” *Physics in Canada*, vol. 59, no. 2, pp. 85–92, 2003.
- [124] A.-R. Viguera and L. Serrano, “Distribution of distances between different (end or inner) units in .theta. and excluded-volume polymer chains,” *Loop length, intramolecular diffusion and protein folding*, vol. 11, no. 4, pp. 939–946, 1997.
- [125] H. Jacobson and W. H. Stockmayer, “Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 12 pp. 1600–1606, 1950.
- [126] H. S. Chan and K. A. Dill, “Intrachain loops in polymers: Effects of excluded volume,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 1, pp. 492–509, 1989.
- [127] S. Redner, “Distribution functions in the interior of polymer chains,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 13, no. 11, p. 3525, 1980.
- [128] H.-P. Hsu, W. Nadler, and P. Grassberger, “Scaling of star polymers with 1-80 arms,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 12, pp. 4658–4663, 2004.
- [129] A. M. Rubio, J. J. Freire, M. Bishop, and J. H. R. Clarke, “Distribution of distances between different (end or inner) units in .theta. and excluded-volume polymer chains,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 15, pp. 4018–4022, 1993.
- [130] A. Grzyb, K. Haydukivska, J. S. Klos, A. Erbas, and J. Paturej, “Structural properties of cyclic polyelectrolytes in a dilute good solvent,” *Macromolecules*, vol. 57, no. 1, pp. 226–238, 2024.
- [131] V. Blavatska and C. von Ferber, “Randomly charged polymers in porous environment,” *Condensed Matter Physics*, vol. 16, no. 3, p. 34601, 2013.

- [132] F. A. L. Dullien, *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, 1979.
- [133] A. Weinrib and B. I. Halperin, "Critical phenomena in systems with long-range-correlated quenched disorder," *Physical Review B*, vol. 27, no. 1, pp. 413–427, 1983.
- [134] V. Blavats'ka, C. v. Ferber, and Y. Holovatch, "Polymers in long-range-correlated disorder," *Physical Review E*, vol. 64, no. 4, p. 041102, 2001.
- [135] B. Mendrek, B. Trzebicka, W. Walach, and A. Dworak, "Solution behavior of 4-arm poly(tert-butyl acrylate) star polymers," *European Polymer Journal*, vol. 46, no. 12, pp. 2341–2351, 2010.
- [136] A. Takano, M. Okada, and T. Nose, "Arm-number dependence of dimensions of star-shaped polystyrene in a good solvent," *Polymer*, vol. 33, no. 4, pp. 783–788, 1992.
- [137] G. Zifferer, "Monte carlo simulation studies of the size and shape of linear and star-branched polymers embedded in the tetrahedral lattice," *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 8, no. 5, pp. 433–462, 1999.
- [138] J. E. G. Lipson, D. S. Gaunt, M. K. Wilkinson, and S. G. Whittington, "Lattice models of branched polymers: combs and brushes," *Macromolecules*, vol. 20, no. q, pp. 186–190, Jan. 1987.
- [139] J. Roovers, "Synthesis and dilute solution characterization of comb polystyrenes," *Polymer*, vol. 20, no. 7, pp. 843–849, 1979.
- [140] J. Zhou, J. Yang, M. W. Ishaq, and L. Li, "Study of linear and cyclic graft polystyrenes with identical backbone contour in dilute solutions: Preparation, characterization, and conformational properties," *Macromolecules*, vol. 55, no. 4, pp. 1398–1411, 2022.
- [141] J. F. Douglas, J. Roovers, and K. F. Freed, "Characterization of branching architecture through "universal" ratios of polymer solution properties," *Macromolecules*, vol. 23, no. 18, pp. 4168–4180, 1990.
- [142] G. C. Berry, "An approximation for the intrinsic viscosity of brush-shaped polymers," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*,

vol. 12, no. 4, pp. 273–284, 2007.

