

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ “АКАД. РОСТИСЛАВ КАИШЕВ”

Кати Исак Аврамова

**Конформационни и динамични свойства на линейни полимерни
молекули в присъствие на геометрични ограничения и/или под
действие на хомогенно външно поле**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен “доктор”
Професионално направление 4.2 Химически науки (Физикохимия)

Научен ръководител: проф. дхн Андрей Милчев

Рецензенти: проф д-р Аля Таджер и доц. д-р Веселин Тончев

София

2013 г.

Дисертационната работа включва 160 страници, организирани в 16 глави, 61 фигури и илюстрации. Цитирани са 139 литературни източника. Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от Колоквиума по фазаобразуване и Кристален Растеж при Института по Физикохимия - БАН, на заседание, състояло се на 02.07.2013.

Защитата ще се състои на 05.11.2013 г. от 17 часа в аудиторията на блок 11 на БАН, ул. „Акад. Г. Бончев“, II етаж, на открито заседание на Научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на Института по Физикохимия на БАН (ул. „Акад. Г. Бончев“, бл.11, 4-ти етаж, стая 402), както и на ipc.bas.bg/PhD/

Председател на НЖ: доц. д-р Веселин Тончев

Членове на НЖ: проф. д-р Аля Таджер, проф. дфзн Ана Пройкова,
проф. дхн Борян Радоев, проф. дхн Андрей Милчев

Увод

Обект на тази дисертация е численото моделиране на някои системи с безпорядък, по-конкретно на структурата и динамичните отношения на полимерни системи. В хода на работата е изучено поведението на полимерни вериги с фиксирано в пространството крайно звено под действие на хомогенно външно поле. Изследвани са линейни полимерни молекули, движещи се в порьозна среда под действие на хомогенно външно поле, приложено в единия им край. Изучена е статиката и динамиката на еластични полимерни вериги, ограничени в структурирани крайно-еластични нанотръби и въздействието им върху еластичните стени на тръбите.

Условно дисертацията е разделена на три части. В първата част е направен литературен обзор на съвременното състояние на полимерната физика, както и основите на скейлинговата теория. Втората част разглежда методи за компютърно моделиране. Подробно са обсъдени различните използвани Монте Карло методи. Проведеният сравнителен анализ очертава предимствата и недостатъците, както и областите на приложение на всеки от тях.

Третата част е посветена на описание и тълкуване на получените резултати. Те могат да се обобщят както следва:

Изучено е нехомогенното разпъване и релаксация на еластична полимерна верига с фиксирано в пространството крайно мономерно звено под действие на хомогенно външно поле. Изследвано е поведението на полимерни системи в порьозна среда под действие на хомогенно външно поле. Разгледано е състоянието и характеристиките - статични и динамични - на полимерна верига в структурирани нанотръби с еластични стени, както и промените в последните, настъпващи под действие на веригите.

Решаването на специфичните проблеми се извършва със специално разработени от автора програмни пакети, специфични за всяка отделна задача. За целта са използвани ANSI C, make, sh / bash, awk, а за представяне на резултатите - gnuplot, rovgau и възможностите на UNIX, а по-късно и LINUX- базираните системи, с които разполага Групата по Компютърни Симулации и които се администрират от докторанта.

Размерност и Статични Характеристики на Единична Полимерна Верига

Конформационни характеристики на идеална верига. Самопресичаща се случайна разходка (ССР)

Описанието на идеална (фантомна, математическа) полимерна верига - такава без изключен обем, при която градивните звена свободно се припокриват, а връзките могат да се кръстосват, е аналогично на описанието на траекторията на Браунова частица. Най-простият начин за представяне на такова случайно блуждаене е в квадратна решетка. Тогава траекторията представлява N последователни стъпки, всяка с дължина l , като на всяка следваща вероятността за заемане на кой да е от съседните възли е еднаква. Това описание за пръв път е въведено от Орр [1]. В такъв случай разстоянието между началната и крайната точка на траекторията на самопресичаща се случайна разходка (ССР), или разпереността (разстоянието между краищата) на веригата, R_e , ще бъде:

$$R_e = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \quad (1)$$

Средноквадратичното разстояние между краищата е:

$$\langle R_e^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \cdot \sum_{j=1}^N \mathbf{l}_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \mathbf{l}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{l}_i \mathbf{l}_j \right\rangle \quad (2)$$

Усредняването се извършва по всички възможни конформации. Второто събираемо представлява корелацията в направлението на сегментите. И понеже те са свободно свързани в този модел, то е просто 0.

$$R_e = \sqrt{\langle R_e^2 \rangle} = l\sqrt{N} \quad (3)$$

За сравнение разстоянието между краищата на изпъната верига би било Nl , или средната разпереност на веригата е с \sqrt{N} по-малко от това на изпънатата конформация. За инерчния радиус на верижна полимерна молекула, дефиниран като

$$\langle R_g^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\text{CM}})^2 \right\rangle, \quad \langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R_e^2 \rangle \quad (4)$$

където с CM се отбелязва центъра на масите.

Степенният показател $1/2$, даващ връзката между линейния размер на веригата (или контурната ѝ дължина, Nl , която е пропорционална на нейната маса), е характерен за дисперсията на всяка неавтокорелирана случайна величина и се нарича Гаусов показател. От там и полимерна верига, подчиняваща се на тези зависимости, освен идеална носи и названието Гаусова верига. Функцията на разпределение $P(N, R_e)$ на разстоянията между краищата на веригата при дадено N може да се намери по следния начин: В Декартова координатна система големината на сегментите l ще имат разложение по осите:

$$l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 \quad (5)$$

Средностатистически проекцията на един сегмент по оста x ще е $l_x = l/\sqrt{3}$. Така вероятността за конфигурация, при която n_1 сегмента са насочени в положителна посока по оста x , а n_2 - по отрицателното ѝ направление, ще бъде:

$$P(n_1, n_2) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{n_1! n_2!} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{\left(\frac{N+n}{2}\right)! \left(\frac{N-n}{2}\right)!} \quad (6)$$

където $n_1 + n_2 = N$. В такъв случай x - компонентата на разпереността ще бъде

$$R_{e_x} = \frac{nl}{\sqrt{3}}, P(N, n) \approx \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-n^2}{2N}\right) \quad (7)$$

което води до

$$P(N, R_e) \approx N^{3/2} \exp\left(\frac{-3}{2} \frac{R_e^2}{2Nl^2}\right) dR_{e_x} dR_{e_y} dR_{e_z} \quad (8)$$

Това означава, че разпереността на верига с достатъчно голяма контурна дължина Nl има Гаусово разпределение със средностатистическа стойност 0 и средноквадратична стойност, давана с Ур. (2). От друга страна, по определение функцията на разпределение $P(\mathbf{R}_e)$ е

$$P(\mathbf{R}_e) \equiv \frac{W(\mathbf{R}_e)}{\sum_{\mathbf{R}_e} W(\mathbf{R}_e)} \quad (9)$$

където $W(\mathbf{R}_e)$ е броят на различните начини на реализиране на R_e в N стъпки. В такъв случай, ако възлите в решетката са z - координирани и равновероятни, последната величина е просто

$$\sum_{\mathbf{R}_e} W(\mathbf{R}_e) = z^N \quad (10)$$

От друга страна, според формулата на Болцман ентропията се изразява посредством термодинамичната вероятност чрез

$$S(\mathbf{R}_e) = k_B T \ln(W(\mathbf{R}_e)), S(\mathbf{R}_e) = S(0) - \frac{3R_e^2}{eR_0^2} \quad (11)$$

където

$$R_0^2 \equiv \langle R_e^2 \rangle = \sum_{m,n} (\mathbf{l}_m \cdot \mathbf{l}_n) = \sum_n (\mathbf{l}_n^2) = Na^2, a \equiv |\mathbf{l}_n| \quad (12)$$

За свободната енергия на веригата може да се запише

$$F(\mathbf{R}_e) = E - TS \quad (13)$$

Тъй като в модела на Оуп [1] вътрешната енергия не зависи от конформацията,

$$F(\mathbf{R}_e) = F(0) + \frac{3}{2} \frac{k_B T R_e^2}{Na^2}; S(\mathbf{R}_e) = S(0) - \frac{3R_e^2}{Na^2} \quad (14)$$

Влияние на хомогенно външно поле върху конформационните характеристики на идеална верига



Фигура 1: Схема на Гаусова полимерна верига с приложена в двата края външна хомогенна сила f

Ако дългата верига се подложи на влиянието на външна сила, приложена в двата ѝ края, стойността на R_e ще се увеличи.

Силата f представлява производната на F по R_e :

$$f = \left(\frac{\delta F}{\delta R_e} \right) \Big|_{R_e = \langle R_e \rangle_f} = \frac{3k_B T R_e}{Nl^2} f \quad (15)$$

или

$$\langle R_e \rangle_f = f \frac{Nl^2}{3k_B T} \quad (16)$$

Освен по този директен начин същият резултат може да бъде получен и по метода на скейлинговия анализ:

I Понеже приложената сила f е еднаква по протежение на веригата, разстоянието $\langle R_e \rangle$ трябва да бъде линейна функция на N :

$$\langle R_e \rangle \propto N \quad (17)$$

II Предполага се, че $\langle R_e \rangle$ зависи единствено от приложената сила f , непертурбация размер $R_0 = \sqrt{N}$ и температурата. При това $\langle R_e \rangle$ следва да се изрази като параметър, съставен от останалите фактори, или

$$\langle R_e \rangle \propto R_0 \left(\frac{f R_0}{k_B T} \right)^x \quad (18)$$

Неизвестната степен x се определя от първото условие, а именно:

$$R_0^{(1+x)} \propto N \quad (19)$$

но

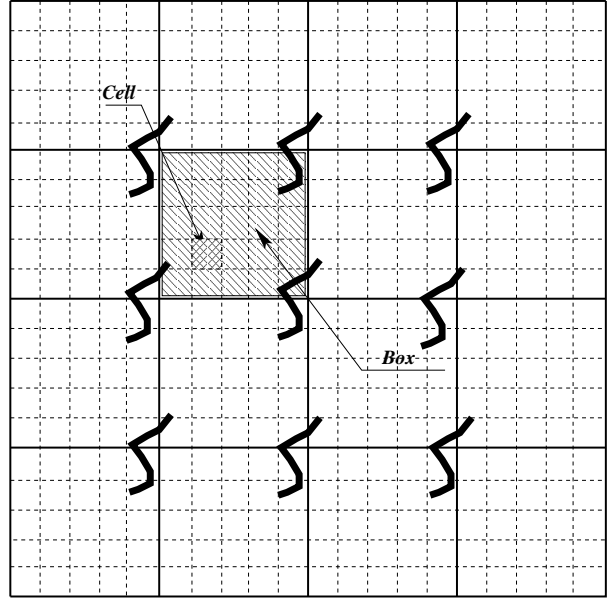
$$R_0 \propto N^2 \quad \text{или} \quad x = 1 \quad (20)$$

Идеална верига в тръба

По аналогичен начин може да се изследва състоянието на верига, поставена в неадсорбираща тръба с диаметър D , $l < D < R_0$. Тъй като ограничението не влияе на блужданието, успоредно на оста на цилиндъра, надлъжната компонента на R_e ще остане $R_{e\parallel} = R_0$.

Енергията, необходима за затварянето на статистическото кълбо в цилиндъра, може да се намери по следния начин: Ако в тръбата няма далекодействащи сили, то промяната в състоянието ще бъде единствено за сметка на намаляване на ентропията на веригата вследствие ограничението. За намирането ѝ се държи сметка, че:

I Основният член на ΔS трябва да е линейна функция на N .



Фигура 2: Схематично представяне на изследвания обем: показани са изследваната кутия (единичен шрих) и виртуалните клетки (двойнозаштриховани), както и периодичните условия, приложени по границите.

II Самото намаление на ентропията ΔS е безразмерна величина, зависеща единствено от отношението между непертурбирания размер на веригата R_0 и диаметъра на тръбата D , т.е.

$$\Delta S = - \left(\frac{R_0}{D} \right)^x \propto N^{(x/2)} \quad (21)$$

И понеже $\Delta S \propto N$, $x = 2$, или $R_0 \propto \sqrt{N}D$, свободната енергия става

$$F \propto k_B T \frac{Nl^2}{D^2} \quad (22)$$

МОНТЕ КАРЛО МЕТОДИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ НА ГЪВКАВИ ПОЛИМЕРНИ ВЕРИГИ

Компютърното моделиране е един от най-мощните съвременни инструменти за проверка на теоретични модели. Тъй като условията на симулацията не се влияят от непредсказуеми външни въздействия, а напротив, са строго контролирани, тези резултати могат да дадат надежден отговор дали предвижданията на дадена теория са верни в рамките на направените от нея допускания. Същите причини дават възможност да се прецени, в случай на несъответствие на теорията с реалния експеримент, дали има грешка в логическата постановка, или има допълнителни фактори, които следва да бъдат взети под внимание.

От друга страна, параметрите, при които се провежда дадения процес, могат да се варират в широки граници в симулацията, без това да води до допълнително оскъпяване.

Симулирането на поведението на макромолекули поставя сериозно предизвикателство както пред алгоритмите, така и пред техниката. Прилагат се основно методи на молекулната динамика (MD) и използваните в описваните тук изследвания, Монте Карло методи (MC), [17] ÷ [23].

Използвани Монте Карло Техники Основна схема: локални стъпки

Основната схема на Монте Карло метода при използване на локални стъпки е следната: избира се по случаен начин частица и се прави опит за преместването ѝ в пространството, $(x_{i_0}, y_{i_0}, z_{i_0}) \rightarrow (x_{i_0} + \Delta x, y_{i_0} + \Delta y, z_{i_0} + \Delta z)$. Представените изследвания използват алгоритъм на Метрополис [11] за приемане на пробни стъпки [38] ÷ [42]. Симулациите се провеждат в тримерен континуум, с периодични гранични условия.

Еволюцията на системата се представя като Марковска верига от пробни ходове в конфигурационното пространство. Вероятността за приемане на ход $P(\mathbf{q}_1 \rightarrow \mathbf{q}_2)$ е пропорционална на Болцмановия фактор:

$$P(\mathbf{q}_1 \rightarrow \mathbf{q}_2) = \begin{cases} \exp \left[-\frac{H(\mathbf{q}_2) - H(\mathbf{q}_1)}{k_B T} \right], & H(\mathbf{q}_2) - H(\mathbf{q}_1) > 0 \\ 1, & H(\mathbf{q}_2) - H(\mathbf{q}_1) \leq 0 \end{cases} \quad (23)$$

където H е Хамилтонианът на системата. В нашите симулации енергията се измерва в единица $k_B T$. При такава схема на приемане и отхвърляне на пробните ходове, системата се стреми към траектории във фазовото пространство, удовлетворяващи уравнението за детайлен баланс:

$$P_{eq}(\mathbf{q}_1)P(\mathbf{q}_1 \rightarrow \mathbf{q}_2) = P_{eq}(\mathbf{q}_2)P(\mathbf{q}_2 \rightarrow \mathbf{q}_1), \quad (24)$$

където

$$P_{eq}(\mathbf{q}) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(\mathbf{q})}{k_B T}} \quad (25)$$

е вероятността затворената термодинамична система в равновесие да се намира в състояние \mathbf{q} .

Това означава, че по време на симулацията при тази схема системата започва да се стреми към равновесното си състояние. В такъв случай търсените равновесни стойности на физичните величини - характеристики на системата са просто средните аритметични измервания по време на симулацията:

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A\{\mathbf{q}_i\}. \quad (26)$$

Pivot алгоритъм, или метод на колянвия вал

При *Pivot* [43] метода от веригата се избира случайно звено. Спрямо него веригата се състои от две части. По-късата от тях се завърта на произволен ъгъл около оста, образувана от връзката на избрания мономер и свързаният с него мономер от към по-късата част на веригата. Първоначално методът е бил разработен и прилаган в решетъчни модели. Механичното му пренасяне за континуални модели не е тривиално [44] и може да доведе до твърде неприятни грешки. Проблемът е в натрупването на изчислителна грешка при пресмятането на координатите на мономерите по време на завъртането, което само след няколкостотин операции може да доведе до разкъсване на веригата. Един начин на избягването на това е комбинирането на *pivot* алгоритъма с локални ходове, при които грешките в координатите се изчистват и евентуалните разтеглени връзки бързо релаксират. *Pivot* - алгоритъмът е много удачен за дълги единични вериги, тъй като с него много бързо се генерират статистически независими конфигурации.

Конфигурационно повлиян Монте Карло алгоритъм (CBMC)

Основата на този метод е схемата на Розенблут и Розенблут [45]. *CBMC* (*Configurational biased MC*) е механизъм, при който новите конфигурации се получават като дадена верига се изтрие и построи наново. Механизмът позволява също така бърза и ефективна схема за първоначално създаване на релаксирани конфигурации от дълги вериги, и вериги в гъста среда / разтвори (с висока частичкова плътност). Веригите не се строят по случаен начин, а поставянето на всяко следващо звено се съобразява с (повлияно е от) вече съществуващите. Избира се случайна верига, която ще бъде изтрита в случай на успешен ход и се прави опит за построяване на нова, на ново място, като се вземат предвид всички присъстващи в обема взаимодействащи мономерни с изключение на тези, принадлежащи на веригата, която потенциално ще бъде разрушена.

Схемата е следната:

За добавянето на мономер $\#i$ (нека за простота веригата е само една), към верига, построена до мономер $\#(i-1)$ от общо N , се създават определен брой - напр. k - пробни конфигурации. Тяхното разпределение е съобразено с Болцмановото тегло, свързано със свързващия потенциал (между свързаните помежду си звена), u_i^{in} . Така се получава набор от пробни сегменти $\{\mathbf{b}\}_k$, с вероятност

$$p_i^{in}(\mathbf{b}) d\mathbf{b} = \frac{\exp[-u_i^{in}/k_B T(\mathbf{b})] d\mathbf{b}}{\int \exp[-u_i^{in}/k_B T(\mathbf{b})] d\mathbf{b}} = Const \exp[-u_i^{in}/k_B T(\mathbf{b})] d\mathbf{b} \quad (27)$$

За всеки от тях се изчислява потенциалът определен от несвързаните взаимодействия (т.е. взаимодействия между мономерни, които не са последователни съседи), както и този с евентуално присъстващо външно потенциално поле \mathbf{V} , $u_i^{out}(\mathbf{b})$. За i -ти сегмент се избира тази, примерно $\#n$ пробна конфигурация, с вероятност:

$$p_i^{out}(\mathbf{b}) = \frac{\exp[-u_i^{out}/k_B T(\mathbf{b})]}{w_{R_i}^{out}(n)} \quad (28)$$

където

$$w_{R_i}^{out}(n) = \sum_{j=1}^k \exp[-u_i^{out}/k_B T(\mathbf{b}_j)]. \quad (29)$$

След като според тази процедура се построи веригата, се изчислява нейният Розенблут-фактор:

$$W_R^{out}(n) = \prod_{i=1}^N w_{R_i}^{out}(n) \quad (30)$$

Розенблут факторът на първия мономер се дефинира като:

$$w_{R_1}^{out}(n) = k \exp[-u_1^{out}/k_B T(\mathbf{r}_1)], \quad (31)$$

където \mathbf{r}_1 е радиус-векторът на първия мономер. Така изчисленият Розенблут-фактор трябва да се сравни с Розенблут-фактора на веригата, която потенциално ще бъде изтрита - 'old' (избира се случайно). Розенблут-факторът на нейния първи мономер се изчислява по следния начин:

$$w_{R_1}^{out}(old) = k \exp[-u_1^{old}/k_B T(\mathbf{old})], \quad (32)$$

За останалите $N - 1$ отново се създават $k - 1$ пробни конфигурации, разпределени според Болцмановите фактори, определени от свързващия потенциал. Тогава Розенблут-факторът на i -тия сегмент се изчислява от $k - 1$ -те пробни конфигурации и действителната конфигурация, като:

$$w_{R_i}^{out}(old) = \sum_{j=1}^k \exp[-u_i^{out_j}/k_B T(\mathbf{b}_j)], \quad (33)$$

а Розенблут-факторът на цялата верига е:

$$W_R^{out}(old) = \prod_{i=1}^N w_{R_i}^{out}(old) \quad (34)$$

Новата верига се приема с вероятност

$$P(old \rightarrow new) = \min \left[\frac{W_R^{out}(new)}{W_R^{out}(old)} \right] \quad (35)$$

Тази схема позволява много бързо генериране на равновесни конфигурации, особено за дълги вериги. От друга страна, особено в гъста среда, води до много ниска степен на приемане на пробните ходове. Комбинацията ѝ с локалния подход или друг Монте Карло метод за генериране на пробни стъпки дава много добри резултати.

Използвани Потенциали

Полимерната молекула в нашите симулации се представя като верига от еластично скачени звена - модел на ластична огърлица (bead spring), поставена в континуална (нерешетъчна) кутия с периодични гранични условия по стените.

Основите на използвания софтуер са положени още от И. Геров и А. Милчев [38]. За нуждите на настоящите изследвания програмният пакет е променен в значителна степен от автора, допълван и разширяван, така щото да отговаря на нуждите на всякак конкретна задача.

Хамилтониянът на системата се описва като съставен от няколко части (зависисещи от конкретното изследване) :

$$H = H_{FENE} + H_{Morse} + H_{Bias} \quad (36)$$

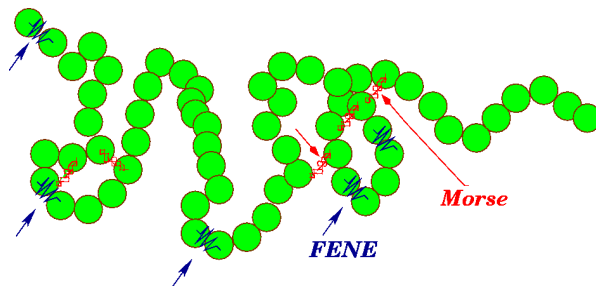
H_{FENE} описва взаимодействието между съседните, свързани по протежение на веригата

$$H_{FENE} = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^N U_{FENE}(|r_{i,j} - r_{i,j-1}|), \quad (37)$$

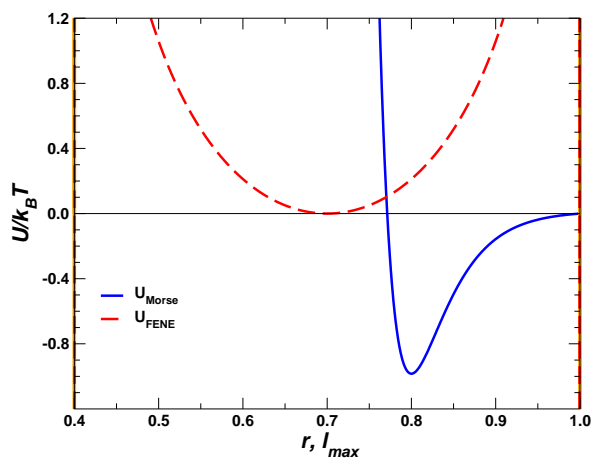
където n е броят на веригите в системата, а N - броят на мономерните звена във всяка верига.

H_{Morse} отразява взаимодействията между всички несвързани двойки мономерни звена в системата:

$$H_{Morse} = \sum_{i>j}^{N,n} U_{Morse}(|r_i - r_j|) \quad (38)$$



Фигура 3: Схема на симулирана полимерна верига с представени действия на потенциалите U_{FENE} и U_{Morse}



Фигура 4: Зависимост на потенциалите U_{FENE} и U_{Morse} от разстоянието

FENE - потенциалът (finite extendible nonlinear elastic) зависи от дължината на връзката като:

$$U_{FENE} = -\frac{K}{2} (l_{max} - l_0)^2 \ln \left[1 - \frac{(l - l_0)^2}{(l_{max} - l_0)^2} \right], \quad l_{min} \leq l \leq l_{max} \quad (39)$$

Максималната дължина на връзката е $l_{max} = 1.0$ и е единица мярка за дължина в нашите симулации. Еластичната константа за полимерните вериги е $K = 40$, а минималната дължина на връзката $l_{min} = 0.4$. Това означава, че равновесната връзка l_0 в минимума на потенциала е $l_0 = (l_{max} + l_{min})/2 = 0.7$.

