

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Piotr Kuterba

**Badanie rozcieńczonych roztworów pierścieniowych
polimerów o różnych topologiach w ograniczonych
przestrzeniach.**

Praca doktorska
Dyscyplina: Fizyka

Instytut Fizyki Teoretycznej
Zakład Materii Skondensowanej i Nanofizyki
Uniwersytet Jagielloński

Praca wykonana pod kierunkiem
dr hab. Zoriana Danel, prof. PK
Katedra Fizyki, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Kraków 2023

You keep on learning and learning, and pretty soon you learn something no one has learned before. — Richard Feynman

Oświadczenie autora pracy

Ja niżej podpisana/podpisany Piotr Kuterba (nr indeksu: 1017019) doktorant Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. „Badanie rozcieńczonych roztworów pierścieniowych polimerów o różnych topologiach w ograniczonych przestrzeniach.” jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem dr hab. Zoriany Danel, prof. PK. Pracę napisałem samodzielnie.

Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z Ustawą o prawie autorskim i prawach pokrewnych z dnia 4 lutego 1994 r. (Dziennik Ustaw 1994 nr 24 poz. 83 wraz z późniejszymi zmianami).

Jestem świadom, że niezgodność niniejszego oświadczenia z prawdą ujawniona w dowolnym czasie, niezależnie od skutków prawnych wynikających z ww. ustawy, może spowodować unieważnienie stopnia nabytego na podstawie tej rozprawy.

.....
Kraków, dnia

.....
Podpis doktoranta

Streszczenie

W rozprawie został przedstawiony model pierścieniowego polimeru w rozcieńczonym roztworze w ograniczonej przestrzeni szczeliny o dwóch ścianach równoległych z mieszanymi warunkami brzegowymi Dirichleta-Neumanna. Rozprawa rozpoczyna się obszerniejszym opisem zarówno samego modelu jak i kontekstu biologicznego dotyczącego możliwości wykorzystania tego jak i innych modeli fizycznych w biologii. Korzystając również z pewnego doświadczenia wynikającego z dodatkowo ukończonych studiów biologicznych postanowiłem rozszerzyć ten opis z nadzieją, że posłuży jako pewien pomysł lub jeden ze sposobów na poszukiwanie stycznych pomiędzy biologią, a fizyką lub matematyką.

We wstępie przechodzę przez ogólny opis polimerów pod względem chemicznym i systematycznym. Podaję przy tym kilka biologicznych przykładów polimerów jak kwas deoksyrybonukleinowy (DNA) lub rybonukleinowy (RNA), syntazę adenozyotrójfosforanu (syntaza ATP). Opisując staram się też wprowadzić pewien kontekst ewolucyjny, w jaki sposób można spojrzeć na te cząsteczki, które prawie lub w ogóle się nie zmieniają w geologicznej skali czasu, czyli od powstania życia na Ziemi. Sugeruje to pewną niezmienniczość tych cząsteczek w czasie, co można próbować wiązać z podstawami działania przyrody, czyli fizyką.

Następnie przechodzę do ogólnego opisu stosowanych w fizyce wybranych modeli polimerów. Staram się skupić na opisie najistotniejszych fizycznych właściwości w kontekście badania pojedynczych łańcuchów polimerowych. W dalszej kolejności przedstawiam zastosowany w pracy model rzeczywistego pierścieniowego polimeru w rozcieńczonym roztworze z efektami wyłączonej objętości (EVI) w ograniczonej przestrzeni dwóch równoległych ścian, z których jedna jest ścianą o warunkach brzegowych Dirichleta a druga von Neumanna (D-N). Odpowiada to ścianie odpychającej oraz ścianie w stanie adsorpcji. Przedstawiony model w pracy jest opracowywany na dwa sposoby: analitycznie i numerycznie. Analityczne rozwiązanie zostaje wykonane przy pomocy masywnej teorii pola w $d = 3$ wymiarach i zostaje wyliczony deplecyjny potencjał oddziaływania oraz siła deplecyjnego oddziaływania pomiędzy ścianami w układzie wraz z przedstawieniem jak siła zależy od szerokości szczeliny. Wyniki zostają porównane do wcześniej uzyskanych wyników dla idealnego pierścieniowego polimeru pomiędzy dwiema ścianami w warunkach D-N.

Na koniec przedstawione zostają wyniki uzyskane przy pomocy symulacji dynamiki molekularnej, gdzie uzyskane zostają gęstości monomerów w wąskiej oraz szerokiej szczelinie w kierunku prostopadłym do ścian oraz stosunek siły różnych topologii pierścienia polimerowego do siły liniowego polimeru. Zarówno w symulacjach komputerowych jak i obliczeniach analitycznych rozpatrywane są nie tylko formy trywialnych pierścieni polimerowych, ale również wprowadzone zostają komplikacje w ich strukturze topologicznej oraz geometrycznej poprzez wykorzystanie węzłów. Wykorzystano węzły (w notacji Aleksandra-Briggsa c_p , gdzie c to liczba przecięć w rzucie na płaszczyznę, a p liczba porządkowa) takie jak: 3_1 (trójlistnej koniczyny), 6_1 , 9_1 , 10_{124} , hiperboliczne skręcone z liczbą skręceń $n = 10$ oraz $n = 20$. Węzły jak wspomniałem mogą służyć jako pewna komplikacja struktury zmieniająca ich właściwości fizyczne [1, 2, 3, 4, 5, 6], która może modyfikować interakcje pomiędzy ścianami w szczelinie. Następnie porównuję wyniki z tymi uzyskanymi analitycznie w sposób jakościowy. Pokazuję, że wyniki te są zgodne w pewnym zakresie szerokości szczeliny jeśli chodzi o utrzymanie się zależności pomiędzy różnymi topologiami łańcucha.

Abstract

The dissertation presents a model of a ring polymer in a dilute solution, confined within a slit of two parallel walls with mixed Dirichlet-Neumann (D-N) boundary conditions applied. The dissertation begins with an extensive description of the model, as well as its biological context. This focus on biology stems from my desire to present some ideas, how one can look at biology, physics, and mathematics in order to bridge them.

In the introduction, I go through a general description of polymers from a chemical and systematic perspective. I provide several biological examples of polymers such as deoxyribonucleic acid (DNA) or ribonucleic acid (RNA), and adenosine triphosphate synthase (ATP synthase). In the description, I also try to introduce some evolutionary context to present ways one can look at these molecules, i.e., the aforementioned belong to molecules that hardly change or do not change at all on a geological time scale, i.e., since the origin of life on Earth. This suggests a certain immutability (evolutionary conservation) of these molecules over time, which can be linked to the basics of the nature description, i.e., physics.

Then, I move to a general description of the selected polymer models used in physics. I try to focus on describing the most important physical properties in the context of studying single polymer chains. Next, I present the model of a real ring polymer in a dilute solution with excluded volume effects (EVI) in a confined space of two parallel walls, one of which is a wall with D-N boundary conditions. This corresponds to a repulsive wall and a wall in the adsorption threshold. The model presented in the work is developed in two ways: analytically and numerically. The analytical solution is performed using a massive field theory in $d = 3$ dimensions. The depletion interaction potential and the depletion force between the walls in the system are calculated, along with presenting how the force depends on the width of the slit gap. The results are compared to previously obtained results for the ideal ring polymer between two walls under D-N conditions.

Finally, results obtained using molecular dynamics simulations are presented, where densities of monomers in a narrow and wide gap in the direction perpendicular to the walls, as well as the ratio of the force of different topologies of the polymer ring to the force of the linear polymer, are obtained. In both computer simulations and analytical calculations, not only trivial forms of polymer rings are considered, but complications are also introduced in their topological and geometrical structure by using knots. Knots were used (in the Alexander-Briggs notation c_p , where c is the number of intersections in the projection on the plane, and p is the ordinal number) such as: 3_1 (trefoil), 6_1 , 9_1 , 10_{124} , hyperbolic twisted knot with the number of twists $n = 10$ and $n = 20$. As I mentioned, knots can serve as a certain complication of the structure changing their physical properties [1, 2, 3, 4, 5, 6], which may modify the interactions between the walls in the gap. Then I compare the results with those obtained analytically in a qualitative way. I show that these results are consistent within a certain range of gap width in terms of maintaining the relationship between different chain topologies.

Podziękowania

Chciałbym szczególnie podziękować swojej promotorce dr hab. Zorianie Danel (prof. PK) za udzielone wsparcie i wspólny czas spędzony przy prowadzeniu badań naukowych oraz za celne i istotne uwagi w trakcie pisania rozprawy.

Dziękuję również profesorowi Józefowi Spałkowi za przyjęcie mnie do Zakładu Materii Skondensowanej i Nanofizyki (ZMSiN) i tym samym umożliwienie zrobienia studiów doktoranckich na wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Również chciałem podziękować za okazane wsparcie w trakcie studiów i pisania pracy. Dziękuję również całemu zespołowi ZMSiN za miłą współpracę, a szczególnie dr Danucie Goc-Jaęło za pomoc z formalnościami w trakcie studiów jak i w przygotowaniu wydruku rozprawy.

Chciałbym również podziękować profesorowi Wolfhardowi Janke oraz dr Henrikowi Christiansenowi za owocną współpracę oraz przyjęcie mnie do swojego zespołu w ramach wizyty naukowej na Uniwersytecie w Lipsku.

I would like to thank Professor Wolfhard Janke and dr Henrik Christiansen for a fruitful cooperation.

Dziękuję również swojej najbliższej rodzinie: żonie Paulinie oraz dzieciom Jagodzie i Róży za okazane wsparcie i zrozumienie w trakcie studiów i podczas pisania pracy. Szczególnie Jagodzie za to, że mimo swojego młodego wieku "tylkośiedmiu (i pół) roku zrozumiała, dlaczego tata dużo czasu spędzał pisząc pracę. Dziękuję również żonie za wsparcie w poprawianiu pracy oraz rodzicom za troskę o dom w ostatnich miesiącach w trakcie pisania rozprawy.

Chciałbym podziękować za możliwość skorzystania z programu *Jagiellonian Interdisciplinary PhD Programme*, z którego miałem dodatkowe wsparcie finansowe pomocne w realizacji swojego programu badawczego, m.in. na realizację wyjazdu naukowego do Lipska.

Dziękuję również całemu zespołowi z zakładu Biofizyki katedry Fizjologii CM UJ, zarówno tym obecnym jak i tym, których nie ma już wśród nas.

Dziękuję również szkole im. Stanisława Lema w Bibicach.

Na koniec chciałbym podziękować za możliwość poznania wielu inspirujących ludzi oraz uczestnictwa w ciekawych kursach w trakcie swoich studiów na wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, a w szczególności: dr Januszowi Konarskiemu oraz inż. Andrzejowi Kaczmarowskiemu za wspólną pracę na pierwszej pracowni fizycznej; dr Jarkowi Dudzie za inspiracje oraz wspólne poznawanie ciekawych zjawisk fizycznych, m.in. "walking droplets" Bogdanowi Damskiemu za możliwość prowadzenia ćwiczeń rachunkowych z kursu *Kwantowe podstawy budowy materii*.

Na koniec chciałem podziękować wydziałowej grupie rowerowej i biegowej, a w szczególności prof. Krzysztofowi Sacha. Dzięki niemu uświadomiłem sobie, że nie wszystko co biegnie to czas".

Lista skrótów

- AMP - adenzynomonofosforan.
- ADP - adenzynodwufosforan.
- ATP - adenzynotrójfosforan.
- RNA - Kwas rybonukleinowy.
- DNA - Kwas deoksyrybonukleinowy.
- E. coli - bakteria *Escherichia coli*.
- D-D - Dirichleta-Dirichleta (dotyczy warunków brzegowych na ścianach w modelu).
- D-N - Dirichleta-Neumanna (dotyczy warunków brzegowych na ścianach w modelu).
- N-N - Neumanna-Neumanna (dotyczy warunków brzegowych na ścianach w modelu).
- EVI - Efekty wyłączonej objętości (ang. *Excluded Volume Interaction*).
- SAW - Samounikające się błędzenie losowe (ang. *Self Avoiding Walks*).
- L-J - Potencjał Lennarda-Jonesa.

Spis treści

1	Wstęp	13
2	Teoretyczne modele polimerów	24
2.1	Statyczne modele polimerów	24
2.1.1	Gaussowski model łańcucha polimerowego	24
2.1.2	Model swobodnie połączonego łańcucha opisany błędzeniem losowym.	25
2.1.3	Model łańcucha swobodnie obracającego się (ang. <i>Freely Rotating Chain, FRC</i>)	28
2.1.4	Promień bezwładności	29
2.2	Dynamiczne modele polimerów	31
2.2.1	Model Rouse'a	31
2.2.2	Model Zimma	32
2.2.3	Model reptacji	33
2.3	Teoria Flory'ego-Hugginsa	33
2.4	Teoria Flory'ego	34
2.5	Model Edwardsa	38
2.6	Model n-wektorowy w trzech wymiarach	39
2.6.1	Przypadek pojedynczego polimeru z $n \rightarrow 0$	40
2.6.2	Magnetyczna funkcja rozkładu rozwinięta w samowykluczające się pętle	40
2.6.3	Asymptotyczna forma dla długich łańcuchów	41
2.7	Metoda grupy renormalizacji	43
2.8	Teoria węzłów	44
3	Polimer z wyłączoną objętością pomiędzy dwiema równoległymi ścianami - obliczenia z wykorzystaniem masywnej teorii pola.	47
3.1	Analogia pomiędzy polimerem i magnetykiem	47
3.2	Warunki brzegowe	49
3.3	Funkcje korelacji	51
3.3.1	Renormalizacja masy i powierzchniowej stałej sprzężenia	52
3.4	Reprezentacja mieszana położenia i pędu	55
3.5	Opis termodynamiczny	56
3.6	Podsumowanie	64

4	Polimer pomiędzy dwiema równoległymi ścianami - symulacje z wykorzystaniem dynamiki molekularnej	66
4.1	Model i metody	66
4.2	Profile gęstości monomerów	68
4.3	Siły w układzie	72
4.4	Podsumowanie	74
5	Podsumowanie	76
A	Opis użytych topologii oraz obliczeń położenia początkowych monomerów w łańcuchach polimerów tworzących węzły	79
A.1	Węzły w kształcie torusa	79
A.2	Węzły satelitarne	80
A.3	Węzły hiperboliczne	80
B	Funkcje korelacji w granicy $L \rightarrow \infty$	82
C	Algorytm prędkościowy Verleta	83
C.1	Przerysowane gęstości monomerów: jeden rysunek dla każdej z szerokości szczelin, w celu zmniejszenia skali.	85
D	Aktywności i osiągnięcia naukowe	88

Rozdział 1

Wstęp

Polimery to rodzaj materiału składającego się z długich cząsteczek molekularnych, innymi słowy makromolekuł zbudowanych z podjednostek zwanych monomerami lub krócej merami. Grają główną rolę w istnieniu wszelkich przejawów życia, ponieważ bezpośrednio wpływają na procesy z nim powiązane. Jako przykład można podać dziedziczenie cech za pomocą materiału genetycznego zapisanego w sekwencjach RNA lub DNA. Kolejnym przykładem są białka, które w rozumieniu ogólnym są odpowiedzialne za biologiczne funkcje w organizmie: sygnałowe i wiązanie ligandów, enzymatyczne (kataliza podstawowych procesów chemicznych w organizmach), albo są konstruktorami lub budulcem struktur komórkowych.

Te długie cząsteczki, które istnieją w szerokiej skali długości od mikro- do makroskopo-wej, mają niebagatelne znaczenie dla obecnego świata. Mogą również pełnić funkcje, które są bardzo specyficzne i ich zastosowanie jest bardzo wąskie lub wręcz przeciwnie - spektrum zastosowań jest szerokie. Takim przykładem może być enzym syntaza ATP (białko), które katalizuje tworzenie się wysokoenergetycznej cząsteczki adozynotrifosforanu (ATP) poprzez syntezę adozynodifosforanu (ADP) i anionu fosforanowego (P_i) zwiększając jej energię. Cząsteczki ADP i ATP mają wyższą energię w stosunku do adozynomonofosforanu (AMP), do którego mogą być rozkładane podczas hydrolizy z uwolnieniem energii, czyli każde przyłączenie reszty fosforanowej zwiększa ich energię. Cząsteczki AMP, ADP, ATP są nukleotydami, czyli monomerami wykorzystywanymi m.in. przy budowie kwasu rybonukleinowego (RNA) lub deoksyrybonukleinowego (DNA) zarówno jako nośniki energii jak i budulce, a syntaza ATP należy do grupy białek - enzymów [7, 9]. Te trzy cząsteczki, których tworzenie się i rozpad jest katalizowany przez enzymy, są podstawą energetyki wszystkich żywych komórek i procesów w nich zachodzących, od jednokomórkowych do wielokomórkowych organizmów, od tworzenia i gromadzenia energii z fotosyntezy do uwalniania energii poprzez glikolizę beztlenową, fermentację lub oddychanie tlenowe. Energia jest uwalniana do komórki w celu dalszego jej wykorzystania. Procesy, w których białka pełnią kluczową rolę jako katalizatory, są niezbędne dla życia na Ziemi, dzięki nim reakcje zachodzące w organizmie przebiegają szybciej. Dla przykładu: spontaniczny rozpad wiązania peptydowego zajęłoby około 400 lat w temperaturze pokojowej, a hydroliza fosfomonoestru w cząsteczce ATP zajęłaby około 1 miliona lat. Katalizatory takie jak m.in. enzymy w komórkach potrafią te procesy przyspieszyć często nawet o 10 rzędów wielkości [7]. Umożliwiają one pozyskiwanie energii niezbędnej do oddziaływania i przekształcania litosfery, kriosfery, atmosfery i hydrosfery Ziemi. Ich znaczenie jest porównywalne, a często nawet przewyższa naturalne pro-

cesy nieorganiczne. Zgodnie z Międzynarodową Unią Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), polimery to kowalencyjnie związane struktury makrocząsteczkowe zbudowane z dużej liczby podstawowych jednostek nazywanych monomerami. Polimery są bardzo różnorodną grupą związków chemicznych. Związki polimerowe można podzielić według różnych cech, takich jak giętkość, długość, gęstość, oraz funkcje, które pełnią. W związku z ich różnorodnością, istnieje wiele różnych sposobów systematyzacji tych cząsteczek. Jedną z nich może być podział ze względu na pochodzenie:

1. Naturalne, takie jak: DNA, RNA, różnego rodzaju białka (kolagen, hemoglobina), cukry (celuloza, skrobia), lipidy jak kompleksy kwasów tłuszczowych (woski, trójglicerydy, fosfolipidy).
2. Syntetyczne, wykonane przez człowieka polimery, które mają kluczowe znaczenie technologiczne [10] i przemysłowe, takie jak: polietylen, polipropylen, polistyren, nylon, silikon i wiele innych.

Syntetyczne produkty wykorzystujące głównie polimery nazywane są tworzywami sztucznymi. Tylko w 2020 roku globalna produkcja tworzyw sztucznych wyniosła 367 milionów ton według portalu Statista [11], i ta wartość ciągle rośnie. Wzrosła o prawie 100 milionów ton w ciągu 10 lat. Według portalu Our World in Data [12] całkowita produkcja plastiku do 2015 roku wyniosła 8.3 miliarda ton, tzn., że do samego 2020 roku musiała wynieść [11] ponad 10 miliardów ton. Dla porównania warto tutaj podać wartość całkowitej masy życia na Ziemi, oszacowanej w [13] na 550 miliardów ton biomasy węgla rozłożonej pomiędzy wszystkie królestwa życia. Łatwo można zauważyć, że roczna masa polimerów jaką produkuje człowiek stanowi niecały promil masy węgla w części żywej świata i ciągle rośnie, a historycznie patrząc całkowita masa tworzyw sztucznych wyprodukowanych przez człowieka stanowi około 2% całkowitej masy węgla w biosferze. Całkowita biomasa królestwa zwierząt wynosi 2 miliardy ton węgla, czyli królestwo zwierząt stanowi już około 20% całkowitej masy tworzyw sztucznych wyprodukowanych przez człowieka. Podaję te liczby nie tyle by szokować, a bardziej w celu uzmysłowienia skali produkcji w przemyśle tworzyw sztucznych. Na koniec tylko dodam, że całkowita biomasa węgla człowieka to 60 milionów ton a zwierzęta hodowlane to 100 milionów ton węgla co stanowi 8% królestwa zwierząt w węglu [13]. W związku istnieje potrzeba, aby pogłębiać wiedzę na temat mechanizmów, które zachodzą również na podstawowym poziomie w układach zawierających polimery, zarówno jeśli chodzi o naturalne jak i sztuczne. Potrzeba będzie tylko rosnąć wraz coraz większym stężeniem tworzyw w środowisku.

Co ciekawe, w strukturze polimerów, centralną rolę zwykle odgrywają atomy węgla połączone, tak jak wcześniej wspomniano, wiązaniami kowalencyjnymi.

Materiały polimerowe istnieją w szerokiej skali długości, od mikroskopijnych (atomowych) do nawet makroskopowych, co wpływa na ich zróżnicowane właściwości. Cząsteczki DNA w pojedynczym jądrze komórkowym po pełnym rozwinięciu osiągają długości makroskopowe i mogą mieć nawet 2 m długości przy pozostałych wymiarach w skali nanometrowej. W przypadku tak zróżnicowanych struktur, ważne jest jaki sposób opisu przyjmujemy. W zależności od sekwencji, rozkładu i typu monomerów w łańcuchu, polimer może przybierać różne kształty, cechować się różnymi właściwościami i pełnić różne funkcje.

