

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ГАЙДУКІВСЬКА Христина Аркадіївна



УДК 538.9, 539.2

ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗМІРУ ТА ФОРМИ В  
СТАТИСТИЧНОМУ ОПИСІ ПОЛІМЕРНИХ СТРУКТУР

01.04.02 – теоретична фізика  
(104 – фізика та астрономія)

РЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Львів - 2024

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

Науковий консультант: Доктор фізико-математичних наук  
**Блавацька Вікторія Богданівна**,  
Інститут фізики конденсованих систем НАН  
України, завідувач лабораторії статистичної фізики складних систем.

Офіційні опоненти: академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Лев Богдан Іванович**, Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України, завідувач відділу синергетики;

доктор фізико-математичних наук, професор **Ровенчак Андрій Адамович**, Львівський національний університет імені Івана Франка, професор кафедри теоретичної фізики імені професора Івана Вакарчука;

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник **Токарев Віктор Сергійович**, Інститут хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка», професор кафедри органічної хімії

Захист відбудеться «19» березня 2025 року о 15.30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 79011 м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79026 м. Львів, вул. Козельницька, 4, а також на сайті спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 за посиланням: <https://www.icmp.lviv.ua/node/6658>

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



А.М. Швайка

## ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОБОТИ

Дисертаційна робота присвячена аналітичному опису та чисельному моделюванню універсальних характеристик полімерних структур в сильнорозведених розчинах, а саме складногалужених полімерів (містять петлі або більше ніж один центр галуження) як однорідної так і неоднорідної природи. Дослідження подібних систем є ключовим для глибокого розуміння складних процесів, що відбуваються в біологічних, хімічних та фізичних системах, де спостерігаються такі об'єкти. Це дозволяє розкрити фундаментальні механізми та закономірності, які лежать в основі цих процесів.

**Актуальність теми.** В останні десятиліття значна увага приділяється синтезу макромолекул з нелінійною архітектурою <sup>1</sup>, а розвиток методів синтезу та очищення дозволяє отримувати монодисперсні зразки полімерів зі складною архітектурою. Значна увага в хіміків, що займаються полімерним синтезом зосереджується на копіюванні властивостей природних полімерів, беручи приклади з природи та шляхів формування складних полімерів в ній.

Прикладами складних архітектур серед природних макромолекул є зокрема мітохондріальна ДНК та ДНК деяких бактерій, що мають кільцеву архітектуру <sup>2</sup>. Замкнені полімерні ланцюжки також з'являються в процесах петлеутворення, що відіграють важливу роль в стабілізації глобулярних протеїнів <sup>3</sup>, компактифікації ДНК <sup>4</sup> та регулюванні генів <sup>5</sup>. Іншим прикладом полімерних макромолекул зі складною архітектурою є полісахариди, що дуже часто характеризуються гіпергалуженою структурою. Загалом полісахариди мають високу біосумісність і низьку токсичність, що робить їх привабливими для біомедичних застосувань. З цією метою синтезуються модифіковані полісахариди, що задовольняють вимогам до їх використання <sup>6</sup>.

Характерний розмір кільцевих полімерів в розчині є нижчий ніж в їх лінійних аналогів в результаті чого для них характерна нижча в'язкість в розчині та відсутність плато в'язкості в розплаві. Змішування лінійних та кільцевих полімерів, як і хімічне прикріплення кілець до ланцюжків відкриває нове поле для

<sup>1</sup>A. Duro-Castano, J. Movellan та M. J. Vicent. *Biomater. Sci.*, **3** 1321–1334 (2015); R. M. England та S. Rimmer. *Polym. Chem.*, **1**, 1533–1544 (2010). T. Higashihara et al. *Polymer Journal*, **155**–160(2012); Y. Zheng et al. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 4091–4130 (2015); G. Polymeropoulos et al. *Macromolecules* **50**, 1253–1290 (2017)

<sup>2</sup>W. Fiers та R. L. Sinsheimer. *J. Mol. Biol.* **5**, 424-434 (1962); H.-X. Zhou. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9280-9281 (2003)

<sup>3</sup>J. Perry та R. Wetzel. *Science*, **226**, 555-557 (1984); J. A. Wells та D. B. Powers., *JBC*, **261**, 6564-6634 (1986); C. N. Pace et al., *JBC*, **263**, P11820-11825 (1988); A. D. Nagi та L. Regan. *Folding and Design*, **2**, 67-75 (1997)

<sup>4</sup>P. Fraser. *Current Opinion in Genetics & Development* **16** 490-495 (2006); M. Simonis et al. *Nature Genetics*, **38**, 1348-1354 (2006); J. Dorier та A. Stasiak. *Nucleic Acids Research* **37**, 6316-6322 (2009)

<sup>5</sup>Rippe, P. H. von Hippel та J. Langowski. *Trends in Biochemical Sciences*, **20**, 500-506 (1995); K. B. Towles et al. *Physical Biology* **6** 025001 (2009)

<sup>6</sup>Saadati, M. Hasanzadeh та F. Seidi. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **142**, c. 116308 (2021); Y. Tao et al. *Carbohydr. Polym.*, **128**, c. 179–187 (2015)

матеріалів з наперед заданими фізичними властивостями, що є важливим серед іншого при розробці екологічно чистих полімерів <sup>7</sup>.

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 їх взаємодію з молекулами-цільми. Для них також характерний вищий фактор набухання та вище значення навантаження на розрив в набухлих мережах та вища термостабільність <sup>8</sup>. Циклічна архітектура також веде до зниження взаємопроникнення та тертя між полімерним покриттям та поверхнею <sup>9</sup> та дозволяє підлаштовувати розмір доменів в самоорганізованих матеріалах <sup>10</sup>. Присутність кілець в полімерних розплавах веде до збільшення плато в'язкості <sup>11</sup>, а ковалентне з'єднання їх з вільними кінцями ланцюжків веде до подальшого його зростання <sup>12</sup>. 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. 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.

Найпростішим прикладом полімерів з більше ніж одним центром галуження є пом-пом полімери <sup>13</sup>. Цей полімер складається з лінійної основи та прикріплених до неї зіркових полімерів. Ці полімери в розплавах характеризуються підвищеною у порівнянні з зірковими полімерами в'язкістю та появою феномену

<sup>7</sup>D. K. Schneiderman and M. A. Hillmyer. *Macromolecules* **50**, 3733–3749 (2017)

<sup>8</sup>Jonathan D. Halverson et al *J. Chem. Phys.*, **134**, 204905 (2011); Y. Tezuka. *Polymer Journal*, **44**, 1159–1169 (2012); Z. Jia and M. J. Monteiro., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50**, 2085–2097 (2012); K. Zhang and G. N. Tew, *React. Funct. Polym.*, **80**, 40–47 (2014); K. Zhang et al, *J. Am. Chem. Soc.* **133**,4140–4148 (2011); Y. Doi et al., *Macromolecules* **48**, 3140–3147 (2015)

<sup>9</sup>A. Erbas and J. Paturej. *Soft Matter* **11**, 3139–3148 (2015)

<sup>10</sup>J. E. Poelma et al. *ACS Nano* **6**,10845–10854 (2012).

<sup>11</sup>J. D. Halverson et al, *PRL*, **108**, 038301 (2012)

<sup>12</sup>Y. Doi et al., *Macromolecules*, **48**, 8667–8674 (2015); Y. Doi et al, *Soft Matter*, **16**, 8720–8724 (2020)

<sup>13</sup>D. M. Knauss and Tianzi Huang., *Macromolecules*, **35**, 2055–2062 (2002); N. Hadjichristidis et al., *Macromolecules*, **33**, 2424–2436 (2000)

затвердіння під дією одновісного розтягуючого потоку <sup>14</sup>.

Гіпергалужений полімер є терміном, що описує широкий клас макромолекул, що мають велику кількість центрів галуження, ці структури маю характерні тривимірні структури з багатьма гілками, що відходять від кожного з центрів галуження. Присутність великої кількості вільних кінців та порожнин в середині відкриває широкі можливості для їх застосування при адресна доставка ліків <sup>15</sup>, інкапсуляція барвників <sup>16</sup>, очищення білків <sup>17</sup>, утворення нанокристалів <sup>18</sup>, створення світловипромінюючих матеріалів <sup>19</sup>, матеріалів для покриття поверхонь <sup>20</sup>, використання в діагностиці в біоображеннях <sup>21</sup>, інженерія біологічно сумісних тканин <sup>22</sup>, біоклеїв <sup>23</sup> та інше.

В той час коли в'язкоеластичні і динамічні властивості полімерних розплавів і концентрованих розчинів відіграють центральну роль в розумінні властивостей полімерних матеріалів в їх найпоширеніших застосуваннях, конформаційні властивості полімерів в сильно-розведених розчинах також привертають суттєвий інтерес <sup>24</sup>. На практиці вони зокрема використовуються як модифікатори в'язкості в мастилах, тут архітектура макромолекул відіграє суттєву роль так як вона не тільки важлива для отримання потрібної в'язкості, але в той же час може зокрема продовжувати термін використання мастила так як в залежності від їх архітектури макромолекули руйнуються по різному <sup>25</sup>. Відомо, що як лінійні так і галуженні полімери характеризуються значно нижчою в'язкістю в розчині в порівнянні з їх лінійними аналогами, вона також знижується зі зростанням ступені галуження <sup>26</sup>.

Однак найбільшу цінність сильно-розведені розчини мають саме для вивчення властивостей архітектури, що дозволяє прогнозувати їх властивості при подальшому утворенні матеріалів <sup>27</sup>, так як велика відстань між макромолекулами в сильно-розведених розчинах дозволяє ефективно вивчати окрему макромолекулу.

<sup>14</sup>T. C. B. McLeish and R. G. Larson. *Journal of Rheology* **42**, 81–110 (1998)

<sup>15</sup>A. Duro-Castano, J. Movellan and M. J. Vicent., *Biomater. Sci.*, **3**, 1321-1334 (2015); Wuliji Saiyin et al., *Molecular Pharmaceutics*, **11**, 1662–1675 (2014)

<sup>16</sup>T. Higashihara et al., *Polym. J.* **44**, 14–29 (2012); S. Yu et al., *Biomacromolecules*, **15**, 1828–1836 (2014)

<sup>17</sup>R. M. England and S. Rimmer., *Polym. Chem.*, **1**, 1533–1544 (2010); S. Carter et al., *Biomacromolecules*, **7**, 1124–1130 (2006)

<sup>18</sup>X. Hu, L. Zhou and C. Gao., *Colloid and Polymer Science*, **289**, 1435–1536 (2011)

<sup>19</sup>J. Li, Z. Bo., *Macromolecules*, **37**, 2013-2015 (2004)

<sup>20</sup>D. Zhang et al., *RSC Adv.*, **3**, 3095-3102 (2013)

<sup>21</sup>Q. Zhu et al., *RSC Adv.*, **3**, 2071–2083 (2013)

<sup>22</sup>J. G. Zhang et al., *Bioconjugate Chemistry*, **19**, 1241–1247, (2008).