- [143] C. M. Kok and A. Rudin, “Relationship between the hydrodynamic radius and the radius of gyration of a polymer in solution,” *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, vol. 2, no. 11, pp. 655–659, 1981.
- [144] B. H. Zimm and R. W. Kilb, “Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution,” *Journal of Polymer Science*, vol. 37, no. 131, pp. 19–42, 1959.
- [145] H. Chen and J. Kong, “Hyperbranched polymers from a₂ + b₃ strategy: recent advances in description and control of fine topology,” *Polymer Chemistry*, vol. 7, no. 22, pp. 3643–3663, 2016.
- [146] Z.-C. Yan, M. D. Hossain, M. J. Monteiro, and D. Vlassopoulos, “Viscoelastic properties of unentangled multicyclic polystyrenes,” *Polymers*, vol. 10, no. 9, 2018.
- [147] N. Clisby and B. Dünweg, “High-precision estimate of the hydrodynamic radius for self-avoiding walks,” *Physical Review E*, vol. 94, no. 5, p. 052102, 2016.
- [148] E. Uehara and T. Deguchi, “Statistical and hydrodynamic properties of topological polymers for various graphs showing enhanced short-range correlation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 145, no. 16, p. 164905, 2016.
- [149] B. Dünweg, D. Reith, M. Steinhauser, and K. Kremer, “Corrections to scaling in the hydrodynamic properties of dilute polymer solutions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 2, pp. 914–924, 2002.
- [150] I. Teraoka, *Polymer solutions*. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [151] K. Shida, K. Ohno, Y. Kawazoe, and Y. Nakamura, “Hydrodynamic factors for linear and star polymers on lattice under the theta condition,” *Polymer*, vol. 45, no. 5, pp. 1729–1733, 2004.
- [152] W. Radke and A. H. E. Müller, “Mean square radius of gyration and hydrodynamic radius of jointed star (dumbbell) and h-comb polymers,” *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 5, no. 4, pp. 759–769, 1996.
- [153] F. Ganazzoli, “Conformations and dynamics of stars and dendrimers: the gaussian self-consistent approach,” *Condensed Matter Physics*, vol. 5, no. 1,

- pp. 37–71, 2002.
- [154] W. Kuhn, “Ueber die gestalt fadenfoermiger molekuele in loesungen,” *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 68, no. 1, pp. 1435–1536, 1934.
- [155] K. W. Plaxco, K. T. Simons, and D. Baker, “Contact order, transition state placement and the refolding rates of single domain proteins¹¹edited by p. e. wright,” *Journal of Molecular Biology*, vol. 277, no. 4, pp. 985–994, 1998.
- [156] H. Neurath, G. R. Cooper, and J. O. Erickson, “The shape of protein molecules: li. viscosity and diffusion studies of native proteins,” *Journal of Biological Chemistry*, vol. 138, no. 1, pp. 411–436, 1941.
- [157] J. G. Kirkwood, “The general theory of irreversible processes in solutions of macromolecules,” *Journal of Polymer Science*, vol. 12, no. 1, pp. 1–14, 1954.
- [158] J. de la Torre, O. Llorca, J. Carrascosa, and J. Valpuesta, “Hydromic: prediction of hydrodynamic properties of rigid macromolecular structures obtained from electron microscopy images,” *European Biophysics Journal*, vol. 30, no. 6, pp. 1432–1017, 2001.
- [159] D. E. Kranbuehl and P. H. Verdier, “Relaxation of the aspherical shapes of random-coil polymer chains,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 67, no. 1, pp. 361–365, 1977.
- [160] J. Aronovitz and D. Nelson, “Universal features of polymer shapes,” *Journal de Physique*, vol. 47, no. 9, pp. 1445–1456, 1986.
- [161] J. Rudnick and G. Gaspari, “The aspharity of random walks,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 19, no. 4, pp. L191–L194, 1986.
- [162] O. Jagodzinski, E. Eisenriegler, and K. Kremer, “Universal shape properties of open and closed polymer chains: renormalization group analysis and monte carlo experiments,” *Journal de Physique I France*, vol. 2, no. 12, pp. 2243–2279, 1992.
- [163] G. Gaspari, J. Rudnick, and A. Beldjenna, “The shapes of open and closed random walks: a $1/d$ expansion,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 20, no. 11, p. 3393, 1987.
- [164] M. Bishop, J. H. R. Clarke, A. Rey, and J. J. Freire, “The shape of linear and