Jak wcześniej wspomniano podstawowe powtarzające się jednostki monomery są kluczowymi atrybutami polimerów. Polimery mogą być zbudowane z pojedynczego typu mera,

nazywanego homopolimerem, lub z wielu typów. Kiedy obecne są dwa typy monomerów, nazywamy je kopolimerami, a dla trzech typów - terpolimerami, itd. Jest to jeden ze sposobów opisu polimerów przedstawiający ich mikrostrukturę, czyli układ i rozmieszczenie monomerów wzdłuż łańcucha polimerowego. Mikrostruktura dotyczy fizycznego rozmieszczenia monomerów wzdłuż łańcucha i przejawia się w architekturze i kształcie łańcucha. Ogólnie rzecz biorąc, w nowoczesnej nauce o polimerach, odnosi się do niej jako do topologii łańcucha, która opisuje strukturę i połączenia między monomerami. W takich opisach możemy zastosować terminologię matematyczną i odnieść się do niej poprzez podstawowe terminy używane w topologii sieci, jak węzły i połączenia (krawędzie). W polimerach również możemy rozróżnić typy struktur topologicznych używanych podobnie jak w sieciach: linia (łańcuch liniowego polimeru), pierścień, gwiazda. Dodatkowo, ogólna architektura to nie jedyny sposób, w jaki polimery mogą się różnić między sobą. Polimery zamknięte w pętłę, takie jak polimery pierścieniowe, mogą różnić się topologicznie od siebie przez różnorodne splątania. Można je określić jako polimery węzłowe (ang. *knot*), które można dobrze opisać za pomocą matematycznej teorii węzłów. Jeśli dwa polimery pierścieniowe będą przez siebie przeplecione tak, że nie da się ich rozłączyć bez zerwania nici jednego z nich, to mówimy, że mamy do czynienia ze splotem (ang. *link*).

Teoria węzłów to dziedzina matematyki z zakresu topologii, która bada węzły, sploty lub supły. Może znaleźć inspiracje w obiektach życia codziennego, takie jak sznurowadła, plątanie lin czy węzły we wspinaczce lub żegludze. W przypadku węzłów w matematycznym opisie, główna różnica polega na tym, że nie mają one wolnych końców, więc jest to struktura liniowa, która mogła zostać zaplątana w pewien sposób (trywialny bądź nie) przed połączeniem obu końców [14]. Teoria węzłów ma swoje zastosowania w wielu dziedzinach nauki, technologii, inżynierii i matematyki, począwszy od fizyki poprzez chemię i biologię, w tym mechanikę kwantową, mechanikę statystyczną, chiralność cząsteczek i topologiczne aspekty właściwości biologicznych struktur, takich jak DNA [16, 15] czy białka. Węzły mogą pełnić podwójną rolę w podstawowych badaniach biologicznych, mogą służyć jako bezpośrednie modele rzeczywistych polimerowych węzłów powstających w komórkach organizmów, albo mogą służyć jako modele złożonych struktur (np. pofałdowanych białek), ponieważ oprócz podstawowej cechy jaką jest długość polimeru, posiadają również charakterystyczne cechy związane z ich strukturą przestrzenną i powstającą zawiązaną z większym upakowaniem monomerów w przestrzeni w porównaniu do polimerów liniowych. Innymi słowy, wysokie zróżnicowanie polimerów może wynikać nie tylko z szerokiego wachlarza cząsteczek budujących je i ich ilości, ale także z innej struktury topologicznej, czyli polimery o podobnych wartościach stechiometrycznych mogą znacznie różnić się od siebie pod względem właściwości fizycznych i chemicznych.

Wśród polimerów liniowych można zastosować również następujący podział w zależności od ich topologii: polimery nierozgałęzione i rozgałęzione. Do typów polimerów rozgałęzionych należą polimery gwiazdiste, polimery w kształcie grzebienia, szczotki polimerowe, polimery dendrytyzowane, polimery drabinkowe i dendrymery.

Architektura polimerów jest zasadniczym elementem wpływającym na ich właściwości, zarówno na poziomie mikroskopowym, jak i makroskopowym. Steryczne efekty, właściwości krytyczne, lepkość i rozpuszczalność są jedynie kilkoma aspektami, które są w dużej mierze zależne od struktury polimeru i jego łańcucha. Rozmieszczenie pojedynczych polimerów, a co za tym idzie, różne fazy polimerów, również mają zasadnicze znaczenie, a efekty tych faz

można zauważyć nawet na makroskopowej skali, na przykład podczas przejść kłębek-globula.

W przypadku polimeru liniowego długość łańcuch wpływa na prawdopodobieństwo splątania, a tym samym na liczbę tych splątań. Jednocześnie w długim łańcuchu liczba interakcji między monomerami rośnie: siły van der Waalsa, wiązania wodorowe mają wpływ na jego ruchliwość. Im dłuższy łańcuch, tym mniejsza jego ruchliwość, ale wytrzymałość, odporność na uszkodzenia i temperatura przejścia szklistego wzrastają [17, 18, 19, 20].

Wysoki stopień splątań międzyłańcuchowych sprawia, że analityczny opis polimerów może być złożony. W związku z tym stosuje się pewne uproszczenia stosując na przykład model reptacji, opracowany przez Pierre'a de Gennes'a [21], który przybliża ruch polimeru w ograniczonej abstrakcyjnej przestrzeni, podobnej do rury.

Właściwości polimerów można klasyfikować na podstawie ich cech fizycznych. Jedną z takich klas są właściwości mechaniczne, które obejmują wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości Younga. Inną kategorią mogą być właściwości transportowe, takie jak dyfuzyjność, opisująca dynamikę łańcuchów polimerowych. Model ten opisuje ruch pojedynczego łańcucha polimerowego w roztworze zawierającym wiele polimerów. Odpowiada to robakowatemu ruchowi wewnątrz wirtualnej rury łańcucha polimerowego, otoczonej przeszkodami stworzonymi przez splątania międzyłańcuchowe.

W gęstych roztworach polimerowych ruch jest zakłócony przez obecność innych cząstek, przez które łańcuch może się splątać lub być blokowany w sposób steryczny. Jednak możemy przybliżyć efektywny ruch polimeru za pomocą wcześniej wspomnianego modelu reptacji [21]. Jak wcześniej wspomniałem, ze względu na swoją złożoną naturę, polimery mogą ulegać przejściom fazowym, towarzyszącym znaczącym zmianom właściwości fizycznych. Wszystkie polimery mogą doświadczyć przejścia szklistego, które jest przejściem fazowym drugiego rodzaju. Poniżej krytycznej temperatury ruchy molekularne zamarzają, powodując, że polimer staje się kruchy i szklisty. Temperatura przejścia szklistego zależy od rozgałęzienia i sieciowania polimeru. Powyżej temperatury przejścia szklistego polimery stają się gumowate i lepkie.

Niektóre polimery mają dwie dodatkowe fazy. Po przekroczeniu temperatury krystalizacji wchodzi w stan półkryształiczny. Następnie mogą ulec topnieniu, przechodząc w stan ciekły. W przeciwieństwie do przejścia szklistego, oba te przejścia są przejściami fazowymi pierwszego rodzaju [22].

Polimery można sklasyfikować bazując na ich elastyczności wg trzech kategorii: elastyczne (reprezentowane przez łańcuch Gaussa, model swobodnie połączanego lub obracającego się łańcucha), półelastyczne (reprezentowane m.in. przez model łańcucha robakowatego ang. *worm like chain model*) oraz sztywne polimery (również model łańcucha robakowatego może je reprezentować). Dodatkowo, polimery są często zanurzone w roztworach, które można klasyfikować jako rozcieńczone, półrozcieńczone i gęste roztwory polimerowe.

Ponad to długość łańcucha może również odgrywać istotną rolę w określaniu właściwości polimerów. Długie łańcuchy tworzą liczne splątania z samymi sobą lub ze swoim otoczeniem, co prowadzi do większej sztywności i wyższego punktu topnienia. Wraz ze zmniejszaniem się długości łańcucha, mobilność każdego łańcucha wzrasta, a odpowiednio, punkt topnienia obniża się. W tego typu badaniach w fazie gęstej można również wykorzystywać do opisu dynamiki długich łańcuchów polimerowych, wcześniej wspomniany, model reptacji.

Co ciekawe, różnice we właściwościach polimerów mogą również występować pomiędzy cząsteczkami podobnymi lub nawet identycznymi stechiometrycznie, czyli o podobnej lub ta-

kiej samej liczbie atomów. Jak wcześniej wspomniano, takie polimery mogą się różnić swoją geometrią lub topologią łańcucha, co może mieć wpływ na ich wynikające właściwości. W związku z tym zrozumienie wpływu różnicy w topologiach łańcuchów polimerowych lub ich geometrii na ich właściwości może okazać się kluczowe w celu lepszego zrozumienia mechanizmów rządzących żywymi komórkami lub do zastosowania polimerów w układach żywych lub sztucznych.

W serii eksperymentów spektroskopii sił atomowych (AFM) [23, 24] pokazano, że DNA często przyjmuje kształt pierścienia. Przykładowo, chromosom bakterii *Escherichia coli* (*E. coli*) jest w postaci pierścieniowej. W przypadku DNA niektórych wirusów jak bakteriofagi λ , które infekują bakterie, może ono oscylować pomiędzy topologią liniową i pierścieniową [25, 26]. Wirusy te w stanie spoczynku mają DNA w formie liniowej, ale w momencie przejścia do komórki ofiary zmieniają jego formę na pierścieniową [27]. Warto również zwrócić uwagę na fakt, że komórki są strukturami o ograniczonych rozmiarach. Nawet w porównaniu do cząsteczek polimerowych, takich jak DNA, które mogą osiągać znaczne długości. Wykazano, że ograniczenie przestrzenne w komórkach bakterii może wpływać w sposób entropowy na segregację chromosomów bakteryjnych w trakcie podziału komórkowego [28].

Z tego również względu, badanie polimerów pierścieniowych w ograniczonych przestrzeniach takich jak szczeliny, ma istotne znaczenie, ponieważ pozwala na stworzenie modeli odpowiadających rzeczywistym elementom żywych komórek co pomaga zrozumieć ich funkcje. Dodatkowo badania nad polimerami pomagają lepiej poznać podstawy fizyczne działania ich lub obiektów im podobnych. Już udało się eksperymentalnie potwierdzić istnienie takich molekuł w różnych topologicznych konfiguracjach [29]. Topologia pierścieniowa polimeru może wpływać na jego właściwości, np. na skalowanie lub kształt. Dodatkowo, dłuższe polimery składają się z $\theta = R^i d_{g,r} / R^i d_{g,l} = 0.707$, gdzie $R^i d_{g,l}$ to promień bezwładności dla idealnego łańcucha liniowego polimeru, a $R^i d_{g,r}$ dla idealnego pierścieniowego polimeru [30]. W przypadku stosunku promieni bezwładności polimerów rzeczywistych wartość jest większa i wynosi 0.718 [1].

W przypadku polimeru pierścieniowego większa liczba kontaktów w łańcuchu pomiędzy jego elementami zwiększa prawdopodobieństwo splątania lub inaczej utworzenia węzła co może być związane z jego długością lub temperaturą i przejściem fazowym kłębek-globula [2]. Powstał szereg pracy poświęconych ścisłaniu lub rozciąganiu polimerów w szczelinach [3, 4, 5, 6]. Sprawdzają też, w sposób ogólny, zachowanie się polimerów pierścieniowych z węzłami pod wpływem wspomnianych czynników. W pracy [3] pokazano, że polimery zachowują się inaczej niż przewidują ogólne teorie skalowania polimerów pod wpływem ścisłania lub rozciągania. W jednej z prac zwrócono uwagę, że prawdopodobieństwo powstania węzła rośnie do jedności dla rozciągniętego polimeru wraz ze wzrostem liczby monomerów, a jednocześnie zdolność wicia się (pełzania) maleje do zera dla odpowiedniej siły rozciągnięcia [5]. Ciekawe jest również to, że promienie bezwładności dla polimerów z węzłami nietrywialnymi w szczelinie wzrastają wraz ze zwiększaniem przerwy między ścianami [4].

Jednocześnie warto od razu zwrócić uwagę, że dla bardziej złożonych węzłów, promienie również są mniejsze niż dla prostszych [26]. Dodatkowo, siły oddziaływania pomiędzy polimerem a szczeliną również rosną wraz ze zwiększaniem się odstępów między ścianami [26] dla dwóch odpychających ścian. W pracy [31] również potwierdzono w sposób teoretyczny te zależności dla polimerów pierścieniowych od szerszej klasy typów oddziaływań pomiędzy polimerem a ścianami. Mianowicie, pokazano, że dla warunków Dirichleta-Dirichleta

(D-D), tzn. ścian efektywnie odpychających idealny i rzeczywisty polimer pierścieniowy, pomiędzy ścianami powstanie deplecyjna siła przyciągająca. Z drugiej strony dla warunków brzegowych mieszanych tylko dla idealnego łańcucha polimerowego zostało pokazane, że te zależności są przeciwne w stosunku do warunków D-D dla liniowego jak i pierścieniowego polimeru [31, 32, 33, 34, 35]. Jeśli porównamy te zależności do rzeczywistych liniowych polimerów [32, 33], to liniowy polimer w warunkach brzegowych D-D zachowuje się podobnie do liniowego w warunkach D-N. W obecnej pracy chciałbym sprawdzić czy w przypadku rzeczywistego pierścieniowego polimeru dla mieszanych warunków brzegowych mamy do czynienia z podobną sytuacją jak w przypadku idealnego polimeru. Postaram się przedstawić wyniki dla modelu pierścieniowego polimeru z dwiema ścianami dla mieszanych warunków brzegowych D-N policzonych przy pomocy masywnej teorii pola jak i z symulacji komputerowych z wykorzystaniem dynamiki molekularnej.

Model reptacji, służący do opisu dynamiki polimeru, jest modelem efektywnym, który ze względu na mnogość i złożoność interakcji z otoczeniem, zdecydowanie upraszcza te oddziaływania. W kontekście komórek organizmów żywych, liczba białek i innych polimerów w komórce może generować niezwykle dużo interakcji. To z kolei może utrudniać zrozumienie złożonego systemu pełnego różnorodnych zależności.

Jest to o tyle trudne, że ciężko jest stwierdzić eksperymentalnie bezpośrednie interakcje między związkami w organizmach żywych. Można jednak badać np. poziom ekspresji konkretnych genów i w jakie zależności wchodzi z innymi genami lub ich produktami - białkami. Zadanie to jest jednak skomplikowane, ponieważ ilość takich zależności jest również bardzo duża i rośnie nieliniowo wraz ze wzrostem ilości genów w genomie. Na przykład, u drożdży piekarnianych (*Saccharomyces cerevisiae*) występuje między 10^3 a 10^4 genów, które mogą wygenerować od 10^4 do 10^5 produktów ekspresji. To z kolei może odpowiadać od 10^5 do 10^7 powstałych różnych zależności między nimi [36].

W obliczu ogromnej złożoności tych układów, wielu naukowców podjęło próby systematyzacji wiedzy na ich temat, stosując metody gruboziarniste. Te techniki pozwalają na uproszczenie modeli molekularnych poprzez przedstawianie grup atomów jako pojedynczych jednostek, co z kolei umożliwia analizę na większej skali. Ponadto, naukowcy często korzystają z uniwersalnych właściwości polimerów, takich jak ich skłonność do tworzenia powtarzalnych, regularnych struktur czy ich zachowanie w odpowiedzi na różne bodźce chemiczne i termiczne. Wykorzystanie tych uniwersalnych cech pozwala na przewidywanie zachowań polimerów bez potrzeby analizowania każdego szczegółu ich struktury na poziomie molekularnym.

Błona komórkowa jest kolejnym kluczowym elementem komórki, który ma swoje korzenie w polimerach. Składa się głównie z dwuwarstwy lipidowej, gdzie każdy lipid jest dipolimerem z hydrofilową "głową" skierowaną na zewnątrz i dwiema hydrofobowymi "ogami" skierowanymi do środka. Ta struktura tworzy selektywną barierę między wnętrzem komórki a jej otoczeniem, umożliwiającą kontrolę transportu substancji do i z komórki. Błona komórkowa zawiera również wiele różnych białek, które pełnią kluczowe funkcje, takie jak transport jonów, sygnalizacja komórkowa, a nawet adhezja komórkowa. Tak jak inne polimery, białka te mogą przyjmować złożone trójwymiarowe struktury i interakcje, które decydują o ich funkcji.

Komórki są strukturami oddzielonymi od środowiska zewnętrznego poprzez błonę komórkową. Jednak same komórki składają się z wielu organelli, o różnorodnej morfologii. Pewne organella są strukturami ściśle błonowymi; do takich należy siateczka śródplazmatyczna czy

aparat Golgiego. Struktury te mają dużą powierzchnię mimo zajmowanej małej objętości. Są bardzo ważnymi składnikami komórek, ponieważ zachodzą w nich procesy takie jak translacja białek na rybosomach znajdujących się m.in. na szorstkiej siateczce śródplazmatycznej. Siateczka śródplazmatyczna składa się z otoczki jądrowej i obwodowej siateczki śródplazmatycznej, w tym gładkich tubul i szorstkich arkuszy. Można ją opisać jako ciągłą strukturę błonową wypełniającą przestrzeń w komórce.

Wewnętrzna błona jądrowa i zewnętrzna błona jądrowa dzielą wspólne światło (przestrzeń wewnętrzną inaczej lumen) z obwodową siateczką śródplazmatyczną. Co ciekawe, przestrzeń ta, która jest przekrojem poprzecznym sąsiednich błon w arkuszach lub tubulach, jest podobna we wszystkich komórkach, wynosząc około 30–50 nm u eukariontów. Wielkość światła siateczki śródplazmatycznej różni się w zależności od gatunku; na przykład u drożdży wynosi około 30 nm, podczas gdy u ssaków może wynosić nawet 50nm [37]. Sugeruje to istnienie struktury konserwatywnej, czyli zachowanej ewolucyjnie, co wskazuje, że jej funkcje zmieniają się powoli lub wcale w czasie geologicznym. To z kolei implikuje, że ten proces powinien być:

1. bardzo ważny w kontekście życia ogólnie,
2. potencjalnie zależny od podstawowych zjawisk fizycznych lub chemicznych, które mogą utrudniać lub nawet uniemożliwiać jego zmianę.

Warto tutaj zaznaczyć, że niektóre poważne choroby są związane z problemami w siateczce śródplazmatycznej. Stres siateczki śródplazmatycznej wynika z zaburzeń homeostazy w niej, co może być spowodowane zwiększoną syntezą białek, nagromadzeniem źle sfałdowanych białek lub zaburzeniami równowagi wapnia lub reakcji redoks [38]. Zaburzenia te mogą prowadzić do problemów metabolicznych, które z kolei mogą powodować różne choroby, takie jak:

- choroby psychiczne zaburzenia psychotyczne lub nastroju, schizofrenię, chorobę dwubiegunową lub ciężką depresję [39, 40];
- choroby neurodegeneracyjne, w tym chorobę Alzheimerera, Parkinsona lub stwardnienie zanikowe boczne [38];
- oraz inne choroby jak cukrzyca typu 2, miażdżyca, choroba wątroby lub nowotwory [38].

W komórkach ssaczy synteza białek na szorstkiej siateczce śródplazmatycznej to jednokierunkowy proces translacji zachodzący w rybosomach. Początkowo proces ten zachodzi w rybosomach wolno pływających w cytozolu, które w pewnym momencie pod wpływem sekwencji sygnałów komórkowych doczepiają się do błony siateczki, gdzie kontynuują translację w kierunku jej światła (lumenu). Doczepienie następuje na rybosomach, które już są w trakcie translacji, co wyróżnia je spośród innych organelli, ponieważ w pozostałych organellach translacja białka musi zostać zakończona przed jego importem. Po serii sygnałów komórkowych dołącza się do nich białko SRP (ang. *Signal Recognition Particle*), które pomaga w przyłączeniu się rybosomu do błony siateczki.

W trakcie procesu dokowania rybosomu na siateczce translacja jest tymczasowo wstrzymana. Następnie po znalezieniu się rybosomu na błonie siateczki endoplazmatycznej, translacja kontynuuje i białko zostaje przekierowane do środka siateczki lub nie przechodzi całkowicie przez nią i pozostaje przeplecione częściowo przez błonę [41]. Przeplecione białka stają się białkami transbłonowymi i mogą przemieszczać się wzdłuż niej. Drugi rodzaj białek to te, które całkowicie przeszły do środka lumenu są białkami rozpuszczalnymi w wodzie i mają pozostać w świetle siateczki lub innej organelli. Docelowo spośród białek transbłonowych tylko niektóre zostaną w siateczce śródplazmatycznej, a reszta zostanie przetransportowana do błony komórkowej (zewnętrznej) lub do pozostałych organelli. Z rozpuszczalnych białek w wodzie część docelowo trafi do światła różnych organelli w komórce, a reszta zostanie wydzielona z komórki do przestrzeni międzykomórkowej. W przypadku translacji białek na błonie siateczki nie ma ryzyka, że białko złoży się, zanim dotrze do translokatora w siateczce śródplazmatycznej. Białka importowane do organelli, takich jak mitochondria i chloroplasty, muszą być utrzymane w stanie niezłożonym (ang. *unfolded state*), dopóki nie dotrą do miejsca przeznaczenia za pomocą białek szaperonowych [41]. Można traktować jednokierunkowy ruch translacyjny białek przez błonę siateczki śródplazmatycznej jako układ o stałym przepływie białek do światła siateczki. Stabilny, płaski kształt siateczki śródplazmatycznej przypomina lokalnie przestrzeń szczeliny.

Stały przepływ związany z potencjałem chemicznym można przybliżyć do wielkiego zespołu kanonicznego w podejściu mechaniki statystycznej [42]. Przeanalizujemy teraz komórki wątroby, aby nabrać intuicji nt. skal wielkości pomiędzy elementami wspomnianymi powyżej. Komórki te mają około 13 milionów rybosomów na powierzchni szorstkiej siateczki śródplazmatycznej [9]. Zakładając sferyczny kształt komórki wątrobowej o średnicy $20\mu m$ i proporcję powierzchni błon przedstawioną w [7, 41] dla hepatocytów (komórek) wątrobowych, w których szorstka siateczka endoplazmatyczna stanowi 35% całkowitej powierzchni błon w komórce i jest 10-20 razy większa od błony komórkowej zewnętrznej. Na podstawie powyższych założeń gęstość rybosomów wynosi około 1500 rybosomów na mikrometr kwadratowy, czyli milion nanometrów kwadratowych. Odpowiada to mniej więcej gęstości około $\frac{0.0015}{nm^2}$ rybosomów na powierzchni.