<sup>23</sup>H. Zhang et al., *Biomaterials*, **35**, 711-719 (2014)

<sup>24</sup>Zhen-Gang Wang., *Macromolecules*, **50**, 9073–9114 (2017)

<sup>25</sup>TX) Kioovsky Thomas E. (Houston. Star-shaped dispersant viscosity index improver. 1978

<sup>26</sup>D. M. Knauss and Tianzi Huang., *Macromolecules*, **35**, 2055–2062 (2002)

<sup>27</sup>W. Burchard. *Branched Polymers II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999, c. 113–194. isbn: 978- 3-540-49780-6.

**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 методику 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 ступе-

нем 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 ефективна 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 [1–14] було розраховано розмірні характеристики в межах неперервної моделі; роботах [9, 12–14] розроблено код для імплементації стрижневого алгоритму; у роботі [5] запропоновано алгоритм для розрахунку гідродинамічного радіуса в рамках неперервної моделі; у роботах [12, 13] виконано розрахунок спостережуваних величин в рамках молекулярної динаміки.

Здобувач брала безпосередню участь в обговоренні всіх результатів у проведених дослідженнях та постановці задач в [1–5, 7–14]

**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 (Leopzig, Germany, 2017); Workshop on current problems in physics (Lviv, Ukraine, 2018); 19-та Всеукраїнська школа-семинар 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); Підняті дискусії (Львів, Україна, 2020); 20-ї Всеукраїнської школи-семинару та кон-



курсу 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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми дослідження, чітко сформульовано мету та конкретні завдання, які необхідно вирішити. Також визначено наукову новизну одержаних результатів та окреслено їх практичне значення для відповідної галузі знань.

В **першому розділі** здійснено огляд робіт присв'ячених вивченню характеристик розміру та форми складних полімерних молекул в сильнорозведених розчинах.

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

На мові неперервної моделі радіус гірації та гідродинамічний радіус для полімеру даються виразами:

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

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

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  $F$  траєкторій. Перший з виразів є шпуром тензора гірації, а другий – тензора Озеена. Усереднення проводиться з гамільтоніаном  $H_0 = \sum_{i=1}^F \frac{1}{2} \int_0^{L_i} \left( \frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2$

У випадку радіусу гірації для розрахунку середнього під знаком інтегрування використовується ідентичність <sup>28</sup>:

$$\begin{aligned} \langle (\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))^2 \rangle &= -2 \frac{d}{d|\vec{k}|^2} \xi(\vec{k})_{\vec{k}=0}, \\ \xi(\vec{k}) &\equiv \langle e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))} \rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

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 квадрату, що в свою чергу робить можливим виконання інтегрування за всіма можливими траєкторіями (усереднення).

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

$$|\vec{r}|^{-1} = (2\pi)^{-d} \int d\vec{k} 2^{d-1} \pi^{\frac{d-1}{2}} \Gamma\left(\frac{d-1}{2}\right) k^{1-d} e^{i\vec{r}\vec{k}}. \quad (4)$$

Це дозволяє як і у випадку виразу для радіусу гірації спочатку провести усереднення за траєкторіями для  $e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i(s_2) - \vec{r}_j(s_1))}$ , авже потім відінтегрувати за хвильовим вектором  $\vec{k}$ . Використовуючи такий підхід відтворюється відомий вираз для гідродинамічного радіусу ланцюжка<sup>28</sup>, з тим що запропонована вище схема дозволяє проводити розрахунки для складногалужених архітектур.

Застосовуючи описану вище методику для розрахунку гідродинамічного радіусу, був розглянутий розетковий полімер – узагальнена полімерна архітектура з одним центром галуження <sup>29</sup>. Схематично вона зображена на рисунку 1. В 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:

$$Z_{rosette} = \frac{1}{Z_0} \int D\vec{r} \prod_{i=1}^{f_c+f_r} \delta(\vec{r}_i(0)) \prod_{j=1}^{f_r} \delta(\vec{r}_j(L) - \vec{r}_j(0)) e^{-H_0} \quad (5)$$

тут перший добуток дельта-функцій вказує на початок всіх траєкторій в початку координат, а другий те що  $f_r$  з них там же ж і закінчуються, утворюючи

<sup>28</sup>J. des Cloizeaux and G. Jannink, *Polymers in Solution: their modelling and structure*. Clarendon Press:Oxford, 1991.

<sup>29</sup>V. Blavatska and R. Metzler, *J. Phys. A-Math.*, **48**, 135001 (2015) p.

Розмірне відношення  $\rho^{rosette}$  для розеткових полімерів for the rosette polymers. \* позначає результати зі статті E. Uehara and T. Deguchi. J.Chem.Phys, 145, 164905, (2016) р., \*\* дані статті K. Shida, K. Ohno, Y. Kawazoe, and Y. Nakamura, Polymer, 45 5 (2004) р. 1729-1733, результати молекулярної динаміки (MD) зі статті [5]

$f_c$	$f_r$	Theory	Dif.sim.	MD
1	0	1.504	$1.5045 \pm 0.000533^*$	$1.499 \pm 0.005$
2	0	1.504	$1.5045 \pm 0.000533^*$	$1.499 \pm 0.005$
3	0	1.401	1.11**	$1.395 \pm 0.006$
4	0	1.334	1.04**	$1.336 \pm 0.006$
0	1	1.253	$1.253 \pm 0.013^*$	$1.244 \pm 0.004$
0	2	1.217	$1.215 \pm 0.011^*$	$1.204 \pm 0.010$
0	3	1.171	---	$1.165 \pm 0.011$
0	4	1.143	---	$1.135 \pm 0.012$
1	1	1.415	$1.380 \pm 0.021^*$	$1.401 \pm 0.008$
2	2	1.305	---	$1.295 \pm 0.018$

петлі. Зауважимо, що при  $f_r = 0$  відтворюється зірковий полімер,  $f_r = 1, f_c = 0$  описує випадок кільцевого полімеру, а  $f_r = 1, f_c = 1$  та  $f_r = 1, f_c = 2$  описують пуголовкоподібні полімери.

Традиційно вплив полімерної архітектури та розмірні характеристики описуються відношенням між радіусами гірації складної архітектури та лінійного полімеру  $\langle R_g^2 \rangle_{branched} / \langle R_g^2 \rangle_{linear}$ . Аналогічне відношення для радіусів гірації часом розглядається також, тим не менше більш цікавим є відношення:

$$\rho^{rosette} = \frac{\sqrt{\langle R_g^2 \rangle_{rosette}^0}}{(\langle R_h^{-1} \rangle_{rosette}^0)^{-1}}, \quad (6)$$

яке порівнює дві різні розмірні характеристики. Результати розрахунку і відповідні дані симуляцій для цього відношення у випадку розеткових полімерів наведені в таблиці 1

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. У випадку останнього зниження пов'язане зі зменшенням відстаней між мономерами. Оскільки радіус гірації сильніше залежить від цих відстаней (див. означення) отже він і зменшується сильніше при зростанні густини мономерів в полімерному клубку.

Подальший розгляд розширюється на випадок регулярних гіпергалужених полімерів де лінійна або кільцева основа є декорована розетковими полімерам

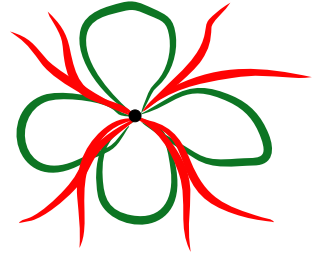


Рис. 1: Схематичне зображення розеткового полімеру з чотирма кільцями  $f_r = 4$  і вісьмома ланцюжками  $f_c = 8$ .

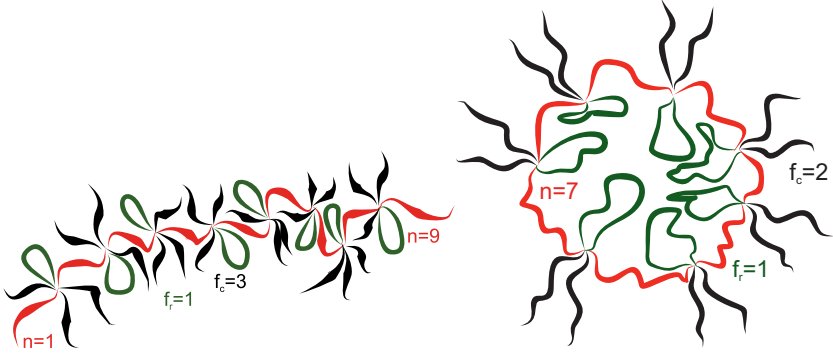


Рис. 2: Схематичне зображення "йоршикового" полімеру з боковими ланцюжками у формі кілець та ланцюжків з лінійною та кільцевою основами відповідно зліва і справа.

("йоршикові" полімери). Схематично ці архітектури зображені на рисунку 2.

У випадку "йоршикового" полімеру з лінійною основою статистична сума записується в формі:

$$Z_{bb} = \frac{1}{Z_0} \int D\vec{r} \prod_{k=1}^{n-1} \delta(\vec{r}_k(L_b) - \vec{r}_{k+1}(0)) \prod_{i=1}^{f_c+f_r} \delta(\vec{r}_i(L) - \vec{r}_i(0)) \prod_{j=1}^{f_r} \delta(\vec{r}_j(L) - \vec{r}_j(0)) e^{-H_0} \quad (7)$$

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 безмежновдгих ланцюжків відношення між довжиною сегменту основи та довжиною бокового ланцюжка залишається постійною величиною  $\lim_{L \rightarrow \infty} (L_b/L) = l$ .

Значення відношення для окремо вибраних параметрів наведені на рисунку 3 зліва. На відміну від відношення  $\langle R_g^2 \rangle_{\text{branched}} / \langle R_g^2 \rangle_{\text{linear}}$  для якого спостерігається монотонно спадна поведінка, відношення  $\rho$  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 в 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 вплив бокових галужень на конформаційні властивості макромолекули. Більш детальний аналіз впливу цього параметру є цікавим при врахуванні відштотвухвання між мономерами.