Морзовият потенциал, описващ взаимодействията между несвързаните звена, се описва с

$$U_{Morse}(r) = \epsilon \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\epsilon \exp[-\alpha(r - r_0)] \quad (40)$$

Параметрите на потенциала са $\alpha = 24$ и $\epsilon = 1k_B T$ за полимерните вериги, а разстоянието в точката на минимума е $r_0 = 0.8$. Този потенциал затихва бързо с разстоянието, което позволява да бъде отрязан при $r = 1.0$, т.е. $U_M(r > 1.0) = 0.0$. Това пък дава възможност за използване на един много ефективен 'поклегъчен' (link-cell) алгоритъм за обхождане на системата [46]. Целият обем на системата се разделя на виртуални клетки с единична дължина на страната. По този начин частици, принадлежащи на дадена клетка могат да си взаимодействат с близкотодействащия Морзов потенциал само с частици от собствената или съседни клетки (в тримерното пространство те са 27 на брой). Така вместо да се изчисляват разстоянията, респективно действащите потенциали, между дадена частица и всички останали частици в цялата система, повечето от които нямат реален принос към енергията на системата, се вземат предвид само онези, принадлежащи на клетката, на която принадлежи даденият мономер и съседните ѝ клетки, а потенциалите от своя страна се табулират. Това води до значително намаляване на времето, необходимо на процесора за извършване на симулацията.

Адекватността на използваните потенциали за полимерните системи, както и на генератора за случайни числа, са били нееднократно доказани [38] ÷ [42], [46]. **Измервани Величини**

За конформацията на полимерната верига се съди по средностатистичното разстояние между краищата ѝ, $\langle R_e^2 \rangle$, средноквадратичния инерчен радиус, $\langle R_g^2 \rangle$ и дължината на връзката $\langle l^2 \rangle$. В случай на външно въздействие се отчитат и техните надлъжни (по посока на въздействието) и напречни (в перпендикулярно направление) компоненти, $\langle R_{e\perp}^2 \rangle$ и $\langle R_{e\parallel}^2 \rangle$, съответно $\langle R_{g\perp}^2 \rangle$ и $\langle R_{g\parallel}^2 \rangle$ и $\langle l_{\perp}^2 \rangle$, $\langle l_{\parallel}^2 \rangle$.

За проследяването на динамиката на системата се изследва отместването на центъра на масите на веригата, измервано като функция на времето t [47].

$$g_3(t) \equiv [r_{CM}(t) - r_{CM}(0)]^2 \quad (41)$$

Времето се мери в Монте Карло стъпки (MCS), като 1MCS отговаря на броя опити за преместване, който е равен на броя на всички подвижни частици в системата.

Така коефициентът на самодифузия се получава като:

$$6D_{dif} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{g_3(t)}{t} \right). \quad (42)$$

Дефинира се също така релаксационното време τ_3 като:

$$g_3(\tau_3) = R_g^2. \quad (43)$$

Това е времето, за което молекулата като цяло изминава разстояние в произволна посока (не непременно насочено движение), равно на един неин собствен характеристичен размер. Движението на молекулата като цяло се характеризира с отместване на нейния център на масите.

За коректно изследване на конформационните свойства на полимерните вериги е необходимо статичните величини $\langle R_e^2 \rangle$, $\langle R_g^2 \rangle$ и $\langle l^2 \rangle$ да бъдат усреднени по възможно повече *независими* конфигурации. Тъй като системата се развива чрез Марковска верига от ходове е ясно, че всеки две последователно възникнали състояния са корелирани, както и че колкото по-голям интервал

от време (бр. ходове) разделя две състояния, толкова по-малка ще е и корелацията между тях. За контролиране на корелацията се измерва корелационният коефициент на $\langle R_e^2 \rangle$ като функция на времето.

$$R_{corr}(t_i) = \frac{\frac{1}{N-i} \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{N-i} \sum_{k=1}^M (R_{jk} - \langle R \rangle) (R_{j+i,k} - \langle R \rangle)}{\frac{1}{N} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^n (R_{jk} - \langle R \rangle)^2}, \quad (44)$$

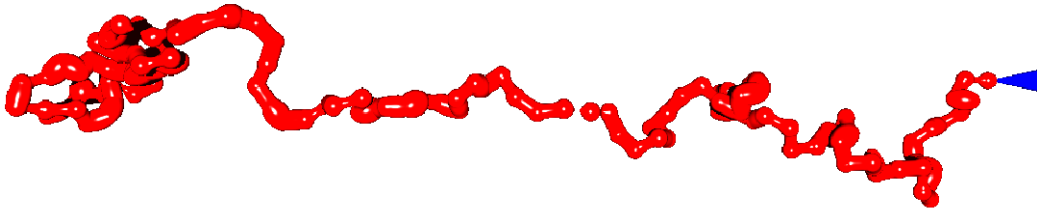
където R_{jk} е разстоянието между краищата на k -тата верига, измерено в момент t_j ,

$$R_{jk} = \sqrt{[R_N(t_{j,k}) - r_1(t_{j,k})]^2}, \quad (45)$$

а $\langle R \rangle$ е средната му стойност, усреднена по всички N измервания и M вериги. За достигането на термодинамично равновесие в системата се съди по достигането на относително постоянни във времето стойности на пълната енергия на системата, респективно на c_v , както и на стойностите на R_g^2 и R_e^2 .

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Полимерна Верига с Фиксиран Край, Подложена на Действието на Еднородно Външно Поле



Фигура 5: Конформация на полимерна верига с фиксиран краен мономер и контурна дължина $N = 128$ в поток.

Целта на представеното тук изследване беше да се изучи на нееднородното разпъване и релаксация на дълга еластична полимерна верига, с фиксирано в пространството крайно звено под действие на хомогенно външно поле, или, симетричният случай, на верига, дърпана само за единия си край.

Голям научен интерес напоследък се фокусира към конформациите и релаксационната кинетика на дълги макромолекули под влияние на външни въздействия - силни потоци [48] ÷ [52] или външно електрично или магнитно поле [53, 54]. Този интерес е предизвикан от възможността за манипулация и наблюдение на отделни "меки" полимерни молекули, като напр. ДНК, посредством "оптични пинсети" (*optical tweezers*) [55, 56]. С този метод единични полимерни вериги могат да се разпъват използвайки магнитна или хидродинамична сила и да се наблюдава отклика на отделната молекула. Един свързан с това проблем е разделянето на заредени макромолекули при електролиза в порьозна среда (гел), действаща като микросито [57]. Тези въпроси са интересни и от чисто теоретична гледна точка. Те комбинират полимерната физика със сложното поведение на гъвкавите макромолекули в поток или под действие на електростатично или магнитно поле.

Свойствата на полимерна верига, подложена на силно разпъване под действие на външна сила \mathbf{f} могат да се разглеждат в термините на въведените от Pincus [16] *блбове*. Външната сила може да е породена, напр., от поток в разтворителя, като единия край на разглежданата верига се държи фиксиран в пространството. Ако се предположи, че потокът е еднороден, със скорост \mathbf{V} и се пренебрегнат хидродинамичните взаимодействия (Раусова динамика), тогава върху всички мономерни ще бъде приложена сила $\mathbf{F} = \eta \mathbf{V}$, където η е коефициентът на триене. В такъв случай общата сила \mathbf{f} , на въздействието на която ще бъде подложена веригата като цяло, ще бъде сума от силите, приложени на всеки мономер, или $\mathbf{f} = N\mathbf{F}$. Силата, действаща на веригата и водеща до опъната равновесна конформация, е пропорционална на степента на полимеризация N . Конформацията трябва да наподобява формата на тропет при средно големи полета и опъната (наподобяваща цвете със стъбло) при силни полета. Този резултат, получен първо от Brochard [48] ÷ [50], разглежда случая на верига в поток, с хидродинамични взаимодействия. Нашето изследване води до

аналогичен резултат за случай на липса на хидродинамични взаимодействия. Получени бяха [51] прости връзки за размера на веригата като функция на степента на полимеризация N и интензитета на външното поле B . Критичните стойности на полето B_{c1} и B_{c2} , разделящи трите режима - на слабите, средни и силни полета - също се очакваше да скалират по определен начин с нарастване на броя на мономерите във веригата N .

Съществува предхождащо нашето изследване на динамиката на подобна система с Браунова динамика [58], където се държи сметка за хидродинамичните взаимодействия. Компютърният експеримент показва, че предположението за т. нар. 'non draining polymer' [48] ÷ [50] не дава адекватно описание на взаимодействието на полимера с потока. Но поради необходимостта от твърде голяма компютърна мощ, споменатата работа не прави количествена проверка на скейлинговите предсказания по отношение на конформацията на веригата. Целта на нашето изследване е с помощта на обширни Монте Карло компютърни симулации да се изучи случая на Раусова верига, в отсъствие на хидродинамични взаимодействия.

Теоретични Предпоставки: Режи́ми на Разпъване Една от основните задачи на това наше изследване [51] беше да се проверят теоретичните резултати [48] ÷ [50].

Теорията предсказва следните три режима на разпъване:

I Слаби полета, $B < B_{c1}$

Полимерната верига представлява статистическо кълбо с характерните скейлингови зависимости за несамопресичаща се случайна разходка, разпереността скалира с броя на мономерите във веригата като $R_e \propto l_{max} N^\nu$, където l_{max} е максималната дължина на връзката между две последователни по скелета на веригата мономерни звена. Този режим продължава докато приложената сила стане $f = NqB \approx k_B T / R_g$, или първият критичен праг за интензитета на полето, разделящ режима на слаби от този на средно силни полета, B_{c1} , е $B_{c1} \propto N^{-1-\nu}$.

II Междинен режим, $B_{c1} < B < B_{c2}$

Когато веригата бъде подложена на действието на сила f , приложена в двата ѝ края, тя може да бъде описана като низ от блобове с размер ξ [16]. На разстояния, по-малки от размера на блоба ξ , веригата е непертурбирана и броя на мономерите в един блоб е $g = (\xi/l_{max})^{1/\nu}$. Тогава нормираното, безразмерно разстояние между краищата на веригата става

$$\frac{R_e}{l_{max}} = \frac{N}{g} \xi = N \left(\frac{\xi}{l_{max}} \right)^{1-\frac{1}{\nu}} = N \left(\frac{f l_{max}}{k_B T} \right)^{\frac{1}{\nu}-1}. \quad (46)$$

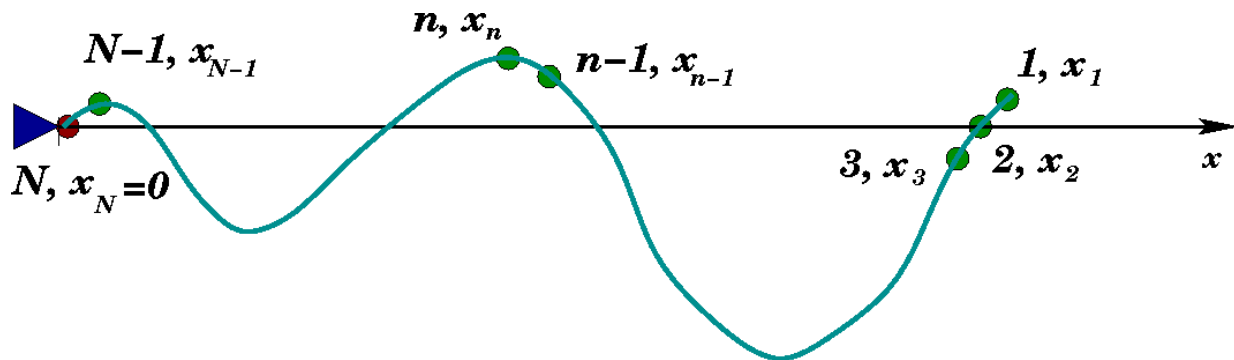
Ур. (46) се използва също така за полимерна верига, обтичана от флуиден поток, или подложен на действието на външно поле B , приложено върху всички звена, като за общата сила важи $f = NB$. Нека мономерите са номерирани $1, 2, 3, \dots, N$, стартирайки от свободния край - опашката - и имат координати $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N = 0$ (x е оста, по която е приложено външното поле) (Вж. Фиг. 6)). Тогава според Ур. (46) $x_n = n l_{max} \left(\frac{f l_{max}}{k_B T} \right)^{\frac{1}{\nu}-1}$, и деформацията на веригата е нееднородна, а зависи от номера на разглеждания мономер - понеже и силата зависи от n и се увеличава с приближаването към фиксирания край - главата.

$$\frac{dx}{dn} = l_{max} \left(\frac{l_{max} n q B}{k_B T} \right)^{\frac{1}{\nu}-1} \quad (47)$$

Интегрирането на Ур. (47) води до следния израз за разпереността на веригата в режим на умерено силни външни полета:

$$R_e \propto l_{max} N^{\frac{1}{\nu}} \left(\frac{l_{max} B}{k_B T} \right)^{\frac{1}{\nu}-1}. \quad (48)$$

Размерът на блоба е свързан със силата посредством $\xi f = k_B T$, или това е намаляваща функция, водеща до тропетообразна форма на веригата, но с по-малка кривина от случая с хидродинамични взаимодействия. Този режим продължава до сили $f \approx k_B T / l_{max}$, което дефинира и втората критична стойност на полето, $B_{c2} \propto N^{-1}$, когато тропетообразната верига се разпъва до едно тънко "стъбло", завършващо с малко "цветче" [48] ÷ [50] от подвижния свободен край, на който действа по-малка 'тежест'.



Фигура 6: Схематично представяне на номерацията на мономерните звена във веригата с фиксиран в пространството краен мономер. Разтеглянето под действие на външна сила се извършва по протежение на оста x .

III Силни полета, $B > B_{c2}$

Веригата е изцяло опъната и разпереността скалира с първата степен на броя на мономерите N : $R_e \propto l_{max} N$.

Симулационен Модел Моделът за нашето изследване [51] е единична полимерна верига, състояща се от N ефективни мономерни звена. Единият ѝ край е фиксиран неподвижно в точка с координати $x, y, z = 0.0, 0.0, 0.0$. Изследването е проведено в рамките на модела на Раус и не са въвеждани хидродинамични взаимодействия. Върху веригата е приложена външна сила B . Използва се нерешетъчен (континуален) модел, описан в разд. , който е бил използван в предхождащи изследвания на полимерни вериги както в обема [39, 40], така и в близост до границите [60] ÷ [62]. За описание на свързващите взаимодействия се използва описания в Гл. FENE потенциал (Ур. 37), със следните параметри:

- Максимална дължина на връзката $l_{max} = 1$
- Минимална дължина на връзката $l_{min} = 0.4$
- Равновесна дължина на връзката на свободна, непертурбирана верига, $l_0 = 0.7$ и $R = l_{max} - l_0 = 0.3$.
- Еластична константа на потенциала $k = 40$, $k/2 = 20$
- Температура $T = 1.0/k_B$. $k_B T = 1.0$ е единица за енергия в тази система. Избраната температура $T = 1.0/k_B$ осигурява режим на добър разтворител, далеч от Тета температурата за модела, $T_\theta \approx 0.62/k_B$ [39].

FENE потенциалът е хармоничен за $l - l_0 \ll R$, $U_{FENE}(l \approx l_0) \approx -\frac{k}{2}(l - l_0)^2$, и дивергира логаритмично за $l \rightarrow l_{max}$ и $l \rightarrow l_{min}$.

За несвързващите взаимодействия се използва Морзовия потенциал (Ур. 38) с параметри $r_{min} = 0.8$, $\varepsilon_M = 1$ и $\alpha = 24$.

Тези взаимодействия практически изчезват за разстояния по-големи от l_{max} , така че в симулациите на практика потенциалите са отрязани в тази стойност. Уравнения (37) и (38) осигуряват несамопресичането на веригата.

За вероятността за приемане на опит за преместване на случайно избрана частица в случайно избрана посока се използва Метрополисовия алгоритъм (Вж. Гл. , Ур.(23)), който в конкретния случай има вида:

$$P = \begin{cases} \exp \frac{E_{new} - E_{old} - B\Delta x}{k_B T}, & E_{new} - B\Delta x > E_{old} \\ 1, & otherwise \end{cases} \quad (49)$$

Тук $B\Delta x$ представлява работата, извършвана от външното поле при преместването на дадена частица на разстояние Δx по оста на полето, а E_{new} и E_{old} са енергиите на новата и старата конфигурация, съответно.

Използвани бяха два типа Монте Карло ходове (Вж.): локални премествания на звената (за изследване на динамиката на движението, освен на статичните характеристики), и pivot ротации (използвани за изследването само на статичните свойства). В последния случай се избират случайно два мономера, формиращи ротационна ос. Или частта от веригата, намираща се помежду им, или тази от към свободния край, се завъртат на случайно избран ъгъл. За да се избегне разкъсването на веригата вследствие от натрупването на машинна грешка в стойностите на изчислените след ротацията координати на всяка pivot стъпка се правят по 8 локални хода, които дават възможност за релаксиране на дължините на връзките и по този начин да изчистят грешките в координатите. Тази процедура е по-ефективна, ако стартира от някаква първоначално равновесна при условията на конкретната симулация (даден интензитет на външното поле B) начална конфигурация. За целта полимерните вериги се генерират с помощта на СВМС алгоритъма (Вж. разд.).

Симулациите се извършват в система със свободни гранични условия (понеже се симулира *една единствена* полимерна верига, тя не бива да взаимодейства със свои периодични образи). С цел запазване на ефективната процедура за намиране на съседи се използва 'поkletъчен списък' (link-cell list), основан на кутия с размери $64 \times 64 \times 64$. Но вериги, състоящи се от повече от 128 ($N \geq 128$) мономера в силни полета са по-издължени от този размер. За да се избегне този проблем, след намирането на съседите според поkletъчния списък, основан на кутия с размер 64, разстоянията между мономерите се изчисляват според техните реални, а не приведени (периодични) координати. По този начин първоначално се откриват повече от реално съществуващите съседи, тъй като някои мономерни се оказват в близост до фантомни мономерни - образи, дължащи се на фиктивните периодични гранични условия. Но при изчисляването на взаимодействията се вземат предвид само онези от тях, които са *реални* близки съседи.

Типично статистиката в симулациите е между 500 и 3000 измервания.

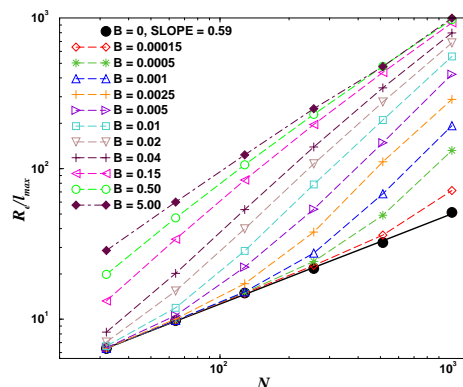
Симулационни Резултати

Конформационни Свойства на Статичното Състояние

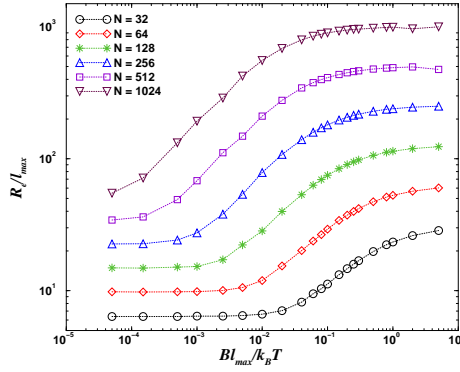
Изследвано беше удължението на полимерна верига с фиксиран в пространството краен мономер под действие на външно поле B [51].

Една от характеристиките, които се повлияват, е разстоянието между краищата на веригата, R_e . Изследван е широк интервал от интензитети на полето, $10^{-5} \leq B \leq 10^1$ за вериги с различни контурни дължини от $N = 32$ до $N = 1024$. На Фиг. 7 са нанесени разстоянията между краищата на полимера като функция на контурната му дължина N в логаритмични координати за серия от интензитети на външното поле B , отбелязани като параметър.

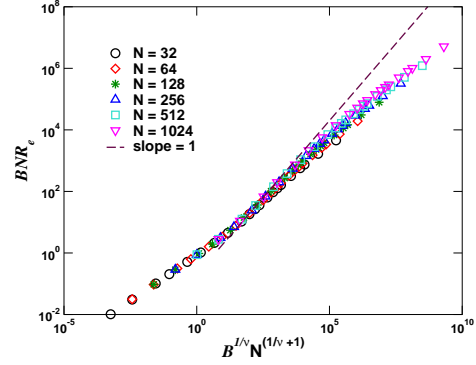
В отсъствие на поле, $B = 0.0$, се вижда, че разпереността R_e скалира с броя на мономерите във веригата N като $R_e \propto N^{0.59}$, каквото е и очакването за свободна верига. С нарастване стойността на интензитета на полето се нарушава степенната зависимост на R_e от N . Настъпва преходен регион, в който набухнатото кълбо постепенно се трансформира в изпънат низ. Той се наблюдава при стойности на полето $B \geq 1$, за които разпереността е право пропорционална на броя на мономерите във веригата, $R_e \propto N^{1.04}$. Тази степен, малко по-висока от единица, освен на статистическа грешка се дължи и на разтегливите връзки, използвани в модела. От фигурата се вижда също така, че за достигане на дадено отклонение от непертурбираното състояние за късите вериги ($N = 32$) са необходими много по-високи интензитети на външното поле B , отколкото за дългите ($N = 1024$). (Вж. разд.). По-добра представа за разпъването се придобива, когато R_e се представи като функция на полето B . На Фиг. 8 е показано изменението на разстоянието между краищата R_e на полимера като функция на безразмерния интензитет на външното поле $Bl_{max}/k_B T$. Контурната дължина на полимера, показана като параметър на фигурата, се мени в рамките на два порядъка, а интензитетът на полето B варира с над пет порядъка.



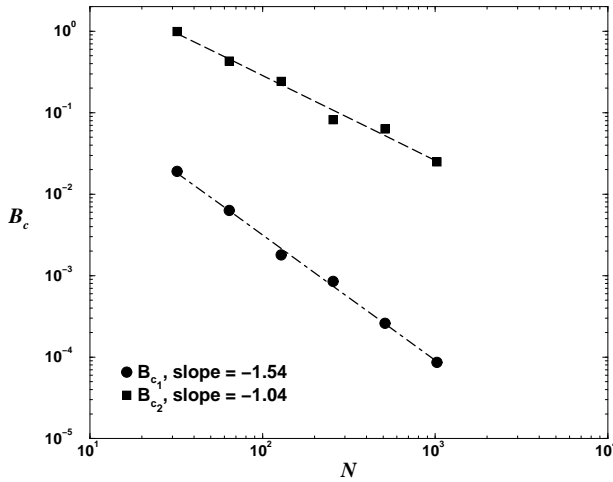
Фигура 7: Изменение на разстоянието между краищата на веригата R_e с контурната дължина на полимера N за серия от интензитети на външното поле B , дадени като параметър. Измереният наклон за непертурбирана верига ($B = 0.0$) - плътната черна линия - е 0.59, равен на очаквания показател на Флори.



Фигура 8: Изменение на разстоянието между краищата R_e на полимерна верига, състояща се от N мономера, с интензитета на външното поле B , представено в безразмерна форма $Bl_{max}/k_B T$. Като параметър е указана контурната дължина N .



Фигура 9: Данните от Фиг. 8, представени според скейлинговата форма, Ур. (46), (48). Правата линия отговаря на очакванията за междинните стойности на полето B .