Z perspektywy rybosomu, ta gęstość odpowiada około jednemu na $600 - 700nm^2$ powierzchni szorstkiej siateczki śródplazmatycznej. Powierzchnia ta jest równoważna okręgowi o promieniu około $10nm$. Promień ten ma wartość tego samego rzędu co średnia odległość między błonami szorstkiej siateczki śródplazmatycznej, która jest w przybliżeniu podobna szerokością światła w strukturze płaskiej. Zatem przynajmniej w komórkach wątrobowych - komórkach, które są bardzo produktywne jeśli chodzi o syntezę białek - średnia odległość między rybosomami na powierzchni siateczki śródplazmatycznej jest przybliżona do odległości pomiędzy dwiema błonami w arkuszach siateczki śródplazmatycznej. Biorąc pod uwagę, że tylko duże lub bardzo duże białka osiągają takie rozmiary, możemy założyć, że wytwarzane białka generalnie nie mają ze sobą kontaktu. Dzięki temu możemy próbować przybliżać taki układ jako rozcieńczony roztwór polimerów w ograniczonej przestrzeni dwóch równoległych ścian, gdzie jedna ściana adsorbuje, a druga odpycha polimer.

Mając na uwadze, że syntetyzowane białka jeszcze nie złożyły się w pełni w trakcie translacji na siateczce, nie można wykluczyć, że powstające proteiny mogą tworzyć różnego rodzaju supły lub węzły w swojej strukturze, jednocześnie dzięki swojej długości mogą przenosić oddziaływania z jednej ściany siateczki na drugą, podobnie jak to jest w modelu łańcucha

polimerowego w szczelinie pomiędzy dwiema równoległymi ścianami będąc zaadsorbowanym na jednej z nich.

Wcześniej wspomniałem, że niektóre białka mogą być również wydzielane na zewnątrz komórek. Dlatego model można również zastosować do przestrzeni zewnątrzkomórkowej, zwłaszcza w obszarach, gdzie komórki tworzą bezpośrednie i ścisłe połączenia. Dotyczyć to może m.in. synaps między sąsiednimi komórkami neuronalnymi, które mają szerokość kilku nanometrów, czyli około rozmiaru średniego białka [7]. Przestrzenne rozmiary rozpuszczalnych białek i ich długość sekwencji aminokwasów często skalują się w przybliżeniu liniowo z objętością, a promień białka skaluje się z pierwiastkiem trzeciego stopnia z długości sekwencji [7]. Oznacza to, że szerokość takiego połączenia synaptycznego w zakresie od 5 do 8 nm, według powyższego przybliżenia, odpowiada mniej więcej białkom o długości $5^3 - 8^3$ aminokwasów, czyli od 125 do 512 aminokwasów w łańcuchu białkowym.

Ogólnie rzecz biorąc, gdy przeglądamy bazy danych białek, np. UniProt, i analizujemy rozkład długości białek aminokwasów, możemy zaobserwować, że większość białek ludzkich mieści się w zakresie od 100 do 800 aminokwasów, jak pokazano na rysunku 1.1 przedrukowanym z pracy [8, 43]. Co niezwykle, jeśli porównamy te rozkłady pomiędzy różnymi gatunkami od bardzo prostych do złożonych organizmów to okazuje się, że wszystkie są do pewnego stopnia podobne. Po dokładniejszej analizie można dostrzec pewne różnice. Na pierwszy rzut oka widać, że rozkład staje się płaski w przypadku gatunków ewolucyjnie młodszych lub inaczej bardziej zaawansowanych, np. kręgowce, a w szczególności ptaki lub ssaki. Polimery odgrywają kluczową rolę w systemach żywych, często są uważane za synonim życia lub fundament życia. Jedną z definiujących cech organizmów żywych jest dziedziczność cech, która jest możliwa dzięki kodowi genetycznemu przechowywanemu w biomolekułach typu RNA lub DNA.

Cząsteczki DNA i RNA mogą przyjmować dwie główne formy: pierścieniową lub liniową. Zwykle spotykamy formy liniowe u zaawansowanych organizmów, natomiast formy pierścieniowe są charakterystyczne dla prostszych organizmów, takich jak bakterie. Mimo wszystko, jako ciekawostka, niemal wszystkie organizmy eukariotyczne, w tym człowiek, posiadają w swoich mitochondriach pierścieniowe DNA. Zdarzają się jednak wyjątki - niektóre grzyby oraz bakterie, które czasami posiadają liniowe cząsteczki DNA [44].

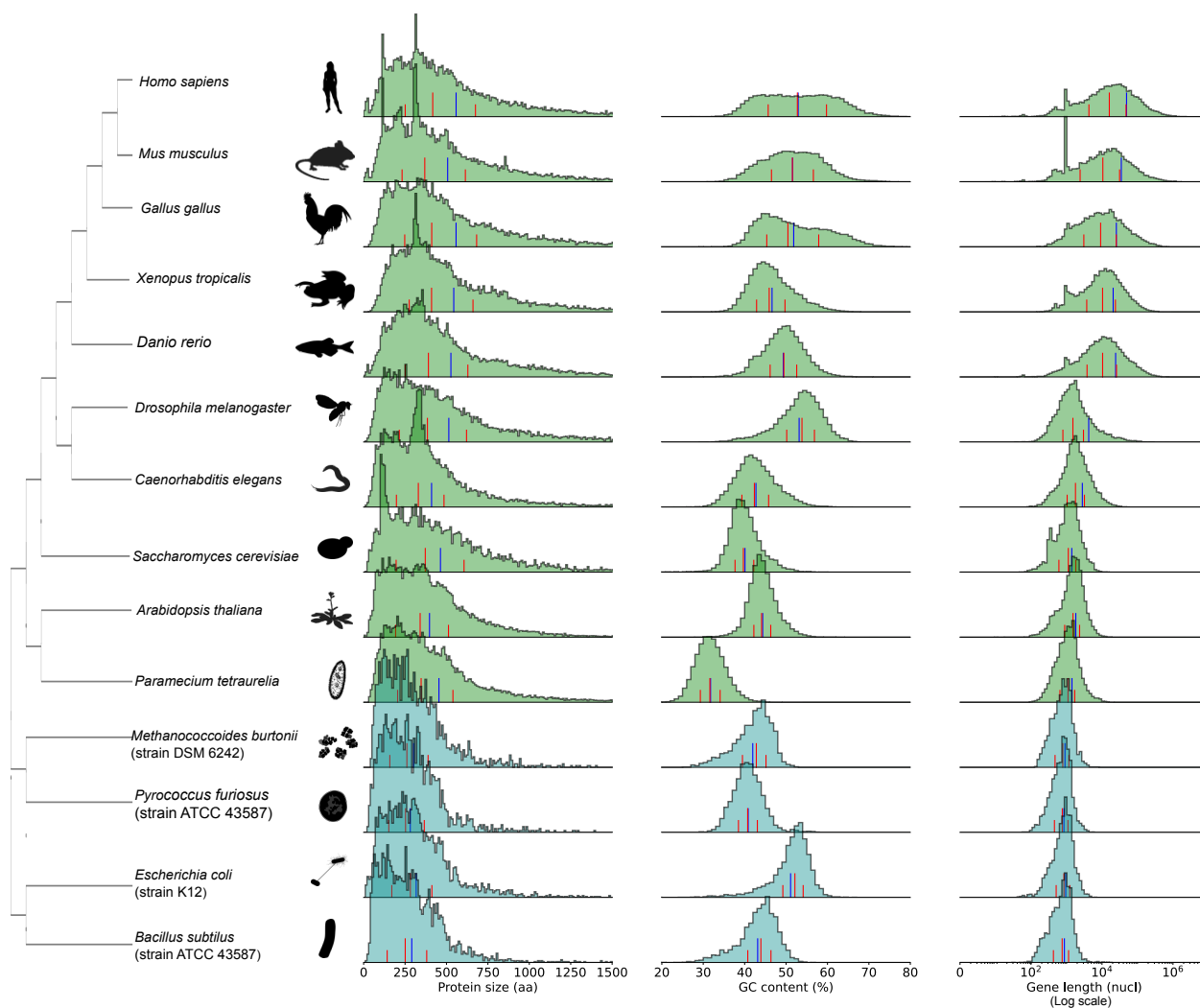
Znajomość struktury DNA mitochondrialnego i bakteryjnego pozwala zrozumieć teorię endosymbiozy. Według niej mitochondria są pozostałością po bakteriach, które zostały pochłonięte przez pradawne komórki eukariotyczne i w pełni zasymilowane przez organizmy pierwotne [45]. Co więcej, DNA może występować w różnych formach nawet w ramach pojedynczego gatunku. Na przykład, u drożdży piekarskich spotykamy zarówno polimery pierścieniowe, jak i liniowe [46].

DNA mitochondrialne pełni istotną rolę w funkcjonowaniu komórek. W zaawansowanych organizmach koduje ograniczoną liczbę białek niezbędnych do funkcji oddychania komórkowego, podczas gdy u prymitywnych organizmów, takich jak protisty, DNA mitochondrialne pełni szerszą rolę w organizmie. Zauważono również, że doszło do transferu genów z mitochondriów do jądra komórkowego, z wyjątkiem niektórych roślin klonujących się lub samozapładniających [45]. Oznacza to, że część kodowania białek została przejęta przez jądro komórkowe od mitochondriów. Ewolucyjne przenoszenie genów z mitochondriów do jądra przyczynia się do różnorodności struktur i sugeruje, że wczesny kod genetyczny mógł być zapisywany na różnych nośnikach o różnych kształtach. Mitochondria posiadają wewnętrzną

błonę, znaną jako macierz, o nieregularnym kształcie. Macierz zawiera liczne struktury zwane grzebieniami mitochondrialnymi (ang. *cristae*), które zwiększają powierzchnię wewnętrznej błony poprzez swoją składaną budowę. Strategię zwiększania powierzchni poprzez podobne fałdowanie obserwuje się również w innych organellach, takich jak siateczka śródplazmatyczna i aparat Golgiego.

Grzebienie mitochondrialne mogą różnić się kształtem i rozmiarem, a ich morfologia dynamicznie zmienia się w odpowiedzi na różne warunki, na przykład hipoksję, czyli stanu niskiego poziomu tlenu w tkance lub organie. W takich warunkach grzebienie poszerzają się, a przestrzeń macierzy zmniejsza, co zmienia się po powrocie do normalnych warunków. Tego typu zmianom towarzyszy przeniesienie kompleksu białkowego MICOS (ang. *Mitochondrial Contact Side and Cristae Organizing System*) [47].

Korzystając z tego, że jestem również biologiem chciałem w powyższym wstępie przede wszystkim nakreślić ogólny kontekst biologiczny, sytuacji w których modele opisywane w całej pracy mogłyby okazać się przydatne. Dla przykładu przedstawiłem względnie krótki opis kilku procesów biologicznych do poziomu złożoności, który pozwoli moim zdaniem na zrozumienie, jakie układy istnieją oraz jak działają, które moglibyśmy próbować przybliżyć polimerami w ograniczonych przestrzeniach pomiędzy dwiema równoległymi ścianami, gdzie od jednej ze ścian polimery się odpychają a do drugiej się przyciągają lub są w stanie adsorpcji. Nadrzędnym celem było przedstawienie procesu myślowego, który w moim przekonaniu można zastosować przy próbie znajdowania części wspólnych pomiędzy pozornie dość odległymi dziedzinami pod względem ich złożoności i opisywanych modeli. W kolejnym rozdziale zajmę się opisem modeli teoretycznych wykorzystywanych do opisu roztworów polimerowych zaczynając od najprostszych mechanicznych przechodząc do bardziej złożonych wykorzystujących narzędzia fizyki statystycznej oraz teorii pola.



Rysunek 1.1: Rozkład długości białek (pierwsza kolumna), zawartość nukleotydów GC (ang. *GC-content*, druga kolumna), długość genów (trzecia kolumna) na przestrzeni wielu organizmów żywych z całego zakresu drzewa filogenetycznego. Nazwy gatunków organizmów na wykresie w kolejności od góry (polskie nazwy dodane przed jeśli możliwe) to: człowiek myślący (*Homo sapiens*), mysz domowa (*Mus musculus*), kura domowa (*Gallus gallus*), *Xenopus tropicalis*, Danio pęgowany (*Danio rerio*), muszka owocowa (*Drosophila melanogaster*), *Caenorhabditis elegans*, drożdże piekarniane *Saccharomyces cerevisiae*, Rzodkiewnik pospolity (*Arabidopsis thaliana*), *Paramecium tetraurelia*, *Methanococcoides burtonii*, *Pyrococcus furiosus*, Pałeczka okrężnicy (*Escherichia coli*), Laseczka sienna (*Bacillus subtilis*). Przedrukowano z [8, 43] za zgodą autora.

Rozdział 2

Teoretyczne modele polimerów

W niniejszym rozdziale postaram się omówić zwięźle wybrane modele polimerowe.

2.1 Statyczne modele polimerów

2.1.1 Gaussowski model łańcucha polimerowego

Gaussowski model łańcucha polimerowego, znany również jako model łańcucha swobodnie połączonego (ang. *Freely Jointed Chain, FJC*). W tym modelu monomery są połączone nieskończenie elastycznymi wiązaniami, a każdy segment (wiązanie) może swobodnie obracać się względem sąsiadów przez co kierunek każdego segmentu jest zmienny w przeciwieństwie do stałej długości. Model ten może być przydatny w podstawowych oszacowaniach związanych polimerami zwłaszcza, gdy interesują nas zmiany konformacji, w których istotne jest umożliwienie swobodnej rotacji segmentów. Eksperymentalnie temu modelowi odpowiadają stopione polimery (ang. *polymer melts*) lub tzw. rozpuszczalniki Θ (ang. Θ *solvents*). W łańcuchach takich monomery nie oddziałują ze sobą poza tymi bezpośrednio związanymi, przez co mogą być przybliżone błędzeniem losowym (ang. *random walk*) [22, 48, 49].

Liczba monomerów w łańcuchu polimerowym może się różnić i wynosić od dziesiątek, przez setki, do wielu tysięcy. Polimer może być opisany pozycjami monomerów (szkieletowych atomów polimeru wraz z otaczającymi grupami chemicznymi). Wektory położenia monomerów w polimerze to np.:

$$\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N,$$

gdzie każdy wektor odpowiada jednemu monomerowi. W sumie mamy ich $N + 1$ połączonych N wiązaniami:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{r}_N = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}.$$

Zgodnie z opisem mechaniki statystycznej, możemy wyróżnić proste modele opisujące pewne właściwości polimerów. Oznacza to, że część globalnych i makroskopowych właściwości polimerów nie zależą od składu chemicznego. Popularną wielkością fizyczną do pomiaru polimerów są ich odległości koniec-koniec:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i. \quad (2.1)$$

Wektory te opisują odległości między końcowymi monomerami w liniowym łańcuchu polimerowym, również z tego względu są przydatne do pomiaru ich efektywnej długości. Okazuje się, że w przypadku dużej liczby polimerów w roztworze odległości koniec-koniec mają charakter gaussowski i skalują się zgodnie z pierwiastkiem liczby wiązań: $\sqrt{\langle R^2 \rangle} \propto \sqrt{N}$ co jak wcześniej było wspomniane jest związane właściwościami statystycznymi, a nie chemicznymi.

Zgodnie z rozkładem gaussowskim wektorów wiązań możemy opisać rozkład prawdopodobieństwa wystąpienia elementów łańcucha w przestrzeni trójwymiarowej formułą [50]:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3}{2b^2} r^2 \right). \quad (2.2)$$

Łańcuch gaussowski może być reprezentowany przez model ziaren (koralików, ang. *beads*) połączonych wiązaniami i oscylujących w sposób harmoniczny. Energia potencjalna Φ takiego łańcucha jest wtedy dana przez sumę:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} k \sum_{i=1}^N r_i^2. \quad (2.3)$$

Stała k jest równa:

$$k = \frac{3k_B T}{b^2}, \quad (2.4)$$

gdzie b to długość Kuhna, k_B to stała Boltzmanna, a T to temperatura.

2.1.2 Model swobodnie połączonego łańcucha opisany błędzeniem losowym.

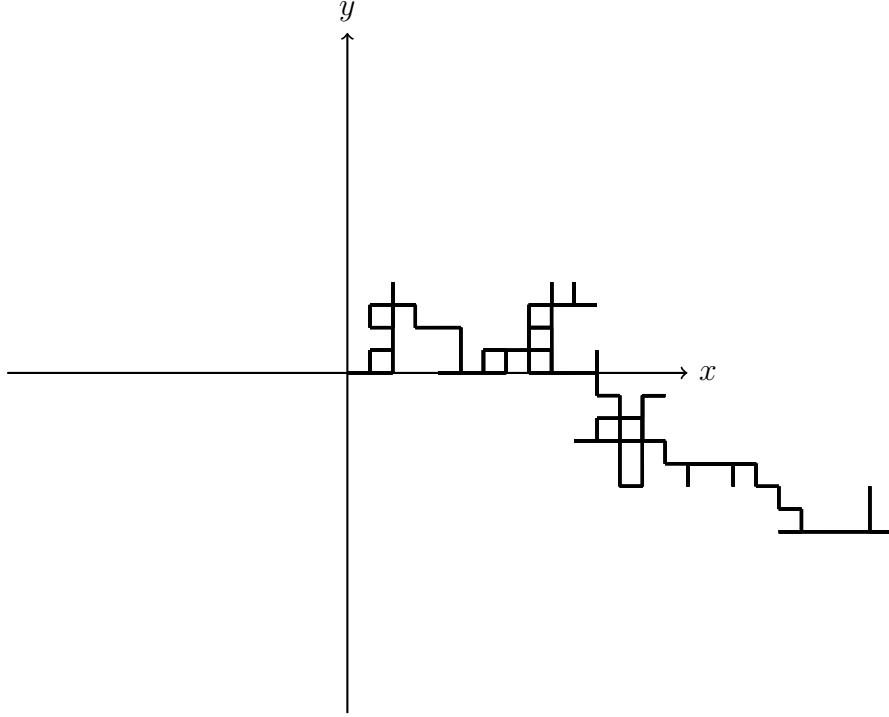
Model swobodnie połączonego łańcucha, inaczej zwany idealnym łańcuchem polimerowym, jest modelem polimeru, który zakłada, że każdy kolejny segment łańcucha ma jednakowe prawdopodobieństwo wykonania kroku w dowolnym kierunku wzdłuż bazy układu współrzędnych. W ujęciu statystycznym, można taki model opisać błędzeniem losowym, przykłady błędzenia losowego na sieci dwu- i trójwymiarowej zostały przedstawione na rysunkach 2.1 i 2.2. Innymi słowy, model ten traktuje polimer jako ciąg niezależnych segmentów, gdzie każdy segment może być zorientowany w dowolnym kierunku przestrzeni z równym prawdopodobieństwem. Ten model jest szczególnie użyteczny dla polimerów w roztworze, gdzie interakcje między segmentami są zminimalizowane, i polimer może swobodnie zmieniać swoją konformację.

Zacznijmy od przypadku jednowymiarowego [22, 48], w którym krok zgodnie z kierunkiem jak i przeciwnie do kierunku osi jest jednakowo prawdopodobny i jego prawdopodobieństwo wynosi $1/2$. Całkowite przemieszczenie takiego "skoczka" można wyrazić jako sumę jego kroków:

$$\bar{n} = n_+ + n_-,$$

a czas przez $t = \bar{n}\Delta t$. Zaś odległość między punktem początkowym a końcowym przez:

$$m = n_+ - n_-,$$



Rysunek 2.1: Przykład ścieżki utworzonej przez błądzenie losowe z liczbą kroków $n = 200$ w dwóch wymiarach przestrzennych.

gdzie m jest przybliżeniem całkowitego przemieszczenia $x = m\Delta x$. Równoważnie kroki dodatnie jak i ujemne możemy równoważnie wyrazić przez te przemieszczenia:

$$n_{\pm} = \frac{\bar{n} \pm m}{2}.$$

Można teraz przedstawić liczbę możliwych kombinacji kroków:

$$\Omega = \frac{\bar{n}!}{n_+!n_-!}.$$

Prawdopodobieństwo zaobserwowania konkretnej ścieżki - sekwencji kroków n_+ i n_- jest dane przez $P(\bar{n}) = (P_+)^{n_+}(P_-)^{n_-} = (\frac{1}{2})^{\bar{n}}$. Całkowita liczba takich ścieżek wynosi $2^{\bar{n}}$. Oznacza to, że prawdopodobieństwo dowolnej ścieżki n kroków skończy w położeniu m jest dane przez $\Omega/2^n$:

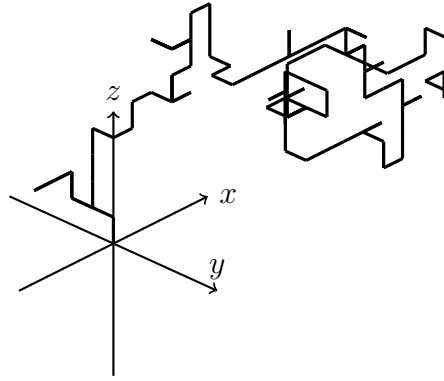
$$P(m, \bar{n}) = \left(\frac{1}{2}\right)^{\bar{n}} \frac{\bar{n}!}{n_+!n_-!} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\bar{n}} \frac{\bar{n}!}{\left(\frac{\bar{n}+m}{2}\right)!\left(\frac{\bar{n}-m}{2}\right)!}.$$

Wynik ten przedstawia rozkładem dwumianowym lub Bernoulliego. Dla bardzo dużych n rozkład ten staje się ciągły co widać po zastosowaniu przybliżenia Stirlinga: $\bar{n}! = \left(\frac{\bar{n}}{e}\right)^{\bar{n}} \sqrt{2\pi\bar{n}}$:

$$P(m, \bar{n}) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-m^2/2\bar{n}}.$$

Jeśli wrócimy do wcześniej zaproponowanych zmiennych to otrzymamy:

$$P(x, t) = \frac{\Delta t}{\sqrt{2\pi t}} \exp\left[-\frac{\Delta t x^2}{2t(\Delta x)^2}\right].$$



Rysunek 2.2: Przykład ścieżki utworzonej przez błądzenie losowe z liczbą kroków $n = 200$ w trzech wymiarach przestrzennych.