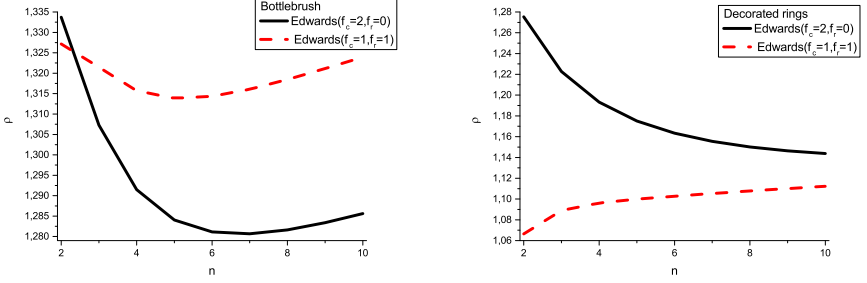


Рис. 3: Розмірне відношення  $\rho$  як функція кількості сегментів основи  $n$  при фіксованому значенні  $l = 1$  та для різних наборів параметрів галуження. Зліва наведені результати для “йоршикових” полімерів з лінійною основа, а справа з кільцевою.

У випадку “йоршикового” полімеру з кільцевою основою, 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 в цьому випадку розглядається  $n$ , а не  $n-1$  центри галуження (див. рис. 2).

Математично архітектура задається статистичною сумою:

$$Z_{dr} = \frac{1}{Z_0} \int D\vec{r} \delta(\vec{r}_n(L) - \vec{r}_0(0)) \prod_{k=0}^{n-1} \delta(\vec{r}_k(L) - \vec{r}_{k+1}(0)) \prod_{i=1}^{f_c+f_r} \delta(\vec{r}_k(L) - \vec{r}_i(0)) \prod_{j=1}^{f_r} \delta(\vec{r}_j(L) - \vec{r}_j(0)) e^{-H_0} \quad (8)$$

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  $k$  в цьому виразі на відміну від аналогічного для лінійної основи починається з нуля, щоб включити в архітектуру додаткову розетку.

Для порівняння впливу типу основи на відношення  $\rho$  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 3. У випадку лінійної основи “йоршикового” полімеру якісна поведінка відношення не залежала від кількості та типу параметрів галуження, натомість у випадку “йоршикового” полімеру з кільцевою 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. Тим не менше 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.

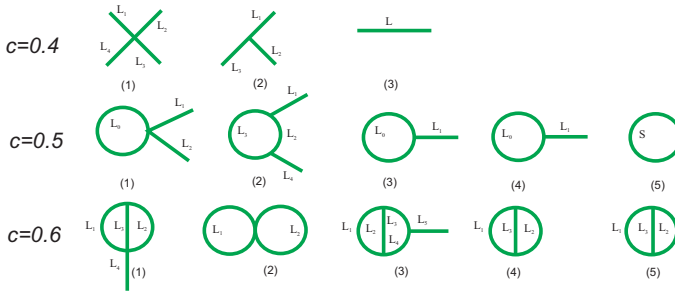


Рис. 4: Схематичне зображення полімерних структур в термінах неперервної моделі. Кожна лінія позначає траєкторію довжиною  $L_i$ .

Досі мова йшла про складні полімерні архітектури, що тим не менше мали певні закономірності в архітектурі, як от кількість та тип структурних елементів та кількість вузлів. Прикладом нерегулярних складногалужених 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 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 вузли з яких виходять лінійні ланцюжки, коли їх більше ніж два такий вузол є центром галуження. 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<sup>30</sup>. Асоційовані полімерні мережі в цьому випадку привертають значну увагу, так утворюються з водорозчинних полімерів, що містять асоціативні групи вздовж ланцюжків<sup>31</sup>. 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. Оскільки по-

<sup>30</sup>W. Burchard, S. B. Ross-Murphy, "Physical networks: polymers and gels," in *Materials Science, Chemistry, Physics*, 1990; 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.

<sup>31</sup>M. A. Winnik and A. Yekta, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2**, 424– 436 (1997); C. Chassenieux, T. Nicolai, and L. Benyahia, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **16**, 18–26 (2011).

Результати для розмірних відношень  $\rho$  полімерних мереж отримані з використанням неперервної моделі

	$\rho_1$	$\rho_2$	$\rho_3$	$\rho_4$	$\rho_5$	$\bar{\rho}$
$c = 0.4$	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

лімерні 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:

$$\overline{\langle A_d \rangle} = \sum_n p_n \langle A_d \rangle_n, \quad \bar{g} = \sum_n p_n g_n \quad (9)$$

Частина п'ятивершинних мереж може бути розрахована в термінах неперервної моделі (див. рисунок. 4). Тут кожен вузол з якого виходять лише два ланцюжки вилучається, а ланцюжки "об'єднуються". Таким чином розглядаються архітектури з різниці довжинами сегментів. У випадку зв'язності  $c = 0.4$  всі три архітектури можуть вважатись зірковим полімером, для зв'язності  $c = 0.5$  всі випадки, за виключенням другого, є розетковими полімерами з елементами різної довжини, у випадку зв'язності  $c = 0.6$  лише друга архітектура є розетковим полімером. Для всіх інших випадків розглядаються свої окреслення статистичної суми і розраховуються відповідно радіуси гірації та гідродинамічні радіуси.

У випадку розмірного відношення  $\langle R_g^2 \rangle_{branched} / \langle R_g^2 \rangle_{linear}$  результати аналітичного розрахунку можна порівняти з результатами отриманими в методі Вея (див.рис. 5 ). 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 радіусу, а отже для цього параметру розрахунок в рамках неперервної моделі залишається найкращою можливістю. Хоча відповідні вирази і отримуються точно вони є громіздкими і

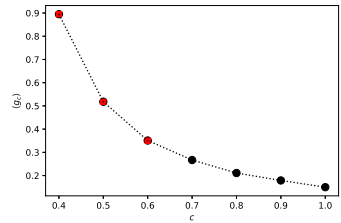


Рис. 5: Порівняння результатів для розмірного відношення  $g_c$  отриманих з використанням методу Вея (чорна штрихова лінія та чорні кружечки) з результатами отриманими в рамках неперервної моделі (Червоні квадрати)

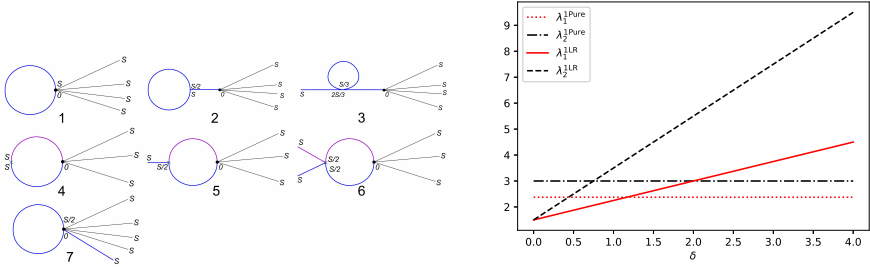


Рис. 6: Зліва: Схематичне представлення різних можливих типів петель на зіркових полімерах. Справа: Скейлінгові показники  $\lambda_1^{\text{Pure}}$ ,  $\lambda_2^{\text{Pure}}$ ,  $\lambda_1^{\text{LR}}$  та  $\lambda_2^{\text{LR}}$  в тривимірному просторі для п'ятигілкового зіркового полімеру  $f = 5$  як функція  $\delta$

для кращого розуміння числові значення для тривимірного простору наведені в таблиці 2.

У **третьому розділі** розглядаються полімери з одним центром галуження. Для початку проводиться аналіз впливу як короткосяжної так і далекосяжної взаємодії на процес утворення петель в зіркових полімерах. Аналітичний розрахунок проводиться в рамках неперервної моделі<sup>32</sup>. Розглядається зірковий полімер з  $f$  гілками 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. 6 Зліва). Статистична сума в загальному дається виразом:

$$\mathcal{Z}_{y,f}^x(L) = \frac{\int \mathcal{D}\vec{r} \delta_y^x \prod_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(0)) e^{-H}}{\int \mathcal{D}\vec{r} \prod_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(0)) e^{-H}}. \quad (10)$$

Інтегрування проводиться за всіма можливими траекторіями для траекторій  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_f$ , а добуток  $\delta$ -функцій  $\delta(\vec{r}_i(0))$  описує початок всіх траекторій з початку координат, що формує зірковий полімер в решті  $\delta_y^x$  ( $x = 1, 2, y = 1, 2, 3, 4$ ) 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. 6 Зліва). Кожна з них дається сумою дельта функцій:  $\delta_1^1 = \sum_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(L) - \vec{r}_a(0))$ ,  $\delta_2^1 = \sum_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(L/2) - \vec{r}_a(0))$ ,  $\delta_3^1 = \sum_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(L) - \vec{r}_a(L/2))$ ,  $\delta_4^1 = \sum_{a=1}^f \delta(\vec{r}_a(2L/3) - \vec{r}_a(L/3))$ ,  $\delta_1^2 = \sum_{a,b=1}^f \delta(\vec{r}_a(L) - \vec{r}_b(L))$ ,  $\delta_2^2 = \sum_{a,b=1}^f \delta(\vec{r}_a(L) - \vec{r}_b(L/2))$ ,  $\delta_3^2 = \sum_{a,b=1}^f \delta(\vec{r}_a(L/2) - \vec{r}_b(L/2))$  де  $H$  ефективний гамільтоніан системи, що дається виразом  $H_{LR} = H_0 + u \int_0^L ds \int_0^s dz \delta(\vec{r}(s) - \vec{r}(z)) + v \int_0^L ds V(\vec{r}(s))$ . Для обчислення

<sup>32</sup>S. F. Edwards, Proceedings of the Physical Society, **85**, 613 (1965).



ймовірностей утворення петель розглядається відношення статистичної суми з даним типом петлі до повної статистичної суми зіркового полімеру:

$$P_y^x = \frac{\overline{Z_{y:f}^x(L)}}{Z_f(L)} \sim L^{\lambda_y^x}, \quad (11)$$

В результаті отримуються аналітичні вирази для цих показників  $\lambda_y^x$ , як ряди за константами  $u$ ,  $w$ :

$$\lambda_1^1 - d/2 = (f + 2)u - (f + 2)w, \quad (12)$$

$$\lambda_2^1 - d/2 = (2f + 2)u - (2f + 2)w, \quad (13)$$

$$\lambda_3^1 - d/2 = 4u - 4w, \quad (14)$$

$$\lambda_4^1 - d/2 = 6u - 6w, \quad (15)$$

$$\lambda_1^2 - d/2 = 3u - 3w, \quad (16)$$

$$\lambda_2^2 - d/2 = 4u - 4w, \quad (17)$$

$$\lambda_3^2 - d/2 = 6u - 6w. \quad (18)$$

Зауважимо, що лише показники  $\lambda_1^1$  та  $\lambda_2^1$  є нетривіальними і залежать від кількості гілок зіркового полімеру  $f$  (див.рис. 6 Справа). Це веде до висновку, що зі зростанням кількості гілок імовірність утворення петель знижується. При  $f = 1$ , показники для випадку короткосяжної взаємодії  $\lambda_1^1$  та  $\lambda_2^1$  відтворюють відомі вирази для лінійного ланцюжка. Всі решту показники незалежно від ступені галуження збігаються з одним з показників для лінійного полімеру<sup>33</sup>.