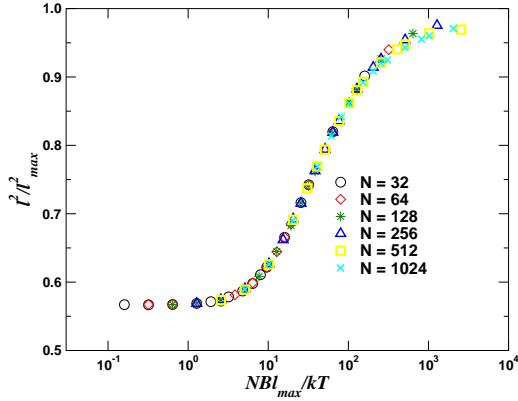


Фигура 10: Изменение на критичните стойности на интензитета на външното поле B_{c1} и B_{c2} с промяна на контурната дължина N на полимерната верига. За първото критично поле, B_{c1} , разделящо *слабите* от *междинните* режими на разпъване наклонът на получената права (пунктирна линия) е -1.54 , стойност близка до очакваната $-(1+\nu) \approx -1.58$. Вторият критичен праг на полето, B_{c2} , между *междинните* и *силните* режими на разпъване също следва степенна зависимост от броя на мономерите във веригата с наклон -1.04 , в съгласие с очакваната стойност от -1 .

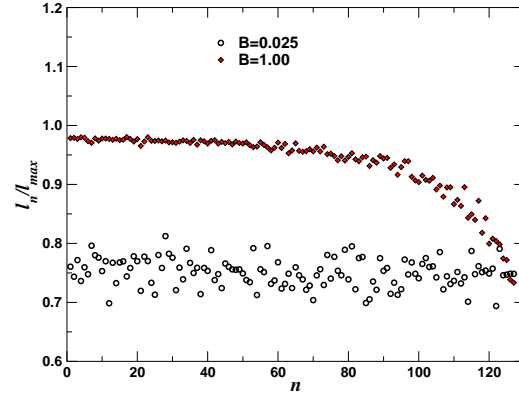
Добре се различават трите описани режима.

На Фиг. 9 се демонстрира колапсът на всички R_e vs B криви до една обобщена крива, когато разстоянието между краищата на веригата бъде измерено в единици размер на съответния блок ξ . Този размер зависи от интензитета на полето B , както предсказва скейлинговият анализ (Вж. разд. , уравнения (46), (48)). За пресмятане размера на блока ξ като функция на интензитета на полето B е използвано Ур. (48), което, строго погледнато, е в сила само в междинния режим на полета. За представянето на резултатите на Фиг. 9, обаче, то е използвано в целия интервал от полета. На това се дължи и лекото разсейване спрямо обобщената крива, което се наблюдава в края на интервала. Наклонът ѝ се различава малко от очакваната стойност - единица, което означава, че симулираните вериги са все още къси за добра представителност на асимптотичното поведение. Въпреки това Фиг. 9 показва адекватността на скейлинговия подход, описан в ().

От тези симулации могат също така да се определят критичните полета B_{c1} и B_{c2} , разделящи режимите на *слаби*, *междинни* и *силни* разпъвания. С нарастване на интензитета на полето полимерната верига претърпява *постепенна* конформационна трансформация от непертурбирано кълбо до изпънат низ. За всяка изследвана дължина критичните стойности на полето се определят като пресечната точка между тангентата, взета в инфлексната точка на кривите R_e/l_{max} vs $Bl_{max}/k_B T$ (Фиг. 8) и хоризонталните линии, съответстващи на режимите на слаби и силни полета съответно (Фиг. 10). Измерените наклони за праговете на интензитетите на полето $B_{c1} \propto N^{-1.54}$ и $B_{c2} \propto N^{-1.04}$ са в съгласие с очакваните стойности: $-(1+\nu)$ и -1 . Това е в рамките на точността на графичното определяне на стойностите им (вж. разд.). Слабите отклонения на зависимостта на критичните



Фигура 11: Промяна на квадрата на средната дължина на връзките l^2 между последователно свързаните мономери в полимерната верига в зависимост от пълната безразмерна сила, $f = NBl_{max}/kBT$ за полимери с различни контурни дължини N .



Фигура 12: Средното удължение на дължините на връзките в зависимост от отдалечеността от фиксирания край на веригата за различни интензитети на външното поле.

полета B_{c1} и B_{c2} от контурната дължина на полимерната верига N частично се дължат на промяната на средните дължини на връзките между последователно свързаните мономери с нарастване на полето.

Допълнителното разтегляне на връзките по скелета на полимерната верига не е взето под внимание в аналитичното разглеждане [48] ÷ [50], [54]. Нашето изследване, обаче, показва, че то не бива да бъде пренебрегвано, тъй като има принос в общото удължение на полимерната верига. Демонстрираният на Фиг. 11 *collapse* на кривите l^2 vs. f , $f = NBl_{max}/kBT$ е допълнително доказателство за устойчивостта на симулационните резултати.

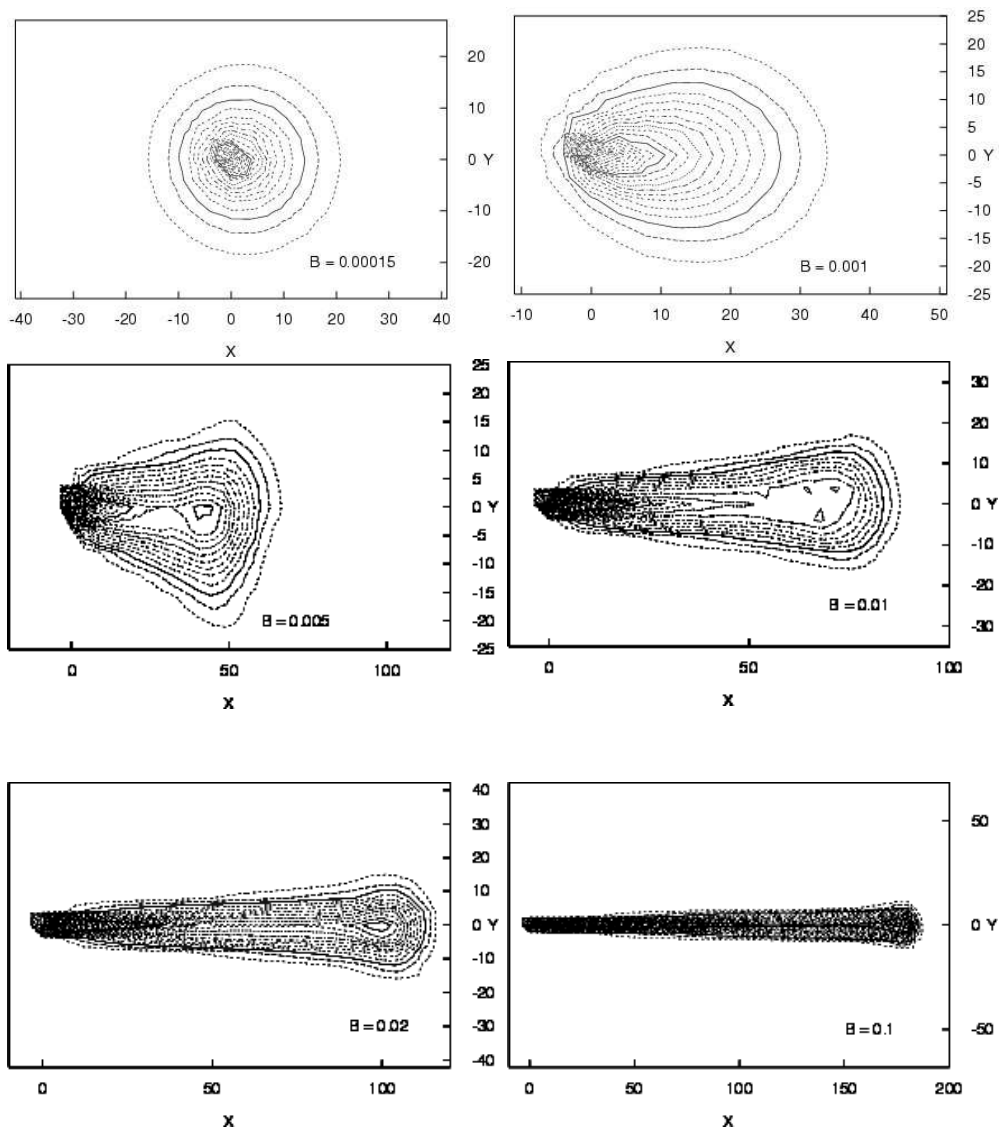
Акумулираната деформация на връзките постепенно спада от фиксирания в пространството край на веригата към свободната опашка, на която действа по-малка сила, както е показано на Фиг. 12.

На Фиг. 13 са показани профилите на плътността за полимерна верига с $N = 256$ мономера при различни стойности на интензитета на външното поле B . Изолиниите, показани на фигурата, представляват константна частичкова плътност във верига, подложена на действието на външно поле B , действащо по положителната посока на оста x . Целият интервал от плътности е разделен на 20 стойности на контурните линии. Те се виждат на фигурата като различни по стил линии. Вижда се, че теоретично предсказаните [48] ÷ [50] форми на пакета от линии за различните режими, "тромпет" - за слаби полета и "стъбло и цвете", за по-силните - са близки до реалните профили. На първата фигура полето с интензитет $B = 0.00015 < B_{c1}$ е оставило веригата с $N = 256$ мономера непертурбирана и изолиниите представляват концентрични окръжности, симетрични спрямо точката на окачване на веригата $(x, y, z = 0, 0, 0)$. За полета малко над B_{c1} , $0.001 \div 0.005 \geq B_{c1}$, формата на плътностните профили постепенно се издължава с нарастване на интензитета на полето в посоката на действието му, до форма, макар и слабо, наподобяваща тромпет. Външните контурни линии (напр. за $B = 0.005$) показват известна отрицателна изпъкналост, която, макар и до известна степен изкривена от мащаба (избран с оглед по-добра възможност за визуално сравнение със следващите режими), е съвместима с функцията $\xi(x) \propto x^{-1}$, описана в (). За по-силните полета, $0.01 \div 0.02 \leq B_{c2}$, плътностните профили се изпъкват още повече и напомнят по-скоро бейзболна бухалка. При $0.1 \approx B_{c2}$ полимерът става силно изпънат и с малко "цветче" при свободния край на веригата. Профилите на плътността, показани на Фиг. 13, са много близки до измерените пакети на флукутации в плътността [56] на флуоресцентно маркирана ДНК молекула, дърпана за единия си край с постоянна скорост.

Динамика на Опъване и Релаксация

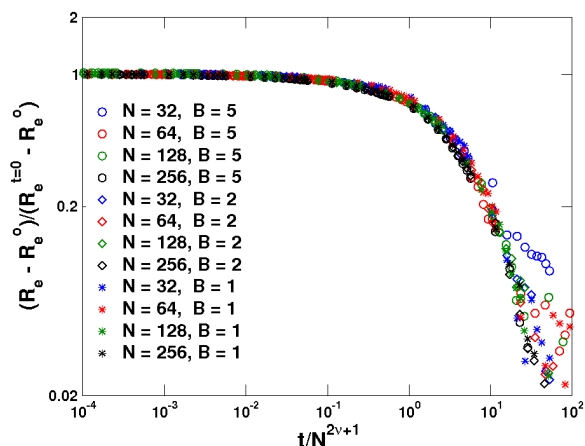
Тук се разглежда динамиката на опъването и на релаксацията на полимерната верига, последващи включването и изключването на полето B . За очакване е веригите в този компютърен експеримент да представят типичната динамика, характерна за Раусовия модел.

От Фиг. 14 се вижда, че релаксацията на верига, съставена от N мономера от изпънато със-

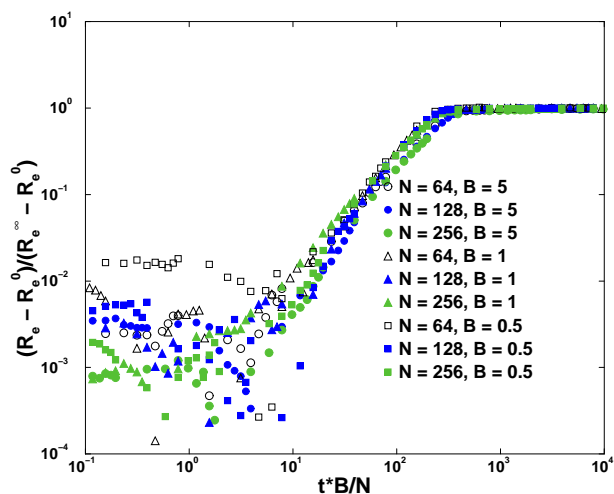


Фигура 13: Контурни линии на еднакви вероятности за населване за верига с $N = 256$ мономера при полета с различен интензитет B , даден като параметър. Полето B е насочено по положителната посока на оста x . Целият интервал от изменения на плътностите е разделен на 20 еквилистантни нива и всяко е отбелязано с различен тип линия.

Фигура 14: Скейлингвот плот на релаксацията от изпънато състояние към набухнато кълбо при изключване на външното поле. Времето е измервано в единици на Раусовото време на релаксация, $\tau \propto N^{2\nu+1}$, R_e^0 е разстоянието между краищата на непертурбираното състояние, а $R_e^{t=0}$ - равновесната разпереност за даденото поле в началото на процеса, преди полето да бъде изключено.



Фигура 15: Скейлингвот плот на обезразмереното удължение на веригата $(R_e - R_e^0)/(R_e(t = \infty) - R_e^0)$ като функция на редуцираното време $t/\tilde{t} = tB/N$ при релаксация на набухнатото кълбо към изпъната конформация след включване на външното поле за вериги с няколко различни контурни дължини и серия интензитети на полето B .



тояние към конформация на набухнато кълбо, след изключване на външното поле B , скалира с релаксационно време $\tau_R \propto N^{2\nu+1}$. Начертани спрямо ренормираното с τ_R време, t/τ_R , данните за вериги с различна контурна дължина N се сливат в една обобщена крива. Към края на релаксацията се наблюдава засилване на флуктуациите в разстоянието между краищата на непертурбираната верига.

Разгъването на веригата след включване на полето също може да бъде представено като една единствена крива за различните контурни дължини N и полета B . За пълното изтегляне на веригата от набухнато кълбо до изпънат низ е нужно свободният ѝ край да измине разстояние, пропорционално на контурната ѝ дължина N със скорост пропорционална на полето B , [59], или това времето следва да бъде измервано в единици $\tilde{t} \propto N/B$ (Фиг. 15)

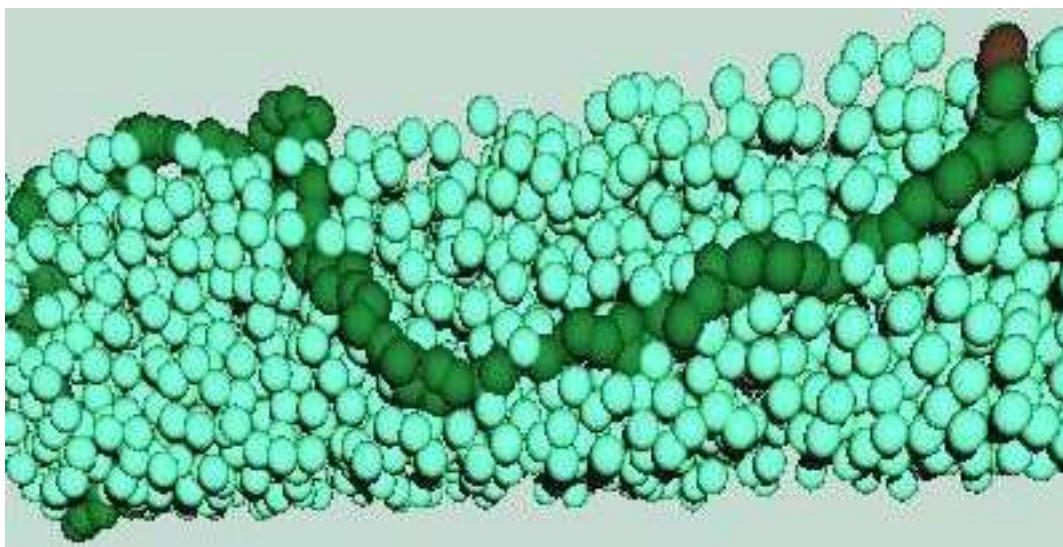
Заклучение

Проведените от нас обширни симулации на поведението на полимерна верига с фиксиран в пространството краен мономер в присъствие на хомогенно външно поле показаха [51], че наблюденията в голяма степен потвърждават теоретичните предсказания. Варирайки контурната дължина на веригата N с два, а интензитета на външното поле - с пет порядъка беше потвърдено, че конформационните свойства добре се описват в рамките на представата за блобовете.

- Установено беше, че удължението на полимерната верига с увеличаване на интензитета на външното поле минава през три режима на слабо, междинно и силно разпъване. Намерено беше, че критичните полета, в рамките на грешката, скалират като $B_{c1} \propto N^{-1-\nu}$ и $B_{c2} \propto N^{-1}$, в съгласие с очакванията.
- Плътностните профили на удължения полимер се сменят от елипсоиди към тропетообразни и "стъбло с цветче" форми с нарастване на силата на разпъващото ги поле.

- Релаксацията от разпъната конформация към набухнато кълбо, след като се изключи полето, следва типичното поведение на Раусова верига с изключен обем, с релаксационно време $\tau_R \propto N^{2\nu+1}$.

Провиране на полимерна верига с активно крайно звено през порьозна среда



Фигура 16: Конформация на полимерна верига с контурна дължина $N = 128$, теглена за краен мономер в порьозна среда, съставена от частици с идентичен на мономерите размер и концентрация $C = 0.65$, под действие на хомогенно външно поле с интензитет $B = 2.11k_B T$

Скокът в разработването на физични методи и концепции, представляващи интерес за биологията, медицината, екологията, икономиката и дори за модели за изследване на поведенчески характеристики на големи групи от хора, е една от ключовите тенденции в статистическата наука през последните години. Поведението на дълги гъвкави молекули като ДНК, РНК, денатурирани протеини, полизахариди и синтетични полиелектролити в неопределена среда, обикновено под действието на външни полета, са основа на много приложения [63] и следователно принципен обект на научни изследвания.

Електрофорезата е сред най-употребяваните техники за разделяне на макромолекули според размера им [63] ÷ [71]. По време на електрофореза / електроосмоза заредени вериги, като напр. нуклеинова киселина или синтетични полиелектролити, са движени през неопределена среда под действие на външно електростатично поле. 'Препятствията' в средата обикновено са фибри от гел-агароза, полиакриламид и др. За среда се използват се също литографично ецвани области от силикон [72, 57]. В газовата хроматография движещата сила е газовият поток и е причина за миграцията на макромолекулите през 'ситото' - порьозната среда - и сепарацията по маси. Въпреки големия интерес към тези проблеми и многобройните както теоретични [73] ÷ [79], така и симулационни [80] ÷ [84] изследвания, не е достигнато пълно разбиране на сложното поведение на макромолекулите при тези експерименти. Една от основните цели на тези изследвания е установяване на въздействието на заобикалящата макромолекулите среда (препятствия) върху конформационните свойства и специфичната динамика на влачените от потока полимерни молекули [54].

В работата [85] се използва Монте Карло симулация за изследване на структурата и мобилността на полиелектролит, преминаващ през порьозна среда под действие на външно поле. Установен е характеристичен максимум на дрейфовата скорост по отношение на нарастване на външното поле, индикиращ онсета на процеса на 'задръстване'. Критичната стойност на интензитета на полето, при който скоростта минава през максимум слабо зависи от плътността на неопределената среда. Това поведение се интерпретира като конфигурация тип 'фиба', при която полимерната верига се оказва имобилизирана за някакъв период от време - време на захват, което расте експоненциално с нарастване интензитета на полето.

Един по-специален тип полиелектролити, които могат да бъдат формално разглеждани като конкретен случай на блок полиелектролити, е случаят на макромолекули с маркиран край, при

които част от макромолекулата е едноименно заредена, докато останалата е неутрална. Най-често това са различни telehelix like йономери.

Представеното в тази глава наше изследване [86] изучава конфигурационните свойства, както и динамиката на подобна полимерна верига със заредено крайно звено, отнасяща се към клас "c" според [87], подложена на действието на хомогенно външно поле в порьозна среда [87] div [89]. Структурните свойства на такива телехелични йономери в обема са били изследвани предхождащо от Ву и Слатер [87] с използването на рептационен модел. Опит да се разбере влиянието на порьозната среда е направен от Степанов и Шулиц [89], където е направено аналитично изследване на случая на електрофореза на полимерна верига с маркиран край като са пренебрегнати термичните ефекти. Резултати, отнасящи се до конформационните свойства на полимерите и техните скорости са получени в първо приближение в рамките на перкулационната теория.

Ние проведохме обширен Монте Карло симулационен експеримент [86], в който се изследват както статичните конформационни свойства, така и динамиката на телехеличния йономер, течащ под действие на хомогенно външно поле в порьозна среда с различна концентрация на препятствията.

Симулационен Модел

Изследвахме примерния нерешетъчен модел на скачени звена - модел на "ластична огърлица" (bead spring), на полимерна верижка, описан в Гл. () и използван [39, 40], [60] ÷ [62]. Веригите, състоящи се от N мономерни звена всяка, са поставени в замразена среда, съставена от вериги със същата контурна дължина като изследвания полимер, с обща частичкова концентрация на препятствията C . Върху единия край на веригата, наричан 'глава', действа външна сила $B = \zeta v$, където ζ е коефициентът на триене, а v - дрифтовата скорост. Полето е ориентирано по положителната посока на оста x . Свързаните мономерни си взаимодействат с FENE потенциал, описан в Гл. , (Ур. 37), с параметри $l_0 = 0.7$ - дължината на връзката на свободна, непертурбирана верига, $l_{\max} = 1$, $l_{\min} = 0.4$ и $R \equiv l_{\max} - l_0 = 0.3$. Максималната дължина на връзката $l_{\max} = 1$ е и единицата за дължина в това изследване. Еластичната константа е избрана $k = 40$, $k/2 = 20$, а температурата е $T = 1.0/k_B$, поддържаща режим на добър разтворител, над Тета температурата за модела, $T_\theta \approx 0.62/k_B$ [39]. Отново единицата за енергия е $k_B T = 1.0$. Морзовият потенциал (Ур. 38), описващ несвързващите взаимодействия, има за параметри $r_{\min} = 0.8$, $\epsilon_M = 1$ и $\alpha = 24$. Параметрите, избрани за тези потенциали, осигуряват несамопресичането на веригата по време на движението й.

Порьозната среда се състои от сфери със същите размери (същите FENE и Морзови радиуси), както и полимерните звена. Концентрацията C на препятствията в симулациите варира между $C = 0$ и $C = 0.75$. В периодична кутия с обем 64^3 това означава между 0 и 196608 на брой частици в медиата. Концентрацията е безразмерна и представлява отношението между обема на частиците (обемът на всяка се приема за равен на 1) и обема на симулираната кутия, 64^3 . В рамките на една симулация средата е замразена и неподвижна. При всяко пускане на програмата, обаче, се генерира нова случайна конфигурация на неподредената среда и резултатите се усредняват, което осигурява независимостта им от конкретната реализация на медиата и евентуалното случайно образуване на конкретни тунели или пещери в нея.