- star polymers with and without excluded volume,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 94, no. 5, pp. 4009–4011, 03 1991.
- [165] O. Jagodzinski, “The asphericity of star polymers: a renormalization group study,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 27, no. 5, p. 1471, 1994.
- [166] V. Blavatska and R. Metzler, “Conformational properties of complex polymers: rosette versus star-like structures,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 48, no. 13, p. 135001, 2015.
- [167] G. Wei, “New approaches to shapes of arbitrary random walks,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 222, no. 1, pp. 155–160, 1995.
- [168] C. von Ferber, M. Bishop, T. Forzaglia, C. Reid, and G. Zajac, “The shapes of simple three and four junction comb polymers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 2, p. 024901, 2015.
- [169] S. Zweier and M. Bishop, “The shapes of H-comb polymers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 11, p. 116101, 2009.
- [170] M. Bishop, J. Stone, C. von Ferber, and R. de Regt, “The shapes of ideal five junction comb polymers in two and three dimensions,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 484, pp. 57–65, 2017.
- [171] M. Fixman, “Excluded Volume in Polymer Chains,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. , pp. 1656–1659, 1955.
- [172] G. C. Berry and T. A. Orofino, “Branched Polymers. III. Dimensions of Chains with Small Excluded Volume,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 40, no. , pp. 1614–1621, 1964.
- [173] des Cloizeaux, J., “Polymers in solutions : principles and applications of a direct renormalization method,” *Journal de Physique France*, vol. 42, no. 5, pp. 635–652, 1981.
- [174] Y. Oono, T. Ohta, and K. F. Freed, “Application of dimensional regularization to single chain polymer static properties: Conformational space renormalization of polymers. III,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, no. 11, pp. 6458–6466, 1981.

- [175] Y. Oono and K. F. Freed, “Conformation space renormalization of polymers. I. Single chain equilibrium properties using Wilson-type renormalization,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 75, no. 2, pp. 993–1008, 1981.
- [176] Y. Oono and K. F. Freed, “Conformation space renormalization of polymers. II. Single chain dynamics based on chain diffusion equation model,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 75, no. 2, pp. 1009–1015, 1981.
- [177] J. J. Prentis, “Spatial correlations in a self-repelling ring polymer,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, no. 3, pp. 1574–1583, 02 1982.
- [178] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Ring polymers in crowded environment: Conformational properties,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 9, p. 094906, 2014.
- [179] J. Higgins, K. Dodgson, and J. Semlyen, “Studies of cyclic and linear poly(dimethyl siloxanes): 3. neutron scattering measurements of the dimensions of ring and chain polymers,” *Polymer*, vol. 20, no. 5, pp. 553–558, 1979.
- [180] A. Miyake and K. F. Freed, “Excluded volume in star polymers: chain conformation space renormalization group,” *Macromolecules*, vol. 16, no. 7, pp. 1228–1241, 1983.
- [181] V. Blavatska, C. von Ferber, and Y. Holovatch, “Disorder effects on the static scattering function of star branched polymers,” *Condensed Matter Physics*, vol. 15, no. 3, p. 33603, 2012.
- [182] A. L. Kholodenko and K. F. Freed, “Theta point (“tricritical”) region behavior for a polymer chain: Transition to collapse,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 2, pp. 900–924, 01 1984.
- [183] K. F. Freed, “Excluded volume effects in polymers attached to surfaces: Chain conformational renormalization group,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 6, pp. 3121–3132, 1983.
- [184] A. M. Nemirovsky and K. F. Freed, “Excluded volume effects for polymers in presence of interacting surfaces: Chain conformation renormalization group,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 8, pp. 4166–4182, 1985.
- [185] Y. Kim, “Renormalisation-group study of self-avoiding walks on the random