Równanie to jest podobne do równania dyfuzji i możemy je zapisać:

$$P(x, t) = \frac{\Delta x^2}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right].$$

Dzięki czemu możemy uzyskać wzór na współczynnik dyfuzji:

$$D = \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t}.$$

Postać otrzymanego zależnego od czasu rozkładu prawdopodobieństwa dla błądzenia losowego sugeruje, że powinno podlegać standardowemu równaniu dyfuzji:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \Delta x D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad \text{albo} \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

W trzech wymiarach przestrzennych liczbę kroków należy zliczać w trzech kierunkach:

$$\bar{n} = n_x + n_y + n_z.$$

a przebyta droga mierzona od początku do ostatniego kroku, czyli odległość między końcami ścieżki dana jest przez:

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} = m\Delta x, \quad (2.7)$$

$$m = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}. \quad (2.8)$$

W każdej jednostce czasu krok jest dany przez wybranie dodatniego lub ujemnego zwrotu w kierunkach osi x , y lub z z jednakowym prawdopodobieństwem w niezależny od siebie sposób, tzn.:

$$P(r, \bar{n}) = P(m_x, n_x)P(m_y, n_y)P(m_z, n_z).$$

Przemieszczenie można opisać w sposób promienisty w następujący sposób:

$$\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = \sigma_r^2,$$

gdzie np. $\sigma_x^2 = (\Delta x)^2 \frac{t}{\Delta t} \rightarrow 2D_x t$. W związku z tym, że kroki we wszystkich kierunkach są jednakowo prawdopodobne to możemy zapisać, że $\sigma_r^2 = 3\sigma_x^2$, a ostateczny wzór na prawdopodobieństwo przesunięcia do pozycji r w czasie t można zapisać wzorem:

$$P(r, t) = \left(\frac{3\Delta x^2}{2\pi\sigma_r^2} \right)^{3/2} e^{-3r^2/2\sigma_r^2},$$

z $\sigma_r^2 = 6Dt$. Można zobaczyć podobieństwo powyższego wzoru ze wzorem na rozkład prawdopodobieństwa położenia elementów idealnego łańcucha gaussowskiego (2.2). Z powyższych rozważań widać związek pomiędzy błędzeniem losowym, idealnym łańcuchem polimerowym a równaniem dyfuzji. Zjawiska te są ze sobą ściśle powiązane.

2.1.3 Model łańcucha swobodnie obracającego się (ang. *Freely Rotating Chain, FRC*)

W modelu łańcucha swobodnie obracającego się segmenty oraz kąty między wiązaniami mają stałą długość. Istnieje jednak możliwość obrotów wokół osi wiązań przez co polimer jest w stanie zmieniać swoją konformację. Model ten posiada mniej stopni swobody w stosunku do poprzedniego modelu swobodnie połączonego łańcucha polimerowego. Jak wcześniej wspomniałem kąt pomiędzy wiązaniami jest zadany i wynosi θ , zaś kąty torsyjne wokół osi wiązań mogą przyjmować dowolne jednakowo prawdopodobne wartości ϕ , patrz rysunek (2.3) [22, 48]. Dzięki temu można wyrazić konformację łańcucha polimerowego w takim modelu poprzez $n - 1$ kątów dwuściennych tworzonych przez cztery sąsiadujące ze sobą monomery, a n to ilość wiązań w łańcuchu.

Rzutowanie wektora s na wektor $s - 1$ jest dane wzorem $\cos\theta$, zaś wektora s na $s - 2$ jest dane przez $\cos^2\theta$. Analogicznie, można zapisać, że iloczyn skalarny dwóch wektorów:

$$\langle \vec{r}_t \cdot \vec{r}_{t+1} \rangle = r^2 \cos \theta, \quad (2.9)$$

$$\langle \vec{r}_t \cdot \vec{r}_{t+2} \rangle = r^2 \cos^2 \theta, \quad (2.10)$$

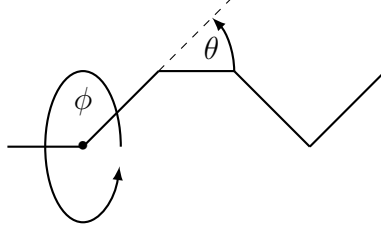
$$\langle \vec{r}_s \cdot \vec{r}_t \rangle = r^2 \cos^{|s-t|} \theta. \quad (2.11)$$

Odległość koniec-koniec swobodnie obracającego się łańcucha w tym modelu może być zapisana jako:

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle_{0,r} &= \sum_{s,t} \langle \vec{r}_s \cdot \vec{r}_t \rangle = \sum_{s=1}^N \langle \vec{r}_s^2 \rangle + 2 \sum_{0 < s < t \leq N} \langle \vec{r}_s \cdot \vec{r}_t \rangle = \\ &= \sum_{s=1}^N l^2 + 2l^2 \sum_{0 < s < t \leq N} \cos^{|s-t|} \theta = Nl^2 + 2l^2 \sum_{s=1}^{N-1} (N-s) \cos^s \theta. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Powyższa suma to szereg geometryczny, po pewnych przekształceniach oraz zapisaniu odległości koniec-koniec dla swobodnie połączonego łańcucha polimerowego jako: $\langle R^2 \rangle_{0,f} = Nl^2$. Na koniec można policzyć stosunek długości łańcucha obracającego i połączonego łańcucha:

$$\frac{\langle R^2 \rangle_{0,r}}{\langle R^2 \rangle_{0,f}} \approx \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}, \quad (2.13)$$



Rysunek 2.3: Model łańcucha swobodnie obracającego się (ang. *Freely Rotating Chain*, w którym kąt θ oznacza ustalony kąt dla danego modelu. Swobodne obroty następują wobec kąta torsyjnego ϕ , czyli kąta wokół osi wiązań.

czyli ostateczny wzór na odległość koniec-koniec dla swobodnie obracającego się łańcucha polimerowego będzie pomnożony przez Nl^2 :

$$\langle R^2 \rangle_{0,f} = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}. \quad (2.14)$$

2.1.4 Promień bezwładności

Z drugiej strony, rozmiar łańcucha polimerowego może być dany przez promień bezwładności zdefiniowany jako średni kwadrat odległości między monomerami w danym układzie (wektor położenia \vec{R}_i) a środkiem masy (wektor \vec{R}_{cm}), który zapisujemy następująco [22, 48]:

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2, \quad (2.15)$$

gdzie definiujemy środek masy jako :

$$\vec{R}_{cm} \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j. \quad (2.16)$$

Promień bezwładności w polimerach jest dobrym wyznacznikiem zajmowanego obszaru, ponieważ zawiera informację na temat wszystkich monomerów względem środka masy. Jest to dość uniwersalna wielkość opisująca polimery, ponieważ może ona służyć do opisu statystycznego polimeru o dowolnej topologii i geometrii. W przeciwieństwie do wielkości opisującej odległość koniec-koniec, którą w zasadzie można zastosować tylko do polimerów liniowych, ponieważ pozostałe nie mają wcale końców (pierścieniowe polimery) lub mają ich zbyt wiele (gwiazdziste polimery). Spróbujemy teraz wyrazić promień bezwładności poprzez sumę odległości wszystkich par monomerów, bez konieczności wyliczania środka masy.

Podstawmy definicję wektora położenia środka masy, równanie (2.16), do równania (2.15). Następnie uprościmy wyrażając i segregując wyrazy:

$$\begin{aligned} R_g^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i^2 - 2\vec{R}_i \vec{R}_{cm} + \vec{R}_{cm}^2) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\vec{R}_i^2 \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N 1 - 2\vec{R}_i \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j + \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Ostatni wyraz w sumie można zapisać jako:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N R_j \right)^2 &= \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N R_j \right)^2 = \\ \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N R_i \right) \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N R_j \right) &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{R}_i \vec{R}_j. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Stąd, otrzymujemy następujące wyrażenie dla kwadratu promienia bezwładności:

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - 2\vec{R}_j \vec{R}_i + \vec{R}_j \vec{R}_i) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - \vec{R}_j \vec{R}_i). \quad (2.19)$$

To wyrażenie nie zależy od wyboru indeksów sumowania i może być zapisane w postaci symetrycznej:

$$\begin{aligned} R_g^2 &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - \vec{R}_j \vec{R}_i) \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - \vec{R}_j \vec{R}_i) + \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - \vec{R}_j \vec{R}_i) \right] \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - 2\vec{R}_j \vec{R}_i + \vec{R}_j^2) \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Każda para monomerów wchodzi dwa razy do sumy w wyrażeniu (2.20). Można też kwadrat promienia bezwładności wyrazić tak, aby każda para monomerów występowała tylko raz w podwójnej sumie:

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2. \quad (2.21)$$

Podsumowując, dla polimerów i innych obiektów fluktuujących, kwadrat promienia bezwładności jest zwykle uśredniany po zespole dozwolonych konformacji, dzięki czemu otrzymujemy średni kwadrat promienia bezwładności:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle. \quad (2.22)$$

Dla obiektów niefluktuujących (stałych) takie uśrednianie nie jest potrzebne. Wyrażenie ze środkiem masy, równanie (2.16) lub (2.22) pośrodku, jest użyteczne tylko jeśli pozycja środka masy R_{cm} obiektu jest znana lub łatwa do obliczenia. W przeciwnym razie używa się wyrażenia otrzymanego dla promienia bezwładności średniego kwadratu odległości między wszystkimi parami monomerów, równanie (2.22) z prawej.

2.2 Dynamiczne modele polimerów

2.2.1 Model Rouse'a

Łańcuchy gaussowskie, które zawierają dodane cząstki rozpuszczalnika i mogą z nimi oddziaływać, mogą być opisywane dynamicznie z powodu braku ograniczeń ruchu związanego ze splątaniem polimerów. Takie splątania (węzły) ograniczają ruchy łańcuchów i są statyczne. Każdy monomer zderza się z cząstkami rozpuszczalnika, będzie odczuwać siłę tarcia oraz dodatkowe siły losowe będące wynikiem ruchów Browna cząstek i wynikających zderzeń. Analiza równań ruchu z ruchami Browna daje niesatysfakcjonujące wyniki dla łańcuchów gaussowskich w rozcieńczonym roztworze, co wskazuje na istotne znaczenie oddziaływań hydrodynamicznych w takim opisie. Sytuacja jest inna w przypadku topionego polimeru, gdzie gęstość jest większa, a ruch względem innych cząsteczek może wywoływać tarcie, co pozwala na uzyskanie lepszych wyników.

W pierwszej kolejności rozważmy sferyczny monomer o promieniu a i masie m poruszający się w rozpuszczalniku. Dozna on siły proporcjonalnej do jego prędkości w związku ze zderzeniami w kierunku poruszania się częściej z przodu niż z tyłu łańcucha. Dodatkowo na monomer będą działać losowe siły $\mathbf{F}(t)$. Możemy napisać dla takiego łańcucha równania ruchu [22]:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}, \\ \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\xi\mathbf{v} + \mathbf{F}, \end{cases} \quad (2.23)$$

gdzie ξ jest współczynnikiem tarcia: $\xi = \frac{\zeta}{m} = \frac{6\pi\zeta_s a}{m}$, a ζ_s lepkością rozpuszczalnika. Rozwiązując te równania, uwzględniając losowy charakter sił oraz zakładając standardowe właściwości średnich (średnia po czasie równa zero i niezerowa wariancja) można otrzymać wyrażenie na funkcję korelacji dla prędkości:

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle_{\mathbf{v}_0} = v_0^2 e^{-2\xi t} + \frac{C_{\mathbf{v}_0}}{2\xi} (1 - e^{-2\xi t}). \quad (2.24)$$

Zakładając równowagę termodynamiczną w układzie i korzystając z równania ekwipartycji równanie (2.24) powinno być równe $\frac{3k_B T}{m}$, więc możemy napisać równanie funkcji korelacji będące manifestacją teorii fluktuacyjno-dyssypacyjnej:

$$\langle \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{F}(t') \rangle = 6 \frac{k_B T \xi}{m} \delta(t - t'). \quad (2.25)$$

Z powyższego równania (2.25) możemy wywnioskować, że systematyczny komponent siły mikrosopowej (tarcia) jest związany z korelacją losowych sił $\langle \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{F}(t') \rangle$. W powyższym przykładzie można dodatkowo zcałkować równania ruchu w czasie, aby uzyskać średnie kwadratowe przemieszczenie, które dla długiego czasu t wynosić będzie:

$$\langle (\mathbf{r}(t) \cdot \mathbf{r}(t'))^2 \rangle = 6 \frac{k_B T}{m \xi} t, \quad (2.26)$$

co może zostać zapisane w formie równania Einsteina-Smoluchowskiego:

$$D = \frac{k_B T}{m \xi} = \frac{k_B T}{\zeta}, \quad (2.27)$$

gdzie średnie kwadratowe przemieszczenie zostało zapisane jako $\langle (\mathbf{r}(t) \cdot \mathbf{r}(t'))^2 \rangle = 6Dt$. W modelu Rouse'a łańcuch gaussowski $N + 1$ monomerów jest połączony N wiązaniami o stałej sprężystości równej $k = \frac{3k_B T}{b^2}$. Powstające zewnętrzne pole Φ , które wchodzi w interakcje z każdym monomerem, tworzone jest na skutek połączeń z poprzednim oraz kolejnym monomerem w łańcuchu. Tarcie jest takie samo dla każdego monomeru z ruchem przetłumionym i współczynnikiem dyfuzji $D = \frac{k_B T}{\zeta}$ niezależnym od położenia \mathbf{R}_n . Biorąc po uwagę tylko jeden monomer, jednocześnie ustalając położenie reszty łańcucha, możemy napisać równanie Langevina dla ruchu pojedynczego monomeru:

$$\frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = -\frac{3k_B T}{\gamma b^2} (2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1} - \mathbf{R}_{n+1}) + \mathbf{f}_n, \quad (2.28)$$

gdzie założyliśmy dyfuzję $D = \frac{k_B T}{\gamma}$ niezależną od położenia \mathbf{R}_n i współczynnik $\gamma = m\xi$. Jeśli rozszerzymy podobne rozumowanie na pozostałe monomery w łańcuchu, to wtedy możemy otrzymać następujące równanie ruchu dla układu:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{R}_0}{dt} = -\frac{3k_B T}{\gamma b^2} (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_1) + \mathbf{f}_0, \\ \frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = -\frac{3k_B T}{\gamma b^2} (2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1} - \mathbf{R}_{n+1}) + \mathbf{f}_n, \\ \frac{d\mathbf{R}_N}{dt} = -\frac{3k_B T}{\gamma b^2} (2\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}) + \mathbf{f}_N, \\ \langle \mathbf{f}_n(t) \cdot \mathbf{f}_m(t') \rangle = 6D\delta_{n,m}\delta(t-t'), \end{cases} \quad (2.29)$$

dla $n = \{1, \dots, N-1\}$.

2.2.2 Model Zimma

Model Rouse'a opisywał dynamikę niesplątanych, skoncentrowanych lub stopionych polimerów będących łańcuchami gaussowskich monomerów połączonych ze sobą oddziałujących na swojego poprzednika i następcę z wyłączeniem oddziaływań hydrodynamicznych. Model Zimma jest rozszerzeniem modelu Rouse'a o oddziaływania hydrodynamiczne, model ten nosi nazwę po Bruno Zimmie [51]. Daje dobre przybliżenie niesplątanych, rozcieńczonych roztworów polimerowych. Wprowadzenie oddziaływań hydrodynamicznych można opisać następująco:

$$\mathbf{v}_i = -\sum_{j=0}^N \mu_{ij} \cdot \mathbf{F}_j, \quad (2.30)$$

gdzie μ_{ij} jest tensorem ruchliwości łączący prędkości monomerów z działającymi na nie siłami hydrodynamicznymi, \mathbf{v}_i to prędkość monomeru i a \mathbf{F}_j to siła wywierana przez ciecz na monomer j :

$$\mu_{ii} = \frac{1}{6\pi\eta_s a} \mathbf{I}, \quad \mu_{ij} = \frac{1}{8\pi\eta_s R_{ij}} (\mathbf{I} + \hat{\mathbf{R}}_{ij} \hat{\mathbf{R}}_{ij}),$$

η_s to lepkość rozpuszczalnika, a to promień monomeru oraz $\hat{\mathbf{R}}_{ij} = \frac{\mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}}$ z $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$. W skali czasu Smoluchowskiego siły konserwatywne wynikające z połączeń sprężystych powodują poruszanie się monomerów ze stałymi prędkościami \mathbf{v}_k , które są równoważone przez siły hydrodynamiczne działające na monomer k . Równanie Langevina dla powyższego opisu

wygląda następująco:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{R}_j}{dt} = -\sum_k \mu_{jk} \cdot \nabla_k \Phi, \\ \langle \mathbf{f}_j(t) \rangle = \mathbf{0}, \\ \langle \mathbf{f}_j(t) \cdot \mathbf{f}_k(t') \rangle = 2k_B T \mu_{jk} \delta(t - t'). \end{cases} \quad (2.31)$$

Opisuje ono siłę stochastyczną, która działa na monomer j i wynika z przypadkowych zderzeń z czątkami rozpuszczalnika. Zazwyczaj modeluje się ją jako biały szum co oznacza, że jej średnia wartość równa jest zeru, a wartości są niezależne od siebie w czasie.

2.2.3 Model reptacji

Model reptacji został opracowany przez Pierre'a-Gilles'a de Gennes'a [21]. Jest to teoria opisująca ruch łańcuchów polimerowych w gęstych roztworach lub cieczach, w których występuje wiele splątań między łańcuchami. W wyniku tych splątań, polimery mają ograniczoną swobodę ruchu i poruszają się wzdłuż określonej ścieżki, przypominając ruch węża, od którego pochodzi nazwa modelu.

Gdy stężenie polimeru przekracza pewną wartość graniczną c^* , polimer zaczyna poruszać się wzdłuż utworzonych kanałów ("żur") pomiędzy sąsiednimi łańcuchami polimerowymi. Sąsiednie łańcuchy tworzą bariery w tym układzie, zmuszając polimer do ruchu pełzającego, gdzie pierwsze segmenty prowadzą i poruszają się pomiędzy innymi.

Modele te są przydatne do wyjaśniania właściwości reologicznych polimerów, takich jak lepkość czy sprężystość. Model ten ma szerokie zastosowanie, przede wszystkim w przemyśle i naukach materiałowych, pomagając przewidzieć lub wyjaśnić zachowanie polimeru w warunkach przetwarzania, takich jak wytłaczanie, rozdmuchiwanie czy wtryskiwanie.

2.3 Teoria Flory'ego-Hugginsa

Teoria Flory'ego-Hugginsa [49, 52, 53, 54] przewiduje przejścia fazowe w układach polimerowych. Bazuje ona na obliczaniu energii swobodnej układu, uwzględniając entalpię wynikającą z energii interakcji, oraz entropię związaną z konformacją łańcucha polimerowego. Model ten, opracowany w latach czterdziestych XX wieku, zakłada regularną sieć i opiera się na kilku założeniach:

- Polimer i rozpuszczalnik są podobnej wielkości, a każda pozycja na sieci może być zajęta przez jedno z nich.
- Model uwzględnia idealne polimery bez efektów wyłączonej objętości i interakcji między elementami polimeru.
- Jedyna interakcja to ta pomiędzy polimerem a rozpuszczalnikiem.

Energia swobodna Gibbsa mieszania, ΔG_{mix} , składa się z entalpii (ΔH_{mix}) i entropii (ΔS_{mix}) mieszania:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}. \quad (2.32)$$

Niech ϕ_1 i ϕ_2 oznaczają ułamki objętościowe rozpuszczalnika i polimeru, odpowiednio. Ułamki objętościowe opisują skład mieszaniny i sumują się do jedności dla wszystkich jej składników. Zakładając losowe rozmieszczenie polimeru i cząsteczek rozpuszczalnika na siatce, entropię mieszania można zapisać korzystając z podejścia kombinatorycznego:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k_B[n_1 \ln(\phi_1) + n_2 \ln(\phi_2)], \quad (2.33)$$

gdzie k_B to stała Boltzmana. Entalpia mieszania wynosi $\Delta H_{\text{mix}} = \chi \frac{n_1 n_2}{N}$, gdzie parametr χ jest parametrem Flory'ego-Hugginsa.

Finalnie, energię swobodną Gibbsa możemy wyrazić jako:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \chi \frac{n_1 n_2}{N} - T(n_1 \ln(\phi_1) + n_2 \ln(\phi_2)). \quad (2.34)$$

Równanie to może zostać użyte do przewidywania zachowania fazowego mieszanin polimerów z rozpuszczalnikami oraz obliczania warunków, w których następuje rozdzielanie faz.

2.4 Teoria Flory'ego

Teoria Flory'ego została wprowadzona przez Paula Flory'ego w 1949 [49], w której opisywał zależności wyłączonej objętości w polimerach i wytłumaczył puchnięcie (*ang. swelling*) polimerów na podstawie tego zjawiska. W rozpatrywanej teorii pojęcie wyłączonej objętości odnosi się do tego, że polimer nie może zajmować już zajętej przestrzeni przez inny segment. Skutkuje to efektywnie odpychaniem pomiędzy monomerami i powoduje finalnie puchnięciem polimeru w roztworze jeśli mamy do czynienia z tzw. dobrym rozpuszczalnikiem. Z drugiej strony mamy elastyczną energię wynikającą z połączeń między monomerami w łańcuchu scalającą i ściskającą łańcuch.