За вероятността за приемане на опит за преместване на случайно избрана частица в случайно избрана посока и тук се използва Метрополисовият алгоритъм (Вж. разд. , Ур. 23). За 'заредената' глава тази вероятност има вида:

$$P = \begin{cases} \exp\left(\frac{E_{new} - E_{old} - B\Delta x}{k_B T}\right), & E_{new} - B\Delta x > E_{old} \\ 1, & otherwise \end{cases} \quad (50)$$

а за останалата част от веригата:

$$P = \begin{cases} \exp\left(\frac{E_{new} - E_{old}}{k_B T}\right), & E_{new} > E_{old} \\ 1, & otherwise \end{cases} \quad (51)$$

Тук E_{new} и E_{old} са съответно енергиите на новата и старата конфигурация, а $B\Delta x$ представлява работата, извършвана от външното поле при преместването на главата на разстояние Δx по оста на полето (в симулациите се използва $-0.5 \leq \Delta x, \Delta y, \Delta z \leq 0.5$). За слаби до средни полета, $P \propto B\Delta x/k_B T$. Над определен интензитет на полето, B_c , почти всички опити за преместване в посока, обратна на посоката на действие на полето, ще бъдат отхвърляни. За $E_{new} \approx E_{old}$ и $\Delta x = 0.5$ за вероятността за приемане на опит за преместване се получава $P < 0.01$ при полета $B_c = 10$. С други думи, за очакване е, че дрифтовата скорост на полимера ще достигне насищане (т.е. няма да се

увеличава при по-нататъшно увеличаване силата на интензитета на външното поле B) при много силни полета дори в отсъствие на препятствия - ефект, който следва да се вземе под внимание при анализа на симулационните резултати.

При все, че се изследва поведението на единствена верига, за подобряване на статистиката се симулират едновременно няколко вериги (8 или 16), които обаче не взаимодействат помежду си.

Времето е условно и се измерва в Монте Карло стъпки (MCS), като $1MCS$ е времето, необходимо да се направят толкова на брой опита за придвижване в случайно направление, колкото подвижни частици (т.е. полимерни частици, не и такива на замразена среда) има в системата.

В симулациите се измерват следните характеристики: Инерчният радиус, R_g^2 ; Разстоянието между краищата, R_e^2 ; Дължината на връзките, l^2 ; надлъжните им (по посока на действие на полето) и напречни (в равнина, перпендикулярна на полето) компоненти и времевите им зависимости. Освен тези характеристики се измерват и няколко типа премествания: Средно преместване на 'главата'; Средно преместване на среден мономер на веригата; Средно преместване на центъра на тежестта на веригата. Тези измервания се извършват спрямо няколко типа координатни системи: 'лабораторната' координатна система, координатна система, центрирана в центъра на масите на дадената верига и координатна система, започваща в общия център на масите на всички присъстващи в системата подвижни вериги. Преместването на последния дава средната скорост на всички вериги, която за дълги симулационни времена е равна на средната скорост на верига, изчислена от преместването на собствения ѝ център на масите. Разликата между двете скорости служи за контролен параметър за статистиката на измерванията.

По време на първия 'run' (около 8 mil. MCS) не се извършват никакви измервания, докато стойностите на измерваните характеристики достигнат стационарните си стойности за даденото поле - до достигане на равновесие в системата. Обичайно статистиката е правена от $1 \div 16 \text{ mil. MCS}$ за вериги, съставени от $8 \div 128$ на брой звена, усреднени по $2 \div 4 \text{ runs}$ за 8 (за късите вериги), или 16 (за дългите вериги) на брой независими молекули в системата.

Симулационни Резултати

Конформационни Свойства на Статичното Състояние

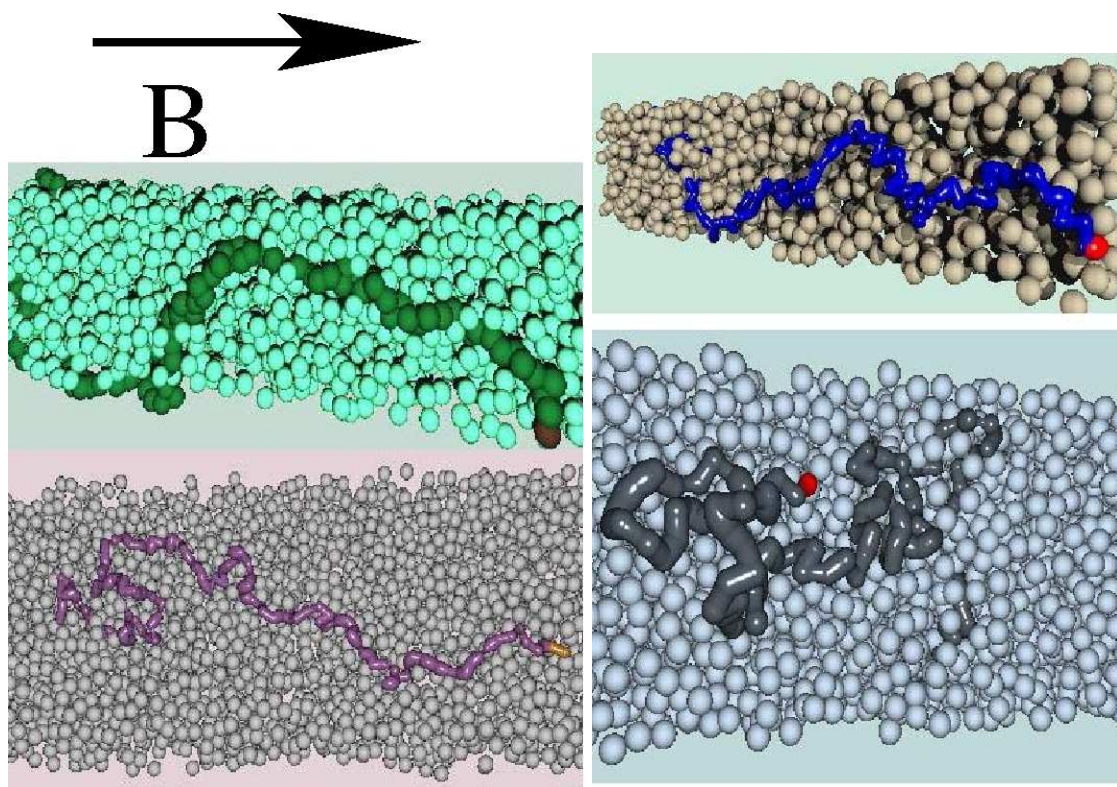
На Фиг. 17 са показани снимки на типични конфигурации на протичащата полимерна верига. Концентрацията на препятствията $C = 0.65$ в този случай е висока и освен удължени макромолекули по посока на полето се забелязват и конфигурации на вериги, задръстени в средата, при които водещият мономер е заседнал в тясна кухина в порьозната среда.

Теглената за единия си край полимерна верига е подложена на разпъване и деформация. Удължението на веригите под действие на полето B може да се илюстрира от отношението на средното разстояние между краищата ѝ, $\langle R_e^2 \rangle$ и инерчния ѝ радиус, $\langle R_g^2 \rangle$. Теоретичната стойност на $\langle R_e^2/R_g^2 \rangle$ е 6 за Гаусово кълбо (непертурбирано състояние) и 12 за изпънат линеен низ.

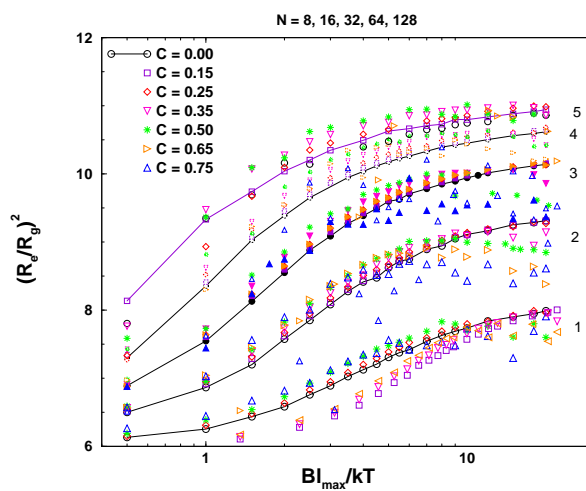
На Фиг. 18 е нанесено отношението $\langle R_e^2/R_g^2 \rangle$ като функция на интензитета на действащото поле B за различни концентрации на средата C в лог-линейни координати. Контурната дължина на веригите N варира от 8 (крива 1) до 128 (крива 5) мономерни единици във верига. Вижда се, че с нарастване на интензитета на полето B веригите стават все по-изпънати. Удължението нараства с увеличаване на контурната дължина N .

Последното се вижда по-добре на Фиг. 19, където отношението $\langle R_e^2/R_g^2 \rangle$ е показано като функция от броя на мономерите N във веригата в празен контейнер, без препятствия ($C = 0.0$) за различни стойности на интензитета на полето B . За $B = 0.0$ и $C = 0.0$ веригата е непертурбирана. Отношението $\langle R_e^2/R_g^2 \rangle$ е малко над 6 в резултат на ефекта от изключения обем и не зависи от контурната дължина. Дори за полета с много висок интензитет, $B = 20.0k_B T/l_{max}$, стойността на $\langle R_e^2/R_g^2 \rangle$ е под 12 и веригите не са напълно изпънати.

Присъствието на препятствия за слабите полета, $B \leq 4$, допълнително изпъва веригата, докато за $B \geq 5$ се наблюдава обратния ефект и удължението намалява. Когато плътността на средата е висока, ($C = 0.65 \div 0.75$), отношението $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ достига до максимум при някаква критична стойност на полето B , B_c . Тази стойност намалява с нарастване на контурната дължина N . Този максимум - и намаляването на удължението на веригата (отношението $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$) с нарастване на полето при високи концентрации на средата C след него - се дължи на задръстване на водещите глави на веригите. Силното поле не позволява освобождаването им посредством скок в посока, обратна на действието му. Останалата част от веригата, която не е подложена на действието на полето, има възможност да заеме свободното от препятствия пространство, изпреварвайки главата, което води до намаляване на удължението. Ефектите на задръстване при тези телехелични поли-



Фигура 17: Четири моментни "снимки" на полимерна верига със заредено крайно звено и контурна дължина $N = 128$, в порозна среда с частичкова концентрация $C = 0.65$ под действие на хомогенно външно поле с интензитет $B = 2.0$ (посоката на действие на полето е отбелязана със стрелка отгоре). За по-добра видимост е оставен само един слой от препятствията зад веригата. Последната 'снимка' показва типичен случай на задръстване, когато водещата заредена глава на веригата е заседнала в кухина между препятствията. Първите три снимки показват конформации на вериги, протичащи без задръстване.



Фигура 18: Изменение на $\langle R_c^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ с интензитета на полето B за различни концентрации на порозната среда C (отбелязани като параметри) и различни контурни дължини на веригата N : крива 1: $N = 8$, 2: $N = 16$, 3: $N = 32$, 4: $N = 64$, 5: $N = 128$

мери са качествено различни от ефектите, обикновено обсъждани в литературата [74]. Тук полето е приложено единствено върху крайния мономер и не се формира типичната конфигурация 'фиба'.

Тъй като деформацията на веригата от външната сила f зависи от нейната контурна дължина N , прост скейлингов анализ за надлъжната $\langle R_{gl} \rangle$ и напречната $\langle R_{gt} \rangle$ компоненти на инерчния радиус може да служи като база за разбиране на конформационните промени и резултатите да бъдат тествани в компютърния експеримент. За постоянна сила f надлъжната компонента $\langle R_{gl} \rangle$ на инерчния радиус трябва да е пропорционална на броя на мономерите във веригата, а напречната, $\langle R_{gt} \rangle$ - на $N^{1/2}$ [16]. Под действие на външна сила f веригата може да бъде описана [16] като низ от блобове с размер $\xi = k_B T / f$. За размери, по-малки от ξ , веригата е непертурбирана и броя на мономерите във всеки блоб е $g = (\xi / l_{max})^{1/\nu} = (\xi / l_{max})^{5/3}$. Тогава разстоянието между краищата ѝ е

$$R_{el} = \frac{N}{g} \xi = N l_{max} \left(\frac{\xi}{l_{max}} \right)^{1-\frac{1}{\nu}} = N l_{max} \left(\frac{f l_{max}}{k_B T} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (52)$$

Същият израз се използва и за полимери в поток ([48] ÷ [50]), или в хомогенно външно поле B , действащо върху *всеки* мономер, като общата сила е $f = NqB$. Тогава надлъжната част на разстоянието между краищата, R_{gl} , на удължената верига е пропорционална на:

$$\langle R_{gl} \rangle \propto N l_{max} (f l_{max} / k_B T)^{\frac{1}{\nu}-1} \propto N l_{max} (B l_{max} / k_B T)^{2/3}, \quad f l_{max} / k_B T \gg 1 \quad (53)$$

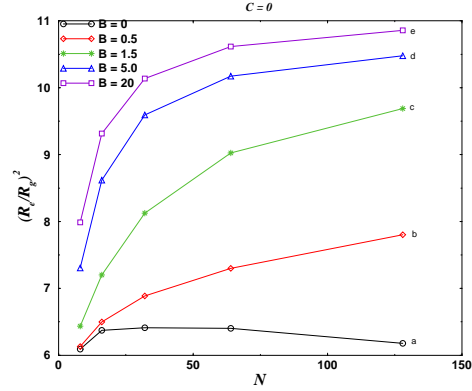
Напречният размер $\langle R_{gt} \rangle$ може да бъде намерен като се проектира веригата от блобове в равнина, перпендикулярна на оста на действие на общата сила f . Тази проекция е идеална верига [13], с $\langle R_{gt}^2 \rangle = \frac{N}{g} \xi^2$, и

$$\langle R_{gt}^2 \rangle \propto x N l_{max}^2 (k_B T / f l_{max})^{2-\frac{1}{\nu}} \propto N l_{max}^2 (B f l_{max} / k_B T)^{-1/3}, \quad f l_{max} / k_B T \gg 1 \quad (54)$$

В конкретния случай външната сила B е приложена само върху едно от звената на веригата, а всички останали са подложени само на хаотичните термични сили, така че да се изравнят $f = B$ в уравнения (53) и (54). Разбира се, нужно е да се отчете и присъствието на препятствията, като $f \propto F(C)B$, където $F(C)$ е функция от концентрацията на средата.

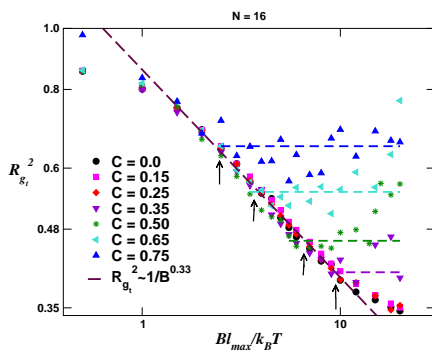
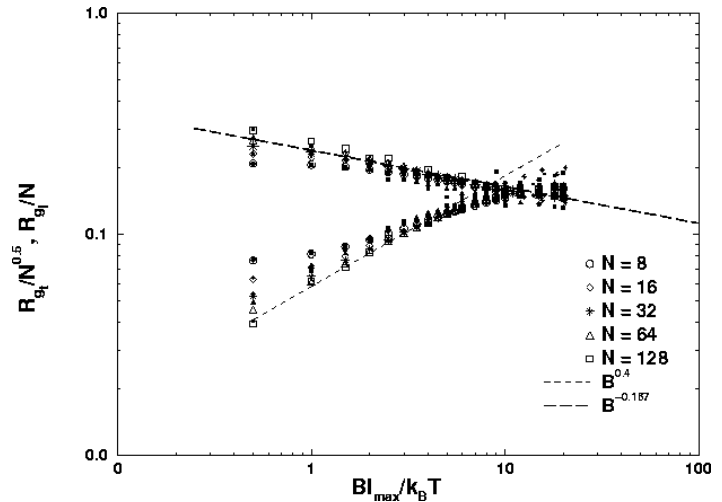
На Фиг. 20 са показани $\langle R_{gl} \rangle / N$, и $\langle R_{gt} \rangle / N^{1/2}$ като функция на безразмерното поле $B l_{max} / k_B T$. Данните се сливат в две обобщени криви, макар и не идеално, в съответствие с скейлинговия анализ на Пинкус (Вж. уравнения 53, 54). За очакване е сливането им да се подобри за $N \rightarrow \infty$ и $g \gg 1$. Въпреки, че използваните в симулацията контурни дължини на веригите са далеч от тези гранични стойности, данните постепенно се приближават към предсказаните наклони, очевидно много по-добре за $\langle R_{gt} \rangle / N^{1/2}$, отколкото за $\langle R_{gl} \rangle / N$. От Фиг. 20 може да се заключи, че присъствието на препятствия в средата няма силно влияние върху тези скейлингови зависимости.

Тъй като скейлинговата теория [16] не разглежда полимер в порьозна среда, е интересно да се изследва валидността на ѝ в целия диапазон от концентрации на препятствията - Фиг. 21. Вижда се, че скейлинговото предвиждане $\langle R_{gt}^2 \rangle \propto B^{-1/3}$ (Вж. Ур. 54) се спазва за всички концентрации, стига полето B да не надвишава някаква критична стойност B_c , зависеща от концентрацията. Този резултат се отличава качествено от предсказанието на Степанов и Шулиц [89], където се взема под внимание влиянието на порьозната среда. От водещия член на този пертурбационен анализ следва, че напречният размер трябва да намалява като $\langle R_{gt}^2 \rangle \propto 1/B$. Над B_c напречната част на размера на полимера остава приблизително постоянна и не се повлиява от по-нататъшно увеличаване на

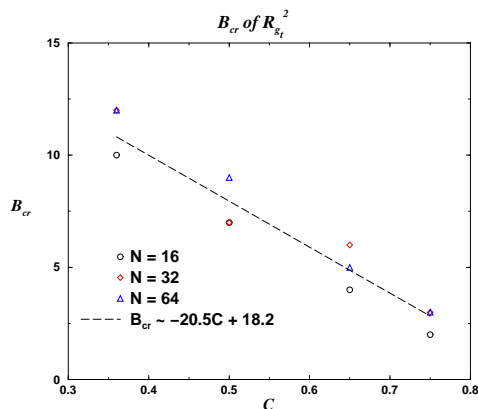


Фигура 19: Изменение на $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ с контурната дължина на веригата N за концентрация на средата $C = 0.0$ и различни стойности на интензитета на полето B : a): $B = 0.0$, b): $B = 0.5$, c): $B = 1.5$, d): $B = 5.0$, e): $B = 20.0$.

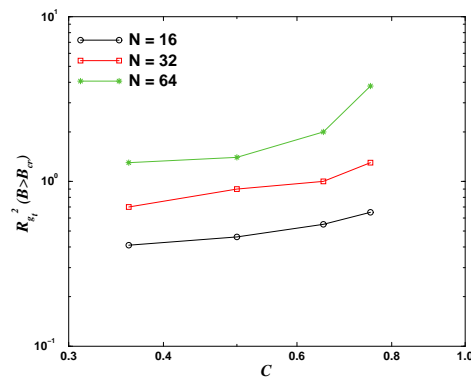
Фигура 20: Изменение на $\langle R_{cl}^2/N \rangle$ и $\langle R_{gt}^2/N^{1/2} \rangle$ с интензитета на полето $Bl_{max}/k_B T$ за две концентрации на средата: $C = 0$ (отворени символи) и $C = 0.5$ (плътни символи) и различни контурни дължини N . Дадени са също наклоните на степенната функция по B .



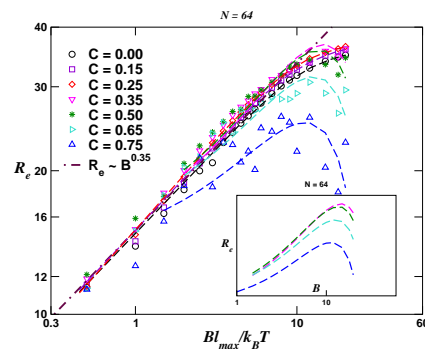
Фигура 21: Изменение на $\langle R_{gt} \rangle$ с интензитета на полето B за различни концентрации на порьоз-трацията на порьозната среда, за вериги с различна среда, дадени като параметри, за верига с еднаква контурна дължина N , дадени като параметър.



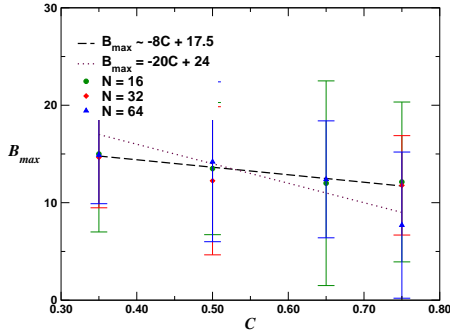
Фигура 23: Изменение на B_c , измерени от изменението на $\langle R_{gt} \rangle$ с интензитета на полето B (Фиг. 21) с плътността на средата C за вериги с различна контурна дължина N , дадени като параметър.



Фигура 22: Изменение на $\langle R_{gt} \rangle$ над критичната интензитета на полето B_c , с интензитета на полето B за различни концентрации на порьоз-трацията на порьозната среда, дадени като параметри, за верига с еднаква контурна дължина N , дадени като параметър.



Фигура 24: Изменение на разстоянието между краищата на веригата $\langle R_e \rangle$ с интензитета на полето B за различни концентрации на порьозната среда C (дадени като параметри) за верига с контурна дължина $N = 64$.

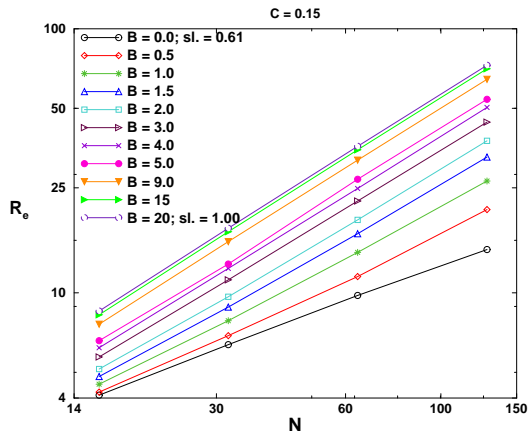


Фигура 25: Изменение на критичната стойност на полето B_{max} , измерена от максимума на кривите на разстоянието между краищата на веригата $\langle R_e \rangle$ като функция на интензитета на външното поле B (Фиг. 24) от концентрацията на порьозната среда C за вериги с различна контурна дължина N .

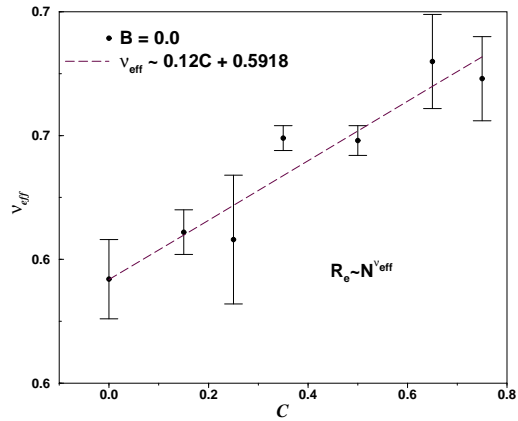
полето. Спирането на по-нататъшно свиване на веригата се дължи на факта, че плавно провиране на веригата през медиата се затруднява от полето (Фиг. 22).

Теоретичните разглеждания [89, 16] не предвиждат този ефект на задръстване.

Критичните стойности на прага на полето - критичните интензитети B_c за задръстването са показани на Фиг. 23 като функция на концентрацията на препятствията C . Те намаляват с нарастването на концентрацията. Наблюдава се проста линейна зависимост между критичните интензитети на полето и концентрацията на средата, $B_c \approx -20C + 18.2$, която не зависи от контурната дължина на полимерите N . Този ефект на задръстване може да се види и на Фиг. 24, където е нанесено средноквадратичното разстояние между краищата на веригата $\langle R_e \rangle$ като функция от интензитета на външното поле B . Наблюдава се *максимум* при някаква критична стойност на полето $B = B_c$. Поради разпръснатите данни е трудно да се определи точно мястото на максимума, но изглежда, че линейната връзка $B_c \approx -20C + 18.2$ се спазва, както се вижда от Фиг. 25. Така може да се заключи, че наблюдаваните максимуми в $R_e vs. B$ отговарят на същите стойности на интензитета на полето, както при критичните стойности, измерени от напречните компоненти на гирационния радиус на протичащата верига, когато се нарушава зависимостта $\langle R_{gt}^2 \rangle \propto B^{-1/3}$. На Фиг. 26 са



Фигура 26: Изменение на $\langle R_e \rangle$ в зависимост от контурната дължина на веригата в логаритмични координати за концентрация на порьозната среда $C = 0.15$ и серия от стойности на интензитета на външното поле B .