Для подальшого аналізу показників використовуються значення констант взаємодії в нерухомих точках. У випадку наявності в системі далекосяжних взаємодій ці точки були розраховані в роботі<sup>34</sup>. Загалом в задачі є три нерухоми точки: перша описує гауссовий випадок коли між мономерами відсутні взаємодії ( $u_R^* = 0$ ,  $w_R^* = 0$ ), другий відповідає короткосяжним взаємодіям ( $u_R^* = \frac{\epsilon}{8}$ ,  $w_R^* = 0$ ), або ж випадку полімеру в хорошому розчиннику без домішок. Третій описує випадок присутності в системі далекосяжних взаємодій спричинених або домішками, або наявністю заряду на полімері ( $u_R^* = \frac{\delta^2}{4(\epsilon - \delta)}$ ,  $w_R^* = \frac{\delta(\epsilon - 2\delta)}{4(\delta - \epsilon)}$ )<sup>35</sup>. У першому випадку для показників відтворюється значення  $\lambda_y^x = d/2$ . Зауважимо, що у випадку далекосяжної взаємодії імовірність утворення петель знижується у порівнянні з короткосяжною взаємодією, у випадку нетривіальних показників це зниження є стрімкішим зі зростанням ступені галуження.

З семи архітектур, що утворюються зліплюванням двох мономерів лише три ведуть до утворення структур з одним центром галуження, що є топологічно

<sup>33</sup>K. Haydukivska and V. Blavatska, J. Chem. Phys., **144**, 084901 (2016)

<sup>34</sup>V. Blavats'ka, C. v. Ferber, and Y. Holovatch, Phys. Rev. E, **64**, 041102, (2001).

<sup>35</sup>Тут  $\delta = 4 - a$ ,  $\epsilon = 4 - d$  відхилення від верхніх критичних вимірностей для констант взаємодії  $w$  та  $u$

однаковими та відповідають розетковому полімеру з одним кільцем. Саме для розеткового полімеру в подальшому проводиться розгляд, а решту чотири топології залишаються поза межами розгляду.

Надалі розеткові полімери розглядаються подібно до попереднього розділу і в загальному випадку в першому порядку теорії збурення та першому порядку  $\delta$ ,  $\epsilon$ -розкладу дається виразом:

$$\langle R_g^2 \rangle_{rosette} = \langle R_g^2 \rangle_{rosette}^0 \left( 1 + \frac{2u}{\epsilon} + \frac{2w}{\delta} - (u_0 + w_0) R_1(f_c, f_r) \right) \quad (19)$$

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

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:

$$g_c^{rosette} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{rosette}}{\langle R_g^2 \rangle_{chain}} \quad (20)$$

$$g_s^{rosette} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{rosette}}{\langle R_g^2 \rangle_{star}} \quad (21)$$

тут  $\langle R_g^2 \rangle_c$  та  $\langle R_g^2 \rangle_s$  від повідно вирахи для радіусів гірації ланцюжка та зірки

Для початку проаналізуємо вплив утворення петлі на розмірні характеристики у випадку як короткосяжної так і далекосяжної взаємодії. В цьому випадку обмежись 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 рисунку 7.

Наявність забореного 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. Натомість присутність далекосяжної взаємодії очікувано веде до значного зростання характерного розміру макромолекул. З тим що 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. 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). В цьому випадку спостерігаємо відношення  $g_c$  в околі одиниці, що вказує на порівняно однакові розміри лінійного та зіркового полімеру. Тут

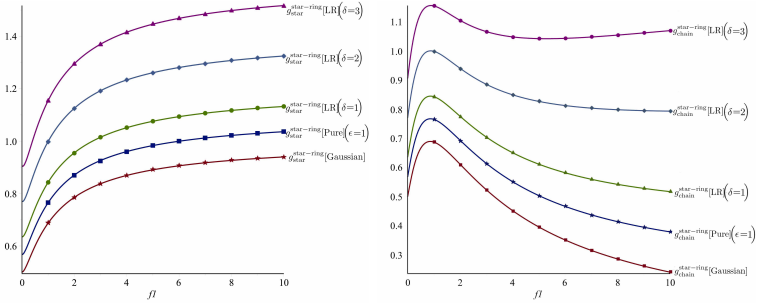


Рис. 7: Розмірне відношення (20 (зліва)) та відношення (21 (справа)) як функція параметру  $f_c$ , розрахована для різних значень нерухомих точок. Зірочками позначено гауссовий випадок; квадратиками: вираз (21) розрахований при  $d = 3$  ( $\epsilon = 1$ ); кружечками, ромбиками і трикутниками відповідні значення цього ж виразу для кореляційного параметру  $a = 3$  ( $\delta = 1$ ),  $a = 2$  ( $\delta = 2$ ),  $a = 1$  ( $\delta = 3$ ) відповідно.

варто зазначити, що результат є лише якісним, а для кількості гілок більше п'яти (одна з них кільце) починає спостерігатись нефізична поведінка.

У випадку короткосяжної взаємодії є можливим порівняння з даними чисельного моделювання методами Монте-Карло з використанням стрижневого алгоритму та молекулярної динаміки. Спільною рисою цих методів є наявність жорсткого потенціалу відштовхування, а відмінною те що перший використовується у випадку дискретного простору (на ґратці), а другий в неперервному просторі.

Обидва параметри, що описують архітектуру розеткового полімеру ( $f_c$  ланцюжків та  $f_r$  кільце) змінюються в межах від одного до чотирьох. На основі даних отриманих в симуляціях розраховувались розмірні відношення (20) та (21) для кожної з розглянутих довжин. Обидва відношення де факто 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:

$$g_i(N) = g_i + A_i/N, \quad (22)$$

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

Тут також варто зазначити що у випадку  $\epsilon$ -розкладу (ренормгруповий підхід) для отримання кількісного порівняння з даними симуляцій треба розглянути внески щонайменше  $\sim \epsilon^2$ , що вимагає розрахунку другого порядку теорії збурень за константою взаємодії, що є надзвичайно громіздкою задачею. Однак Дуглас і Фрід в своїй роботі <sup>36</sup> запропонували наближення, яке дозволяє провести кількісне порівняння теорії з експериментом чи симуляціями враховуючи лише перший порядок теорії збурень. В оригінальній роботі порівняння проводиться лише для кільцевих і зіркових полімерів. Тут

<sup>36</sup>J. Douglas and K. F. Freed, *Macromolecules*, **17**, 2344–2354 (1984).

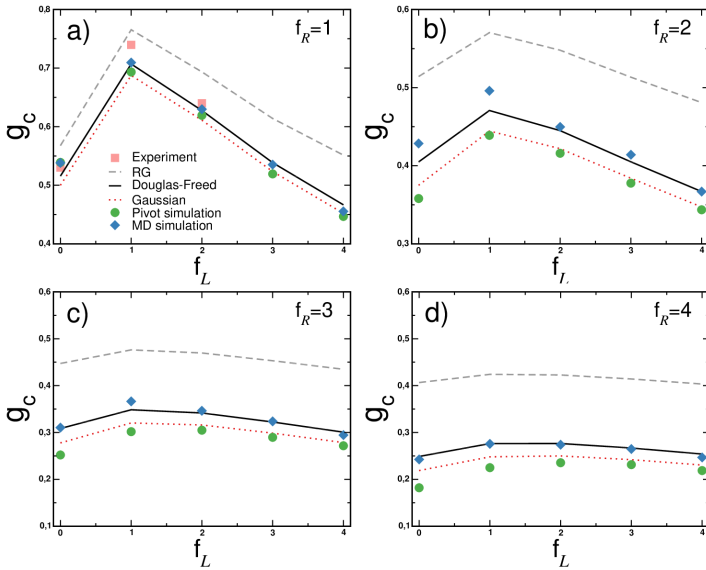


Рис. 8: Розмірне відношення  $g_c$  для розеткових полімерів у порівнянні з лінійним полімером, як функція кількості ланцюжків  $f_c$ . Графіки наведені для різної кількості кілець  $f_r$ , що позначено на рисунках. Дані наведені для двох методів чисельного моделювання: кружечками (ґраткова модель) а ромбиками (модель в неперервному просторі). Лініями позначено дані аналітичних розрахунків: Гауссове наближення (точковою лінією), ренормгрупове передбачення (штриховою лінією) та наближення Дугласа-Фріда (суцільною лінією). Експериментальні дані позначені квадратиками

На рисунках 8 та 9 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 ренормгрупового підходу (штрихові лінії на графіках) дають лише якісне узгодження з результатами як чисельного моделювання (кружечки та ромбики) так і експерименту (квадратики)<sup>37</sup>. Фактично результати ренормгрупи та гауссового наближення (точкова лінія) відображають своєрідні верхню і нижню границю відповідно для чисельних та експериментальних даних. Натомість результати наближення Дугласа-Фріда (суцільна лінія) дають значно краще узгодження з даними як симуляцій в методі молекулярної динаміки так і з даними експериментальних вимірювань. В цьому місці варто зупинитись на факті, що результати отримані у межах ґраткової моделі краще узгоджуються з результатами гауссового наближення а ніж надблизженням Дугласа-Фріда, а часом мають і менші значення ніж прогнозовані для ідеального розеткового полімеру. Для

<sup>37</sup>Y. Doi, et all, *Macromolecules*, **46**, 1075–1081 (2013); J. Higgins, K. Dodgson, and J. Semlyen, *Polymer*, **20**, 553–558, (1979).

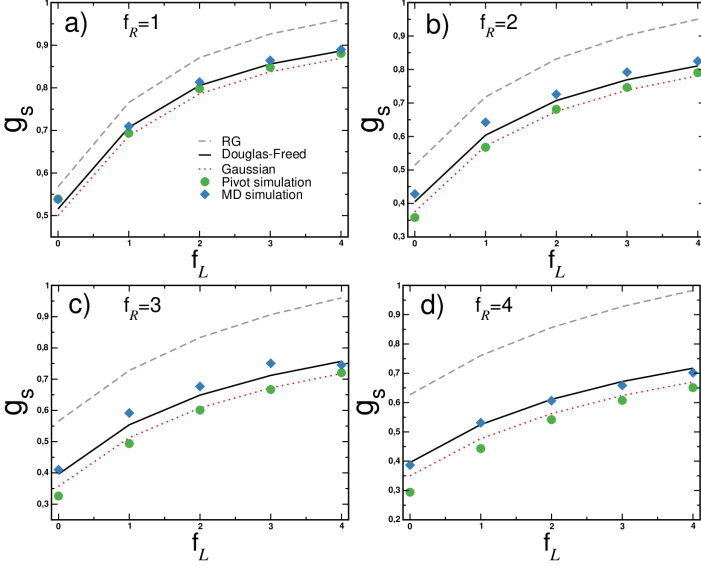


Рис. 9: Розмірне відношення  $g_s$  для розеткових полімерів в порівнянні з зірковим полімером що містить  $f_c + f_r$  гілок. Всі позначення ті ж, що і на рисунку 8.