- lattice,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 16, no. 8, p. 1345, 1983.
- [186] V. Blavatska, C. von Ferber, and Y. Holovatch, “Shapes of macromolecules in good solvents: field theoretical renormalization group approach,” *Condensed Matter Physics*, vol. 14, no. 3, pp. 33701: 1–20, 2011.
- [187] K. Haydukivska and V. Blavatska, “Loop statistics in polymers in crowded environment,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, no. 8, p. 084901, 2016.
- [188] Y. S. Sdranis and M. K. Kosmas, “Conformational properties of a diblock copolymer molecule,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 83, no. 6, pp. 819–835, 1987.
- [189] C. H. Vlahos, A. Horta, and J. J. Freire, “Conformational properties of axbf-x star copolymers,” *Macromolecules*, vol. 25, no. 22, pp. 5974–5980, 1992.
- [190] Y. Nakamura, Y. Wan, J. W. Mays, H. Iatrou, and N. Hadjichristidis, “Radius of gyration of polystyrene combs and centipedes in solution,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 22, pp. 8323–8328, 2000.
- [191] W.-C. W. Li, “On negative eigenvalues of regular graphs,” *Comptes rendus de l’Academie des Sciences - Series I - Mathematics*, vol. 333, no. 10, pp. 907–912, 2001.
- [192] W. Burchard and S. B. Ross-Murphy, “Physical networks : polymers and gels,” in *Materials Science, Chemistry, Physics*, 1990.
- [193] A. H. Clark and S. B. Ross-Murphy, “Structural and mechanical properties of biopolymer gels,” in *Biopolymers*, (Berlin, Heidelberg), pp. 57–192, Springer Berlin Heidelberg, 1987.
- [194] M. A. Winnik and A. Yekta, “Associative polymers in aqueous solution,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 2, no. 4, pp. 424–436, 1997.
- [195] C. Chassenieux, T. Nicolai, and L. Benyahia, “Rheology of associative polymer solutions,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 16, no. 1, pp. 18–26, 2011.

- [196] H. Oike, H. Imaizumi, T. Mouri, Y. Yoshioka, A. Uchibori, and Y. Tezuka, “Designing unusual polymer topologies by electrostatic self-assembly and covalent fixation,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 40, pp. 9592–9599, 2000.
- [197] S. Caracciolo, A. Pelissetto, and A. D. Sokal, “Non-local monte carlo algorithm for self-avoiding walks with variable length and free endpoints,” *Nuclear Physics B - Proceedings Supplements*, vol. 20, pp. 68–71, 1991.
- [198] N. Madras and A. D. Sokal, “The pivot algorithm: A highly efficient monte carlo method for the self-avoiding walk,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 50, no. 1, p. 109, 1988.
- [199] G. S. Grest, K. Kremer, and T. A. Witten, “Structure of many arm star polymers: a molecular dynamics simulation,” *Macromolecules*, vol. 20, no. 6, pp. 1376–1383, 1987.
- [200] G. S. Grest and K. Kremer, “Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath,” *Physical Review A*, vol. 33, no. 5, pp. 3628–3631, 1986.
- [201] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [202] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, “Vmd: Visual molecular dynamics,” *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996.
- [203] R. D. Groot and P. B. Warren, “Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, no. 11, pp. 4423–4435, 1997.
- [204] M. Bishop and C. J. Saltiel, “Radius of gyration of uniform h-comb polymers in two and three dimensions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, no. 11, pp. 9170–9171, 1993.
- [205] J. M. Ilnytskyi and Y. Holovatch, “How does the scaling for the polymer chain in the dissipative particle dynamics hold?,” *Condensed Matter Physics*, vol. 10, no. 4, p. 539, 2007.
- [206] M. L. Mansfield and J. F. Douglas, “Properties of knotted ring polymers.

- ii. transport properties,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 4, p. 044904, 2010.
- [207] Y. Kantor, “Knots in polymers,” *Pramana – Journal of Physics*, vol. 64, no. 6, pp. 1011–1017, 2005.
- [208] E. Orlandini and S. G. Whittington, “Statistical topology of closed curves: Some applications in polymer physics,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, no. 2, pp. 611–642, 2007.
- [209] D. Boris and M. Rubinstein, “A self-consistent mean field model of a starburst dendrimer: Dense core vs dense shell,” *Macromolecules*, vol. 29, no. 22, pp. 7251–7260, 1996.
- [210] R. La Ferla, “Conformations and dynamics of dendrimers and cascade macromolecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, no. 2, pp. 688–700, 1997.
- [211] E. F. Casassa and G. C. Berry, “Angular distribution of intensity of rayleigh scattering from comblike branched molecules,” *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, vol. 4, no. 6, pp. 881–897, 1966.
- [212] M. Daoud and J. Cotton, “Star shaped polymers : a model for the conformation and its concentration dependence,” *Journal de Physique*, vol. 43, no. 3, pp. 531–538, 1982.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ
ДИСЕРТАЦІЇ