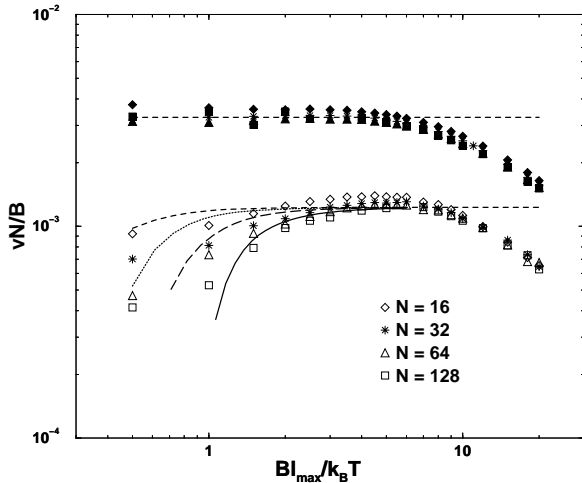


Фигура 27: Изменение на стойността на ефективния показател на Флори, измерен от зависимостите $R_e \propto N^{\nu_{eff}}$ за $B = 0$ с промяна на концентрацията на порьозната среда C .

показани зависимостите на разстоянието между краищата на протичащата верига $\langle R_e \rangle$ от контурната ѝ дължина N за серия от стойности на интензитета на външното поле B . От наклоните на получените в логаритмични координати прави бяха определени ефективните показатели на Флори. Оказа се, че веригите в порьозната среда са по-набухнати от свободни вериги дори в отсъствие на външно поле. В този случай ефективните показатели на Флори нарастват линейно с увеличаване

на концентрацията на случайната среда (Фиг. 27).

Динамика



Фигура 28: Зависимост на средната скорост vN от интензитета на полето B за серия от контурни дължини на веригата N . Концентрацията на препятствията е $C = 0$ (кухи символи) и $C = 0.25$ (пълтни символи).

препятствия се получава обобщена крива за всички данни, следваща поведението $v \propto B/N$ за слаби и умерено силни полета ($Bl_{\max}/k_B T < 6 \div 7$). При полета с по-силен интензитет Болцмановата вероятност за преместване на мономер *по посока* на полето достига стойност единица. Дрифтовата скорост постепенно започва да става независима от полето B , така че и за двете концентрации на средата, $C = 0$ и $C = 0.25$ стойността на vN/B намалява. С други думи, $Bl_{\max}/k_B T \approx 7$ маркира лимита на приложимост на Монте Карло методите. Над него не може да се говори за сравнение с каквато и да било теория. За слаби и средни полета, в присъствие на препятствия, теглещата сила чувствително спада, дори и за такива не гъсти среди като $C = 0.25$, където все още не се наблюдават ефекти на задръстване при слаби полета. Може да се заключи, че симулационните данни потвърждават предсказанието на Степанов и Шулц за зависимостта на v от полето B , поне за интервала от полета, за които вероятността за преместване при Монте Карло методите се изменя линейно с B .

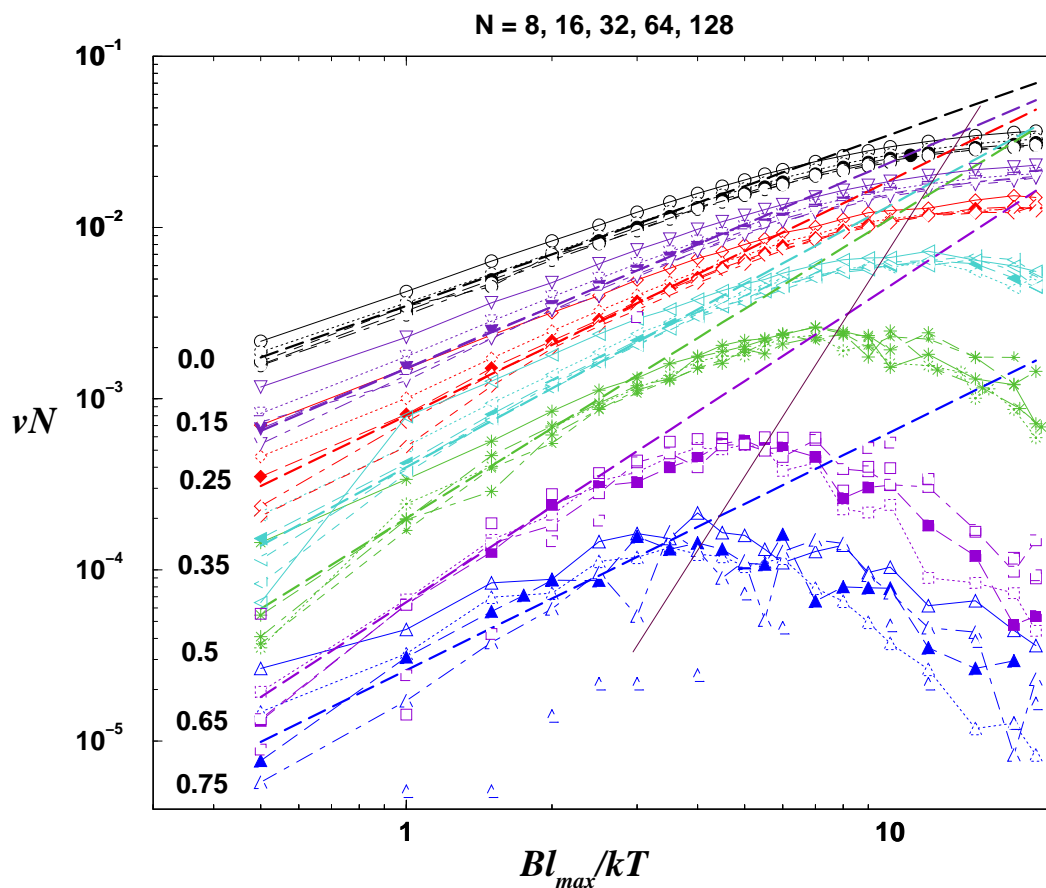
Ефектът на задръстването, установен и от статичните свойства, има влияние и върху динамиката. Това се вижда от Фиг. 29, където е нанесена скоростта vN като функция от полето B за серии от концентрации на порьозната среда C и контурни дължини N . Всички криви vN за дадена концентрация се сливат в обобщена крива за различните контурни дължини N . За почти всички концентрации на препятствията - с изключение на най-високата, $C = 0.75$, където измерванията стават много трудни и данните са разпръснати, се наблюдава линейно нарастване на подвижността на веригата с нарастването на полето. Този наш резултат [86] е в съгласие с по-ранни експериментални наблюдения при електролиза в гел [63, 71]. Тази линейна зависимост е била обяснена по-рано в рамките на т.нар. модел на принудена рептация с флуктуации [63, 80, 73]. Като намалява порьозността на гела (т.е., C нараства), скоростта v преминава през максимум, чието положение B_{\max} се премества постепенно към по-ниски стойности на интензитета на полето B . При B_{\max} заредената глава се заклещва в някоя локална 'пещера' в медиата (Вж. т. 17) и веригата се оказва 'арестувана' за чувствителен период от време. Между критичната стойност на интензитета на полето и концентрацията на средата се наблюдава проста линейна зависимост $B_{\max} \approx -25.6C + 21.7$ (Фиг. 30). Това е общо взето съвместимо с Фиг. 31 отразява наклоните в 'линейната' част на vN vs B зависимостите, представени в логаритмични координати на Фиг. 29. С други думи, това са степенните показатели $vN \propto B^\beta$ в участъците с проста зависимост, при полета $B < B_{\max}$. Наблюдава се линейно нарастване на стойностите на тези показатели при увеличаване на концентрацията на препятствията, $\beta \approx 1.51C + 1$.

На Фиг. 32 е показана промяната на средната скорост на общия център на масите на системата с промяна на контурната дължина N на веригата за серия от полета B и порьозна среда с концентрация $C = 0.15$ в логаритмични координати. Скоростта намалява с увеличаване на полето по

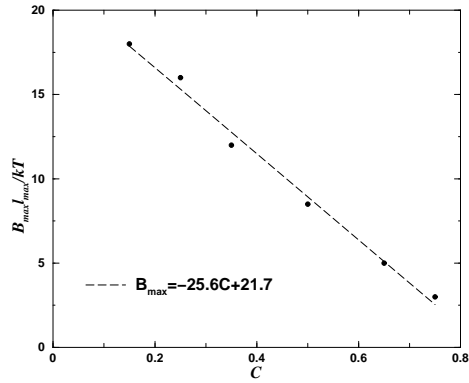
Важно свойство, характеризиращо подвижността на провиращата се полимерна верига в постоянно външно поле, е нейната скорост на протичане v . Изследвана беше [86] промяната на тази скорост v с изменението на интензитета на външното поле B , плътността на средата C и контурната дължина N . В своята теоретична работа Степанов и Шулц [89] предсказват, че скоростта на протичане на верига, движена от външна сила B , приложена в единия ѝ край, в порьозна среда, е:

$$v \propto B/N(1 - F(C)N^{3/2}/B^{5/2}) \quad (55)$$

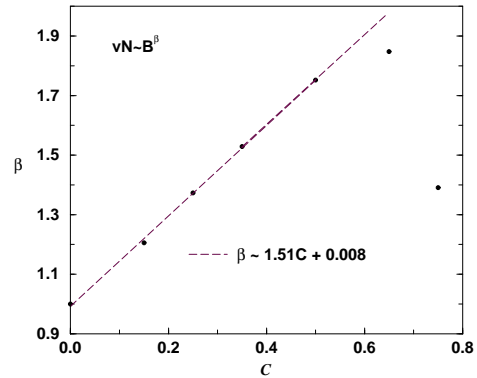
На Фиг. 28 са показани измерените зависимости на vN от B за вериги с контурна дължина $N = 16 \div 128$ в среда без препятствия ($C = 0$) и в такава с концентрация на препятствията $C = 0.25$. Кривите показват теоретично предсказания [89] резултат Ур. (55), а символите - измерените данни. Вижда се, че в отсъствие на



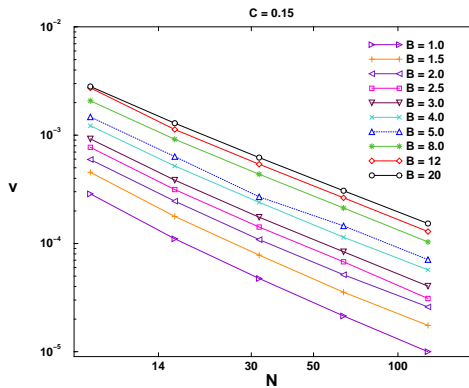
Фигура 29: Изменение на средната скорост на общия център на масите на системата vN за вериги с различни контурни дължини: $N = 8$ - плътни линии, кухи символи; $N = 16$ - линии - точки, символи - кухи, контур - точки; $N = 32$ - линии - дълги тирета, плътни символи; $N = 64$ - линии - тирета и точки, символи - кухи с тирета и точки; $N = 128$ - линии - точки, символи - кухи, точки и серия от плътности на случайната среда, отбелязани на графиката. Нанесени са и наклоните при ниските стойности на полето, както и позициите на максимума.



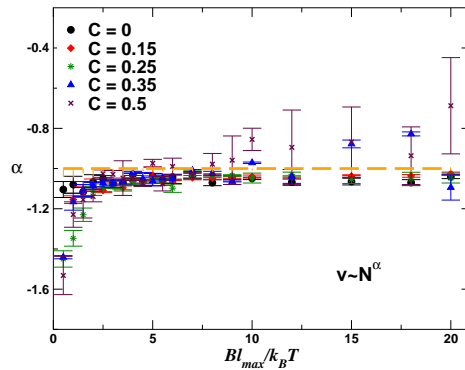
Фигура 30: Критичната стойност на интензитета на полето за задръстване (максимумите на v на Фиг. 29) като функция на концентрацията на средата C .



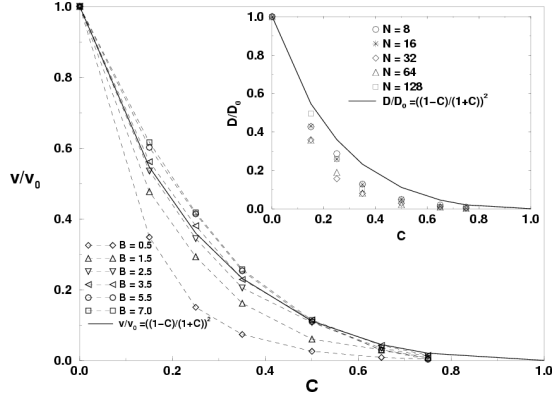
Фигура 31: Показателят β в зависимостта $vN \propto B^\beta$ (наклоните при ниски стойности на полето B на v от B на Фиг. 29) като функция на концентрацията на средата C .



Фигура 32: Изменение на средната скорост на общия център на масите на системата с промяна на контурната дължина N на веригата за серия от полета B и порьозна среда с концентрация $C = 0.15$.



Фигура 33: Промяна на показателя α с изменение на интензитета на B за среди с различна концентрация, отбелязани като параметри.



Фигура 34: Приведената скорост на протичане на веригите, v/v_0 , за вериги с контурна дължина $N = 64$, като функция на концентрацията на препятствия в средата C за серия от интензитети на полето B . Плътната линия отразява теоретичното предсказание Ур. (56). Вътрешната графика: зависимостта на дифузионния коефициент, измерен в отсъствие на външно поле $B = 0$.

степенен закон и от дадена стойност на интензитета на полето B , слабо зависеща от концентрацията на средата, се спазва зависимостта $v \propto N^{-1}$ (Фиг. 33). Този наш [86] резултат е в съгласие с експериментално получените по-рано от *Slater* данни за електрофореза в гелове [88]. От тези фигури се вижда, че тази зависимост се запазва и за високо концентрирани среди.

Направихме и сравнение на промяната на редуцираната скорост на протичане v/v_0 с промяна на концентрацията на средата C при различни полета B . То е демонстрирано на Фиг. 34 за вериги с контурна дължина $N = 64$. Скоростите са ренормирани със съответните скорости при липса на препятствия, $C = 0.0$ за същите стойности на интензитета на полето B .

По този начин се добива информация за подвижността на полимерната верига $\mu = v/B$ в порьозна среда поне в интервала от скорости, в който v е линейна функция на полето B . В отсъствие на външно поле, $B = 0.0$, може да се установи също така промяната на дифузионния коефициент, D/D_0 , на телехелична полимерна верига, с концентрацията на средата C . Фиг. 34 показва, че v/v_0 намалява с увеличаването на заетото от препятствия пространство C , като за средно големи полета това намаление качествено следва отношението на Mackie-Meares [90, 91]:

$$\frac{D}{D_0} = \left(\frac{1-C}{1+C} \right)^2, \quad (56)$$

което описва дифузията на малки молекули през неподредена среда като мембрани, гелове и др. Тук D_0 е дифузионният коефициент при $C = 0.0$. По-бързото намаляване на v/v_0 с C се наблюдава при много слаби полета, $B \leq 0.5$, и особено за $B = 0$, както се вижда от вмъкнатата графика на Фиг. 34, където са показани полимерни вериги с различна контурна дължина. Дифузията се оказва нечувствителна към разликите в контурните дължини на веригите ($8 \leq N \leq 128$) (за Раусови вериги $D \propto N^{-1}$), така че телехеличните полимери се държат като малки молекули в свободния обем на порьозната среда. В своя модел Mackie и Meares [90] изчисляват дифузията на молекула през гъста среда, съставена от частици с размер, сравним с размера на провиращата се молекулала. Използват решетъчен модел за течността и представят средата, като блокират C част от възлите. Данните, представени на вътрешната графика на Фиг. 34), практически лежат под теоретичните криви. Въпреки това, тези данни добре се съгласуват с простата Mackie - Meares връзка (Ур. 56). Макар да съществуват съществуват по-сложни теории за дифузия в гелове [91], моделът се спазва добре. Това показва приложимостта на техния резултат дори в случай на линейна полимерна верига с маркиран краен мономер в порьозна среда.

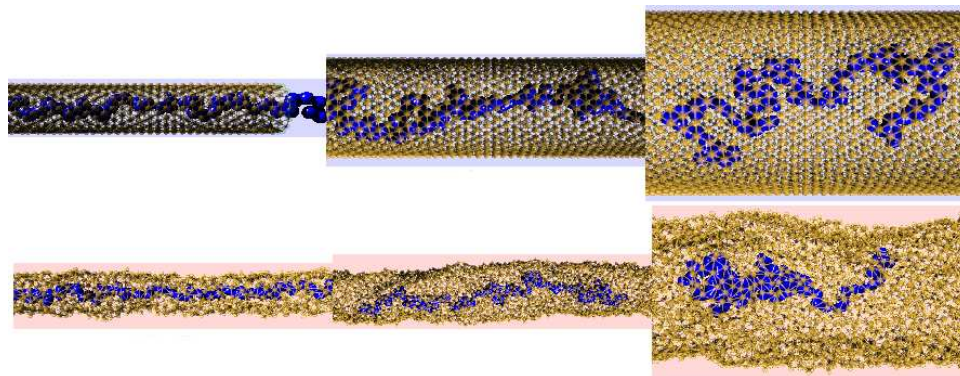
Заклучение

Изучено беше поведението на телехелична полимерна верига с маркиран край, теглена от хомогенно външно поле в неподредена среда.

Варирайки дължината на веригата в интервала $8 < N < 128$, установихме, че данните могат да се интерпретират в термините на скейлингова теория, базирана на Пинкусовите блокове. Докато напречните размери на веригата скалират според очакването $\langle R_{gt}^2 \rangle \propto N^{1/2} B^{-1/6}$, надлъжната компонента на инерционния радиус нараства малко по-слабо с B , $\langle R_{gl} \rangle \propto N B^{0.4}$, вместо очакваното $\langle R_{gl} \rangle \propto N B^{2/3}$. Това се спазва за всички изследвани тук стойности на плътностите на неподредената среда C . Една възможна причина за това отклонение, освен самото присъствие на препятствията, може да бъде недостатъчната контурна дължина на изследваните вериги.

Скоростта на провиране на полимерна верига с маркиран край скалира като $vN \propto B^\beta$, като β зависи линейно от концентрацията на препятствията, поне за областта от интензитети на полето B под праговата стойност B_c , където се проявява ефекта на задръстване. Беше намерено, че в този интервал данните за подвижността на протичащите обекти се съгласуват качествено с предсказанието на простата връзка на *Mackie–Meares*. Установено беше, че ефектът на задръстване винаги се проявява за силни полета, $B = B_c$ и висока концентрация на препятствията, като критичният праг на полето B_c намалява линейно с C .

Полимерна Верига в Мека Нанотръба: Монте Карло Изследване



Фигура 35: 'Снимки' на полимерна верига с контурна дължина $N = 128$ в тръба с диаметри $D_{id} = 3.08$, $D_{id} = 6.12$, $D_{id} = 10.9$ съответно и твърди (горната серия) и меки (долната) стени. Съотношението в размерите на мономерите от полимерната верига и мембранните стени на тръбата е силно завишено при визуализацията с цел постигане на по-добра видимост. По същите причини мономерите на цилиндричната тръба са показани частично прозрачни.

Ограничаването на полимери в цилиндрични тръби привлича сериозно внимание на изследователите през последните десетилетия, визирайки широк клас приложения като филтрация, хроматография в гелове и др. [92, 93]. Нови възможности за технологични приложения се създадоха с появата на въглеродните нанотръбички. Проблемът е от съществено значение и за биологията и медицината във връзка с транспорта на протеинови молекули през кръвоносните съдове и др. Освен това поведението на линейни полимери при геометрични ограничения представлява и фундаментален интерес.

Съществена част от проблема за ограничаването на единична полимерна молекула в пори и тръби са нейното конформационно и дифузионно поведение, които са били изучени за *твърди* тръби в рамките на скейлинговата теория [92, 94], или по подобие на теорията на Флори [95] в рамките на Приближението на средното поле (ПСП). Серия от компютърно-симулационни изследвания [96] ÷ [101], върху ограничаването на верига в твърда тръба в условия на добър разтворител са в добро съответствие с теоретичните предвиждания. Поведението на полимер в тесни *твърди безструктурни* тръби е добре изследвано.

Не е така за случая на ограничение с меки стени, което е много по-слабо изучено. В последно време се появяват изследвания, визиращи меки цилиндрични пори, поставяйки полимера в осево-симетричен хармоничен потенциал [102] ÷ [105], имитиращ меките стени на пората. В тези модели всеки мономер от веригата е подложен на действието на хармоничния потенциал при всеки опит за преместване в радиална посока по отношение на оста на цилиндъра. Така не е за учудване, че при увеличаване силата на потенциала се наблюдава [104] немонотонно преминаване от конформация, близка до свободно набухнато кълбо при слаби полета до удължа конформация успоредно на оста на цилиндъра, съпроводен със свиване на радиалния размер на веригата в режим на силни полета. При все, че този потенциален модел пресъздава тръбообразно ограничение за полимера и води до правдоподобни резултати, не е ясно до каква степен дава адекватно описание на реалистичните стени на тръбата, особено по отношение на тяхната крайна еластичност.

Важно е да се знае по какъв начин въздейства полимерната молекула на окончателната форма на тръбата, като деформира стените ѝ в близост до местоположението си. Може да се помисли, че подутината, която ще се образува около полимерната молекула, ще има формата на пура, или пък на сферична топка. Взаимодействието между деформацията на стените и конформацията на

веригата води до промяна в конфигурационната ентропия и енергията от ограничението, предизвикани от взаимодействията, свързани с изключения обем. Те ще повлияят не само на размера на макромолекулата, но също така и на динамиката ѝ.

Заслужава си да се изследва поведението на еластична полимерна верига в структурирана тръба с реалистични, частично еластични стени. Напоследък тези проблеми се изследват теоретично от *Brochard* [106] за случая на полимер, ограничен в тръба от течна двуслойна мембрана. От скейлингови съображения авторите предричат сферичната глобула като очакваната форма за деформирания регион на стените на бислойната течна мембранна тръба около ограничения полимер. Този резултат очаква своето експериментално потвърждение.

В представеното тук наше изследване [107] се разглежда случая на полимерна верига, ограничена от тръба с частично твърди стени. На основата на широки компютърни симулации се получава качествено различен резултат за случая на такава мека нанотръба, а именно, пурообразна издатина при деформацията на стените на тръбата около полимера. В това изследване цилиндърът е съставен от свързана еднослойна мембрана, притежаваща частично подвижни стени, както са във въглеродните нанотръбички (Фиг. 35). Използваните мембрани наподобяват тези, описани [108, 109], за разлика от течните стени на тръбата, предложена от *Brochard* [106].

Намерено е, че динамиката на полимера не се променя качествено от омокотвяването на стените на тръбата. Рептационното Брауново движение се забавя в резултат от деформацията на меките стени на тръбата, но запазва характеристикното си поведение с релаксационно време, скалиращо с контурната дължина на веригата като N .

Теоретични Разглеждания: Скейлингов Анализ

Разглежда се мека тръба, формирана от еднослойна мембрана с ограничения и характерен непертурбиран диаметър D_0 . Стените на тръбата са съставени от звена с хексагонална координация. В тръбата е поставен еластично скачен линеен полимер, състоящ се от N сферични мономерни звена с характерен размер b . Полимерът е в режим на добър разтворител. Ефектите от изключения обем са взети под внимание при взаимодействията както между собствените частици на полимера, така и между полимера и стените на тръбата. Мономерите от полимерната верига не се адсорбират върху стените на тръбата.