цього може бути дві причини. Одна з них той факт, що у випадку ґраткової моделі розглядаються відносно короткі гілки до  $N = 150$  кроків в ланцюжку. В цілому цього достатньо і результати отримані для радіусів ґрації для різних  $N$  мають коректну скейлінгову поведінку. Інша причина може походити від дискретного середовища (ґратки) в якому розглядаються розеткові полімери, так як в цьому випадку є суттєво менша кількість доступних конформацій особливо для кільцевих гілок. 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.

В **четвертому розділі** продовжується тема застосовності наближення Дугласа-Фріда до полімерів з двома центрами галуження. З цією метою розглядаються пом-пом та гантелькові полімери (схематично зображені на рисунку 10).

Архітектура пом-пом макромолекули визначається статистичною сумою:

$$Z^{\text{pom-pom}} = \int D\vec{r}(s) \prod_{i=1}^{f_1} \prod_{j=1}^{f_2} \delta(\vec{r}_i(0) - \vec{r}_0(0)) \times \delta(\vec{r}_j(0) - \vec{r}_0(L_c)) e^{-H_F} \quad (23)$$

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

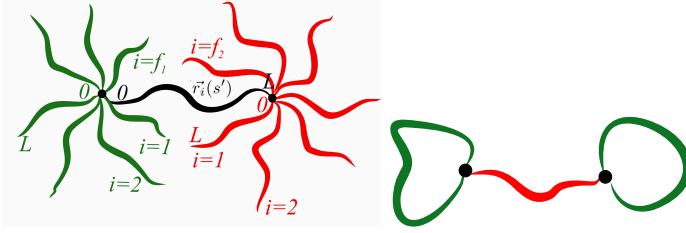


Рис. 10: Зліва:Схематичне зображення пом-пом полімеру, який складається з основи до кінців якої прикріплені центри галуження з функціональностями  $f_1$  та  $f_2$ . Справа:Схематичне зображення гантелькового полімеру

довгих ланцюжків залишається скінченною величиною.

Вираз для радіусу гірації пом-пом полімеру в загальному вигляді можна представити як:

$$\langle R_g^2 \rangle_{pom-pom} = \langle R_g^2 \rangle_{pom-pom}^0 (1 - u_0 R_{pp}(d, l, f_1, f_2)) \quad (24)$$

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

$$\langle R_{g,pom-pom}^2 \rangle_0 = \frac{(f_1 + f_2)(3f_1 + 3f_2 - 2 + 3l^2) + 3(2f_1f_2 + f_1 + f_2)l + l^3}{6(FL)^2}, \quad (25)$$

а  $u_0$  та  $R_{pp}(d, l, f_1, f_2)$  відповідно константа взаємодії, та відповідний коефіцієнт.

Як і в попередньому розгляді для радіусу гірації розглядаються два відношення:

$$g_s^{pom-pom} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{star}}{\langle R_g^2 \rangle_{pom-pom}}, \quad g_c^{pom-pom} = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{pom-pom}}{\langle R_g^2 \rangle_{chain}}, \quad (26)$$

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

Зважаючи на велику кількість параметрів в 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  $l$ .

Для початку пом-пом полімер порівнюється з зірковим полімером  $g_s^{pom-pom}$ , що дається виразом (26). Це відношення визначає наскільки зірковий полімер з  $F$  гілками є компактніший ніж пом-пом полімер з такою самою кількістю гілок. Результати наведені на рисунку 11. 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  $g_s^{pom-pom}(3) \approx g_c^{star}(3) \approx 0.8$ .

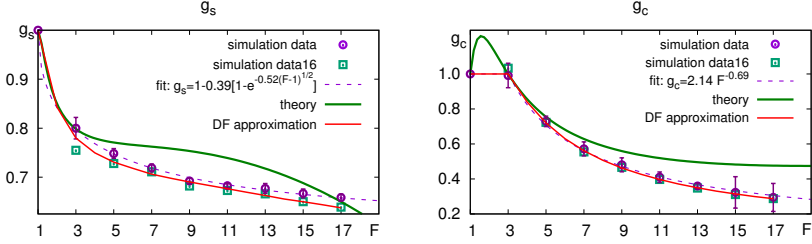


Рис. 11: Розмірні відношення  $g_s^{pom-pom}$  (зліва) та  $g_c^{pom-pom}$  (справа) як функція кількості гілок  $F$ . Символи з вусами зображають результати ДПД симуляцій для довжини гілок  $N_f = 8$ , а символи без вусів зображають результати для довжини гілок  $N_f = 16$ , штрихованою лінією позначено апроксимацію даних симуляції аналітичною функцією, суцільною зеленою лінією позначено результати  $\epsilon$  розкладу (вираз (26)), Суцільною червоною лінією позначено результати наближення Дугласа-Фріда<sup>36</sup>.

В останньому випадку значення взяті з роботи [4]. Зі збільшенням кількості гілок  $F$ , як аналітичні так і чисельні результати вказують на зниження  $g_s^{pom-pom}$ , 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  $F$ , в той час як спадання чисельних результатів можна наблизити виразом  $g_s^{pom-pom} \approx 1 - 0.39[1 - \exp(-0.52)]^{1/2}$ . Результати 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 узгоджуються з результатами симуляцій надзвичайно добре. В основному це спостерігається тому, що наближення дозволяє частково врахувати вищі порядки за  $\epsilon$

Універсальне відношення  $g_c^{pom-pom}$ , що визначається виразом (26), описує компактифікацію пом-пом полімеру з  $F$  гілок у порівнянні з лінійним полімером такої ж молекулярної маси. Результати наведені на рисунку 11. Відзначимо що для значень параметру галуження  $F = 1$  та 3 відношення набуває значення  $g_c^{pom-pom} = 1$ , яке передбачено означенням. А при  $F > 3$  залежність від параметру галуження для результатів симуляцій може бути апроксимована степеневим законом  $g_c^{pom-pom} \approx 2.14F^{-0.69}$ . В 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 в 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 параметру галуження ренормгруповий результат переоцінює значення відношень отримані в симуляціях, однак наближення Дугласа-Фріда

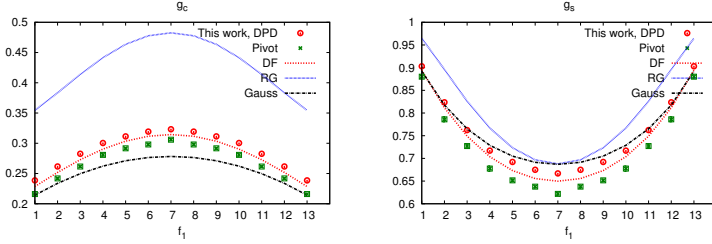


Рис. 12: Розмірне відношення (26) зліва та (26) справа при фіксованій загальній кількості гілок  $F = 15$  як функція параметру галуження на одному з центрів. Синьою лінією зображено результати ренормгрупового розрахунку в одній петлі при  $\epsilon = 1$  ( $d = 3$ ). Червоною штрихованою лінією позначено 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.

знову дає хороше узгодження з симуляціями в усьому діапазоні, що розглядався  $1 < F < 17$ .

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.

Опис впливу асиметрії мтупенів галуження проводиться для фіксованої кількості гілок в архітектурі  $F = 15$ , з тим що  $f_1$  та  $f_2$  змінюються між 1 та 13

Результати розмірних відношень наведені на рисунку 12. На цій основі можемо зробити низку висновків:

- симетричний пом-пом має більший характерний розмір ніж асиметричний, однак менший ніж лінійний і більший ніж зірковий;
- $\epsilon$ -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 погіршується для більш асиметричних випадків;
- Найкраще узгодження аналітичних результатів з даними симуляцій дається знову ж таки наближенням Дугласа Фріда.

Важливим моментом цього розділу є рогляд впливу відносної довжини сегменту між двома центрами галуження (основи) у порівнянні з боковими сегментами на характерний розмір макромолекул.

Традиційно розгляд впливу параметру на характеристики розміру починається з розгляду розмірного відношення (26). Для цього при кількох фіксованих значеннях параметру галуження  $f$  порівнюються результати аналітичного опису в гауссовому наближенні та з використанням наближення Дугласа-Фріда. Результати зображені на рисунку 13. 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 третди 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.
- в границі  $l = \infty$  відношення прямує до 1. В цьому випадку бокові зірки не відіграють значної ролі в універсальній поведінці пом-пому з безмежно довгою основою.
- у випадку  $l = 1$  відновлюється результат описаний вище.

Вище мова йшла про мом пом полімери, що є двома зірками причепленими до різних кінців ланцюжка, в цій же частині проводиться аналіз архітектури коли до кінців ланцюжка прикріплено кільця (див рис.10) – гантелькових полімерів. Як і пом-пом полімери, гантелькові синтезуються на експерименті та володіють цікавими властивостями в розплаві<sup>38</sup>.

на мові неперервної моделі така архітектура дається статистичною сумою:

$$Z_{L_c, L}^{\text{DB}} = \frac{1}{Z_0^{\text{DB}}} \int D\vec{r}(s) \times \delta(\vec{r}_1(0) - \vec{r}_0(0))\delta(\vec{r}_2(0) - \vec{r}_0(L_c)) \times \delta(\vec{r}_2(0) - \vec{r}_2(L))\delta(\vec{r}_2(0) - \vec{r}_2(L)) e^{-H} (27)$$

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  $\delta$ -функції описують їх замикання в кільця (див. рис. 10).

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  $\lim_{L, L_c \rightarrow \infty} L_c/L = l$ .