Rozmiar polimeru w roztworze zależy od długości łańcucha N i parametru ν opisującego jakość rozpuszczalnika. W dobrym rozpuszczalniku parametr $\nu = \frac{3}{5}$, a promień bezwładności jest proporcjonalny do $R_g \propto N^{\frac{3}{5}}$ w przeciwieństwie do idealnego łańcucha, w którym parametr ν wynosi $\frac{1}{2}$, a promień bezwładności jest proporcjonalny do $R_g \propto N^{1/2}$. Parametr ν jest nazywany parametrem Flory'ego lub wykładnikiem Flory'ego. W modelu tym mamy dwa główne wkłady do energii swobodnej łańcucha polimerowego - entalpię oraz entropię. Ogólne wyrażenie na tak zdefiniowaną energię swobodną wygląda następująco:

$$G = G_H + G_S. \quad (2.35)$$

Entropowy wkład (G_H) nazywany jest entropową sprężyną (*ang. entropic spring*, ponieważ powstaje nam pewnego rodzaju sprzężenie zwrotne pomiędzy entropią a energią i długością polimeru. W momencie wydłużenia (rozciągania) polimeru, przyjmuje on mało prawdopodobną długość koniec-koniec. Powoduje to zmniejszenie ilości mikrostanów i jednocześnie entropii (zwiększenie energii). Nie jest to optymalne energetycznie, ponieważ układy dążą do jej minimalizacji (zwiększania entropii). Implikuje to powstanie siły odkształcającej do pierwotnej formy. Możemy nazwać to entropową sprężyną, ponieważ funkcjonalna forma tego odkształcania będzie podobna do prawa Hooke'a. W przypadku wkładu od entalpii (G_S) do energii swobodnej. Znaczenie tutaj mają oddziaływania pomiędzy monomerami

wewnątrz łańcucha oraz pomiędzy monomerami i rozpuszczalnikiem. Jeśli energia oddziaływań pomiędzy monomerami jest mniejsza niż pomiędzy monomerami i rozpuszczalnikiem to mamy do czynienia z dobrym rozpuszczalnikiem (ang. *good solvent*), w przeciwnym razie rozpuszczalnik jest zły (ang. *poor solvent*). W rozpuszczalniku Θ wzajemne oddziaływania się znoszą i siła wypadkowa razem z entalpią są równe zeru.

Entropia w ogólnej postaci jest zależna od ilości stanów Ω [22, 48]:

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (2.36)$$

Dla polimeru o niezaburzonym łańcuchu polimerowym, odległości koniec-koniec r_0 i liczbie monomerów n będzie wynosić:

$$S(n, r) = k_B \ln \Omega(n, r). \quad (2.37)$$

Dla tak zdefiniowanego polimeru możemy napisać prawdopodobieństwo wystąpienia konkretnego mikrostanu albo konfiguracji jako:

$$P(n, r) = \frac{\Omega(n, r)}{\int \Omega(n, r) dr}. \quad (2.38)$$

Podstawiając wyrażenie (2.37) do (2.38) i wykonując całkowanie oraz pewne przekształcenia możemy otrzymać wzór na entropię:

$$S(n, r) = -\frac{3}{2} k_B \frac{r^2}{r_0^2} + S(n). \quad (2.39)$$

Otrzymane wyrażenie mówi, że entropia jest funkcją liczby monomerów n oraz odległości koniec-koniec r . Stosunek promieni $\frac{r}{r_0}$ jest stosunkiem właściwej długości łańcucha do łańcucha niezaburzonego. Wyrażenie na energię swobodną entropową wynosi [48]:

$$G_S(n, r) = H(n, r) - TS(n, r) = +\frac{3}{2} k_B T \frac{r^2}{r_0^2} - TS(n), \quad (2.40)$$

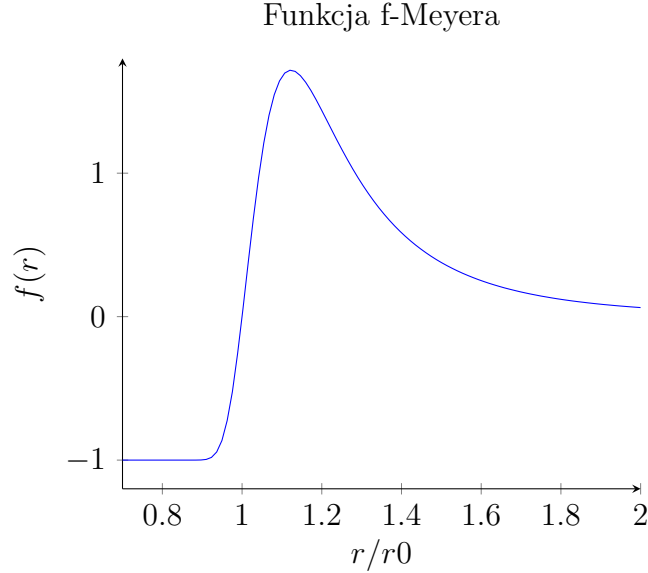
gdzie chwilowo zaniedbujemy entalpię podstawiając $H = 0$ w związku z tym, że zakładamy brak interakcji między monomerami, czyli łańcuch idealny. Wtedy powyższe wyrażenie możemy inaczej zapisać:

$$G_S(r) = \frac{3}{2} k_B T \left(\frac{r^2}{nl^2} + \frac{nl^2}{r^2} \right). \quad (2.41)$$

Warto zwrócić uwagę na przeciwstawną zależność w powyższym wyrażeniu (2.41) wyrazów w nawiasie. Jeśli polimer zostanie ściśnięty, poniżej wartości $r \ll nl^2$ to pierwszy wyraz w nawiasie znika, a drugi staje się duży. W przeciwnym przypadku, rozciągnięcia polimeru, kiedy $r \gg nl^2$ to drugi wyraz znika a pierwszy staje się duży.

Wracając do wzoru na energię swobodną oprócz części entropowej mamy jeszcze entalpię inaczej nazywaną funkcją stanu, która jest sumą energii wewnętrznej oraz iloczynu ciśnienia i objętości. Entalpia m.in. może zostać wykorzystana do opisu energetyki tworzenia lub zrywania wiązań. Do opisu wiązań możemy użyć standardowego równania Lennarda-Jonesa:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right], \quad (2.42)$$



Rysunek 2.4: Funkcja f-Meyera. Powierzchnia ujemnej części tej funkcji odpowiada wyłączonej objętości. [22, 48]

gdzie r_m to odległość dla minimalnej energii, a r to odległość między monomerami, ϵ można powiązać z wartością, czyli np. głębokością powstałej studni potencjału. Następnie możemy określić prawdopodobieństwo rozdzielenia monomerów na pewną odległość r bazując na rozkładzie Boltzmanna:

$$P(r) = \exp\left(\frac{-U_{LJ}(r)}{k_B T}\right),$$

gdzie potencjał jest dany wcześniejszym równaniem Lennarda-Jonesa (2.42), k_B to stała Boltzmanna, a T to temperatura. Mając opis prawdopodobieństwa wystąpienia monomerów w pewnej odległości możemy od niej odjąć jedynkę i przedstawić funkcję f-Meyera:

$$f(r) = \exp\left(\frac{-U_{LJ}(r)}{k_B T}\right) - 1.$$

Jeśli weźmiemy ujemną całkę po przestrzeni z tak zdefiniowanej funkcji f-Meyera (patrz rysunek 2.4 to otrzymamy wyłączoną objętość:

$$v = - \int f(r) dr,$$

gdzie v to wyłączona objętość inaczej nazywana parametrem Flory'ego. Dla parametru $\nu = 0$ mówimy o braku interakcji pomiędzy monomerami, a w związku z tym mamy do czynienia z rozpuszczalnikiem Θ lub topionym polimerem. W sytuacji kiedy $\nu > 0$ oznacza to, że mamy większą interakcję pomiędzy poszczególnymi monomerami niż monomerami a rozpuszczalnikiem, przez co polimer nam puchnie. Mówimy wtedy, że polimer znajduje się w dobrym rozpuszczalniku (ang. *good solvent*). Dla wartości $\nu < 0$ mamy do czynienia ze słabym rozpuszczalnikiem i polimer zostaje ściśnięty do małych rozmiarów w postaci globuli. Bazując na powyższym modelu można w prosty sposób wyprowadzić gęstość energii dla wkładu od

entalpii do energii swobodnej. Zakładając, że energia interakcji par monomerów wynosi $k_B T$, ilość interakcji będzie związana z ilością monomerów oraz parametrem Flory'ego opisującym efekt wyłączonej objętości, opisany powyżej. Z drugiej strony prawdopodobieństwo kontaktu dwóch monomerów będzie malało liniowo wraz z rozmiarem polimeru, ponieważ objętość będzie rosła proporcjonalnie do r^3 . Oznacza to, że gęstość energii swobodnej wynikającej z entalpii możemy zapisać jako:

$$\frac{G_H}{V} \approx \frac{k_B T n^2 \nu}{r^6} = \frac{k_B T \nu}{2} c^2,$$

ponieważ $V = r^3$, a czynnik $n^2/2$ bierze się z sumy (szeregu arytmetycznego) interakcji po wszystkich monomerach, $c = n/r^3$. Powyższe wyrażenie możemy uogólnić, aby uwzględnić interakcje wielociałowe:

$$\frac{G_H}{V} \approx k_B T \left(\frac{\nu c^2}{2} + \frac{w c^3}{6} \dots \right),$$

Ostatecznie pełen wzór na energię swobodną związaną z efektami wyłączonej objętości wg Flory'ego ma następującą postać:

$$G = G_H + G_S = k_B T \left(\frac{\nu c^2 r^3}{2} + \frac{w c^3 r^3}{6} \dots \right) + \frac{3}{2} k_B T \left(\frac{r^2}{n l^2} + \frac{n l^2}{r^2} \right). \quad (2.43)$$

Jeśli w tym wzorze wrócimy do zmiennych poprzez powrotne podstawienie $c = \frac{n}{r^3}$ oraz podzielimy obustronnie przez czynnik Boltzmanna i temperaturę to otrzymamy:

$$\frac{G}{k_B T} = \left(\frac{\nu n^2}{r^3} + \frac{w n^3}{r^3} + \frac{r^2}{n l^2} + \frac{n l^2}{r^2} \right). \quad (2.44)$$

Bazując na wzorze na energię swobodną możemy policzyć jego pochodną po przestrzeni i wyliczyć na tej podstawie po przyrównaniu do zera jego skalowalne zachowanie w rozpuszczalniku (ang. *scaling behaviour*), a mianowicie:

- W dobrym rozpuszczalniku dla $\nu \gg 0$ i $\alpha \gg 0$ skalowanie długości łańcucha polimerowego wynosi: $\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \propto \ln^{\frac{3}{5}}$.
- W rozpuszczalniku Θ , możemy zaniedbać interakcje między monomerami i skalowanie wynosi: $\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \propto \ln^{\frac{1}{2}}$.
- W słabym rozpuszczalniku, monomery są ściskane przez interakcje z rozpuszczalnikiem i powstają globule, a długość skaluje się zgodnie z następującym wyrażeniem: $\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \propto \ln^{\frac{1}{3}}$.

Warto mieć w tym momencie na uwadze, że powyższe wyprowadzenia dotyczą czystej teorii Flory'ego dla łańcuchów polimerowych i np. nie są najdokładniejszymi przybliżeniami jakie znamy, np. dla polimeru w dobrym rozpuszczalniku wiemy, że te skalowanie długości łańcucha jest bliższe $\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \propto \ln^{0.588}$, co zostało pokazane m.in. w symulacjach komputerowych. Można tą teorię określić jako prototyp teorii pola średniego (teorii samouzgodnionej) wprowadzonej do teorii polimerów przez sir Sama Edwardsa [55].

2.5 Model Edwardsa

Model Edwardsa, noszący nazwę po sir Samie Edwardsie [55, 56], został oparty na teorii pola w celu opisu zachowania systemów polimerowych. W tym modelu, centralne miejsce zajmuje funkcja rozkładu pojedynczego łańcucha polimerowego, wyrażona przy pomocy pola parametru porządku odpowiadającego lokalnej gęstości polimerów. Model ten jest wszechstronny i umożliwia opisanie interakcji pomiędzy polimerami oraz wpływu na nie zewnętrznych pól [55, 56, 57, 58, 59]. Załóżmy, że mamy hamiltonian opisujący polimer, w którym poszczególne elementy mogą wchodzić w interakcję ze sobą. Siłę interakcji opiszemy przy pomocy współczynnika χ . Wówczas możemy go przedstawić w następującej formie:

$$H[\varphi] = \int dr [\varphi(r)(\log(\varphi(r)) - 1) + \chi\varphi(r)^2/2], \quad (2.45)$$

gdzie $\varphi(r)$ to pole parametru porządku opisujące lokalną gęstość, $\varphi^2(r)/2$ opisuje interakcje między segmentami polimeru. Mając hamiltonian można go podstawić i policzyć funkcję rozkładu:

$$Z = \int [D\varphi] \exp(-H[\varphi]), \quad (2.46)$$

która całkuje wagi Boltzmana dla wszystkich konfiguracji polimeru. Model Edwardsa jak i inne metody teoriopolewe stosuje się m.in. do analizy przejść fazowych i znajdowania punktów krytycznych. Wynikające całki funkcjonalne są często trudne do policzenia analitycznie, i w związku z tym stosuje się często pewne zabiegi, np. przybliżenie punktu siodłowego, przybliżenie pola średniego, grupy renormalizacji czy korzysta się z symulacji jeśli to jest możliwe lub optymalne.

Rozpatrzmy zespół łańcuchów, których końce są zaczepione w przestrzeni, jeden w źródle a drugi w punkcie \vec{R} [55, 61]. Niech:

$$\bar{c}(\vec{r}) = \int_0^N dn \langle \delta(\vec{r} - \vec{R}_n) \rangle$$

będzie średnią gęstością segmentu. Wtedy segment będzie odczuwał potencjał średniego pola zależny od gęstości $\bar{c}(\vec{r})\nu k_B T$, skąd przestrzenny rozkład polimeru można zapisać w postaci:

$$\Psi_{MF}[\vec{R}_n] \propto \exp \left[-\frac{3}{2b^2} \int_0^N dn \left(\frac{\partial \vec{R}_n}{\partial n} \right)^2 - \nu \int_0^N dn \bar{c}(\vec{R}_n) \right].$$

Funkcję Greena $G(\vec{R}, 0, n)$ dla takiego rozkładu można policzyć z równania:

$$\left[\frac{\partial}{\partial n} - \frac{b^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \nu \bar{c}(\vec{R}) \right] G(\vec{R}, 0, n) = \delta(\vec{R}) \delta(N).$$

Podstawiając teraz w miejsce średniego rozkładu położeń monomerów we wzorze na średnią gęstość w łańcuchu funkcję Greena, to można ją przedstawić w następującej formie:

$$\bar{c}(\vec{r}) = \frac{1}{G(\vec{R}, 0, N)} \int_0^N dn G(\vec{R}, \vec{r}, N - n) G(\vec{r}, 0, n).$$

2.6 Model n -wektorowy w trzech wymiarach

Model n -wektorowy, zwany także modelem $O(n)$, to model statystycznej mechaniki, który jest wykorzystywany do opisanie przejść fazowych i zjawisk krytycznych. Jest on uogólnieniem modelu Isinga, który jest specyficznym przypadkiem dla $n = 1$. W modelu n -wektorowym, każdy spin jest n -wymiarowym wektorem jednostkowym, co oznacza, że może obracać się swobodnie w n -wymiarowej przestrzeni. Proszę zwrócić uwagę, że od tego momentu małe n będzie oznaczało komponenty w n -wektorowych modelach, we wcześniejszym opisie n związane było z liczbą monomerów w łańcuchu. Model n -wektorowy jest używany do badania wielu różnych systemów, w tym:

- $n = 1$ mamy do czynienia z modelem Isinga, opisującym dwustanowe spiny na sieci. Może służyć dobrze do opisu układów dwustanowych [54, 62, 63, 64].
- Przy $n = 2$ mamy do czynienia z modelem XY opisującym spiny, ale przyjmujące dowolne kąty na płaszczyźnie XY, mogą dobrze opisywać np. cienkie warstwy [54, 62, 63, 64, 65, 66].
- Model Heisenberga należy do grupy modeli z $n = 3$, w których spiny mogą ustawiać się w dowolnym sferycznym kierunku [65, 66].
- Modele przy $n = 4$ wykorzystuje się w fizyce wysokich energii do opisu chiralnych przejść fazowych w chromodynamice kwantowej [65, 66].
- Modele z dużym n opisuja układy z wieloma stopniami swobody, w granicy nieskończoności $n \rightarrow \infty$ może być obliczony dokładnie przy pomocy pola średniego [65, 66].
- Ostatecznie mamy do czynienia z $n \rightarrow 0$, opisuje system w dobrym rozpuszczalniku, modelowany jako samounikające się błądzenie losowe (*angself avoiding random walk*, SAW), np. dla przypadku polimerów [54, 62, 63, 64].

Ogólnie możemy opisać ten model przy pomocy hamiltonianu [54]:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i>j} K_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \vec{H} \cdot \vec{S}_i, \quad (2.47)$$

gdzie stała sprzężenia K_{ij} ma wartość dodatnią, K_{ij} dla najbliższych sąsiednich par (ij) i znika dla pozostałych par, czynnik $-\vec{H} \cdot \vec{S}_i$ odpowiada za wpływ zewnętrznego pola \vec{H} . Każda cząstka w modelu posiada spin \vec{S}_i w postaci wektora n wymiarowego z komponentami: $S_{i1}, S_{i2}, \dots, S_{in}$. W przypadku klasycznych cząstek można potraktować komponenty jak liczby. Zakładamy jedno ograniczenie w postaci stałego wektora długości \vec{S} każdego spinu i normlizujemy go zgodnie z równaniem:

$$\vec{S}_i^2 \equiv \sum_{\alpha=1}^n S_{i\alpha}^2 = n. \quad (2.48)$$

W takim razie możemy zapisać funkcję rozkładu dla układu tak zdefiniowanych spinów jako:

$$Z = \prod_i \int d\Omega_i \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{\tau}\right), \quad (2.49)$$

gdzie $\int d\Omega_i$ odpowiada całkowaniu po wszystkich możliwych kierunkach spinu \vec{S}_i , dla przykładu w $n = 3$, $d\Omega_i = \sin\theta_i d\theta_i d\varphi_i$, gdzie θ_i oraz φ_i to kąty sferyczne spinu \vec{S}_i .

Możemy następnie rozłożyć w szereg funkcję wykładniczą z funkcji rozkładu (2.49) wstawiając zdefiniowany hamiltonian (2.47):

$$\exp\left(-K_{ij}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)/\tau\right) = 1 - \frac{K_{ij}}{\tau}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) + \frac{1}{2}\left(\frac{K_{ij}}{\tau}\right)^2(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 + \dots \quad (2.50)$$

2.6.1 Przypadek pojedynczego polimeru z $n \rightarrow 0$

Okazuje się, że jeśli policzymy średnie po spinach wg funkcji rozkładu (2.49) z wykorzystaniem powyższego rozwinięcia (2.50) to niezerowe momenty będą tylko dla $\alpha = \beta$, zgodnie ze wzorem :

$$\langle S_\alpha S_\beta \rangle_0 = \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.51)$$

Można to udowodnić rozpisując funkcję charakterystyczną dla zmiennych S_α zależną od wektora \vec{k} również z n komponentami \vec{k}_α zdefiniowaną jako:

$$f(\vec{k}) = \langle \exp(i\vec{k} \cdot \vec{S}) \rangle_0. \quad (2.52)$$

Następnie należałoby ją przedstawić na drugi moment po spinach i dwukrotnie wprost różniczkować. Ostatecznie trzeba by zauważyć, że powstałe równanie jest prawdziwe dla różnych wartości n komponentu parametru porządku, a dzięki przedłużeniu analitycznemu można je stosować do takich przypadków. Ostatecznie należałoby stwierdzić, że powstałe równanie jest w formie parabolicznej i k nie występuje w większych potęgach niż druga co ostatecznie dowodzi, że pozostałe momenty dla wyższych rzędów nie istnieją.