Ако се разгледа енергията на деформация на стените като чисто еластична и се приеме, че верига с *пурообразна* конформация запълва цилиндъра с диаметър $D \geq D_0$ и дължина L , свободната енергия на тази система може да бъде записана като:

$$\frac{F_{cyl}(D)}{k_B T} = \frac{L^2}{R_0^2} + \frac{vb^3 N^2}{LD^2} + kN(D - D_0)^2. \quad (57)$$

Първият член на дясната част на Ур. (57) е конформационната ентропия, дължаща се на ограничението (където $R_0 \propto b\sqrt{N}$), вторият член държи сметка за взаимодействията от изключения обем в обем $\approx LD^2$, като $v > 0$ е безразмерният втори вириален коефициент, а третият член представлява приноса на еластичната деформация на стените, когато диаметърът D надвишава този на непертурбираната (празна) тръба. Тук k е модула на Хук, измерван в $k_B T/b^2$. Пренебрегнати са каквито и да било нехармонични корекции към този чисто еластичен член. В последния член е прието, че еластичната енергия се дължи на мономерите, които са в контакт със стените на тръбата. За очакване е техният брой да скалира с броя на мономерните звена N . Оптималната конфигурация на веригата кореспондира на глобалния минимум на свободната енергия (на Ур. 57) по отношение както на L , така и на D . Така се получават две уравнения, $\partial F_{cyl}/\partial L = 0$ и $\partial F_{cyl}/\partial D = 0$, които се решават съвместно, за да се получат равновесните дължина \tilde{L} и диаметър \tilde{D} на подутината на тръбата:

$$\tilde{L} \propto bNv^{1/3} \left(\frac{b}{\tilde{D}}\right)^{2/3}, \quad (\tilde{D} - D_0) \left(\frac{\tilde{D}}{b}\right)^{7/3} \propto b \frac{v^{2/3}}{kb^2}. \quad (58)$$

Запазва се известната връзка [92, 94] за твърди тръби между \tilde{L} и \tilde{D} . За оптималния диаметър на тръбата \tilde{D} могат да се разгледат два случая:

- а За достатъчно дълги полимерни вериги, $N \rightarrow \infty$ и меки връзки в мембраната може да се вземе $D \gg D_0$ и да се достигне до известния от по-рано резултат [104] за полимерна верига,

затворена от хармоничен потенциал.

$$\tilde{D} \propto b \frac{v^{1/5}}{(kb^2)^{3/10}}. \quad (59)$$

Ур. 59 показва как ефективната подутина с радиус \tilde{D} се свива с нарастването на твърдостта (константата k на Хук), или нараства в резултат на изключения обем v .

б В случай, че $\tilde{D} \approx D_0$, е трудно да се достигне до просто скейлингово съотношение поради нехомогенността на второто уравнение в (58). Численият анализ на Ур. (58) показва, че разликата $\delta D = D - D_0 \rightarrow 0$ остава много малка и близка до константа с варирането на D_0 , намалявайки с наклон от $-7/3$ при чувствително високи стойности на D_0 :

$$\delta D \equiv D - D_0 \propto b \frac{v^{1/5}}{(kb^2)^{3/10}} \left(\frac{b}{D_0} \right)^{7/3}. \quad (60)$$

Използвайки Ур. (58) и (59), се намира, че равновесната свободна енергия F_{cyl}^{eq} на пурообразната деформация е линейна функция на броя на мономерите във веригата N :

$$F_{cyl}^{eq} \propto N k_B T (kb^2)^{2/5}. \quad (61)$$

Тази свободна енергия може да се сравни със случая, когато полимерната верига в мека тръба се стреми да образува сферична глобула с радиус R :

$$\frac{F_{glob}(R)}{k_B T} = \frac{R_0^2}{R^2} + \frac{vb^3 N^2}{R^3} + kN^{2/3} R^2. \quad (62)$$

В последния член на Ур. (62) се приема, че частта от мономерите, която контактува със сферично-деформирани стени на тръбата (имащи принос към еластичната енергия на деформацията) зависи от $\propto N^{2/3}$, и че $R \gg D_0$. От $dF_{glob}(R)/dR = 0$ следва, че равновесният радиус на такава сферична деформация удовлетворява следното уравнение:

$$\frac{3vb^3 N^2}{R^4} + \frac{2b^2 N}{R^3} = 2kN^{2/3} R \quad (63)$$

За достатъчно дълги полимерни вериги (големи N) вторият член на Ур. (62) (т.е. намаляването на ентропията от ограничението) може да се пренебрегне и за равновесния радиус \tilde{R} се получава:

$$\tilde{R} = b \left(\frac{v}{kb^2} \right)^{1/5} N^{4/15} \quad (64)$$

Или свободната енергия за образуване на глобуларна деформация е:

$$F_{glob}^{eq} \propto v^{2/5} (kb^2)^{3/5} N^{6/5} \quad (65)$$

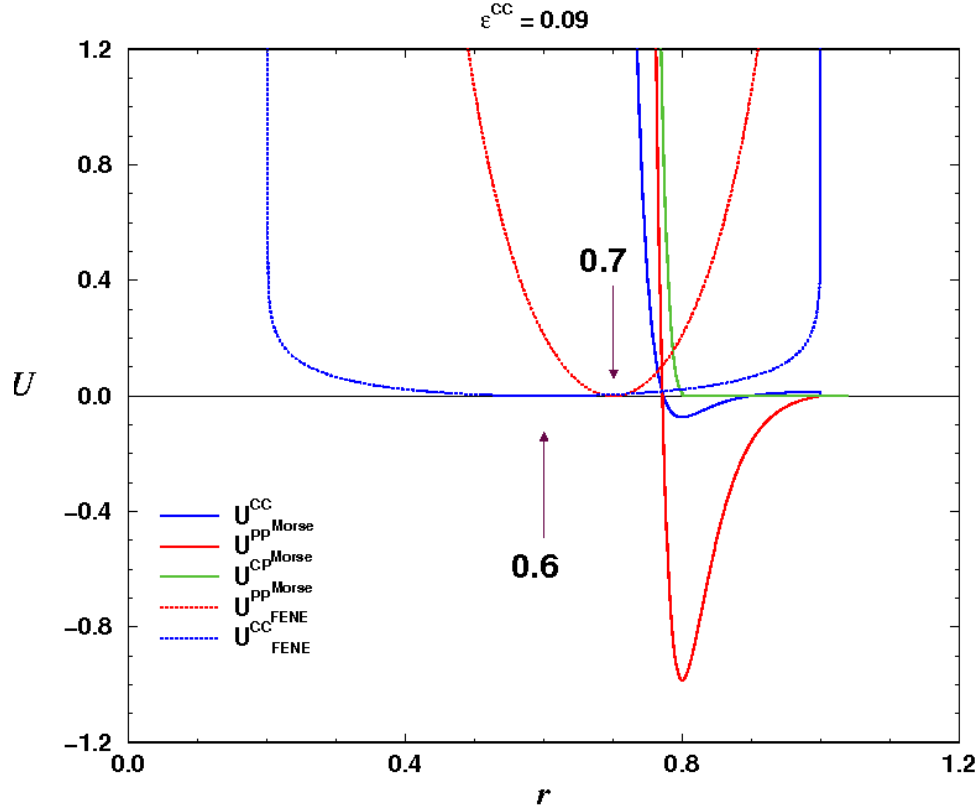
От сравнението на Ур. (61) и (65) може да се заключи, че свободната енергия за възникване на пурообразна деформация винаги ще бъде по-малка от тази за глобуларна, при условие, че N е достатъчно голямо. Това заключение е в съгласие със симулационните резултати (Фиг. 40).

Симулационен Модел

В тези Монте Карло симулации е използван континуален (нерешетъчен) модел на еластично свързани звена, използван преди това за симулации на полимери както в обема [39, 40], така и в близост до границите [110].

Всяка верижна полимерна молекула се състои от N ефективни мономерни звена, свързани с описания в разд. () FENE потенциал (Ур. 37), със следните параметри:

- Максимална дължина на връзката $l_{\max} = 1$
- Минимална дължина на връзката $l_{\min}^{PP} = 0.4$
- Равновесна дължина на връзката на свободна, непертурбирана верига, $l_0^{PP} = 0.7$ и $R^{PP} = l_{\max} - l_0 = 0.3$.
- Еластична константа на потенциала $k^{PP} = 40$, $k^{PP}/2 = 20$



Фигура 36: Представяне на различните потенциали, посредством които си взаимодействат частиците в модела. Горните индекси - PP , CP и CC - отразяват взаимодействията между частиците вътре в полимерната верига, вътре в цилиндъра, или смесените: полимер-полимер, полимер-цилиндър и цилиндър-цилиндър, съответно. Равновесните дължини на свързаните звена, $\ell_0^{PP} = 0.7$, $\ell_0^{CC} = 0.6$, са отбелязани със стрелки.

- Температура $T = 1.0/k_B$. $k_B T = 1.0$ е единица за енергия в тази система.

Избраната температура $T = 1.0/k_B$ осигурява режим на добър разтворител, далеч от Тета температурата за модела, $T_\theta^{PP} \approx 0.62/k_B$ [39].

За несвързващите взаимодействия се използва Морзовият потенциал (Ур. 38) с параметри $r_{\min}^{PP} = 0.8$, $\epsilon_M^{PP} = 1$ и $\alpha = 24$.

Тези взаимодействия практически изчезват за разстояния по-големи от l_{\max} , така че в симулациите на практика потенциалите са отрязани в тази стойност. Ур. (37) и (38) осигуряват несамопресичането на веригата, както и възможността за използването на ефективния поклетъчен алгоритъм [38]

От физична гледна точка, взаимодействията U_{FENE} и U_M (Ур. 37 и 38), показани на Фиг. 36, придобиват смисъл когато ефективната връзка се интерпретира като сегмент на Кун, включвайки поредица от химичните елементарни мономерни звена по веригата и по този начин единичната дължина $l_{max}^{PP} = 1$ физически отговаря на дължини от порядъка $\mathcal{O}(nm)$, а не на дължината на една $C - C$ връзка (едва 1.5 \AA)

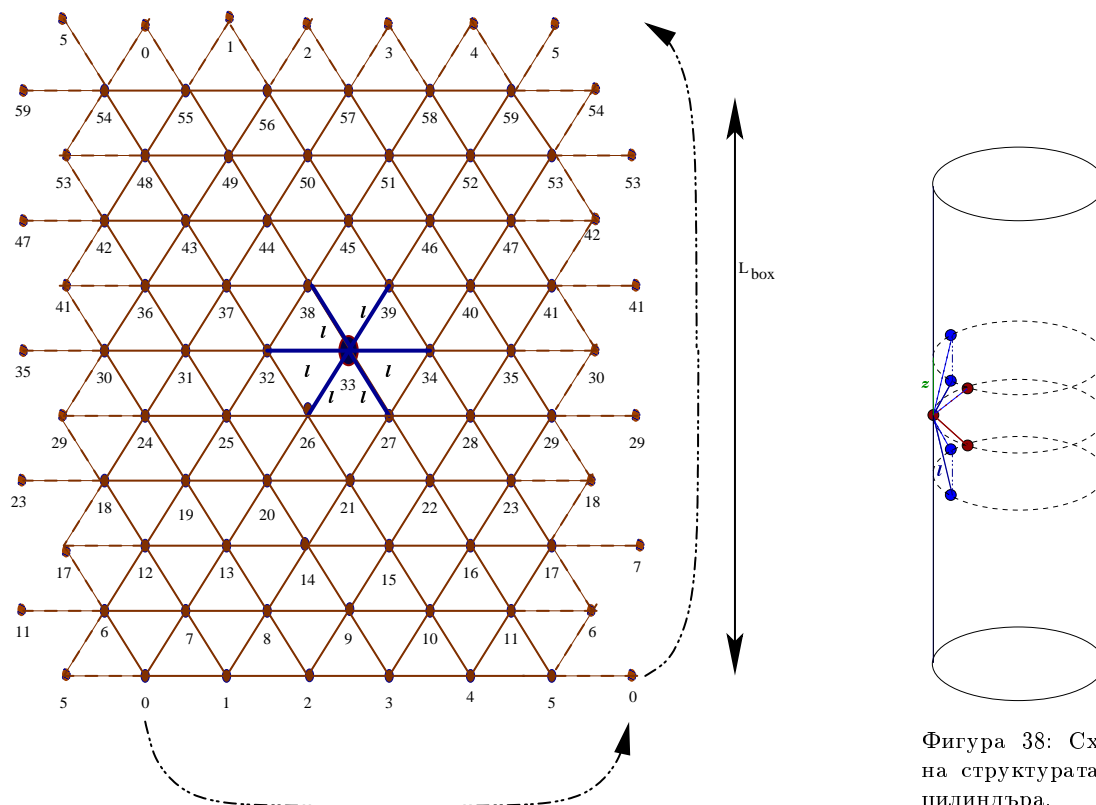
Първоначално тръбите - и твърдите, и меките - се създават като идеален цилиндър, състоящи се от хексакоординирана мрежа от звена, свързани посредством $FENE$ потенциал (Ур. 37), със следните параметри:

- Максимална дължина на връзката $l_{\max} = 1$
- Минимална дължина на връзката $l_{\min}^{CC} = 0.2$
- Равновесна дължина на връзката на празен цилиндър $l_0^{CC} = 0.6$.
- Еластична константа на потенциала $k^{CC} = 1.0$, $k^{PP}/2 = 0.5$.

Единствената разлика между твърдите и меките тръби е, че частиците на твърдите не са подложени на каквото и да било опит за придвижване по време на симулациите, докато тези на меките цилиндри са свободни да се движат. Тесните меки тръби проявяват тенденция към раздуване, като оставени свободни (без полимер, поставен в тях) леко увеличават радиуса си спрямо идеалния при

построяването - този на твърдите за същия брой на звената в ринг. Това се дължи на увеличената кривина, която повишава ефекта от отблъскващия дял на Морзовия потенциал. Затова, за да се запази радиусът на твърдите и меки тръби с един и същ брой на звената в ринг максимално близък, се добавя слаб атрактивен клон в Морзовия потенциал за взаимодействията цилиндър-цилиндър, с $\epsilon_M^{CC} = 0.09$. Хексакоординираната система силно се противопоставя на движението. Шестте връзки водят до коефициент /степен/ на приемане на пробните ходове по-нисък от 0.01. За да се ускори достигането на равновесие се използва по-мек *FENE* потенциал спрямо този за полимерните вериги ($k^{PP} = 1.0$ за цилиндрите, $k^{PP} = 20.0$ за полимерите), както и по-малко твърдо *FENE* ядро - $l_{min}^{PP} = 0.2$. Дължината на пробните стъпки също е по-малка - $-0.25 \leq \Delta x, \Delta y, \Delta z \leq 0.25$ за частиците от стената на цилиндъра спрямо $-0.5 \leq \Delta x, \Delta y, \Delta z \leq 0.5$ за мономерите във веригата. Това увеличава еластичността на стената, без да влияе по какъвто и да било начин на взаимодействието между частиците на стената и полимера, които зависят единствено от Морзовото твърдо ядро с $r_{min}^{CP} = r_{min}^{PP} = r_{min}^{CC} = 0.8$. По този начин мономерите от полимерната верига не биха могли да се промушат през мрежата, съставляваща стената на цилиндъра. За взаимодействията между цилиндъра и веригата е оставен само отблъскващият клон на Морзовия потенциал, U_{Morse}^{CP} (Фиг. 36), тъй като не се разглежда адсорбция на полимера върху стените на тръбата.

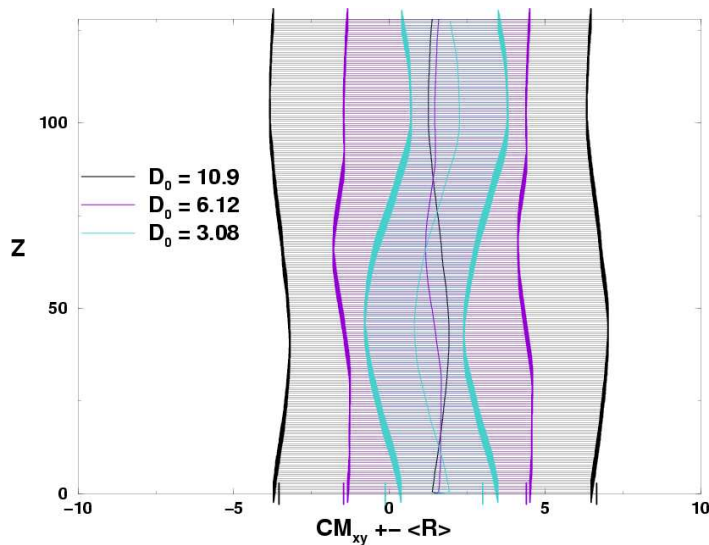
По време на симулацията на тръбата са наложени периодични гранични условия (т.е всяка тръба всъщност е тубус) по оста на цилиндъра - тя е паралелна на Z - координатата. Тъй като линейният размер на симулираната кутия е $L = 128$, в нея се събират голям брой рингове от мономерни, така че малкото несъответствие между височината на кутията и този на идеалния цилиндър, който се получава - ≈ 0.19 - се разпределя по всички рингове. (Фиг. 37)



Фигура 38: Схема на структурата на цилиндъра.

Фигура 37: Схематично представяне на 'графеновия' лист - мембранната мрежа, от която се 'изготвя' цилиндърът. Върху звено 33 е демонстрирана хексагоналната координация. Показана е номерацията на звената и прилагането на периодичните гранични условия по Z координатата.

Като правило тръбите се състоят от 246 ринга с $16 \div 57$ звена във всеки, така че пълният брой на звената варира между 3936 и 14022. (Вж. Фиг. 38) На фиг. 39 са показани някои типични профили на празни меки тръби, усреднявайки проекцията на тръбата в равнина, успоредна на



Фигура 39: Усреднени по време на симулацията надлъжни профили на празни меки тръби с три различни диаметра D_0 . С намаляване на диаметъра на тръбите нараства 'криволиченето' на стените на тръбата.

Z -оста през време на симулацията. Типично се наблюдава характерично огъване на тръбите, което е по-чувствително, когато тръбата е по-тъсна. Изследваните тук вериги са с дължина $32 \leq N \leq 512$, а несмутените диаметри на тръбите $3.08 \leq D_0 \leq 10.9$. Измерванията са усреднени по $2 \div 4$ симулационни 'рана' с дължини $5 \times 10^5 \div 3.3 \times 10^7$ Монте Карло Стъпки (MCS). Една (MCS) е дефинира като опит за придвижване на *всички* мономери в системата, т.е. както на полимерната верига, така и на звената на тръбата.

Симулационни Резултати Конформационни Свойства на Статичното Състояние

А. Профили на Деформация

На Фиг. 40 са показани странични изгледи от деформациите на стените на тръбата в близост до поставената в нея полимерна верига. Координатната система е обвързана с центъра на масите на веригата, затова оста Z е мащабирана пропорционално на броя на мономерите във веригата N . Представени са четири диаметра на тръбата и данни за вериги с $32 \leq N \leq 256$. Като се изключи шума в данните за $D_0 = 8.02$, се наблюдава добро съвпадение на всички криви в пурообразна обща крива на профилите с $W \propto N$. Стените на подутините са почти перпендикулярни на осите на цилиндъра, а платото му е почти независимо от дължината на веригата N , поне за тесните тръби, $D_0/R_g \ll 1$ (Фиг. 40a, 40b). Деформацията на стените в околността на подутината е пренебрежима.

Така изглежда, че наблюдаваната пурообразна форма на деформацията на стените около полимерната верига е в съгласие с резултатите от Ур. (), въпреки че еластичните сили, действащи в структурираната мембрана трудно биха могли да бъдат определени като чисто хармонични. Повероятно е наблюдаваната пурообразна форма на подутината да се дължи на крайната разтегливост на връзките между съседните звена (Ур. 37).

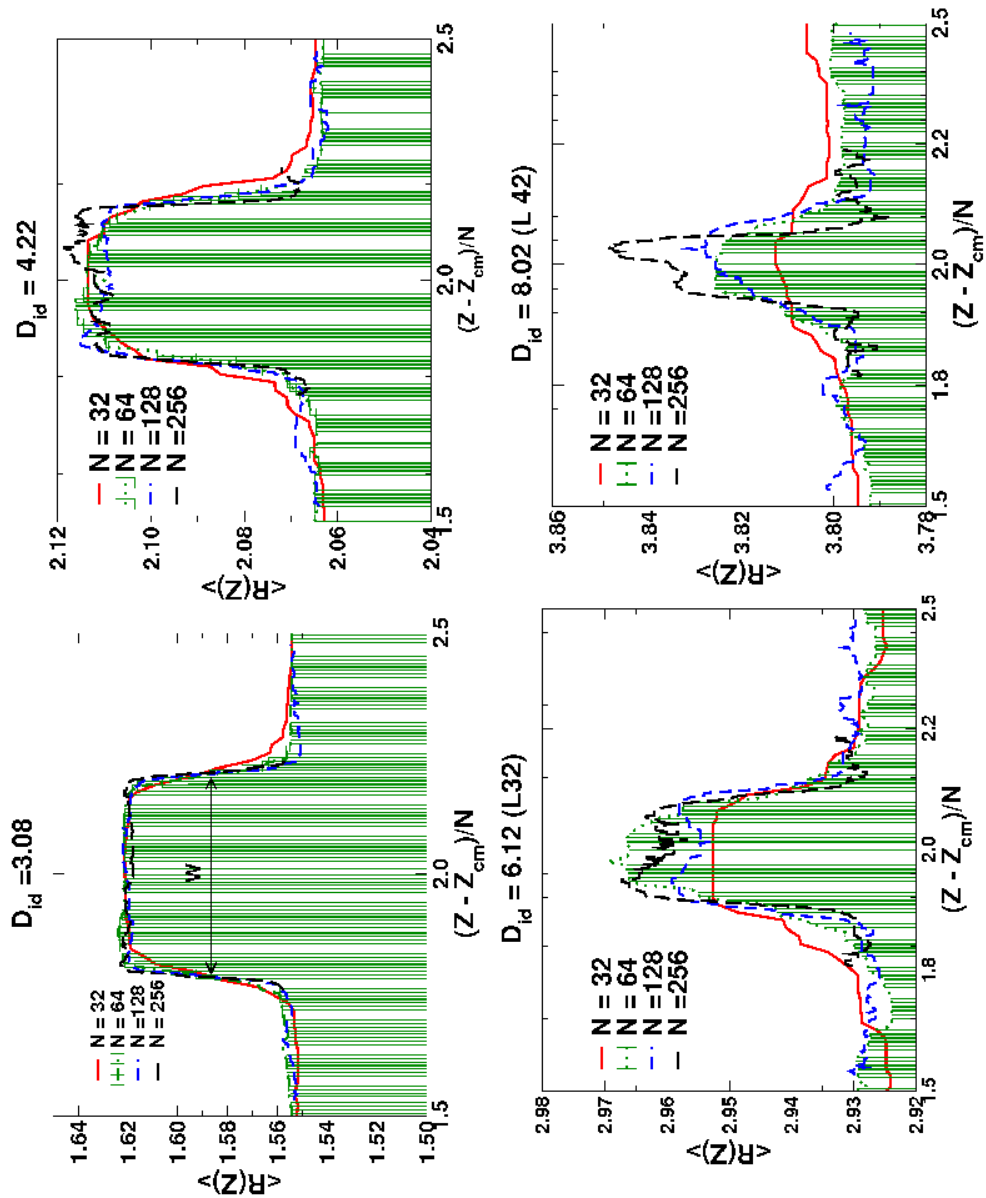
На Фиг. 41 са показани резултатите, като е представен плот на ширината на подутината като функция на дължината на веригата N за различни стойности на D_0 . Данните се сливат в обща крива за различните D_0 и скейлинговите предсказания (ур. 58) се следват добре. За големи диаметри на тръбите се наблюдава слабо отклонение от общата крива, което показва, че полимерната верига е твърде къса за такива широки тръби.