В гауссовому наближенні радіус гірації як функція відносного ступені полімеризації  $l$  дається виразом:

$$\langle R_g^2 \rangle_0 = \frac{dL}{6} (l+1)(l^2 + 5l + 3) \quad (28)$$

На рисунку 14 порівнюються результати отримані в аналітичному та чисельному підходах для відношення  $g_c$  для ідеального та реального гантелькового полімеру у порівнянні з лінійним. Для чисельного моделювання був використаний метод молекулярної динаміки. Результати зображені як функція відносного ступеню полімеризації  $l \equiv N_c/N$ , або ж відношення між кількістю мономерів в лінійній основі та в боковому кільці. Червоними квадратами позначенні результати розрахунку методом Вея, а точкова червона лінія зображає гауссове

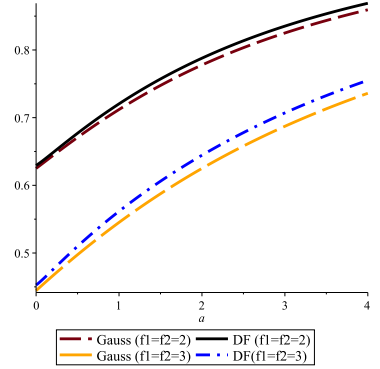


Рис. 13: Розмірне відношення  $g_c$  у симетричному випадку  $f_1 = f_2 = f$  як функція відносної довжини основи  $l$ .

<sup>38</sup>Y. Doi, et all, *Macromolecules*, **54**,1366–1374, (2021)

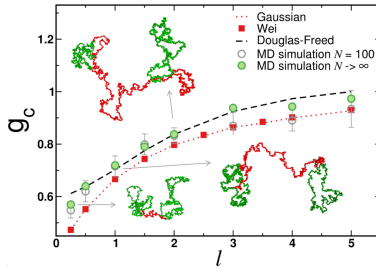


Рис. 14: Розмірне відношення  $g_c$  для гантелькового полімеру як функція відносного ступеню полімеризації  $l$  основи гантельки  $N_c$  до кільця  $N$ . Лінії зображають теоретичні передбачення для гауссового наближення (точкова лінія) та наближення Дугласа-Фріда (штрихова лінія). Квадратики позначають результати отримані методом Вея. Символами позначено результати моделювання методом молекулярної динаміки. Порожні кружечки позначають результати для фіксованого значення ступені 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 отримані з симуляцій для різних значень  $l$ .

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 іншими словами полімер в хорошому розчиннику. Сіримі 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  $l$ . В 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  $l \approx 5$ . Ці результати узгоджуються з недавніми експериментальними вимірюваннями для гантелькових полімерів з  $l = 8$ , де було отримано значення для відношення  $g_c \approx 1$ <sup>38</sup>. Більше того 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 отримується відношення  $g_c = 0.95$

У п'ятому розділі розглядаються гіпергалужені полімери, що не містять петель. Зокрема “йоршикові” полімери та дендроподібні (сніжинкові) полімери.

Для початку розглядається сніжинкоподібний полімер, який має дендричну структуру (див. рис. 15 (зліва)). Від основного центру галуження відходять  $f_s$

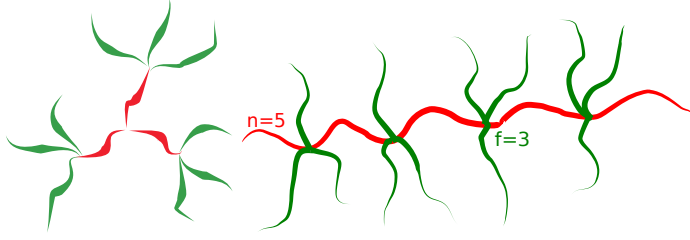


Рис. 15: Зліва: Схематичне зображення сніжинкоподібного полімеру. Справа: Схематичне розраження "йоршикового" полімеру без кілець гілок (червоні лінії), а від кожного з кінців  $f - 1$  гілка, що формує другий ярус архітектури (зелені лінії). Статичнична сума такої архітектури дається виразом:

$$Z_{\{f_i\}, f_s}^{\text{snowflake}} = \frac{1}{Z_0} \prod_{i=1}^{f_s} \prod_{j=2}^{f_i} \int D\vec{r}(s) \delta(r_1^i(L)) \delta(r_1^i(0) - r_j^i(0)) e^{-H}, \quad (29)$$

тут добуток  $\delta$ -функцій позначає початок  $f_s$  траєкторій в 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. Радіус гірації для цієї архітектури в ідеальному випадку дається виразом:

$$\langle R_g^2 \rangle_0 = \frac{dL}{6(f_s f)} (3f_s - 2)(3f - 2). \quad (30)$$

В цьому місці варто зауважити, що вираз є пропорційним до добутку радіусів гірації зіркових полімерів з різними ступенями галуження. Ця симетрія результату очікується не лише у випадку ідеального полімеру, але і при врахуванні ефекту забороненого об'єму. Для оцінки характерного розміру розглядається відношення між радіусом гірації сніжинкового полімеру та лінійного з такою ж молекулярною масою ( $g_c$ ). Результати розрахунку цього відношення як в рамках аналітичного підходу, так і чисельного моделювання методом молекулярної динаміки зображені на рисунку 16 для вибраних значень параметрів  $f_s$  та  $f$ .

Результати чисельного моделювання показують хороше узгодження з даними аналітичного передбачення, особливо добре узгодження 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 пониженні обох параметрів галуження.

Варто відзначити неймовірну симетрію результатів для розмірного відношення  $g_c$  відносно параметрів галуження  $f$  та  $f_s$  для розглянутого набору параметрів (див. рис. 16). 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

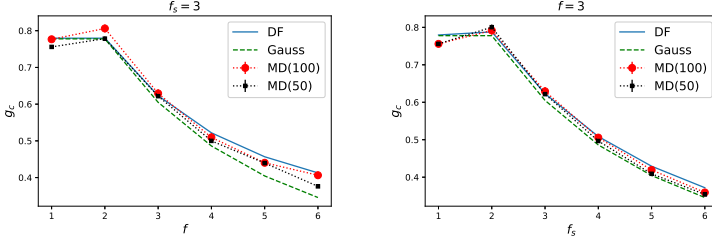


Рис. 16: Розмірне відношення  $g_c$  як функція параметрів галуження  $f$  при фіксованому  $f_s = 3$  (зверху) та  $f_s$  при фіксованому  $f = 3$  (знизу) для вимірності простору at  $d = 3$ . Символами позначені результати чисельних симуляцій для двох різних довжин сегментів, суцільною лінією позначений результат наближення Дугласа-Фріда, а штриховою гауссове наближення.

значення розмірного відношення  $g_c$ . Зауважимо також що всі аналітичні вирази отримані в роботі є симетричні відносно перестановки параметрів галуження.

Іншим прикладом гіпергалужених полімерів є "йоршикові" полімери. Про них в гауссовому наближенні вже йшла мова в другому розділі. В цій частині увага зосереджується на впливі ефекту забороненого об'єму на їх характерний розмір, а також шукається відповідь на питання чи здатна модель неперервного ланцюжка описувати ці об'єкти. Оскільки як для природної так і для синтетичних макромолекул найчастіше трапляються "йоршикові" полімери з боковими ланцюжками, а не кільцями, в цій частині вплив кілець не розглядається, в результаті чого архітектура описуватиметься статистичною сумою:

$$Z_{bb} = \frac{1}{Z_0} \int D\vec{r} \prod_{k=1}^{n-1} \delta(\vec{r}_k(L_b) - \vec{r}_{k+1}(0)) \prod_{i=1}^f \delta(\vec{r}_k(L_b) - \vec{r}_i(0)) e^{-H}. \quad (31)$$

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.15), з ним що кожна з точок з'єднання утворює центр галуження від якого відходять  $f$  гілок. В 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, в кінцевих виразах вони враховуються як відношення  $\lim_{L, L_c \rightarrow \infty} L_c/L = l$ , де  $l$  параметр архітектури, що описує відносний ступінь полімеризації.

Подібно і радіус гірації дається в загальному вигляді :

$$\langle R_g^2 \rangle_{bb} = \langle R_g^2 \rangle_{bb}^0 \left( 1 - u_0 \frac{BB(n, a, f, d)}{\langle R_g^2 \rangle_{bb}^0} \right), \quad (32)$$

тут  $\langle R_g^2 \rangle_{bb}^0$  радіус гірації в гауссовому наближенні. Цей вираз вже обговорювався в другому розділі, а також збігається з відомим в літературі виразом <sup>39</sup>:

<sup>39</sup>Y. Nakamura et al, *Macromolecules*, **33**, 8323–8328, (2000)

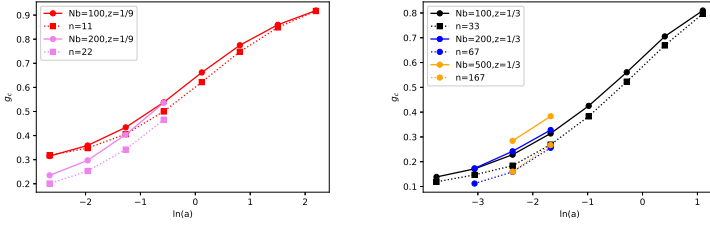


Рис. 17: Розмірне відношення  $g_c$  як функція параметру  $l$  в лінійно логарифмічній шкалі. Точкові лінії з квадратиками дають наближення Дугласа-Фріда, а суцільною лінією з кружечками дані чисельного моделювання.

$$\langle R_{g/bb}^2 \rangle^0 = \frac{dL}{(an + f(n-1))^2} \left( \frac{a^3 n^3}{6} + \frac{n-1}{6} ((an^2 - 2an + 3n - 3)f^2 + (2a^2 n^2 - a^2 n + 3an - 2)f) \right). \quad (33)$$

Величина  $BB(n, a, f, d)$  дає внесок від забороненого об'єму.

Для випадку гребінцеподібних полімерів ( $f = 1$ ) можна порівняти з даними чисельного моделювання (див. рис.17). Значення параметру  $l$  в цих результатах змінюється від 11 до 0.02. Зауважимо, що у випадку великих  $l$  теорія і симуляції мають хороше узгодження, що є цілком очікуваним результатом. Більш цікавий випадок хорошого узгодження при дуже малих  $l$ . В цьому випадку структура подібна до зіркового чи пом-пом полімеру. Так зірковий полімер з 12ма гілками має відношення  $g_c^{DF} = 0.268$  (наближення Дугласа-Фріда), симетричний пом-пом полімер з шістьма гілками на кожному з центрів галушення та відносною довжиною основи 0.78 має  $g_c^{DF} = 0.397$ , а гребінцевий полімер з  $n = 11$   $g_c^{MD} = 0.315$ .

Збільшення довжини основи веде до погіршення узгодження між наближення 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 галушення зростає жорсткість основи, що не дозволяє описувати її в рамках неперервної моделі.