2.6.2 Magnetyczna funkcja rozkładu rozwinięta w samowykluczające się pętle

Można teraz wrócić do zdefiniowanej funkcji rozkładu w przypadku zerowego zewnętrznego pola \vec{H} (2.50) w postaci [54]:

$$\begin{aligned} \frac{Z}{\Omega} &= \left\langle \prod_{i>j} \exp\left(\frac{K_{ij}}{\tau} \sum_{\alpha} \vec{S}_{i\alpha} \cdot \vec{S}_{j\alpha}\right) \right\rangle_0 \\ &= \left\langle \prod_{i>j} \left[1 - \frac{K_{ij}}{\tau} \sum_{\alpha} (\vec{S}_{i\alpha} \cdot \vec{S}_{j\alpha}) + \frac{1}{2} \left(\frac{K_{ij}}{\tau}\right)^2 \sum_{\alpha\beta} (\vec{S}_{i\alpha} \cdot \vec{S}_{j\beta})^2 \right] \right\rangle_0. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Warto zwrócić uwagę, że wszystkie elementy rozwinięcia w szereg wyższego rzędu niż 2 zniknęły w związku z wcześniej wspomnianym twierdzeniem nt. istnienia tylko momentów drugiego rzędu. Z każdym połączonym najbliższym sąsiadem poprzez K_{ij} jest związana ciągła linia. Z każdym polem i muszą być związane dwa komponenty spinowe $\vec{S}_{i\alpha}\vec{S}_{i\alpha}$ w celu uzyskania niezerowej średniej. Według tej zasady można stwierdzić, że jedynymi dozwolonymi grafami są zamknięte pętle, które nie mogą się przecinać. Brak możliwości przecięcia wynika z tego, że przecięcia podwajają liczbę spinowych komponentów w danym polu i , a to wymagałoby istnienia momentów wyższych rzędów, które wynoszą zero, np. $\langle \vec{S}_i^4 \rangle_0$. Można

teraz zaznaczyć, że kwadratowe wyrazy w rozwinięciu w szereg $(\frac{K_{ij}}{\tau})^2$ odpowiadają najmniejszym pętlom łączącym dwa wierzchołki. Podczas sumowania po komponentach spinów n otrzymujemy wyraz:

$$\left(\frac{K}{\tau}\right)^N n, \quad (2.54)$$

gdzie N jest liczbą wiązań w pętli, a n jest indeksem aktualnego komponentu spinu. W związku z tym, że w obecnym modelu zakładamy $n = 0$ to otrzymujemy najprostszy przypadek:

$$\frac{Z}{\Omega} = 1. \quad (2.55)$$

W najprostszym przypadku zamkniętej pętli otrzymujemy wartość 1 dla funkcji rozkładu (2.55). Wybierzmy jeden komponent l , dzięki czemu możemy zapisać funkcję korelacji spinowo-spinową w zerowym polu:

$$\langle S_{il}S_{jl} \rangle. \quad (2.56)$$

Funkcja ta jest identyczna (do normalizacji) do funkcji korelacji dla magnetyzacji ($\langle \vec{M}(0)\vec{M}(\vec{r}) \rangle$). Odległość między wierzchołkami i i j dana jest przez $\vec{r}_{ij} = \vec{r}$. Można teraz funkcję korelacji dla spinów uśrednić:

$$\langle S_{il}S_{jl} \rangle = \frac{\langle \exp(-\mathcal{H}/\tau) S_{il}S_{jl} \rangle_0}{\langle \exp(-\mathcal{H}/\tau) \rangle_0}. \quad (2.57)$$

Mianownik jest równy 1. Jeśli rozwiniemy licznik w szereg to ponownie jedynymi grafami dokładającymi niezerowe wartości są ścieżki samounikającego błędzenia losowego (SAW). Jednak nie są to zamknięte pętle jak wcześniej, ponieważ mamy dodatkowe wyrażenia na spiny w liczniku. W związku z tym mamy do czynienia z polimerem z zaczepionymi końcami. Oznacza to, że mamy sumę po wszystkich możliwych SAW. W przypadku SAW o liczbie kroków N otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$\left(\frac{K}{\tau}\right)^N. \quad (2.58)$$

Co ostatecznie prowadzi do fundamentalnego wyrażenia łączącego korelacje spinowe w magnetyku (w modelu n wektorowym przy $n \rightarrow 0$) i SAW o liczbie kroków N łączącego punkty i oraz j na sieci:

$$\langle S_{il}S_{jl} \rangle|_{n=0} = \sum_N \mathcal{R}_N(ij) \left(\frac{K}{\tau}\right)^N. \quad (2.59)$$

Powyższe wyrażenie jest podstawową relacją łączącą magnetyki z SAW.

2.6.3 Asymptotyczna forma dla długich łańcuchów

Czynnik $\left(\frac{K}{\tau}\right)^N$ pochodzi od ilości wykonanych kroków lub inaczej długości łańcucha. W związku z tym, możemy ponownie zapisać ogólnie wyrażenie na $\langle \vec{S}_{il}\vec{S}_{jl} \rangle$ dla małych $\epsilon = \frac{\tau - \tau_c}{\tau_c}$:

$$\tau = \tau_c(1 + \epsilon) \approx \tau_c \exp(\epsilon), \quad (2.60)$$

$$\langle \vec{S}_{il}\vec{S}_{jl} \rangle = \sum_N \exp(-N\epsilon) \mathcal{R}_N(ij). \quad (2.61)$$

W związku z tym relacja pomiędzy liczbą ścieżek $\mathcal{R}_N(ij)$, a korelacjami magnetycznymi jest typu transformacji Laplace'a. Można stwierdzić, że ϵ i N są ze sobą sprzężone. Dzięki temu wiele właściwości dla magnetyków mają swoje odpowiedniki w SAW:

- długość korelacji ξ związaną z zanikiem korelacji w przestrzeni: $\frac{1}{r} \exp(-r/\xi)$ dla $d = 3$;
- podatność, jako całka z funkcji korelacyjnej;
- ciepło właściwe, jeśli wybierzemy sąsiednie punkty to funkcja korelacji będzie mierzyć energię sprzężenia pomiędzy sąsiadami.

Jeśli chodzi o długość korelacji $\xi \sim \epsilon^{-\nu}$ wydaje się ona najistotniejsza, ponieważ informuje o zachowaniu się całego łańcucha, a z tego mogą wynikać kolejne jego właściwości, np. zapadanie lub puchnięcie łańcucha polimerowego. Konkretnym analogiem dla długości korelacji ξ może być zasięg kroczenia dany przez $R_F(N) \sim N^\nu$. Prawo skalowania nawiązujące do istnienia jednej długości charakterystycznej w polimerze to:

$$\frac{\mathcal{R}_N(ij)}{\mathcal{R}_N(tot)} = p(r) = \frac{1}{R_F^d} \varphi_p \left(\frac{r}{R_F} \right), \quad (2.62)$$

gdzie $r_{ij} \equiv \vec{r}$, a R_F to odległość koniec-koniec. Odwrócona transformata Laplace'a (2.61) daje możliwość znalezienia asymptotycznych wartości \mathcal{R}_N lub φ_p dla dużych r .

$$\varphi_p \sim \exp - \left(\frac{r}{R_p} \right)^{\frac{1}{1-\nu}}. \quad (2.63)$$

Liczba zamkniętych wielokątów (pierścieniowe polimery na sieci) równa jest liczbie z , odpowiadającej ilości sąsiadów, pomnożonej przez liczbę ścieżek, która kończy się w sąsiednim punkcie na sieci (zamknięcie ścieżki w pętlę) $r = a$ o długości N : $\mathcal{R}_N(a)$. Inaczej:

$$\mathcal{R}_N(a) \approx N^{-\nu d} = N^{-2+\alpha}. \quad (2.64)$$

Analogią w magnetykach dla $\mathcal{R}_N(a)$ jest funkcja korelacji łącząca spiny najbliższych sąsiadów i związana jest ze średnią energią na węzeł sieci w otoczeniu sąsiadów. Możemy dzięki temu zapisać energię :

$$E = -\frac{1}{2} z K \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{jk} \rangle, \quad (2.65)$$

gdzie dzielimy ją przez połowę w związku z tym, że każdą parę staramy się liczyć tylko raz. Jeśli podstawimy wzór na ilość sąsiadów pomnożoną przez ilość możliwych wielokątów do zamknięcia danej ścieżki w pętlę to na bazie analogii z magnetykiem (2.65) można zapisać:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} z K \sum_N \exp(-N\epsilon) \mathcal{R}_N(a) \\ &\approx -K \sum_N \exp(-N\epsilon) N^{-2+\alpha} \end{aligned} \quad (2.66)$$

Następnie można rozdzielić równanie na dwie części rozwijając w szereg:

$$E(\epsilon) = E(0) + \sum_M [1 - \exp(-\epsilon N)] N^{-2+\alpha}. \quad (2.67)$$

Ewentualnie można zamienić sumę na całkę w granicy $\epsilon \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} E(\epsilon) &= E(0) + \int_0^\infty [1 - \exp(-\epsilon N)] N^{-2+\alpha} \\ &= E(0) + \epsilon^{1-\alpha} \int_0^\infty dt t^{-2+\alpha} (1 - \exp(-t)) \approx \epsilon^{1-\alpha}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Co ostatecznie daje równanie energii, podobnie do magnetyków dla ciepła właściwego, zależne od wykładnika α , który odpowiada wykładnikowi ciepła dla magnetyków.

2.7 Metoda grupy renormalizacji

Teoria renormalizacji jest jednym z kluczowych narzędzi w fizyce cząstek elementarnych, dzięki czemu można rozwiązywać problemy związane z nieskończonościami w kwantowej teorii pola. Rozwinięta została w pierwszej kolejności w kontekście kwantowej elektrodynamiki (QED), ale znajduje również zastosowanie w innych gałęziach fizyki, np. w teorii polimerów.

W praktyce teoria renormalizacji polega na redefinicji wielkości fizycznych, np. masy, ładunku, sprzężenia w celu usunięcia nieskończoności z obliczeń [65]. Sens fizyczny redefinicji wielkości opiera się o wprowadzenie sztucznej skali, zwanej skalą odcięcia, która pozwala kontrolować nieskończoności w trakcie obliczeń. Układ jest samopodobny, jeżeli zachowuje swoje właściwości pod zmianą skali, co umożliwia zastosowanie teorii renormalizacji. Inaczej mówiąc, stosuje się ją do układów niezmienniczych skalarnie lub konforemnie.

Teoria renormalizacji w polimerach jest użyta, aby można było sobie radzić z liczeniem statystyk polimerów takich jak funkcje podziału [54]. Polimery, takie jak na przykład białka składają się z bardzo dużej liczby aminokwasów, które mogą przybierać różne konformacje w przestrzeni. Liczenie wszystkich możliwych konformacji przestrzennych jest niemożliwe, dlatego stosuje się teorię renormalizacji na takim poziomie, aby umożliwić policzenie tych statystyk. Polimery z definicji są długimi lub bardzo długimi cząstkami, dlatego w pierwszej kolejności możemy użyć skali długości, w której uśrednimy efekty mikroskopowe takie jak interakcje między monomerami, np. przy wykorzystaniu teorii średniego pola. Kolizje pomiędzy segmentami polimerów są silnie skorelowane, co jest zaniechywane w teorii średniego pola. Korelacje są związane z tym, że polimer jest łańcuchem połączonych monomerów, więc kolizja jednych par prawdopodobnie wymusi kolejne kolizje innych par.

W celu rozwiązania tego problemu, do polimerów zastosowano metodę grupy renormalizacji Wilsona, rozwijaną dla zjawisk krytycznych [67]. Metoda ta znalazła pierwotnie zastosowanie głównie w kwantowej teorii pola. Do polimerów zastosowali ją jako pierwsi Pierre-Gilles de Gennes [68] i Jacques des Cloizeaux [69, 70].

Kenneth G. Wilson i Michael E. Fisher zauważyli, że w przestrzeni o wyższych wymiarach efekt korelacji zanika, co pozwala na zastosowanie rachunku zaburzeń [71] blisko czterech wymiarów. Ich obserwacje wynikały z faktu, że w wyższych niż czterech wymiarach SAW może być opisane za pomocą standardowego błędzenia losowego, na co konkretnie zwrócił uwagę Michael E. Fisher w trakcie ich wspólnego spaceru, po czym po kilku dniach opublikowali swoją wspólną pracę na ten temat [71, 72].

W kontekście polimerów z efektem wyłączonej objętości, parametr rozwinięcia wynosi $\frac{N^{2\nu}}{(\sqrt{Nb})^d} \propto N^{\frac{4-d}{2}}$. Dla dużych N i $d > 4$ parametr ten staje się mały, a cztery wymiary stają

się graniczne, czyli krytyczne. Dzięki temu, możliwe jest zastosowanie rozwinięcia w pobliżu czterech wymiarów dla parametru $\epsilon = 4 - d$.

Parametr Flory’ego wynosi:

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

W trzech wymiarach parametr Flory’ego uzyskany tą metodą wynosi $\nu = 0.592$. Wynik uznany za najdokładniejszy to $\nu = 0.588$ [73, 74].

2.8 Teoria węzłów

Teoria węzłów to dziedzina topologii, która zajmuje się matematycznym opisem węzłów, splotów i supłów (patrz rys. 2.5). W teorii, węzeł definiowany jest jako zamknięta pętla w przestrzeni trójwymiarowej, czyli krzywa, której końce są ze sobą połączone. W zależności od ilości i rodzaju splątania, wyróżniamy różne typy węzłów. Struktury, przez które nie jesteśmy w stanie przejść bez odrywania, nazywamy splotami (ang. *links*), patrz rysunek (2.5b). Innymi słowy, są to struktury składające się z kilku węzłów na osobnych krzywych, które tworzą jednolitą strukturę ze względu na przepłót w dowolnym miejscu - będącym częścią wewnętrzną w rzucie na płaszczyznę. Najprostszym przykładem mogą być dwa okręgi, gdzie jeden przecina wewnętrzną płaszczyznę rzutu na płaszczyznę drugiego okręgu od strony wewnętrznej.

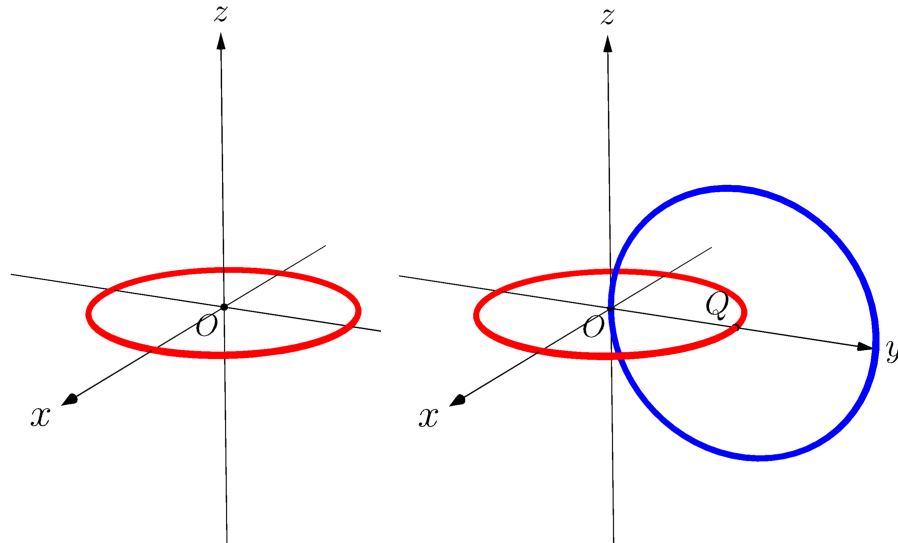
Węzły, patrz rys. (2.5a,2.5c) są analizowane topologicznie pod kątem ciągłych transformacji i deformacji, znanych jako izotopie otoczenia (ang. *ambient isotopies*). Takie transformacje mogą rozciągać lub zginać pętlę, ale nie mogą jej przerwać. Jeśli w ten sposób można przekształcić jeden węzeł w drugi, to są one uważane za ten sam węzeł. Ma to istotne znaczenie z punktu widzenia fizyki, ponieważ wiele zjawisk naturalnych i teorii je opisujących posiada pewne analogie z topologicznymi właściwościami węzłów, m.in. długie polimery (DNA, RNA), splątanie kwantowe, teoria Cherna-Simonsa w 3 wymiarach, teoria strun, w których wykorzystuje się topologiczną niezmienniczość węzłów. Do opisu topologicznej struktury węzłów korzystamy z szeregu różnych niezmienników:

- Wielomiany Alexandra, które są przypisane dla każdego typu węzła z odpowiednimi całkowitymi współczynnikami [75].
- Wielomiany Jonesa opisujące zorientowane węzły i sploty, którym przypisuje się wielomina Laurenta w zmiennej $t^{\frac{1}{2}}$ ze współczynnikiem całkowitym [75].

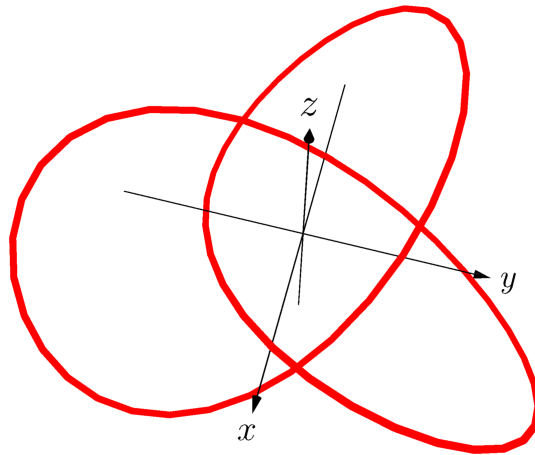
Węzły to skomplikowane struktury, które wymagają odpowiedniego systemu do ich opisu, jednym z powszechnie używanych jest notacja Alexandra-Briggsa [75] w formie c_p , w której pierwsza liczba c oznacza minimalną ilość przecięć w rzutowaniu na płaszczyznę, druga liczba jest liczbą porządkową, która jest liczbą arbitralnie dobraną, z jedną zasadą, że węzły na torusie (ang. *torus knots*) występują przed węzłami skręconymi (ang. *twist knots*). Bardziej szczegółowy opis węzłów z wyróżnieniem ich matematycznej systematyki można znaleźć w załączniku nr A, a wybrane struktury węzłowe dla węzłów użytych w pracy są poglądową

przedstawione w tabeli nr 3.1. Utworzono je przy pomocy wzorów parametrycznych różnego typu w zależności od rodzaju węzła [76], szczegóły opisano w załączniku A.

Teoria węzłów staje się przydatna wszędzie tam, gdzie pojawiają struktury o dużym prawdopodobieństwie splątania, w przypadku biologii i chemii mamy do czynienia z długimi polimerami, których prawdopodobieństwo splątania rośnie wraz z ich długością [17, 18, 19, 20]. Jednym z najbardziej złożonych zsyntetyzowanych chemicznie rodzajów węzłów jest δ_{19} [77]. W biologii znajdowanie niezmienników albo liczby rozplątaniowej (ang. *unknotting number*) może być przydatne przy badaniu złożonych struktur białek lub kwasów nukleinowych jak DNA. Pozwala to ocenić strukturę lub funkcję danego polimeru, co w przypadku struktur biologicznych niejednokrotnie jest kluczowe.



(a) Trywialny węzeł 0_1 (b) Splot z dwóch węzłów 0_1



(c) Węzeł 3_1

Rysunek 2.5: Rysunki przedstawiające różne rodzaje węzłów: a) trywialny węzeł pierścieniowy 0_1 (ang. *unknot*), b) splot (ang. *link*) utworzony z dwóch trywialnych węzłów 0_1 (ang. *unknot*), c) węzeł na torusie dla przeplecionego pierścienia o oznaczeniu 3_1 , inaczej nazywany węzłem trójlistnej koniczyny ze względu na podobny do niej kształt w rzucie na płaszczyznę (ang. *trefoil knot*).

Rozdział 3

Polimer z wyłączoną objętością pomiędzy dwiema równoległymi ścianami - obliczenia z wykorzystaniem masywnej teorii pola.

W poprzednim rozdziale skoncentrowaliśmy się głównie na teoretycznym opisie modeli polimerowych - od tych najprostszych, aż po nieco bardziej złożone, związane z teorią pola. W bieżącym rozdziale chciałbym omówić model, który jest przedmiotem niniejszej rozprawy - model pierścieniowego polimeru w rozcieńczonym roztworze, umieszczonego w ograniczonej przestrzeni pomiędzy dwoma ścianami z nałożonymi mieszanymi warunkami brzegowymi D-N. Na początku skupię się na opisie analogii pomiędzy magnetykiem a polimerem, a następnie przejdę do zastosowania masywnej teorii pola, przy użyciu której obliczono powyższy model.

3.1 Analogia pomiędzy polimerem i magnetykiem

W roku 1972 Pierre de Gennes [78] opublikował artykuł o wyprowadzeniu wykładników krytycznych dla problemu wyłączonej objętości przy użyciu metody Wilsona [67, 71] dla modelu $O(n)$ Φ^4 wektorowego z n dążącym do 0 a liczbą kroków dążącą do nieskończoności.

Problem wyłączonej objętości może zostać wymodelowany jako SAW na d wymiarowej regularnej sieci z rozwinięciem do drugiego rzędu wymiaru $\epsilon = 4 - d$ [79, 80]. Wykazano, że parametry skalowania dla polimerów, takie jak γ, η, ν były w zgodności z wykładnikami uzyskanymi przez Fischera i Hiley [81]. Odległość koniec-koniec posiada następującą relację w stosunku do liczby monomerów: $\langle R^2 \rangle \sim N^{2\nu}$, gdzie ν to wykładnik Flory'ego. Liczba konfiguracji z jednym końcem zaczepionym wynosi $Z_N \propto q^N N^{\gamma-1}$, γ to parametr krytyczny związany z podatnością, a q aktywność ciśnieniowa lub inaczej fugatywność (ang. *fugacity*), czyli miara potencjału chemicznego idealnego gazu.

Liczba konfiguracji polimeru z dwoma końcami nieruchomymi w odległości $x = \sqrt{(\mathbf{x}_A - \mathbf{x}_B)^2}$, gdzie \mathbf{x}_a oraz \mathbf{x}_b przyjmuje następującą formę w granicy nieskończonej liczby kroków [78]:

$$Z_N(x) \propto q^N N^{-(2-\alpha)}, \quad (3.1)$$

gdzie α to kolejny parametr krytyczny związany z ciepłem właściwym, N reprezentuje długość łańcucha. Powyższy opis jest zgodny z opisem w teorii Flory’ego dla długich łańcuchów w równaniu (2.68). Warto w tym miejscu zaznaczyć, że powyższe rozważania dotyczyły rozcieńczonych polimerów o długich łańcuchach w nieograniczonej przestrzeni, czyli bez żadnych dodatkowych ograniczeń związanych na przykład z geometrią układu. W przypadku polimerów będących w kontakcie ze stałą barierą, jego monomery mogą wchodzić z nią w interakcje. Pojawiają nam się dodatkowe przejścia fazowe pomiędzy stanami zaadsorbowanymi (przejście normalne) i niezaadsorbowanymi (przejście zwyczajne) związanymi z drugim parametrem krytycznym c zależnym od temperatury $c \propto (T - T_a)/T_a$, gdzie T_a to temperatura adsorpcji a T temperatura roztworu. Stan niezaadsorbowany odpowiada $c > 0$ a stan zaadsorbowany $c < 0$. W terminologii teoriopolowej parametr c możemy nazywać powierzchniową stałą sprężenia i tej nazwy będę się starał trzymać w dalszej części.

Najpierw de Gennes, a następnie Barber i inni [82, 83] policzyli wykładniki krytyczne i wyprowadzili skalowanie dla rozcieńczonych, zaadsorbowanych na ograniczającej powierzchni polimerów w roztworze dla trzech wymiarów z wykorzystaniem teorii renormalizacji z rozwinięciem ϵ . W pracy [84] zostało przedstawione ekstensywne porównanie dla trzech stanów: w stanie adsorpcji ($T = T_a$), wolnego przy ścianie ($T > T_a$) oraz wolnego bez ściany (ang. *bulk*) dla krytycznych wykładników. Pokazali również z wykorzystaniem metody Monte Carlo, że temperatura adsorpcji dla samowykluczającego błędzenia losowego wynosi $T = 2.28$ analizując skalowanie wykładników dla różnych temperatur w układzie.