Изменението на W/N с D_0 , показано на Фиг. 42, въпреки големия разброс, е в съгласие с това твърдение.

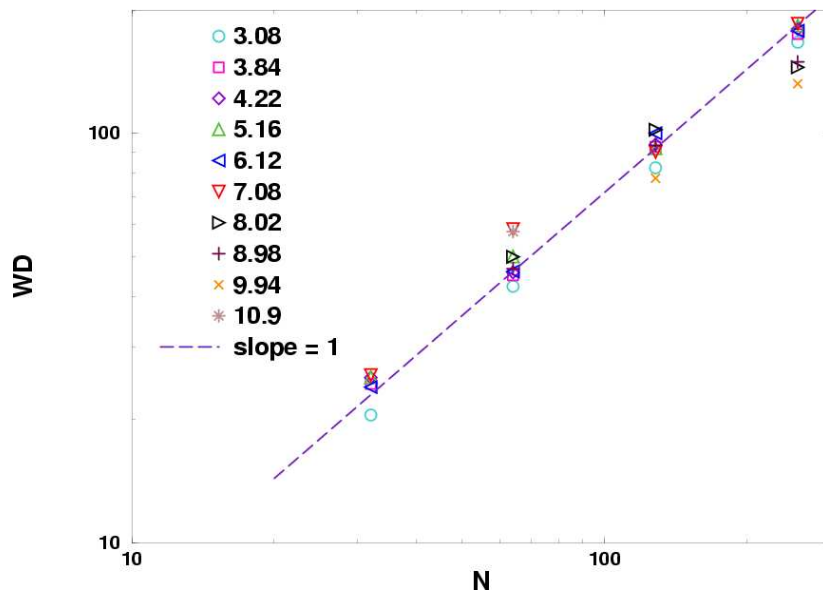
Както е показано на Фиг. 43, подутината на стените на тръбата около мястото, на което се намира полимерната верига, постепенно изчезва с нарастването на диаметъра на тръбите, като $D - \langle D \rangle \propto D_0^{-1}$. Деформацията тук е измерена по отношение на средния диаметър на меката тръба, $\langle D \rangle$, далеч от подутината. $\langle D \rangle$ е малко по-малък от непертурбирания диаметър, D_0 , поради деформацията. Последното взаимоотношение е по-слабо от предсказаното от Ур. (60), което отново показва, че данните са далеч от асимптотичния режим на чувствително широки тръби ($D_0 \gg 1$).

В. Линейен размер на полимерна верига в еластични тръби

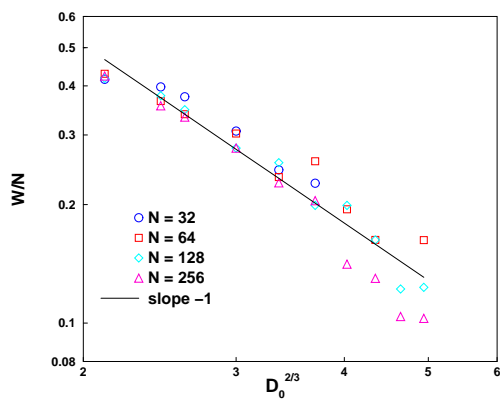
Както е прието [111], и тук се разглеждат надлъжните и напречни (отбелязани с индекси \parallel за надлъжните и \perp за напречните) компоненти на средното разстояние между краищата на веригата



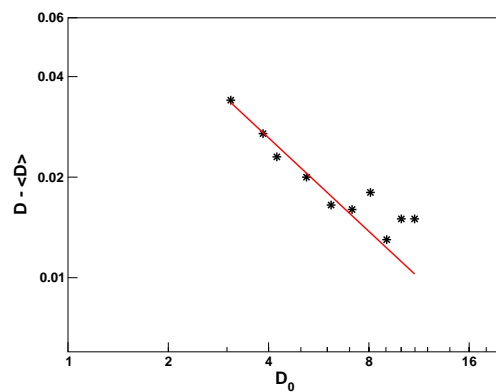
Фигура 40: Профили на раздутия регион на мека тръба с радиус $R(Z)$, съдържаща полимер с различна контурна дължина $N = 32, 64, 128, 256$, по оста на тръбата Z . Различните профили са изобразени спрямо координатна система, започваща в центъра на масите на веригата, Z_{cm} и дължината на скалата на всеки профил е разделена на съответната контурна дължина на веригата N . Показана е ширината W на раздутия регион. Четирите графики съответстват на различни диаметри D_0 на непертурбирана тръба, в която няма полимер.



Фигура 41: Изменение на дължината на раздутия регион на тръбата W с дължината на веригата N за различни диаметри на непертурбираната тръба D_0 . Правата пунктирна линия отразява отношението $W \propto N$ (Вж. Ур. 58)



Фигура 42: Плът на редуцираната дължина на подутината W/N като функция на диаметъра D_0 .

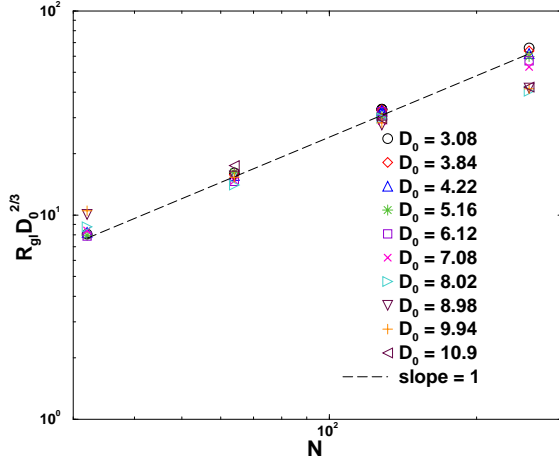


Фигура 43: Промяната на деформацията $D - \langle D \rangle$ с нарастване на диаметъра на тръбата D_0 в логаритмични координати. Тук $\langle D \rangle$ отразява *средния* диаметър на тръбата далеч от подутината.

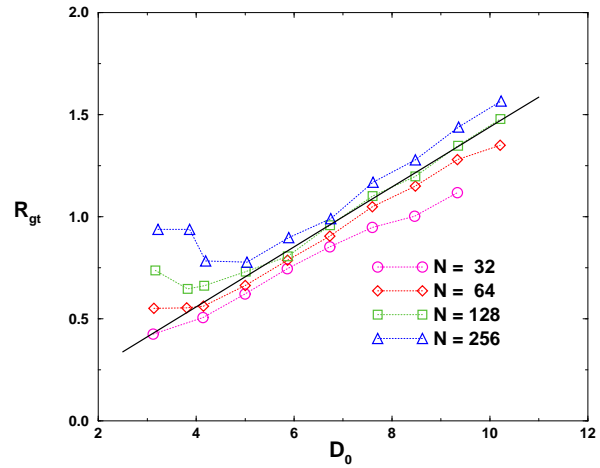
$\langle R_e^2 \rangle$ и инерчния радиус $\langle R_g^2 \rangle$:

$$\langle R_{g\parallel}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [z_i - z_{CM}]^2 \rangle, \quad (66)$$

$$\langle R_{g\perp}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\langle (x_i - x_{CM})^2 \rangle + \langle (y_i - y_{CM})^2 \rangle]. \quad (67)$$



Фигура 44: Скейлингов плот на изменението на надлъжната по отношение оста на тръбата компонента на инерчния радиус $R_{g\parallel}$ на веригата с нейната контурна дължина N и диаметъра на тръбата D_0 .



Фигура 45: Промяна на напречната компонента $R_{g\perp}$ на инерчния радиус на полимерната верига с диаметъра на тръбата D_0 .

На Фиг. 44 е показан скейлингов плот на $\langle R_{g\parallel}^2 \rangle D_0^{2/3}$ като функция на N за дължини на веригата $32 \leq N \leq 256$ и различни диаметри на тръбата D_0 . Вижда се, че линейният размер на полимерната верига е пропорционален на броя повтарящи се звена, N , в съгласие с Ур. (58), с изключение на няколко точки, при които диаметрите на тръбата стават сравними с непертурбиран инерчен радиус на веригата.

Както се вижда от Фиг. 45, $R_{g\perp}$ е пропорционално на D_0 , освен когато диаметърът става по-голям от естествения размер на кълбото на веригата. За много малки стойности на D_0 и дълги вериги се наблюдава отклонение от отношението $R_{g\perp} \approx D_0$, което отразява допълнително увеличение на $R_{g\perp}$, дължащо се на раздуването на меките стени на тръбата. Този ефект е в съгласие с отношението, показано на Фиг. 43 и става все по-значимо с намаляването на диаметъра на тръбата и удължаване на веригата N . По-дългата верига е подложена на по-голяма деформация, упражнява по-голямо налягане върху стените на тръбата и води до по-голяма деформация и на тях.

Дифузия на полимерни вериги в еластични тръби

Както и в други работи [97, 110, 38] и тук движението на полимера се характеризира в термините на средно-квадратичното отместване на центъра на масите на веригата.

Тук се разглежда основно надлъжното (паралелно на оста на тръбата) отместване, $g_{3\parallel}(t)$, дефинирано като:

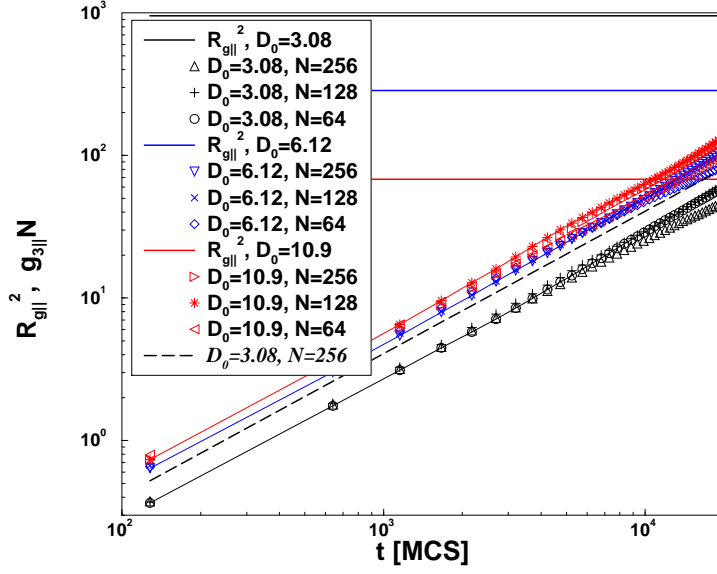
$$g_{3\parallel}(t) = \langle [Z_{CM}(t) - Z_{CM}(0)]^2 \rangle, \quad (68)$$

където мястото на центъра на масите на полимера в момент t е $\mathbf{R}_{CM}(t) = \{X_{CM}(t), Y_{CM}(t), Z_{CM}(t)\}$.

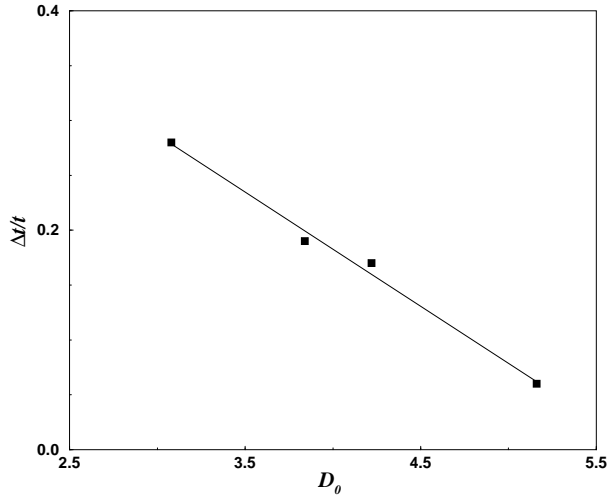
На Фиг. 46 са показани типичните данни за отместванията $g_{3\parallel}$ като функция на времето t както за меки, така и за твърде тръби. С изключение на твърде дългите времена, където някои от данните имат малка статистика в края на рана, данните показват просто дифузионно поведение на веригата,

$$g_{3\parallel}(t) = 2D_{diff}t \quad (69)$$

За разлика от поведението на вериги в концентрирани разтвори и стопилки [38], тук не се наблюдава режим на аномална дифузия с $g_{3\parallel}(t) \propto t^\alpha$, $\alpha < 1$, което е в съгласие с предишни решетъчни



Фигура 46: Средно-квадратични отмествания на центъра на масите на веригата по посока на оста на тръбата за твърди (единична прекъсната линия само за $N = 64$) и за меки тръби. С различни символи са показани данните за вериги с дължини $N = 64, 128$ и 256 , и няколко диаметри на тръбите, D_0 . Плътните хоризонтални линии отразяват надлъжните компоненти $R_{g\parallel}$ за различните дължини на веригите.



Фигура 47: Времето отместване $\Delta t/t$ в дифузията на полимера, дължащо се на меките стени, по отношение на дифузията в твърди тръби, като функция на диаметъра на тръбата D_0 , за вериги с дължина $N = 128$.

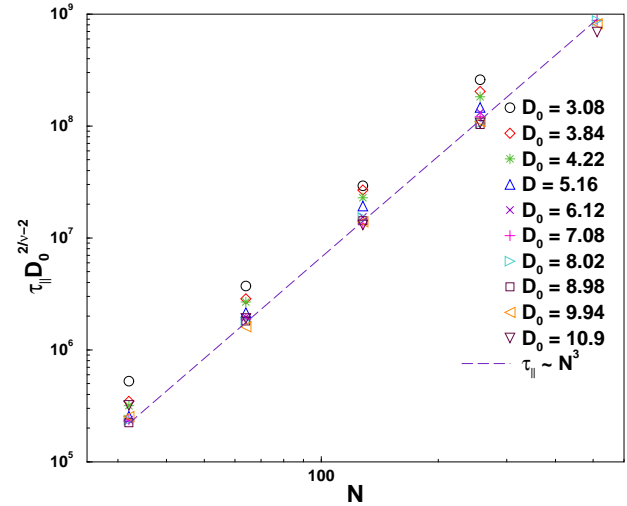
[111] и континуални [97] моделни изследвания на вериги, заключени в тръби с неструктурирани (безструктурни) стени. Съвпадането на скалираните криви за отместванията $g_{3\parallel}(t)$ за вериги с различна дължина N показват Раусово поведение на веригите, т.е. $\mathcal{D}_{diff} \propto 1/N$. По време на симулацията самата тръба извършва Раусо-подобна дифузия в кутията. Но коефициентът на дифузия на тръбата е с около два порядъка по-малък от тези за прилежащата верига и в анализа движението на тръбата е пренебрегнато в сравнение с преместването на веригата. Вижда се също така, че Брауновото движение в твърда тръба е по-бързо от това в мека, $\mathcal{D}_{diff}^{rigid} > \mathcal{D}_{diff}^{soft}$. Това е за очакване, понеже във втория случай веригата е обвързана с раздутата част на тръбата и двете - веригата и подутината - се движат заедно по посока оста на тръбата.

Както се вижда на Фиг. 47, относителното закъснение между твърдата и меката тръба - разликата в подвижностите на полимерната верига - е около 30% за верига с $N = 64$ и тръби с диаметър $D_0 = 3.08$ и за същата верига намалява с нарастването на диаметъра D_0 с $\Delta t/t = 0.6 - 0.1D_0$. Типичното релаксационно време τ_{\parallel} на веригата в тръбата се дефинира [97] като

$$g_{3\parallel}(t = \tau_{\parallel}) = R_{g\parallel}^2 \quad (70)$$

което показва времето, необходимо на веригата за да измине разстояние от порядъка на собствения си размер в резултат на Брауновото движение. Както се вижда от Фиг. 44, $R_{g\parallel}^2 \propto b^2 N^2$, така че Ур. (70) води до дифузионно време $\tau_{\parallel} \propto N^3$.

На Фиг. 48 е показан скейлингов плот на τ_{\parallel} като функция на контурната дължина на полимера



Фигура 48: Скейлингвот плот на Раусовото релаксационно време τ_{\parallel} като функция на контурната дължина на веригата N за различни диаметри на D_0 твърдите тръби.

N в твърди тръби за десет различни диаметра на тръбите. Данните се сливат в една - единствена крива с очакваното скейлингвото поведение $\tau_{\parallel} \propto D_0^{2-2/\nu} N^3$, което означава, че основната динамика на макромолекулата по протежение на тръбата е рептация. За много тесни тръби $3.08 \leq D_0 \leq 4.22$ се наблюдава известно систематично отклонение от основната крива, но това също е за очакване, предвид асимптотичния характер на скейлингвите закони. Скейлингвият закон би трябвало да е в сила при граничния случай на $D_0 \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ и подобрението в поведението с нарастването на D_0 се вижда на Фиг. 48.

Заклучение

С методите на компютърните симулации са изследван статиката и динамиката на полимерна верига, затворена в тесни структурирани тръби с крайна еластичност (лимитирана разтегаемост) на стените, както и влиянието ѝ върху формата на стените на тръбата [107].

Проблемът е разгледан от скейлингова гледна точка. Предсказана е пуробразна деформация на стените на тубата под действие на дълги полимерни вериги, за разлика от сферичната деформация, по-рано предсказана [106] за тръби с течни бислоинни стени. Нашите скейлингови резултати са получени при опростяващото предположение за чисто еластична деформация, която е ясно невалидна за големи разтягания на мембранните стени.

Резултатите от нашия компютърен експеримент показват, че линейното разтягане на мека полимерна верига в тръба с меки стени скалира подобно на това при твърди стени, когато броят на повтарящите се звена е голям, $R_{g\parallel} \propto N D_0^{-2/3}$. Установихме, че за дадена дължина на веригата N увеличението на диаметра на тръбата в раздутата част се държи като $D - \langle D \rangle \propto D_0^{-1}$.

Показано беше, че динамичните свойства на верига, дифундираща през тръба с твърди стени не се различава качествено от дифузията през такава с меки стени, с изключение на известно намаляване на подвижността. Това намаляване нараства линейно с намаляването на диаметра на тръбата. При твърдите тръби дифузионният коефициент зависи от контурната дължина на веригата като $\mathcal{D}_{diff} \propto 1/N$ и типичното релаксационно време за дифузионното движение паралелно на оста на тръбата е $\tau_{\parallel} \propto N^3$.

Библиография

- [1] Orr W. J., *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 12 (1947)
- [2] McKenzie D. S., *Phys. Rept.*, **27C**(2) (1976)
- [3] Fisher M. E., *J. Chem. Phys.*, **44**, 616 (1966)
- [4] Fisher M. E., Burford R. J., *Phys. Rev.*, **156**, 583 (1967)
- [5] McMenzie D., Moore M., *J. Phys.*, **A4**, L82 (1971)
- [6] Des Cloiseaux J., *Phys. Rev.*, **A10**, 1664 (1974)
- [7] Fisher M., *J. Phys. Soc. Japan*, **26**(Suppl.), 44 (1969)
- [8] M. Muthukumar and B. G. Nickel, *J. Chem. Phys.*, **86**, 460 (1987)
- [9] Le Guillon J. C., Zinn Justin J., *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 95 (1977)
- [10] Hermans J., Overbeek J., *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 761 (1948)
- [11] Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H.; Teller, E. (1953). "Equations of State Calculations by Fast Computing Machines". *Journal of Chemical Physics* 21 (6): 1087–1092. Bibcode 1953JChPh..21.1087M. doi:10.1063/1.1699114
- [12] Rosenthal, Jeffrey (March 2004). "W.K. Hastings, Statistician and Developer of the Metropolis-Hastings Algorithm".
- [13] De Gennes P. G., *Proc. 30th Anniv. CRM, Strasbourg* 1977
- [14] Kuhn W., Kunzie D., Katchalsky A., *Relv. Chim. Acta.*, **31**, 1994 (1948)
- [15] Pfeuty P., Velasco R. M., de gennes P. G., *J. Phys. (Paris), Lett.*, **38**, 5 (1977)
- [16] P. Pincus, *Macromolecules* **9**, 386 (1976).
- [17] K. Binder (ed), *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Spinger-Verlag, Heidelberg (1979)
- [18] K. Binder in: *Computational Modeling of Polymers*, ed. J. Bicerano, Marcel Dekker Inc. New York, 221 (1992)
- [19] K. Binder, *Monte Carlo Methods Encyclopedia of Applied Physics*, **10**, 567 (1994).
- [20] K. Binder (ed), *Monte Carlo Methods and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Oxford University Press, New York and Oxford (1995) **98**, 6526 (1993).
- [21] K. Binder and D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg (1997) **98**, 6526 (1993).
- [22] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1989), preprint (1997)
- [23] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, Inc. NY (1996)
- [24] Asaph Hall, "On an Experimental Determination of Pi Messenger of Mathematics, **2**, p. 113-114 (1873)
- [25] N. Metropolis?, S. Ulam The Monte Carlo Method, — *J. Amer. statistical assoc.* **44** № 247 335–341 (1949)
- [26] Кельберт М. Я., Сухов Ю. М. Вероятность и статистика в примерах и задачах. Т. II: Марковские цепи как отправная точка теории случайных процессов и их приложения. М.: МЦНМО, 2009. — 295 с.: ил.
- [27] Марков А. А., Распространение закона больших чисел на величины, зависящие друг от друга. — *Известия физико-математического общества при Казанском университете.* — 2-я серия. — Том 15. (1906) — С. 135–156.
- [28] Kemeny J. G., Snell J. L., *Finite Markov chains.* — *The University Series in Undergraduate Mathematics.* — Princeton: Van Nostrand, 1960 (перевод: Кемени Дж. Дж., Снелл Дж. Л. Конечные цепи Маркова. — М.: Наука. 1970. — 272 с.)
- [29] Чжун Кай-лай, *Однородные цепи Маркова.* Перев. с англ. — М.: Мир, 1964. — 425 с.
- [30] Нуммелин Э., *Общие неприводимые цепи Маркова и неотрицательные операторы.* — М.: Мир, 1989. — 207 с.
- [31] Morimoto T., *Markov processes and the H-theorem.* — *J. Phys. Soc. Jap.* 12 (1963), 328–331.
- [32] Яглом А. М., Яглом И. М., *Вероятность и информация.* — М., Наука, 1973. — 512 с.
- [33] Kullback S., *Information theory and statistics.* — Wiley, New York, 1959.
- [34] Burg J.P., *The Relationship Between Maximum Entropy Spectra and Maximum Likelihood Spectra*, *Geophysics* 37(2) (1972), 375–376.
- [35] Tsallis C., *Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics.* *J. Stat. Phys.* 52 (1988), 479–487.
- [36] Рудой Ю. Г., *Обобщенная информационная энтропия и неканоническое распределение в равновесной статистической механике*, *ТМФ*, 135:1 (2003), 3-54.