Оскільки гребінцеві полімери є поширеними та синтезуються тривалий час в різних підходах, для них наявні експериментальні результати. Основна проблема в зіставленні експериментальний результатів з даними аналітичного передбачення є в тому, що часто в експерименті отримуються залежності відношення  $g_c$  від молекулярної маси, а не від параметрів архітектури. Натомість в підході неперервної моделі отримуються передбачення, що залежать саме від параметрів архітектури. У випадку гребінцевих полімерів варто відзначити на-

Таблиця 3

Порівняння значень для розмірного відношення  $g_c$  між експериментальними даними<sup>39</sup> для гребінцевих полімерів ( $g_c^{exp}$ ), теоретичним передбаченням з роботи Е. Ф. Casassa and G. C. Berry, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 4, 881-897, (1966). ( $g_c^{th}$ ) 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

явність роботи<sup>40</sup> в 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. В таблиці 3 наведено порівняння результатів отриманих в 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 виключенням першого рядка (маємо кількісне узгодження), у всіх решту випадках спостерігається хороше якісне узгодження, а чисельно передбачення суттєво ближчі ніж інше теоретичне передбачення.

В 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 порашовані ще в роботі Беррі та Орофіно<sup>41</sup> Кількісно результати отримані в цій роботі з ними збігаються проте розширюють на випадок коли  $f > 1$ .

**Шостий розділ** роботи зосереджується на розгляді характерного розміру структурних елементів та аналізі впливу архітектури на них.

Найпростіший випадок галуженого полімеру це зірковий полімер, а тому розгляд розпочнемо саме з нього. Радіус гірації для гілки в зірковому полімері дається виразом:

$$\langle r_{g,f}^2 \rangle = \frac{1}{f} \sum_{k=1}^f \frac{1}{2L^2} \int_0^L \int_0^L [\vec{r}_k(s_1) - \vec{r}_k(s_2)]^2 ds_1 ds_2, \quad (34)$$

<sup>40</sup>J. Roovers, Polymer, **20**, 843–849, (1979)

<sup>41</sup>G. C. Berry and T. A. Orofino, J. Chem. Phys., **40**, 1614–1621,(1964).

Зауважимо, що в цьому виразі окрім усереднення за конформація проводиться ще і усереднення за гілками в зірці.

Як і у випадку з характеристиками розміру для макромолекул в цілому характеристики розміру структурних елементів 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 короткоякістю взаємодії та тим, що макромолекула розглядається як безмежнотонка траєкторія.

У випадку зіркових полімерів в залежності від кількості гілок  $f$  спостерігаються три режими поведінки <sup>42</sup>: 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 а отже гілки поведуться як ідеальні ланцюжки і врешті третя область у зовнішніх шарах макромолекули де отримується поведінка, що характеризується показником Флорі. Для малої кількості гілок ( $f \leq 6$ ) два перші режими не спостерігатимуться, а тому традиційно вважається що неперервна модель може застосовуватись для їх опису. В принципі оскільки неперервна модель має справу з безмежно довгими гілками вона може в 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.

Тим не менше 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 є розглядаються відповідні розмірні відношення:

$$p_g^{star}(f) = \frac{\langle r_{g,f}^2 \rangle}{\langle r_{g,1}^2 \rangle}, \quad (35)$$

де  $r_{g,1}^2$  є квадрат радіусу гірації для лінійного ланцюжка такої ж молекулярної маси як гілка в зірці.

Результати для цього відношення наведені на рисунку 35. Зауважимо, що відношення радіусів гірації в наближенні Дугласа-Фріда погано узгоджується з результатами чисельного моделювання суттєво його переоцінюючи. З чого 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 отримується лише лінійна залежність.

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

<sup>42</sup>M. Daoud and J. Cotton, Journal de Physique, **43**, 1982,531–538

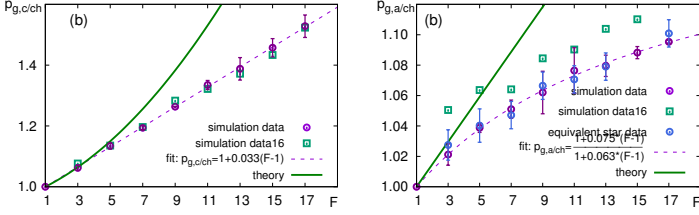


Рис. 19: Зліва: Розміне відношення  $p_{g,c}/ch$  як функція параметру галуження  $F$ . Справа: Розміне відношення  $p_{g,a}/ch$  як функція параметру галуження  $F$ .

полімеру. Так радіус гірчії гілки пои-пому визначається так само як і для гілки зірки, а для основи даватиметься виразом:

$$\langle r_g^2 \rangle_{backbone} = \frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L ds_1 ds_2 \langle (\vec{r}_0(s_2) - \vec{r}_0(s_1))^2 \rangle; \quad (36)$$

Якісна оцінка видовження структурних елементів пом-пом полімеру у порівнянні звільним ланцюжком даватиметься виразами:

$$p_{g,c/ch}^{pom-pom} = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{backbone}}{\langle r_g^2 \rangle_{chain}}, \quad p_{g,a/ch}^{pom-pom} = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{branch}}{\langle r_g^2 \rangle_{chain}} \quad (37)$$

Їх залежності від параметру галуження приведені на рисунку 19. Аналітичні передбачення для випадку основи узгоджуються вельми добре з даними чисельного моделювання для значень параметру галуження  $F \leq 7$ , а для вищих значень як і у випадку зіркових полімерів аналітичне передбачення дає нелінійне зростання зі зростанням  $F$ , а симуляційні дані лягають на лінію

$p_{g,c/ch}^{pom-pom} \approx 1 + 0.033(F - 1)$ . Зауважимо, що розмірне відношення для бокових гілок не перевищує 1.1 для максимальної розглянутої кількості гілок  $F = 17$ , що є в півтори рази менше за відповідні значення для основи пом-пом полімеру. З чого випливає, що ефект розтягування основи зі зростанням  $F$  є значно суттєвішим ніж розтягування бокової гілки у порівнянні з вільним ланцюжком. Також варто відзначити, що для бокових гілок пом-пом полімеру відношення зростає зі зростанням  $F$ , так само як відношення для гілки в зірковому полімері. Ці результати також порівнюються на рисунку, де приведені 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 рисунку результати для зіркового полімеру лягають на ту ж криву, що і результати для пом-пом полімеру в межах точності вимірювання. А отже бокові гілки а пом-пом полімері мають ту ж поведінку, що і гілки в зірковому полімері.

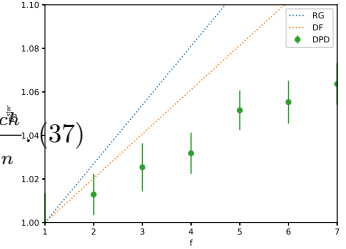


Рис. 18: Розмірне відношення (37) як функція параметру галуження  $f$ .



На завершення розгляду структурних елементів в полімерах з двома центрами галуження розглянемо радіус гірації для основи гантелькового полімеру.

Для оцінки впливу бокових кілець на характерний розмір основи гантелькового полімеру розглядається відношення  $\rho_g = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{backbone}}{\langle R_g^2 \rangle_{chain}}$ , де  $\langle R_g^2 \rangle_{chain}$  радіус гірації вільного ланцюжка. Результати для відношення зображені на рисунку 20. 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 в четвертому розділі. Зауважимо, що тут як і в попередньому відношенні спостерігається хороше узгодження результатів чисельного моделювання з даними ренормгрупового підходу при  $l \geq 1$ . Натомість при значеннях  $l \leq 1$  результат розбігається, можна пов'язувати з присутністю додатків  $\sim \ln(l)$  в виразі. Зауважимо, що у випадку основи пом-пому логарифмічні доданки відсутні в  $\epsilon$  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  $\epsilon$ - розкладу при значеннях  $l \leq 1$  результати мають значення в коректному діапазоні.

На останок **сьомий розділ** присвячено розгляду складних кополімерів. У цьому випадку ефективний гамільтоніан записується у вигляді:

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int_0^{L_i} ds \left( \frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2 + \sum_{i=1}^n u_i \int_0^{L_i} dz \int_0^{L_i} ds \delta(\vec{r}_i(s) - \vec{r}_i(z)) + \sum_{i < j=1}^n w_{i,j} \int_0^{L_i} dz \int_0^{L_j} ds \delta(\vec{r}_i(s) - \vec{r}_j(z)). \quad (38)$$

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 випадок 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 так 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

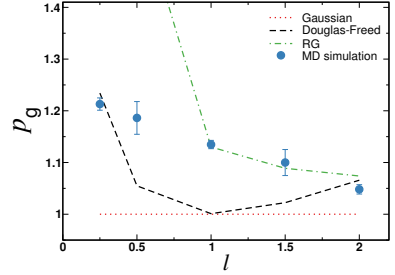


Рис. 20: Розмірне відношення (19) як функція відносної довжини основи гантелькового полімеру length  $l$

цього додатку верхня критична вимірність є  $d = 3$ , що в тривимірному просторі веде до занулення цього доданку ефективно унеможливаючи розгляд полімеру в поганулену розчиннику. У випадку ж нижчих вимірностей простору цей доданок не є тривіальним, однак нетривіальна поведінка отримується лише в двопетлевою наближенні<sup>43</sup>.

Найпростішим випадком полімеру з багатьма центрами галуження є  $n$ -блоковий кополімер, де сегменти різної природи з'єднані послідовно. 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:

$$Z(L_1, \dots, L_n) = \int \mathcal{D}\vec{r} \prod_{i=1}^{n-1} \delta(\vec{r}_i(L_i) - \vec{r}_{i+1}(0)) e^{-H_c}, \quad (39)$$

де  $H_c$  – ефективний гамільтоніан, що дається виразом.