Wraz z rosnącym zainteresowaniem dotyczącym układów polimerowych, metody oraz modele stawały się stopniowo coraz bardziej zaawansowane i zaczęto rozszerzać je czynniki takie jak geometria układów lub topologia samych polimerów przechodząc od liniowych polimerów po pierścieniowe, gwiazdowe i inne na przykład inspirowane naturalnymi przykładami.

Jednym z interesujących zjawisk w kontekście polimerów są efekty deplecyjne, którymi zainteresowano się w latach dziewięćdziesiątych, kiedy wykazano eksperymentalnie ich istnienie [85]. Efekty deplecyjne są siłami międzycząsteczkowymi dla cząstek zanurzonych w roztworze (na przykład koloidalne) wypełnionym dodatkowo znacznie mniejszymi elementami, przykładowo polimerami. Gdy większe cząstki zbliżają się do siebie, tworzą obszar, z którego są wykluczone mniejsze cząstki. Powoduje to niejednorodność w koncentracji roztworu, co prowadzi do różnicy w ciśnieniu osmotycznym i ostatecznie powoduje przyciąganie większych cząstek do siebie lub do ścian naczynia. W 1998 roku [85] udało się eksperymentalnie wykazać istnienie efektów deplecyjnych w rozcieńczonych roztworach polimerowych zawierających cząstki koloidalne. Cząstki te w obecności polimerów oraz ściany zaczynały się do niej przyciągać. Doświadczenia te dały nowy impuls do kolejnych rozważań teoretycznych mających na celu opisanie tych zjawisk [86, 87, 88, 89].

Wracając do analizy teoretycznej z użyciem teoriopolowych narzędzi, a mianowicie przy pomocy rozwinięcia wymiaru ϵ w teorii renormalizacji to ma ona pewne ograniczenia związane z potrzebą liczenia tej teorii w pobliżu czterech wymiarów zgodnie z tym co było wspomniane wcześniej w rozdziale 3.3.1. Dla trzech wymiarów przestrzennych staje się to bardzo trudne lub niewykonalne. Sama renormalizacja w ujęciu ogólnym jest powszechnie używaną techniką w celu usuwania rozbieżności pojawiających się w trakcie obliczeń [67] zakładając podobieństwo w układzie na przestrzeni różnych skal i poprzez wprowadzenie nowych zmiennych w taki sposób, aby usunąć rozbieżne całki.

Jedną z pierwszych metod w postaci rozwinięcia ϵ jak już wcześniej wspomniałem działa

dobrze w pobliżu czterech wymiarów, jednak dla trzech wymiarów przestaje działać. Jedną z takich metod, która może okazać się pomocna jest masywna teoria pola, która radzi sobie z całkami w przestrzeni dokładnie trójwymiarowej [90]. Metoda ta opisana przez Diehla i Shpota dla magnetyków w trzech wymiarach [90] została zastosowana do polimerów po raz pierwszy przez Romeis i Usatenko [32] dla rozcieńczonych roztworów liniowych łańcuchów polimerowych w szczeliny dwóch równoległych ścian. Wykazano wtedy zgodność tej metody z eksperymentem oraz innymi metodami analitycznymi. Dokładnie, w porównaniu do innych metod teoretycznych wyniki były nawet bliższe wynikowi uzyskiwanym w eksperymencie [32]. Metoda była dalej rozwijana i aplikowana do innych polimerów, warunków brzegowych lub geometrii jak w pobliżu koloidalnych cząstek oraz koloidalnych cząstek i ścian.

Sam model łańcucha polimerowego w rozcieńczonym roztworze w szczeliny dwóch równoległych ścian w ogólności może być opisany poniższym hamiltonianem:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}[\vec{\varphi}, \mu_0] &= \int d^d \mathbf{x} \left\{ \frac{1}{2} (\nabla \vec{\varphi})^2 + \frac{\mu_0^2}{2} \vec{\varphi}^2 + \frac{v_0}{4!} (\vec{\varphi}^2)^2 \right\} \\ &+ \sum_{i=1}^2 \frac{c_{i0}}{2} \int d^{d-1} r \vec{\varphi}^2. \end{aligned} \quad (3.2)$$

W powyższym wzorze (3.2), v_0 jest stałą sprzężenia odpowiedzialną za siłę wyłączonej objętości (EVI), $c_{i,0}$ gdzie $i=\{1,2\}$ jest stałą sprzężenia związaną ze ścianą charakteryzującą otaczające powierzchnie graniczne, a μ_0 jest sprzężonym potencjałem chemicznym odpowiadającym nieznormalizowanej masie w rozumieniu masywnej teorii pola.

3.2 Warunki brzegowe

W modelu, ściany oddzielające wewnętrzną część szczeliny od zewnętrznego zbiornika są płaskimi powierzchniami (patrz rys. 3.1), które są oddzielone od siebie odległością L . Na powierzchni można nałożyć jeden z dwóch typów warunków brzegowych: Dirichleta lub Neumanna. Warunki brzegowe D-D występują, gdy funkcja lub pola przyjmują wartość zero na powierzchni, co jest równoważne:

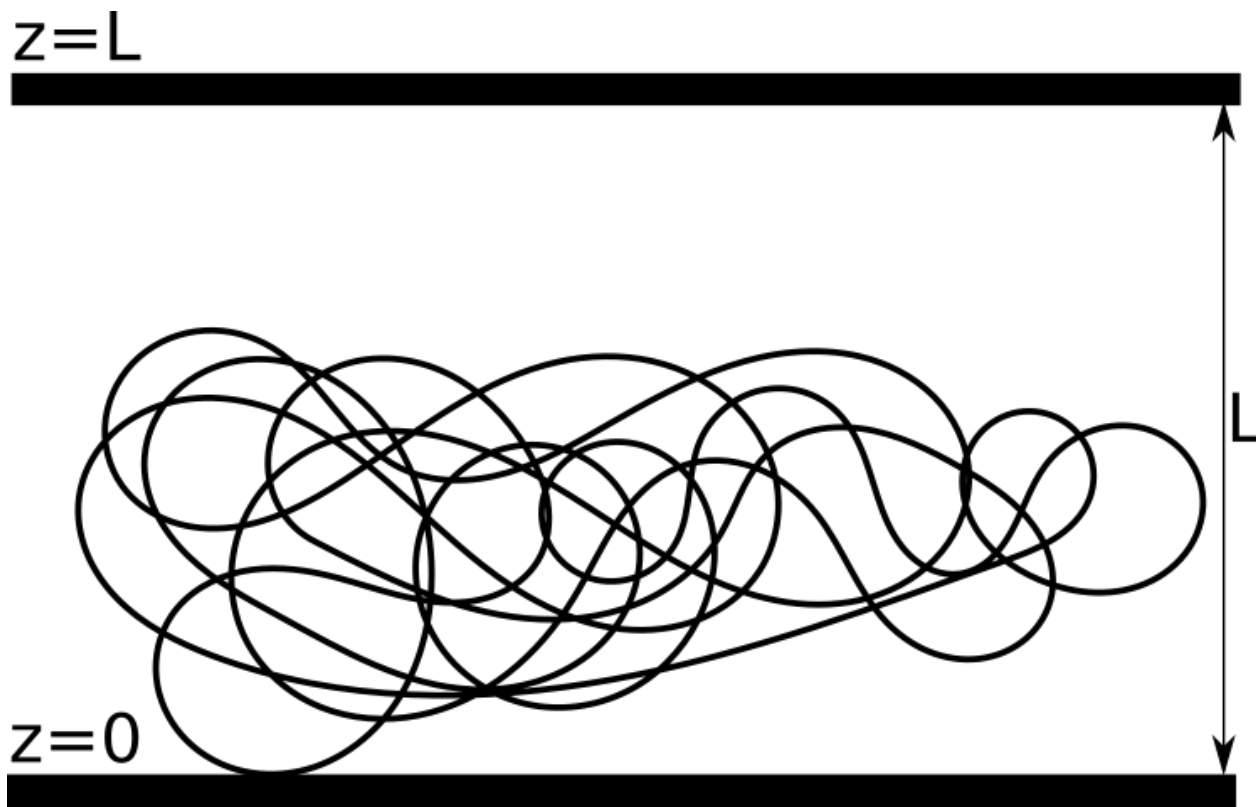
$$\begin{aligned} \vec{\varphi}(\mathbf{r}, 0) &= 0 \\ \vec{\varphi}(\mathbf{r}, L) &= 0, \end{aligned} \quad (3.3)$$

innymi słowy, odpowiada to nieskończenie dużej powierzchniowej stałej sprzężenia:

$$c_1 \rightarrow +\infty, c_2 \rightarrow +\infty. \quad (3.4)$$

Oznacza to, że pole nie istnieje na powierzchni ściany, innymi słowy polimer nie jest w stanie przez nią przeniknąć, a wynikające oddziaływanie jest typu odpychającego. Z kolei, w przypadku warunków brzegowych Neumann-Neumann na obu ściankach odpowiadających sytuacji, kiedy pole na ścianie nie zmienia się:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{\varphi}(\mathbf{r}, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} &= 0 \\ \frac{\partial \vec{\varphi}(\mathbf{r}, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} &= 0, \end{aligned} \quad (3.5)$$



Rysunek 3.1: Schematyczne przedstawienie układu pojedynczego długiego polimeru w ograniczonej przestrzeni pomiędzy dwiema ścianami. Polimer znajduje się w granicy stanu adsorpcji. Warto zwrócić uwagę, że przylega tylko jedną częścią, która akurat znajduje się blisko niego. W granicy adsorpcji polimery zaczynają przylegać do ściany. Jeśli jej dotkną to ich prędkość maleje do zera i w miejscu kontaktu przestają się przemieszczać.

innymi słowy, odpowiada to zerowej powierzchniowej stałej sprzężenia:

$$c_1 \rightarrow 0, c_2 \rightarrow 0. \quad (3.6)$$

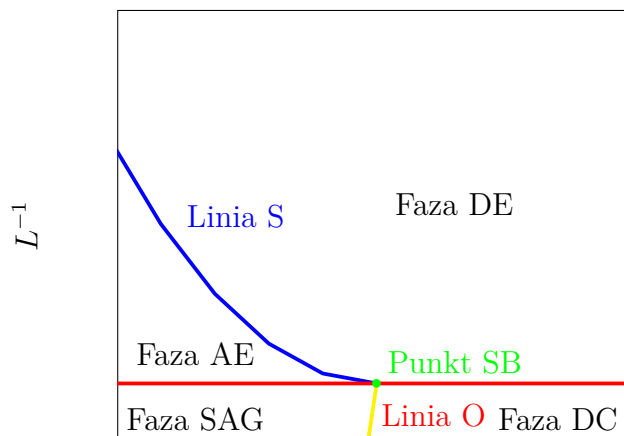
Oznacza to, że polimer pozostaje na ścianie w momencie kontaktu z nią, ponieważ nie może już zmienić swojej pozycji. Ta sytuacja odpowiada polimerom w progu adsorpcji. Na koniec, możemy wyróżnić trzecią kombinację warunków brzegowych, tzw. mieszane warunki brzegowe, w których jedna ściana podlega warunkom Dirichleta, natomiast druga Neumanna zgodnie z poniższym opisem pól na ścianach:

$$\begin{aligned} \vec{\varphi}(\mathbf{r}, 0) &= 0 \\ \frac{\partial \vec{\varphi}(\mathbf{r}, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} &= 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

lub stałych sprzężenia:

$$c_1 \rightarrow +\infty, c_2 \rightarrow 0, \quad (3.8)$$

gdzie stała c_1 jest nieskończona, a c_2 zerowa. Odpowiada to również mieszanej sytuacji oddziaływań, kiedy jedna ściana jest w progu adsorpcji, a druga odpycha polimer.



c

Rysunek 3.2: Diagram fazowy układu polimerowego przy powierzchni. Na rysunku widać fazy zdesorbowane: zapadniętą (DC - ang. *desorbed collapsed*) oraz rozwiniętą (DE - ang. *desorbed expanded*); jak i fazy zaadsorbowane: w postaci globuli na ścianie (SAG - ang. *surface attached globula*) oraz zaadsorbowanej rozwiniętej cząsteczce (AE - ang. *adsorbed expanded*). Przejścia fazowe następują na liniach i punktach granicznych: linia S (niebieska), linia O (czerwona) oraz punkt SB (jasnozielony) [84, 91, 92].

Na rysunku 3.2 zaprezentowano schematycznie diagram fazowy opisujący przejścia fazowe w polimerach przy ścianie w zależności od wartości powierzchniowej stałej sprężenia oraz parametru L^{-1} , gdzie L to długość polimeru dana wzorem: $L = l^2 N$ dla N równemu ilości monomerów i l wielkości monomeru.

3.3 Funkcje korelacji

Funkcje korelacji odgrywają istotną rolę w fizyce polimerów, m.in. w kontekście badania zjawisk krytycznych oraz przejść fazowych. Dzięki nim można wnioskować na temat interakcji pomiędzy monomerami w łańcuchu oraz jego strukturze lub odpowiedzi na zmiany warunków fizycznych jak temperatura, ciśnienie lub ograniczenie przestrzeni.

Jednym z rodzajów funkcji korelacji par cząstek (z ang. *pair correlation function*) $G(r)$, która wylicza prawdopodobieństwo znalezienia dwóch monomerów w pewnej odległości od siebie. Funkcja ta, umożliwia policzenie właściwości strukturalnych polimeru, takich jak promień bezwładności lub odległość koniec-koniec. Innym równie ważnym przykładem wykorzystania funkcji korelacji jest policzenie autokorelacji $C(t)$, która mierzy czasozależne zmiany w łańcuchu, a dokładnie korelacje pomiędzy położeniami różnych monomerów w czasie. Dzięki temu uzyskujemy informacje na temat dynamiki, czasów relaksacji lub odpowiedzi na zaburzenia łańcucha. W ujęciu teoriopolowym polimerów, funkcja korelacji często służy do opisu parametru porządku φ [22]. Opis taki, jest istotny w badaniu zjawisk krytycznych w celu znalezienia krytycznych wykładników dla różnych wielkości jak ciepło właściwe (c_w), długość korelacji (ξ) lub podatność (χ). Dodatkowo, funkcje korelacji odgrywają istotną rolę w grupie renormalizacji, ponieważ możemy je wykorzystać do znalezienia skalowalnego za-

chowania (ang. *scaling behaviour* lub wyznaczania klasy uniwersalności dla różnych układów polimerów [79]).

Badanie zachowania polimerów w pobliżu punktów krytycznych pomaga w odkrywaniu rządzących nimi symetrii, przejść fazowych lub policzenie parametrów skalowania (ang. *scaling parameters*). W przypadku, gdy w trakcie obliczeń napotykamy na nieskończoności to możemy zastosować np. podejście renormalizacji, dobierając odpowiednią skalę poprzez zamianę zmiennych. W obecnej pracy zastosowano podwójną renormalizację zarówno masy m jak i powierzchniowej stałej sprężenia c w celu otrzymania zrenormalizowanej funkcji korelacji. W celu otrzymania funkcji podziału należy policzyć funkcję korelacji. Kiedy mamy do czynienia z efektami wyłączonej objętości musimy wykorzystać rachunek zaburzeń dla więcej niż zerowego rzędu. W ogólnym przypadku funkcji korelacji $G(\mathbf{x}, \mathbf{x})$ opisującej polimery pierścieniowe w reprezentacji położeniowej, będzie ona wyglądać następująco w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}) &= \langle \varphi^\alpha(\mathbf{x}) \varphi^\alpha(\mathbf{x}) \rangle \\ &= \int (D\varphi) \varphi^\alpha(\mathbf{x}) \varphi^\alpha(\mathbf{x}) \exp(-\beta\mathcal{H}_0) \exp(-\beta\mathcal{H}_{int}) \\ &= \int (D\varphi) \varphi^\alpha(\mathbf{x}) \varphi^\alpha(\mathbf{x}) \exp(-\beta\mathcal{H}_0) (1 - \beta\mathcal{H}_{int}), \end{aligned} \quad (3.9)$$

gdzie $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}$, a $D\varphi$ to całka funkcjonalna po wszystkich polach. \mathcal{H}_0 i \mathcal{H}_{int} odpowiadają za część bez interakcji i część z interakcją w hamiltonianie.

3.3.1 Renormalizacja masy i powierzchniowej stałej sprężenia

Metoda renormalizacji, zapoczątkowana przez Kennetha Wilsona [67], odegrała kluczową rolę w badaniu wielkości fizycznych na przestrzeni różnych skal. Pierre-Gilles de Gennes [78],[91] jako pierwszy zastosował metodę Wilsona w fizyce polimerów, skupiając się na policzeniu jednopętlowych poprawek dla liniowego polimeru w nieograniczonej objętości. Od tamtego czasu, metody z rozwinięciem ϵ były intensywnie wykorzystywane w dalszym rozwoju teorii pola. Próbowano je zastosować do kolejnych modeli oraz geometrii, m.in. w fizyce polimerów.

W kontekście przedstawionych badań w rozprawie, były usunięte rozbieżności w funkcji korelacji m.in. z osobliwości w nadfiolecie (UV). Te krótkozasięgowe osobliwości dla polimerów były związane z objętością roztworu oraz obecnością ścian. W celu ich usunięcia, zastosowałem metodę renormalizacji zarówno masy, $\mu_0^2 = \mu^2 + \delta\mu$, jak i powierzchniowej stałej sprężenia, $c_{i_0} = c_i + \delta c_i$ [32, 90].

Podstawową ideą stojącą za tą metodą jest zmiana skali długości w układzie tak, aby nie generować rozbieżności, jednocześnie utrzymując interesujące nas fizyczne aspekty modelu. W tym kontekście, masywna teoria pola, gdzie możemy mieć do czynienia z ustaloną wymiarowością przestrzeni $d < d^*$, okazała się użyteczna. Analogicznie do innych teorii, takich jak elektrodynamika kwantowa (QED), wprowadziłem renormalizację masy i stałej sprężenia w celu usunięcia rozbieżności [31, 32, 90].

Ta technika okazała się skuteczna i została już zastosowana w przypadkach geometrii z jedną lub dwiema ściankami, zarówno dla liniowych, jak i pierścieniowych rzeczywistych polimerów [31, 32, 90] umieszczonych pomiędzy dwiema ściankami z warunkami brzegowymi

D-D. Dla warunków mieszanych udało się jedynie uzyskać wyniki dla idealnych polimerów pierścieniowych [31], dlatego do obecnej pracy zostały wykonane obliczenia dla rzeczywistych polimerów pierścieniowych w mieszanych warunkach brzegowych D-N. Metoda renormalizacji stanowi ważne narzędzie w badaniach nad polimerami, pomagając nam zrozumieć i kontrolować osobliwości, które pojawiają się w obliczeniach, również w tej rozprawie. Jej zalety nie ograniczają się tylko do samych obliczeń, ale pomagają również lepiej zrozumieć samą fizykę opisywanych modeli. Przykładowo, znaleziono w ten sposób górny wymiar krytyczny w polimerach, czyli taki powyżej, którego efekty wyłączonej objętości przestają mieć znaczenie.

W wymiarze $d = 4$ wielkości fizyczne opisujące polimery zaczynają się skalować jak dla idealnego łańcucha gaussowskiego w teorii średniego pola [79], czyli zaczynają zachowywać się jak model błędzenia losowego. W celu lepszego intuicyjnego wyobrażenia tego faktu i jego przyczyn, można sobie wyobrazić, że w 4 i więcej wymiarach dwa nieskorelowane ze sobą błędzenia losowe się nie przetną. Warto tutaj również wspomnieć o kolejnym ciekawym fakcie, moim zdaniem powiązonym z tym, że trójwymiarowe węzły stają się węzłami trywialnymi (0_1) w 4 i więcej wymiarach, tzn. dowolny węzeł jest w stanie się rozplątać.

Model ciągłego łańcucha gaussowskiego może zostać przedstawiony w formie teorii pola z wykorzystaniem transformacji Laplace'a z uwzględnieniem zmiennych gaussowskich $L_0 = l^2 N$, gdzie $l \rightarrow 0$ a $N \rightarrow \infty$. Te granice mogą zostać użyte w celu przeprowadzenia addytywnej renormalizacji w celu usunięcia rozbieżnych całek.