1. K. Haydukivska and V. Blavatska, “Probability of loops formation in star polymers in long range correlated disorder,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, no. 18, p. 184904, 2017.
2. K. Haydukivska and V. Blavatska, “Universal size properties of a star-ring polymer structure in disordered environments,” *Physical Review E*, vol. 97, no. 3, p. 032502, 2018.
3. K. Haydukivska and V. Blavatska, “Universal features of complex n-block copolymers,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 52, no. 50, p. 505004, 2019.
4. O. Kalyuzhnyi, K. Haidukivska, V. Blavatska, and J. Ilnytskyi, “Universal size and shape ratios for arms in star-branched polymers: Theory and mesoscopic simulations,” *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 28, no. 4, p. 1900012, 2019.
5. K. Haydukivska, V. Blavatska, and J. Paturej, “Universal size ratios of gaussian polymers with complex architecture: radius of gyration vs hydrodynamic radius,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, p. 14127, 2020.
6. V. Blavatska, K. Haydukivska, and Y. Holovatch, “Shape analysis of random polymer networks,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 32, no. 33, pp. 335102(1–20), 2020.
7. K. Haydukivska, O. Kalyuzhnyi, V. Blavatska, and J. Ilnytskyi, “On the swelling properties of pom-pom polymers in dilute solutions. part 1: Symmetric case,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 328, p. 115456, 2021.
8. K. Haydukivska, V. Blavatska, J. S. Kłos, and J. Paturej, “Conformational properties of hybrid star-shaped polymers comprised of linear and ring arms,”

- Physical Review E*, vol. 105, no. 3, p. 034502, 2022.
9. K. Haydukivska, O. Kalyuzhnyi, V. Blavatska, and J. Ilnytskyi, “Swelling of asymmetric pom-pom polymers in dilute solutions,” *Condensed Matter Physics*, vol. 25, no. 2, p. 23302, 2022.
 10. K. Haydukivska and V. Blavatska, “Toy models of multibranched polymers: opened vs circular structures,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 55, no. 14, p. 145001, 2022.
 11. K. Haydukivska and Blavatska, “On the swelling properties of pom-pom polymers: impact of backbone length,” *Condensed Matter Physics*, vol. 26, no. 2, p. 23301, 2023.
 12. K. Haydukivska, V. Blavatska, and J. Paturej, “Molecular conformations of dumbbell-shaped polymers in good solvent,” *Physical Review E*, vol. 108, no. 3, p. 034502, 2023.
 13. K. Haydukivska, V. Blavatska, and J. Paturej, “The size and shape of snowflake-shaped polymers in dilute solution: Analytical and numerical approaches,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 392, p. 123430, 2023.
 14. K. Haydukivska and V. Blavatska, “Universal properties of branched copolymers in dilute solutions,” *Condensed Matter Physics*, vol. 27, no. 1, p. 13301, 2024.

Додаток Б

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Ключові результати досліджень доповідались на наукових зустрічах: Ulam computer Simulations Workshop: Challenges & Opportunities in Molecular Simulations (Lviv, Ukraine, 2017); 18th International NTZ-Workshop on New Developments in Computational Physics (Leipzig, Germany, 2017); Workshop on current problems in physics (Lviv, Ukraine, 2018); 19-та Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, Україна, 2019); 5th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications (Lviv, Ukraine, 2019); Різдвяні дискусії (Львів, Україна, 2020); 20-ї Всеукраїнської школи-семінару та конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, Україна, 2020); 20th International NTZ-Workshop on New Developments in Computational Physics (Leipzig, Germany, 2020); XI Young Scientists Conference Problems of Theoretical Physics (Kyiv, Ukraine, 2020); 46th Conference of Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO46) (Riga, Latvia, 2021); 22-й Всеукраїнської школи-семінару та конкурсу молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, Україна, 2022); Workshop on current problems in physics (Lviv, Ukraine, 2023), а також на семінарах "Статистична фізика складних систем" Інституту фізики конденсованих систем НАН України та семінарах відділу комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем Інституту фізики конденсованих систем НАН України