В межах підходу прямого полімерного перенормування для ланцюжка з  $n$  блоків нерухомі точки визначаються з системи  $n+n(n-1)/2$  потокових функцій:

$$\beta_{u_{i,R}} = \epsilon \tilde{u}_{i,R} - 8\tilde{u}_{i,R}^2, \quad (40)$$

$$\beta_{w_{i,j,R}} = \epsilon \tilde{w}_{i,j,R} - \frac{(L_i + L_j)^2}{L_i L_j} \tilde{w}_{i,j,R}^2 - 2w_{i,j,R}(u_{i,R} + u_{j,R}). \quad (41)$$

Спільні нулі яких дають нерухомі точки для даної моделі. Перші  $n$  рівнянь, які даються 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:

$$\tilde{u}_{i,R} = 0, \quad \tilde{u}_{i,R} = \frac{\epsilon}{8}, \quad (42)$$

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:

$$\tilde{w}_{i,j,R} = 0, \quad \forall \tilde{u}_i, \tilde{u}_j, \quad (43)$$

$$\tilde{w}_{i,j,R} = \frac{\epsilon L_i L_j}{(L_i + L_j)^2}, \quad \tilde{u}_i = \tilde{u}_j = 0, \quad (44)$$

$$\tilde{w}_{i,j,R} = \frac{3\epsilon L_i L_j}{4(L_i + L_j)^2}, \quad \tilde{u}_i \neq \tilde{u}_j, \quad (45)$$

$$\tilde{w}_{i,j,R} = \frac{\epsilon L_i L_j}{2(L_i + L_j)^2}, \quad \tilde{u}_i = \tilde{u}_j = \frac{\epsilon}{8}. \quad (46)$$

<sup>43</sup>A. M. Nemirovsky and K. F. Freed, J. Chem. Phys. **83**, 4166–4182 (1985)

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:

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \sum_{i=0}^F \int_0^L ds \left( \frac{d\vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2 + \frac{u_a}{2} \sum_{i=1}^{F_a} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_i(s'')) \\
 & + \frac{u_b}{2} \sum_{i=1}^{F_b} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_i(s'')) \\
 & + \frac{w_a}{2} \sum_{i=1}^{F_a} \sum_{i \neq j=1}^{F_a} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) \\
 & + \frac{w_b}{2} \sum_{i=1}^{F_b} \sum_{i \neq j=1}^{F_b} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) \\
 & + \frac{w_{ab}}{2} \sum_{i=1}^{F_b} \sum_{j=1}^{F_a} \int_0^L ds' \int_0^L ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')),
 \end{aligned} \tag{47}$$

тут  $F$  загальна кількість сегментів в макромолекулі,  $F_a$ ,  $F_b$  визначають кількість сегментів в 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. В цій частині для спрощення виразів розглядається випадок симетричного пом-пом полімеру  $f_1 = f_2 = f$ , в 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 21. Для розеткового полімеру який містить  $f_c$  ланцюжків та  $f_r$  кілець найпростіший вибір є, щоб всі ланцюжки були одного типу  $a$ , а всі кільця іншого типу  $b$ .

Зауважимо, що для кополімеру радіус гірації переписується в формі:

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle r_{g,a}^2 \rangle + \langle r_{g,b}^2 \rangle + \langle r_{g,ab}^2 \rangle, \tag{48}$$

Тут  $\langle r_{g,a}^2 \rangle$  та  $\langle r_{g,b}^2 \rangle$  є доданками скейлінгова поведінка яких описується скейлінгом типовим для відповідних блоків, а  $\langle r_{g,ab}^2 \rangle$  змішаний додатак що враховує кореляції між сегментами

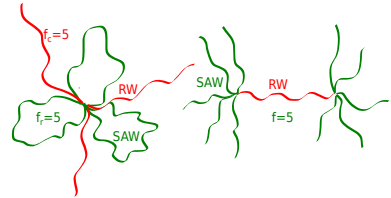


Рис. 21: Схематичне зображення розеткового та пом-пом кополімерів з позначенням типів сегментів які використовуватимуться в чисельному моделюванні

різних типів. В рамках неперервної моделі з багатьма взаємодіями скейлінговий показник для характерного розміру можна визначити використовуючи тотожність:

$$2\nu_x - 1 = \frac{\epsilon}{2} \left( \tilde{u}_a \frac{d \ln \langle r_{g,x}^2 \rangle}{d \ln \tilde{u}_a} + \tilde{u}_b \frac{d \ln \langle r_{g,x}^2 \rangle}{d \ln \tilde{u}_b} + \tilde{w}_a \frac{d \ln \langle r_{g,x}^2 \rangle}{d \ln \tilde{w}_a} + \tilde{w}_b \frac{d \ln \langle r_{g,x}^2 \rangle}{d \ln \tilde{w}_b} + \tilde{w}_{ab} \frac{d \ln \langle r_{g,x}^2 \rangle}{d \ln \tilde{w}_{ab}} \right). \quad (49)$$

Використовуючи цю тотожність можна розрахувати відповідні скейлінгові показники для кожного з характерних масштабів, для пом-пом полімеру отримуємо три скейлінгові показники:  $\nu_b^{pp} = \frac{1}{2} (1 + \tilde{u}_b)$ ,  $\nu_a^{pp} = \frac{1}{2} (1 + \tilde{u}_a)$ ,  $\nu_{ab}^{pp} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\tilde{u}_b + \tilde{u}_a}{2} \right)$ , та відповідно три показники для розеткового полімеру:  $\nu_b^r = \frac{1}{2} (1 + \tilde{u}_b)$ ,  $\nu_a^r = \frac{1}{2} (1 + \tilde{u}_a)$ ,  $\nu_{ab}^r = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\tilde{u}_b + 3\tilde{u}_a}{4} \right)$ . Як і спостерігалось в інших роботах для випадку диблок кополімерів<sup>44</sup>, скейлінгові показники  $\nu_a^x$  та  $\nu_b^x$  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 ж 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 радіусу гірації показник  $\nu$  не має означення вираз для радіусу гірації архітектури в цілому можна записати та використовуючи тотожність (49) можна розрахувати ефективний скейлінговий показник для відповідно пом-пом та розеткового полімерів:

$$\nu_{eff}^{pp} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{12f^2\tilde{u}_a + 6f^2\tilde{u}_b + 2f\tilde{u}_a + 6f\tilde{u}_b + \tilde{u}_b}{18f^2 + 8f + 1} \right), \quad (50)$$

$$\nu_{eff}^r = \frac{1}{2} + \frac{f_c(3f_c + 3f_r - 2)\tilde{u}_a}{6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r} + \frac{f_r(2f_c + 2f_r - 1)\tilde{u}_b}{2(6f_c^2 + 8f_c f_r + 2f_r^2 - 4f_c - f_r)}. \quad (51)$$

Знову ж при  $u_a = u_b$  відтворюється скейлінговий показник для гомополімеру. Хоча ці показники не є коректно означеними в математичному сенсі, тим не менше вони мають дещо більше практичне значення так як можуть спостерігатись на експерименті. Такі спостереження раніше проводились в чисельному моделюванні для зіркових кополімерів, для яких були отримані показники, що залежать від архітектури розеткового полімеру<sup>45</sup>.

<sup>44</sup>O. F. Olaj, B. Neubauer, and G. Zifferer, *MTS*, **7**, 181–188 (1998); C. H. Vlahos, A. Horta, and J. J. Freire, *Macromolecules*, **25**, 5974–5980 (1992)

<sup>45</sup>A. M. Rubio, P. Brea, J. J. Freire, and C. Vlahos, *Macromolecules*, **33**, 207–216 (2000)

Скейлінгові показники для пом-пом полімеру

$f$	$\nu_{eff}$ $\tilde{w}_{ab} \neq 0$	$\nu_{eff}$ $\tilde{w}_{ab} = 0$	$\nu_{ab}$ $\tilde{w}_{ab} \neq 0$	$\nu_{ab}$ $\tilde{w}_{ab} = 0$
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)

Скейлінгові показники для розеткових полімерів

$f_c$	$f_r$	$\nu_{eff}$ $\tilde{w}_{ab} \neq 0$	$\nu_{eff}$ $\tilde{w}_{ab} = 0$	$\nu_{ab}$ $\tilde{w}_{ab} \neq 0$	$\nu_{ab}$ $\tilde{w}_{ab} = 0$
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)

Аналітичний розрахунок проводиться в першому порядку теорії збурень і дає лише якісну оцінку показників, тим не менше цікавими залишається питання а чи впливатимуть взаємодії між сегментами в вищих порядках теорії збурень. З цією метою проводяться симкляції з застосуванням стрижневого алгоритму на простій кубічній ґратці. Результати розрахунку для відповідних скейлінгових показників приведені в таблицях 4 та 5. Подібні спостереження були отримані для диблок полімерів лінійної та кільцевої топології<sup>46</sup> та для міктозіркових полімерів<sup>47</sup> 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 двопетловому 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  $\tilde{w}_{ab}$ .

<sup>46</sup>C. H. Vlahos, A. Horta, L. A. Molina, and J. J. Freire, *Macromolecules*, **27** 2726–2731 (1994); C. Vlahos, et al., **28**, 6854–6859 (1995)

<sup>47</sup>G. Zifferer and D. Eggerstorfer, *Macromol. Theory Simul.*, **19**, 458–482 (2010).

## 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<sup>48</sup>. 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 характеристики 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 віль-

<sup>48</sup>W. Burchard, *Solution Properties of Branched Macromolecules*, pp. 113–194. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999.

- ними ланцюжками з тим, що ланцюжки з одним вільним кінцем видовжуються слабше у порівнянні з тими, у яких обидва кінці закріплені в центрах галузження.
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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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. Klos, 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.

## АНОТАЦІЇ

*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 в 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).

В роботі системно вивчається вплив архітектури на конформаційні властивості полімерів, розпочинаючи з найпростішого випадку ідеальних розеткових полімерів а ж до гіпергалужених полімерів в хорошому розчиннику. Для ідеальних полімерів отримані точні вирази як для радіусу гірації так і для гідродинамічного радіусу. Показано, що зростання ступеней галуження та зв'язності мереж веде до зниження характерного розміру. У випадку полімерів в хорошому розчиннику отримано кількісні оцінки характерного розміру в рамках аналітичного підходу. Показано, що для всіх галужених полімерів зростання ступені галуження веде до компактифікації. Результати аналітичної теорії порівнюються з даними чисельного моделювання в усіх доступних випадках.

Увага також приділялась аналізу впливу архітектури на структурні елементи (гілки, кільця). Показано, що в залежності від положення елемента в структурі він розтягуватиметься по різному, а також показано, що для кількісного опису цього розтягування потрібно враховувати вищі порядки теорії збурень, на відміну від макромолекул вцілому.



Окрім однорідних мактомолекул також були розглянуті кополімери. Показано, що для кополімерів взаємодія відштовхування між різними блоками не впливає на скейлінгові показники характерного розміру.

*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 dissertation systematically studies the influence of architecture on the conformational properties of polymers, starting with the simplest case of ideal rosette polymers and ending with hyperbranched polymers in a good solvent. For ideal polymers, exact expressions were obtained for both the radius of gyration and the hydrodynamic radius. It is shown that an increase in the degree of branching and connectivity of networks leads to a decrease in the characteristic size. In the case of polymers in a good solvent, quantitative estimates of the characteristic size were obtained within the framework of the continuous chain model. It is shown that for all branched polymers, an increase in the degree of branching leads to compactification. The results of the analytical theory are compared with the numerical simulation data in all available cases.

Attention was also paid to the analysis of the influence of architecture on structural elements (branches, rings). It is shown that, depending on the position of the element in the structure, it will be stretched differently, and it is also shown that for the quantitative description of this stretching, higher orders of perturbation theory should be taken into account, in contrast to macromolecules as a whole.

In addition to homogeneous macromolecules, copolymers were also considered. It is shown that for copolymers, the repulsive interaction between different blocks does not affect the scaling exponents of the characteristic size.