- [37] Gorban, Alexander N.; Gorban, Pavel A.; Judge, George. . Entropy: The Markov Ordering Approach. Entropy 12, no. 5 (2010), 1145-1193.
- [38] I. Geroff, A. Milchev, W. Paul and K. Binder, J. Chem. Phys., **98**, 6526 (1993).
- [39] A. Milchev, W. Paul and K. Binder, J. Chem. Phys., **99**, 4786 (1993).
- [40] V. Yamakov, A. Milchev, K. Binder, J. Phys. II, **7**, 1123 (1997).
- [41] A. Milchev and K. Binder, Europhys. Lett. **26**, 611 (1994).
- [42] A. Milchev, W. Paul and K. Binder, Macromol. Theory Simul. **3**, 915 (1994).
- [43] N. Madras and A. D. Sokal, J. Stat. Phys., **50**, 109 (1988).
- [44] S. D. Stellman and P. G. Ganas, Macromolecules, **5** no 4, 516 (1972).
- [45] M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth. Monte Carlo simulations of the average extension of molecular chains., J. Chem. Phys., **32**, 356-359 (1955).
- [46] A. Milchev, and K. Binder, J. Physique II, **6**, 21 (1995).
- [47] W. Paul, K. Binder, D. W. Heemann, K. Kremer, J. Chem. Phys., **95**, 7726 (1991).
- [48] F. Brochard-Wyart, Europhys. Lett. **23**, 105(1993)
- [49] F. Brochard-Wyart, Europhys. Lett. **26**, 511 (1994)
- [50] F. Brochard-Wyart, Europhys. Lett. **30**, 387(1995)
- [51] A Monte Carlo Study Of A Tethered Polymer Chain In A Uniform Field, K. Avramova, V. Yamakov and A. Milchev, *Macromol. Theory Simul.*, **9** 516 (2000)
- [52] F. Brochard-Wyart and A. Buguin, in *Flexible Polymer Chains in Elongational Flow*, Eds. T. Q. Nguyen, H. H. Kausch, Springer, Berlin, Chapter 3, p. 40.
- [53] D. Long, J.-L. Viovy, A. Ajdari, Phys. Rev. Lett. **20**, 3858(1996).
- [54] P. Andre, D. Long, A. Ajdari, Eur. Phys. J. B **4**, 307(1998).
- [55] T. Perkins, D. Smith and S. Chu, Science, **264**, 819(1994).
- [56] D. Wirtz, Phys. Rev. Lett. **75**, 2436(1995).
- [57] W. D. Volkmuth, T. A. Duke, M. C. Wu, R. H. Austin, and A. Szabo, Phys. Rev. Lett. **72**, 2117(1994).
- [58] R. Rzehak, D. Kienle, T. Kawakatsu and W. Zimmermann, Europhys. Lett. **46**, 821(1999).
- [59] V. Yamakov, A. Milchev, Phys. Rev. E **55**, 1704 (1997).
- [60] K. Binder, A. Milchev, J. Baschagel, Ann. Rev. Mat. Sci, **26**, 107 (1996).
- [61] R. Pandey, A. Milchev, K. Binder, Macromolecules, **30**, 1194 (1997).
- [62] A. Milchev, K. Binder, Eur. Phys. J. **3**, 477 (1998).
- [63] J. - L. Viovy, Rev. Mod. Phys. **72**, 813 (2000).
- [64] Thomas D. Yager, James M. Dunn and John K. Stevens, Current Opinion in Biotechnology **8**, 107-113, (1997).
- [65] E. Lai, B. Birren, S. M. Clark, M. I. Simon and L. Hood, BioTechniques, **87**, 34 (1989).
- [66] J. Noolandi, G. W. Slater, H. A. Limm and J. L. Viovy, Sciencd, **243**, 1456 (1989).
- [67] J. Maddox, Nature (London) **345**, 381 (1990)
- [68] J. Maddox, Phys. Today **240**, 20 (1990)
- [69] B. Kozulic, Anal. Biochem. **321**, 1, (1995)
- [70] B. Norden, C. Elvingson, M. Jonsson and B. Akerman, Q. Rev. Biophys. **24**, 103 (1991)
- [71] C. Heller. T. A. J. Duke, L. J. Viovy, Biopolymers **34**, 249 (1994).
- [72] W. D. Volkmuth, R. H. Austin, Nature (London) 600 (1992).
- [73] A. Semenov, J. F. Joanny, Phys. Rev. E **55**, 789 (1997).
- [74] J. M. Deutsh, T. L. Madden, J. Chem. Phys. **89**, 2476 (1989).
- [75] J. M. Deutsh, T. L. Madden, J. Chem. Phys. **89**, 2476 (1989).
- [76] M. E. Cates, R. C. Ball, J. Phys. (Paris) **49**, 2009 (1988).
- [77] U. Ebert, L. Schafer, Europhys. Lett. **21**, 741 (1993).
- [78] A. Baumgartner, M. Muthukumar, J. Chem. Phys. **87**, 3082 (1987).
- [79] A. Kooiman, J. M. J. van Leeuwen, Phisica A **194**, 163 (1993).
- [80] T. A. J. Duke, L. J. Viovy, A. Semenov, Biopolymers **34**, 239 (1994).
- [81] G. W. Slater, H. L. Guo, Electrophoresis **16**, 11 (1995).
- [82] G. W. Slater, H. L. Guo, Electrophoresis **17**, 1407 (1996).
- [83] J. F. Mercier, G. W. Slater, Electrophoresis **19**, 1560 (1998).
- [84] B. H. Zimm, S. D. Levene, Q. Rev. Biophys. **25**, 171 (1992).
- [85] V. Yamakov, A. Milchev, Phys. Rev. E **56**, 7043 (1997).

- [86] Drift Of A Polymer Chain In A Porous Medium - A Monte Carlo Study, K. Avramova and A. Milchev, *Eur. Phys. J E*, **7** 65 (2002)
- [87] S. Y. Wu, G. W. Slater, *Macromolecules* **26**, 1905 (1993).
- [88] S. Stepanow and M. Schulz, *Europhys. Lett.* **47(6)**, 643(1999).
- [89] G. W. Slater, J. Noolandi, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1579 (1985).
- [90] J. S. Mackie and P. Meares, *Proc. Roy. Soc. A* **232**, 498(1955)
- [91] A. H. Muhr and J. M. Blanchard, *Polymer*, **23**, 1012(1982).
- [92] M. Daoud, G. P. de Gennes, *J. Phys. (Paris)* **23**, 1012(1977).
- [93] S. Wu, *Polymer Interfaces and Adhesion*, M. Dekker, New York, 1982
- [94] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Universit
- [95] T. A. Viligs, R. Hronska and M. Benhamou, *J. Physique II*, **4**, 2187(1994)
- [96] K. Kremer and K. Binder, *J. Chem. Phys* **81**, 6381(1984)
- [97] A. Milchev, W. Paul and K. Binder, *Macromol Theory Simul* **3**, 305(1994)
- [98] K. Hagita, H. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 401(1999)
- [99] P. Sotta, A. Lesne and J. M. Victor, *J. Chem. Phys* **112**, 1565(2000)
- [100] P. Sotta, A. Lesne and J. M. Victor, *J. Chem. Phys* **113**, 6966(2000)
- [101] Y. J. Sheng and M. C. Wang, *J. Chem. Phys* **114**, 4724(2001)
- [102] Y. J. Sheng and M. C. Wang, *J. Chem. Phys* **114**, 4724(2001)
- [103] A. Denissov, M. Kroutieva, N. Fatkulin and R. Kimmich, *J. Chem. Phys* **116**, 5217(2002)
- [104] S. Y. Shew, *J. Chem. Phys* **119**, 10428(2003)
- [105] L. Livadaru and H. J. Kreuzer, *New Journal Phys* **5**, 95.1(2003)
- [106] F. Brochard-Wyart, T. Tanaka, N. Borghi and P.-G. de Gennes, *Langmuir* **21**, 4144(2005)
- [107] Polymer Chains In A Soft Nanotube: A Monte Carlo Study, K. Avramova and A. Milchev, *J Chem Phys.* 2006 Jan 14;124(2):024909
- [108] L. Radzihovsky and J. Toner, *J. Phys Rev E* **57**, 1832(1998)
- [109] Y. Kantor, in *Statistical mechanics of membranes and surfaces*, Ed. D. Nelson, World Scientific, p. 115, 1989.
- [110] K. Binder and A. Milchev, *J. Computer-Aided Mater. Design* **9**, 33(2002)
- [111] K. Kremer and K. Binder, *J. Chem. Phys* **81**, 6381(1984)

Обобщение на резултатите

1. Направени са обширни симулации на поведението на полимерна верига с фиксиран в пространството краен мономер в присъствие на хомогенно външно поле. Намерено е, че наблюденията в голяма степен потвърждават теоретичните резултати. Варирайки контурната дължина на веригата N с три, а интензитета на външното поле с шест порядъка е потвърдено, че конформационните свойства на веригата добре се описват в рамките на представата за блобовете.
2. Удължението на полимерна верига с фиксиран в пространството краен мономер в присъствие на хомогенно външно поле с увеличаване на интензитета на външното поле минава през три режима: на слабо, междинно и силно разпъване. Критичните полета зависят от контурната дължина на веригите като $B_{c1} \propto N^{-1-\nu}$ и $B_{c2} \propto N^{-1}$, в съгласие с очакванията.
3. Плътносните профили на удължения полимер се сменят от елипсоиди към "тромпетообразни" и "стъбло с цветче" форми с нарастване на силата на разпъващото ги поле.
4. Релаксацията от разпъната конформация към набухнато кълбо, след като се изключи полето, следва типичното поведение на Раусова верига с изключен обем, с релаксационно време $\tau_R \propto N^{2\nu+1}$.
5. Изучено е поведението на телехелична полимерна верига с маркиран край, теглена от хомогенно външно поле в неподредена среда.
6. Намерено е, че промяната на напречните размери на веригата скалират сходно с очакването за верига, подложена на разпъваща сила, приложена в двата ѝ края, в среда без препятствия, $\langle R_{gt}^2 \rangle \propto N^{1/2} B^{-1/6}$.

7. Надлъжната компонента на инерчния радиус нараства малко по-слабо с увеличаване на интензитета на полето B спрямо това в случай на верига, подложена на разпъване за двата края без присъствие на среда, $\langle R_{gl} \rangle \propto NB^{0.4}$, вместо $\langle R_{gl} \rangle \propto NB^{2/3}$. Това се спазва за всички изследвани тук стойности на плътностите на неподредената среда C .
8. В присъствие на плътна среда и силни полета в системата се наблюдава ново явление, задръстване. Този нов ефект не е предсказан теоретично.
9. Показано е, че ефектът на задръстване винаги се проявява за силни полета, $B > B_c$ и висока концентрация на препятствията, като критичният праг на полето B_c намалява линейно с концентрацията C .
10. Скоростта на преминаване на полимер с маркиран край зависи от външното поле като $vN \propto B^\beta$, като β зависи линейно от концентрацията на препятствията, поне за областта от интензитети на полето B под праговата стойност B_c , където се проявява ефектът на задръстване.
11. В този интервал е намерено, че данните за зависимостта на дифузионните коефициенти от концентрацията на средата C на преминаващите вериги в отсъствие на поле се съгласуват качествено с предсказанието на простата връзка на Mackie - Meares.
12. Направено е разглеждане на проблема със статиката и динамиката на полимерна верига, затворена в тесни структурирани тръби с еластична стена от скейлингова гледна точка. Предсказана е издължена форма на деформацията на еластичната стена на тръбата под действие на дълги полимерни вериги.
13. С компютърен експеримент е потвърдена е теоретично предсказаната форма на деформацията. Установено е, че за дадена контурна дължина на веригата N увеличението на диаметъра на тръбата в раздутата част се държи като $D- < D > D_0^{-1}$.
14. Резултатите от проведения компютърен експеримент показват, че линейното разтягане на полимерна верига в тръба с еластична стена е подобно на това при твърди стени, $R_{g||} \propto ND_0^{-2/3}$ когато диаметърът на тръбата е голям и се отклонява от него в тесни тръби за сметна на деформация на еластичния цилиндър.
15. Изучена е дифузията на верига в цилиндри с еластични стени и за сравнение - в тръби с твърди стени. Установено е, че при дифузия в цилиндър с еластична стена има известно намаляване на подвижността спрямо дифузията в твърд цилиндър. То нараства линейно с намаляването на диаметъра на тръбата. Дифузионният коефициент на веригата и в двата случая зависи от контурната дължина на веригата като $\mathcal{D}_{diff} \propto 1/N$ и типичното релаксационно време за дифузионното движение паралелно на оста на тръбата е $\tau_{||} \propto N^3$.

ПРИНОСИ

1. За пръв път е потвърдена теоретично предсказаната от Brochard-Wyat и съавтори зависимост на удължението на полимерната верига с фиксиран в пространството краен мономер от интензитета на приложеното хомогенно външно поле. Установено е наличието на три области от полета, обуславящи трите предсказани качествено различни статистически форми на веригата. Потвърдено е, че преходите между различните конформации стават скокообразно по отношение на приложеното поле, като критичните стойности на полето, зависят от контурния размер на веригата като $B_{c_1} N^{-1-n}$ и $B_{c_2} N^{-1}$.
2. Установена е зависимостта на удължението на полимерна верига със заредено крайно звено, теглена от хомогенно външно поле в неподредена замразена среда, от интензитета на приложеното поле.
3. Установено е, че при движение на верига в порьозна среда под действие на външно поле съществува област от полета, при които средната скорост на центъра на масите на веригата зависи от приложеното външно поле с проста степенена връзка ($v \propto B^\beta$). Намерена е линейна зависимост между тази степен β и частичковата плътност C на замразената среда ($\beta \propto 0.008 + 1.51C$).

4. Установен е нов ефект - ефектът на задръстване - проявяващ се при движението на верига с активен край в порьозна среда под действие на хомогенно външно поле. Показано е, че този ефект се проявява винаги при силни полета и високи концентрации на препятствията и е определящ за свойствата на веригите – както статични, така и динамични. Скоростите и разпъванията чувствително спадат след критичните стойности на полето. Намерена е, проста линейна зависимост между критичните полета и концентрацията на препятствията.
5. Разработена е схема, проследяваща свързаните мономерни в случай на мрежеста структура, за целите на симулации на мембрани и цилиндри в различни условия.
6. Определена е формата на деформацията на стената на еластична тръба под действието на разположена в нея дълга, неадсорбираща се към стените полимерна верига. Установена е зависимостта на размера на деформацията от контурната дължина на веригата и диаметъра на несмутената тръба. Определени са конформационните и динамични свойства на веригата, дифундираща през тръба с еластични стени.

Списък на публикациите на дисертанта

Публикации включени в дисертацията:

1. A Monte Carlo Study Of A Tethered Polymer Chain In A Uniform Field, K. Avramova, V. Yamakov and A. Milchev, *Macromol. Theory Simul.*, **9** 516 (2000)
2. Drift Of A Polymer Chain In A Porous Medium - A Monte Carlo Study, K. Avramova and A. Milchev, *Eur. Phys. J E*, **7** 65 (2002)
3. Polymer Chains In A Soft Nanotube: A Monte Carlo Study, K. Avramova and A. Milchev, *J Chem Phys.* 2006 Jan 14;124(2):024909

Публикации в сборници от конференции:

4. Polymer chains behavior in nanotubes: a Monte Carlo study, K. Avramova and A. Milchev, Carbon Nanotubes: From Basic Research to Nanotechnology, Springer NATO Science Series II/222

Други публикации с участие на докторанта:

5. Kinetics Of Overall Phase Transition In Changing Size System, K. Avramova, *Cryst. Res. Technol.* **37** 491 (2002)
6. Conditions For Metastable Crystallization From Undercooled Melts, I. Avramov, C. Russel, K. Avramova, *J. of Non-Cryst. Sol.* **337** 220 (2004)
7. New Method To Analyze Data On Overall Crystallization Kinetics, I. Avramov, K. Avramova, C. Russel, *J. of Non-Cryst. Sol.* **285** 394 (2005)
8. The Role Of Interface On Molecular Mobility Of Glasses Or ‘can Cathedral Glasses Flow’, I. Avramov and K. Avramova, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** 218, 2007
9. Useful Method To Analyze Data On Overall Transformation Kinetics, I. Avramov, K. Avramova and C. Russel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** 1201 (2010)

Списък на научните форуми, на които резултатите, включени в дисертацията са представени от дисертанта:

1. Научна сесия за студенти и докторанти, Химически Факултет при СУ “Св. Климент Охридски”, София, България, 2002 - усетен доклад
2. NATO ASI Carbon Nanotubes, Sozopol, Bulgaria, 2005 - постер
3. Първи научен семинар на младите учени и докторанти от ИФХ, ИФХ при БАН, София, 2012 - усетен доклад

Списък на забелязани цитати на работите, включени в дисертацията

1. Unraveling Of A Tethered Polymer Chain In Uniform Solvent Flow, Mohan, A., Doyle, P.S., 2007, *Macromolecules* 40 (12), pp. 4301-4312
Цитират Avramova K., Yamakov V., Milchev A., A Monte Carlo Study Of A Tethered Polymer Chain In A Uniform Field, 2000, *Macromolecular Theory and Simulations*, (8) 516-522
2. Three-Dimensional Brownian Diffusion Of Rod-Like Macromolecules In The Presence Of Randomly Distributed Spherical Obstacles: Molecular Dynamics Simulation, Sakha, F., Fazli, H., 2010, *Journal of Chemical Physics* 133 (23), art. no. 234904
3. Conformation And Drift Of A Telechelic Chain In Porous Media, Bhattacharya, A., 2004, *Journal of Physics Condensed Matter* 16 (44), pp. S5203-S5211
Цитират Avramova K., Milchev A., Drift Of A Polymer Chain In A Porous Medium - A Monte Carlo Study, 2002, *European Physical Journal E*, (1) 65-71
4. Formation Of Polymer Brushes Inside Cylindrical Pores: A Computer Simulation Study, Koutsioubas, A.G., Spiliopoulos, N., Anastassopoulos, *J Chem Phys.* 2009 Jul 28;131(4):044901. doi: 10.1063/1.3179686.
5. Dynamics Of A Self-Avoiding Polymer Chain In Slit, Tube, And Cube Confinements, Cui, T., Ding, J., Chen, J.Z.Y., 2008, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 78 (6), art. no. 061802
6. Swollen-To-Globular Transition Of A Self-Avoiding Polymer Confined In A Soft Tube, Chen, J.Z.Y., 2007, *Physical Review Letters* 98 (8), art. no. 088302
7. Modeling methyl methacrylate free radical polymerization: Reaction in hydrophilic nanopores, Begum, F., Zhao, H., Simon, S.L., 2012, *Polymer (United Kingdom)* 53 (15) , pp. 3238-3244
8. Aggregation behavior of two separate polymers confined between two membranes, Yang, Z., Zhang, D., Ateeq-Ur-Rehman, Zhang, L., 2012 *Soft Matter* 8 (6) , pp. 1901-1908
9. Helical conformations of semiflexible polymers confined between two concentric cylinders, Zhang, D., Yang, Z., Wen, X., Xiang, Z., He, L., Ran, S., Zhang, L., 2011, *Journal of Physical Chemistry B* 115 (49) , pp. 14333-14340
10. Methyl methacrylate polymerization in nanoporous confinement, Zhao, H., Simon, S.L. 2011, *Polymer* 52 (18) , pp. 4093-4098
11. Local coil-helix transition of semiflexible polymers confined in spheres, Yang, Z., Zhang, D., Zhang, L., Hongping, C., Ateeq-Ur-Rehman, Liang, H., 2011, *Soft Matter* 7 (15) , pp. 6836-6843
12. End-tethered polymer chains under a membrane with stickers: Blister and surface micelle formation, Kim, M.-C., Williams, D.R.M., 2010, *Macromolecules* 43 (6) , pp. 3090-3093
Цитират Polymer chains in a soft nanotube: A Monte Carlo Study Avramova K, Milchev A *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 124 024909 2006
Списък забелязани цитати на работи на дисертанта, невключени в дисертацията
13. Ambient Temperature Stabilization Of Crystalline Zirconia Thin Films Deposited By Direct Current Magnetron Sputtering, Pamu, D., Sudheendran, K., Krishna, M.G., Raju, K.C.J., Bhatnagar, A.K., 2009, *Thin Solid Films* 517 (5), pp. 1587-1591
14. Preparation And Characterization Of Cobalt-Bismuth Nano- And Micro-Particles, Odeh, M., Mahmoud, S., Vassilev, G.P., 2007, *International Journal of Materials Research* 98 (9), pp. 884-888
15. Thermodynamic And Kinetic Aspects Of Fat Crystallization, Himawan, C., Starov, V.M., Stapley, A.G.F., 2006 , *Advances in Colloid and Interface Science* 122 (1-3), pp. 3-33 60 **Цитират** Conditions For Metastable Crystallization From Undercooled Melts Avramov I., Russel C., Avramova K., , 2004, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (3) 220-225

16. Enhanced Crystallization Kinetics In Poly(Ethylene Terephthalate) Thin Films Evidenced By Infrared Spectroscopy, Bertoldo, M., Labardi, M., Rotella, C., Capaccioli, S., 2010, *Polymer* 51 (16), pp. 3660-3668
 17. Dielectric Relaxation And Crystallization Kinetics Of Ibuprofen At Ambient And Elevated Pressure, Adrjanowicz, K., Kaminski, K., Wojnarowska, Z., Dulski, M., Hawelek, L., Pawlus, S., Paluch, M., Sawicki, W., 2010, *Journal of Physical Chemistry B* 114 (19), pp. 6579-6593
 18. Kinetics Of Mg6ni Nanocrystallization In Amorphous Mg83ni17, Spassov, T., Todorova, St., Petkov, V., 2009, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (1), pp. 1-5
 19. Monitoring The Cold Crystallization Of Poly(3-Hydroxy Butyrate) Via Dielectric Spectroscopy, Napolitano, S., W?bbenhorst, M., 2007, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (47-51), pp. 4357-4361
 20. Dantuluri, AKR; Amin, A; Puri, V; Bansal, AK, *MOLECULAR PHARMACEUTICS* 8 (3): 814-822 MAY-JUN 2011
 21. Role of α -relaxation on crystallization of amorphous celecoxib above Tg probed by dielectric spectroscopy, Dantuluri, A.K.R., Amin, A., Puri, V., Bansal, A.K., *Molecular Pharmaceutics* 8 (3) , pp. 814-822, 2011
 22. Do intermolecular interactions control crystallization abilities of glass-forming liquids?, Kaminski, K., Adrjanowicz, K., Wojnarowska, Z., Dulski, M., Wrzalik, R., Paluch, M., Kaminska, E., Kasprzycka, A., *Journal of Physical Chemistry B* 115 (40) , pp. 11537-11547, 2011
 23. Phase transformations undergone by triton X-100 probed by differential scanning calorimetry and dielectric relaxation spectroscopy, Merino, E.G., Rodrigues, C., Viciosa, M.T., Melo, C., Sotomayor, J., Dion?sio, M., Correia, N.T., *Journal of Physical Chemistry B* 115 (43) , pp. 12336-12347, 2011
 24. Molecular dynamics and crystallization phenomenon of supercooled and glassy DNA and RNA nucleosides: β -Adenosine, β -thymidine, and β -uridine, Adrjanowicz, K., Wojnarowska, Z., Grzybowska, K., Hawelek, L., Kaminski, K., Paluch, M., Kasprzycka, A., Walczak, K., *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 84 (5) , art. no. 051507, 2011
 25. Crystallisation mechanism of a multicomponent lithium alumino-silicate glass, Wurth, R., Pascual, M.J., Mather, G.C., Pablos-Mart?n, A., Mu?oz, F., Dur?n, A., Cuello, G.J., Russel, C., *Materials Chemistry and Physics* 134 (2-3) , pp. 1001-1006, 2012
- Цитират** New Method To Analyze Data On Overall Crystallization Kinetics, Avramov I., Avramova K., Russel C., 2005, *Journal of Crystal Growth*, (3) 394-399
26. Kinetics Of Chemical Reactions And Phase Transitions At Changing Temperature: General Reconsiderations And A New Approach, Gutzow, I., Todorova, S., Jordanov, N., 2010, *Bulgarian Chemical Communications* 42 (2), pp. 79-102
 27. Carbon Nanotube-Induced Changes Of Crystal Growth In Polymer Films, Georgiev, G., Cabrera, Y., Wielgus, L., Iftikhar, Z., Mattera, M., Gati, P., Potter, A., Cebe, P., 2009, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1150, pp. 185-190
 28. Crystallization kinetics in isotactic polypropylene films with carbon nanotubes, Georgiev, G., Schoen, S., Ivy, D., Wielgus, L., Cabrera, Y., Cebe, P., *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1312 , pp. 479-484, 2011
- Цитират** Kinetics Of Overall Phase Transition In Changing Size System, Avramova K., 2002, *Crystal Research and Technology*, (5) 491-500