W celu przeprowadzenia pełnej renormalizacji w pierwszej kolejności należy zdefiniować funkcję podziału. Taka funkcja w przypadku modelu polimeru może zostać przedstawiona następująco:

$$Z_c(\mathbf{x}', L_0 | \mathbf{x}, 0) = \sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha} L_0} \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{x}') \varphi_{\alpha}(\mathbf{x}),$$

gdzie φ_{α} jest zupełnym zbiorem ortonormalnych funkcji własnych równania Schrödingera ($\langle \varphi_{\alpha} | \varphi_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$). Tak jak wcześniej wspomniałem, co było to pokazane w modelu ciągłego łańcucha [78], może zostać odwzorowany na teorię pola poprzez transformatę Laplace'a w zmiennych gaussowskich L_0 ze sprzężonym potencjałem chemicznym μ_0 podnoszącym skalę energii w rachunku zaburzeń:

$$G_{\mu_0, c}^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int_0^{\infty} dL_0 e^{-\mu_0 L_0} Z_c(\mathbf{x}', L_0 | \mathbf{x}, 0) = \sum_{\alpha} (\mu_0 + E_{\alpha})^{-1} \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{x}') \varphi_{\alpha}(\mathbf{x}). \quad (3.10)$$

Inaczej, funkcja korelacji $G_{\mu_0, c}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ może zostać zapisana jako całka funkcjonalna po polach $\vec{\varphi}(\mathbf{x})$, z n komponentami parametru porządku, których liczba n dąży do zera ($n \rightarrow 0$), a poszczególne elementy pola mogą zostać zapisane jako $\varphi_i(\mathbf{x})$ $i = \{1, 2, \dots, n\}$, a $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, z)$, więc:

$$G_{\mu_0, c}^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int D[\vec{\varphi}(\mathbf{x})] e^{-\mathcal{H}(\vec{\varphi}, \mu_0)}. \quad (3.11)$$

W powyższym równaniu (3.11) $\mathcal{H}(\vec{\varphi}, \mu_0)$ jest hamiltonianem Landau'a Ginzburga Wilsona opisującym układ w ograniczonej przestrzeni pomiędzy dwiema równoległymi ścianami, którego postać została przedstawiona w równaniu (3.2). Ostatecznie ogólna postać funkcji ko-

relacji opisującej polimer z dwoma końcami została przedstawiona w [32] i wynosi:

$$G^{(N',M_1,M_2,I,I_1,I_2)}(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{r}_{j_1}\}, \{\mathbf{r}_{j_2}\}, \{\mathbf{X}_k\}, \{\mathbf{R}_{l_1}\}, \{\mathbf{R}_{l_2}\}) = \quad (3.12)$$

$$\langle \prod_{i=1}^{N'} \varphi(\mathbf{x}_i) \prod_{j_1=1}^{M_1} \varphi_{s_1}(\mathbf{r}_{j_1}) \prod_{j_2=1}^{M_2} \varphi_{s_2}(\mathbf{r}_{j_2}) \prod_{k=1}^I \frac{1}{2} \varphi^2(\mathbf{X}_k) \prod_{l_1=1}^{I_1} \frac{1}{2} \varphi_{s_1}^2(\mathbf{R}_{l_1}) \prod_{l_2=1}^{I_2} \frac{1}{2} \varphi_{s_2}^2(\mathbf{R}_{l_2}) \rangle,$$

gdzie N' to pola $\varphi(x_i)$ w oddzielnych punktach \mathbf{x}_i ($1 \leq i \leq N'$) w nieograniczonej przestrzeni (objętości), M_1 to pola $\varphi_1(\mathbf{r}_{j_1}, z=0) \equiv \varphi_{s_1}(\mathbf{r}_{j_1})$ na jednej ze ścian w płaszczyźnie XY w $z=0$, a M_2 to pola $\varphi_2(\mathbf{r}_{j_2}, z=0) \equiv \varphi_{s_2}(\mathbf{r}_{j_2})$ dla ściany w płaszczyźnie $z=L$. Wstawienie operatora objętościowego $\frac{1}{2}\varphi^2(\mathbf{X}_k)$ I razy w punktach \mathbf{X}_k z $1 \leq k \leq I$, użyto I_i operatorów powierzchniowych: $\frac{1}{2}\varphi_{s_i}^2(\mathbf{R}_{k_i})$ w punktach \mathbf{R}_{k_i} dla $i = \{1, 2\}$, gdzie $1 \leq l_i \leq I_i$.

Jeśli weźmiemy pod uwagę, że pola powierzchniowe $\varphi_{S_i}(\mathbf{r}_{j_i})$ i operatory powierzchniowe $\frac{1}{2}\varphi_{S_i}^2(\mathbf{R}_i)$, gdzie $i = \{1, 2\}$, skalują się zgodnie z wymiarami inaczej niż te analogiczne dla nieograniczonych przestrzeni (ang. *bulk*) $\varphi(\mathbf{X}_j)$ i $\frac{1}{2}\varphi^2(\mathbf{X}_j)$ [31, 32, 90] to wtedy możemy zapisać zrenormalizowane funkcje korelacyjne dla: N' pól w nieograniczonych przestrzeniach, M_1 pól powierzchniowych dla ściany w $z=0$ oraz M_2 pól dla ściany w $z=L$, oraz operatorów I dla nieograniczonych przestrzeni, I_1 i I_2 dla operatorów powierzchniowych jako [31, 32]:

$$G_R^{(N',M_1,M_2,I,I_1,I_2)}(\mu, v, c_1, c_2, L) \quad (3.13)$$

$$= Z_\varphi^{-\frac{N'+M_1+M_2}{2}} Z_1^{-\frac{M_1}{2}} Z_2^{-\frac{M_2}{2}} Z_{\varphi^2}^I Z_{\varphi_{S_1}^2}^{I_1} Z_{\varphi_{S_2}^2}^{I_2}$$

$$\times G^{(N',M_1,M_2,I,I_1,I_2)}(\mu, v_0, c_{10}, c_{20}, L).$$

W powyższym równaniu (3.13) Z_φ , Z_1 , Z_2 i Z_{φ^2} , $Z_{\varphi_{S_1}^2}$, $Z_{\varphi_{S_2}^2}$ są skończonymi w nadfiolecie (UV-skończonymi) (dla $d < 4$) czynnikami renormalizacyjnymi. Objętościowe i powierzchniowe krótkodystansowe osobliwości funkcji korelacyjnej $G^{(N',M_1,M_2)}$ mogą być usunięte poprzez renormalizację masy (ang. *mass shift*) $\mu_0^2 = \mu^2 + \delta\mu^2$ i renormalizację powierzchniowej stałej sprzężenia $c_{i0} = c_i + \delta c_i$ [31, 32, 90]. Renormalizacja masy μ , stałej sprzężenia v i czynnika renormalizacyjnego Z_φ są przeprowadzone zgodnie ze standardowymi warunkami normalizacyjnymi dla teorii w nieograniczonej przestrzeni [65, 66, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99]. W szczególności dla trzech wymiarów przestrzennych można zastosować metody zaproponowane przez Parisiego [93, 94].

W ogólnym przypadku w celu usunięcia osobliwości w nadfiolecie, w części funkcji korelacyjnej odpowiadającej za interakcje ze ścianami, należy dokonać renormalizacji powierzchniowych stałych sprzężenia przy pomocy δc_i . Dla nieskończonej szczeliny można policzyć funkcje korelacyjną w granicy $L \rightarrow \infty$ [31, 32]. Wyniki przedstawiono w załączniku B. W granicy nieskończonej szczeliny wszystkie warunki przyjmują te same przesunięcia co w przypadku czynników renormalizacyjnych dla pojedynczej ściany w przestrzeni (półprzestrzeni). Warto dodać, że w granicy $c_i \rightarrow \infty$ [90], renormalizacja części powierzchniowej funkcji korelacyjnej staje się addytywna. Funkcje korelacji będą zapisywać w formie uproszczonej, zamiast: $G^{(2,0,0,0,0)}$ będzie $G^{(2)}$ i $G_R^{(2,0,0,0,0)}$ będzie zamienione na $G_R^{(2)}$.

3.4 Reprezentacja mieszana położenia i pędu

W obecnej pracy wykorzystujemy maszyną teorię pola do badania rozcieńczonego polimeru pierścieniowego w geometrii dwóch równoległych ścian, z których jedna jest odpychająca, a druga jest w granicy adsorpcji.

Biorąc pod uwagę symetrię tego modelu, przyjmujemy założenie o niezmienniczości w kierunkach równoległych do powierzchni ścian. W związku z tym, istotnym kierunkiem staje się kierunek prostopadły do ich powierzchni, który m.in. służy do pomiaru odległości pomiędzy ścianami.

W celu uproszczenia schematu całkowania, obiecującym podejściem jest wykonanie całkowania w przestrzeni pędu tylko w kierunkach równoległych do obu ścian, jednocześnie zachowując kierunek prostopadły w przestrzeni współrzędnych [90].

Takie podejście nie tylko upraszcza problem, ale także ułatwia bardziej intuicyjną fizyczną interpretację wyników, ponieważ jesteśmy zainteresowani zachowaniem polimerów w kierunku prostopadłym do ścian.

Przejdźcie do przestrzeni pędów realizujemy za pomocą transformacji Fouriera, którą należy zastosować w wymiarach równoległych do ścian, tj. w $(d - 1)$ wymiarach. Po zastosowaniu transformacji Fouriera propagator swobodny wygląda następująco [31, 32]:

$$\begin{aligned}
 G^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= G_{\parallel}^{(2)}(\mathbf{p} = 0, z, z', \mu_0, c_{10}, c_{20}, L) - \frac{n+2}{6} \frac{v_0}{(2\pi)^{d-1}} \int d^{d-1}q \int_0^L dz'' \\
 &\quad \times G_{\parallel}^{(2)}(0, z, z'', \mu_0, c_{10}, c_{20}, L) G_{\parallel}^{(2)}(\mathbf{q}, z'', z'', \mu_0, c_{10}, c_{20}, L) \\
 &\quad \times G_{\parallel}^{(2)}(0, z'', z', \mu_0, c_{10}, c_{20}, L),
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

gdzie $G^{(2)}(\mathbf{p} = 0, z, z)$ oznacza funkcję korelacyjną, która zawiera dwa pola w nieograniczonej przestrzeni i swobodny propagator $G_{\parallel}^{(2)}(\mathbf{p} = 0, z, z, \mu_0, c_{10}, c_{20}, L)$, który przyjmuje specjalną postać dla pierścieniowego polimeru, przedstawioną w równaniu 3.16 oraz 3.17.

Powyższe równanie (3.14) prezentuje transformację Fouriera, która musi zostać zastosowana niezależnie dla każdego wymiaru równoległego do powierzchni ścian. Stąd wykorzystujemy transformację stosujemy ją w $(d - 1)$ wymiarach - równoległych do obu ścian. Prostopadły kierunek pozostaje w reprezentacji położeniowej, dlatego mówimy o mieszanej reprezentacji położeniowo-pędowej.

Polimery te są ograniczone w przestrzeni pomiędzy dwiema ścianami. Powstała w związku z tym anizotropia wprowadza niezmienniczość w kierunkach równoległych do ścian. W tym przypadku jest możliwe uproszczenie równań dzięki odpowiednio przeprowadzonej transformacji Fouriera i przejściu do mieszanej reprezentacji położeniowo-pędowej (\mathbf{p}, z) . Ostatecznie, możemy otrzymać dzięki temu równania zależne tylko od kierunku prostopadłego do ścian, czyli całki stają się jednowymiarowe. W modelu używam propagatora swobodnego, która w mieszanej reprezentacji położeniowo-pędowej może być przedstawiona w następującej formie [32]:

$$\begin{aligned}
 G_{ij}^{(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; z, z') &= (2\pi)^{d-1} \delta_{ij} \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}') \\
 &\quad G_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z'; \mu_0, c_{10}, c_{20}, L),
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

a propagator swobodny dla modelu [100] $G_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z'; \mu_0, c_{1_0}, c_{2_0}, L)$ uzyskany w [32] można ostatecznie zapisać jako:

$$\begin{aligned}
& G_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z'; \mu_0, c_{1_0}, c_{2_0}, L) \\
&= \frac{1}{2\kappa_0} \left[(\kappa_0^2 + \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{\kappa_0 L} \right. \\
&\quad \left. - (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{-\kappa_0 L} \right]^{-1} \\
&\quad \left[(\kappa_0^2 + \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{\kappa_0(L-|z-z'|)} \right. \\
&\quad + (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{-\kappa_0(L-|z-z'|)} \\
&\quad + (\kappa_0^2 + \kappa_0(c_{2_0} - c_{1_0}) - c_{1_0}c_{2_0})e^{\kappa_0(L-z-z')} \\
&\quad \left. + (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_{2_0} - c_{1_0}) - c_{1_0}c_{2_0})e^{-\kappa_0(L-z-z')} \right],
\end{aligned} \tag{3.16}$$

gdzie $\kappa_0 = \sqrt{\mathbf{p}^2 + \mu_0^2}$, a pęd \mathbf{p} jest równoległy do ścian w $d - 1$ wymiarach, c_{i_0} to dwie stałe sprzężenia, w których $i = \{1, 2\}$ - odpowiada dwóm ścianom w szczelinie.

Warto zwrócić uwagę, że nadal mamy do czynienia z funkcją odpowiadającą przypadkowi liniowego polimeru posiadającego dwa końce. Nas będzie przede wszystkim interesować z punktu widzenia celu badawczego funkcja dla pierścieniowego polimeru, w której oba końce się łączą lub inaczej znajdują się w swoim otoczeniu $\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}$ w granicy $\Delta\mathbf{x} \rightarrow 0$ zmierzającej do zera.

3.5 Opis termodynamiczny

W poniższej sekcji przedstawię krok po kroku uzyskanie bezwymiarowych potencjałów oraz sił deplecyjnych poprzez przedstawienie końcowego schematu obliczeń teoriopolowych w zastosowaniu dla polimerów pierścieniowych w ograniczonych w szczelinie o mieszanych warunkach brzegowych. Następnie przejdę przez przekształcenia natury termodynamicznej w celu uzyskania bezwymiarowych postaci dla deplecyjnych potencjałów oddziaływania oraz sił. Przedstawiony model to rzeczywisty łańcuch polimerowy o pierścieniowej topologii z uwzględnieniem efektów wyłączonej objętości w dobrym rozpuszczalniku. W pierwszej kolejności przedstawię sposób na wyznaczenie funkcji podziału dla pojedynczego łańcucha polimerowego poprzez przejście do teorii pola poprzez zastosowanie odwrotnej transformacji Laplace'a dla funkcji korelacji.

Dzięki funkcji podziału możliwe będzie otrzymanie szukanych wielkości termodynamicznych opisujących model zgodnie ze schematem opracowanym w [32, 89], który był już zastosowany do modeli rozcieńczonych łańcuchów polimerowych liniowych [32, 89] w ograniczonej przestrzeni szczeliny o dwóch równoległych ścianach z trzema rodzajami warunków zadanych na nich D-D, D-N oraz N-N. Zastosowano również tę metodę do rozcieńczonych polimerów pierścieniowych w ograniczonych przestrzeniach dla idealnego łańcucha dla tych samych warunków brzegowych, a dla rzeczywistego tylko dla warunków D-D [31]. Zakładamy, że polimer znajduje się w równowadze termodynamicznej z otaczającą przestrzenią.

Sam polimer pierścieniowym jest łańcuchem bez węzłów o oznaczeniu topologii 0_1 wg notacji Alexandra-Briggsa.

Kontynuując rozważania z poprzedniej sekcji 3.4 warto zwrócić uwagę na to, że w przypadku modelu rozpatrywanego w rozprawie mamy do czynienia z rzeczywistym pierścieniowym polimerem 0_1 dla warunków brzegowych D-N. Najprościej można go sobie wyobrazić jako polimer liniowy z połączonymi końcami. W równaniu (3.16) została przedstawiona transformacja propagatora swobodnego dla polimeru liniowego. W przypadku liniowego polimeru punkty końcowe odpowiadają rzeczywistym końcom łańcucha. W przypadku polimerów pierścieniowych można zastosować przybliżenie obu końców będących w swoim sąsiedztwie, tzn. można nadać pierwszemu końcowi położenie $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, z)$ a w przypadku drugiego zakładamy, że jest w jego pobliżu, czyli $\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta\mathbf{x} = (\mathbf{r}, z) + \Delta\mathbf{x}$ w odległości $\Delta\mathbf{x} \rightarrow 0$ zmierzającej do zera. Udało się dzięki temu zredukować część całek w ostatecznym wyrażeniu w modelu, aby otrzymać funkcję podziału.

W związku z powyższym wyrażenie (3.16) na swobodny propagator dla pierścieniowego łańcucha polimerowego $G_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z; \mu_0, c_{1_0}, c_{2_0}, L)$ (z połączonymi końcami) otrzymany w [31, 32] można przedstawić następująco:

$$\begin{aligned}
& G_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z; \mu_0, c_{1_0}, c_{2_0}, L) \tag{3.17} \\
&= \frac{1}{2\kappa_0} \left[(\kappa_0^2 + \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{\kappa_0 L} \right. \\
&\quad \left. - (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{-\kappa_0 L} \right]^{-1} \\
&\quad \left[(\kappa_0^2 + \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{\kappa_0 L} \right. \\
&\quad \left. + (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{-\kappa_0 L} \right. \\
&\quad \left. + (\kappa_0^2 + \kappa_0(c_{2_0} - c_{1_0}) - c_{1_0}c_{2_0})e^{\kappa_0(L-2z)} \right. \\
&\quad \left. + (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_{2_0} - c_{1_0}) - c_{1_0}c_{2_0})e^{-\kappa_0(L-2z)} \right], \tag{3.18}
\end{aligned}$$

gdzie $\kappa_0 = \sqrt{\mathbf{p}^2 + \mu_0^2}$, \mathbf{p} jest równoległy do ścian pęd w $d - 1$ wymiarach, c_{i_0} to dwie stałe sprzężenia, w których indeksy $i = \{1, 2\}$ odpowiadają odpowiednio ścianie odpychającej i przyciągającej w szczeliny.

W celu uzyskania bezwymiarowej siły deplecyjnej należy przeprowadzić dodatkowo pewne obliczenia termodynamiczne. Potrzebna jest energia swobodna wielkiego zespołu kanonicznego włączając w to wkłady od przestrzeni objętościowej, oraz szczeliny dla każdej ze ścian analogicznie jak to było zaproponowane dla liniowych łańcuchów polimerowych w [31, 32, 89]. Biorąc powyższe argumenty pod uwagę, ogólne wyrażenie dla funkcji podziału dla polimeru pierścieniowego w ograniczonej przestrzeni, jaką jest szczelina, może zostać przedstawione w następującej formie [31]:

$$\begin{aligned}
& \mathcal{Z}_{\parallel}(L) = \lim_{\Delta\mathbf{x} \rightarrow 0} \int_V d^d\mathbf{x} \mathcal{Z}_{\parallel}(\mathbf{x}, \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}) \tag{3.19} \\
&= \lim_{\Delta\mathbf{x} \rightarrow 0} \int_{V_0} d^d\mathbf{x} \mathcal{Z}_o(\mathbf{x}, \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}) \\
&\quad + \lim_{\Delta\mathbf{x} \rightarrow 0} \int_{V_i} d^d\mathbf{x} \mathcal{Z}_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}),
\end{aligned}$$

gdzie cały badany układ o objętości V można podzielić na niezależne podukłady V_i (i - wewnątrz szczeliny) i na zewnątrz szczeliny V_o (o - część na zewnątrz od szczeliny). Wtedy powyższe wyrażenie można wykorzystać do wyliczenia zredukowanej energii swobodnej zgodnie z opisem [31, 32, 89] przekształcić do:

$$\frac{1}{V} \int_{V_o} d^d \mathbf{x} \left(\frac{\hat{\mathcal{Z}}_o(z)}{\mathcal{Z}_b} - 1 \right) + \frac{1}{V} \int_{V_i} d^d \mathbf{x} \frac{\hat{\mathcal{Z}}_i(z)}{\mathcal{Z}_b}, \quad (3.20)$$

gdzie $\mathcal{Z} = V \mathcal{Z}_b$, $\mathcal{Z}_b = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \int_V d^d \mathbf{x} \mathcal{Z}_b(\mathbf{x}, \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x})$ i $\mathcal{Z}_b(\mathbf{x}, \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x})$ jest funkcją podziału dla pojedynczego polimeru w roztworze w nieograniczonej przestrzeni z końcami zaczepionymi i $\mathcal{Z}_{o,i}(z) = \int_{V_{o,i}} d^d \mathbf{x} \mathcal{Z}_{||}(\mathbf{x}, \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x})$. Dzięki takiemu rozbięciu funkcji podziału na przestrzeń wewnętrzną i zewnętrzną, możemy zapisać pełny wzór na zredukowaną energię swobodną:

$$\begin{aligned} \delta f &= \frac{\delta F}{n_p k_B T} = L - \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \int_{V_i} d^d \mathbf{x} \frac{\mathcal{Z}_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}')}{\mathcal{Z}_b} \\ &+ \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \int_{V_{HS_1}} d^d \mathbf{x} \left(\frac{\mathcal{Z}_{HS_1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x})}{\mathcal{Z}_b} - 1 \right) \\ &+ \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \int_{V_{HS_2}} d^d \mathbf{x} \left(\frac{\mathcal{Z}_{HS_2}(\mathbf{x}, \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x})}{\mathcal{Z}_b} - 1 \right), \end{aligned} \quad (3.21)$$

gdzie n_p jest gęstością liczbową łańcucha polimerowego w otwartej przestrzeni i może być określona przez $n_p = \frac{\tilde{N}}{V}$, przy czym \tilde{N} to liczba polimerów w roztworze.

W granicy termodynamicznej ($\mathcal{N}, V \rightarrow \infty$) pierwszy wkład w równaniu (3.20) znika, energia jest liczona dla jednostkowej powierzchni równej $A = 1$. Następnie mając na uwadze opisaną transformatę Fouriera w sekcji 3.4 można zastosować ją w kierunkach równoległych do powierzchni ograniczających. Wtedy przestrzeń dla $d - 1$ wymiarów się upraszcza i w równaniu 3.21 pozostają funkcje, które są już tylko zależne od kierunku prostopadłego, a mianowicie zmiennej z :

$$\begin{aligned} \delta f &= L - \int_{V_i} d^d \mathbf{x} \frac{\mathcal{Z}_i(z)}{\mathcal{Z}_b} \\ &+ \int_{V_{HS_1}} d^d \mathbf{x} \left(\frac{\mathcal{Z}_{HS_1}(z)}{\mathcal{Z}_b} - 1 \right) + \int_{V_{HS_2}} d^d \mathbf{x} \left(\frac{\mathcal{Z}_{HS_2}(z)}{\mathcal{Z}_b} - 1 \right), \end{aligned} \quad (3.22)$$

Funkcja podziału w półprzestrzeni wygląda następująco:

$$\mathcal{Z}_{HS_i}(z) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \int_{V_{HS_i}} d^d \mathbf{x}' \mathcal{Z}_{HS_i}(\mathbf{x}, \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}), \quad (3.23)$$

gdzie $i = 1, 2$ i $\mathcal{Z}_{HS_i}(\mathbf{x}, \mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x})$ jest funkcją rozkładu dla polimeru w półprzestrzeni z dwoma końcami umieszczonymi w dwóch punktach zgodnie z wcześniejszym opisem odpowiednim dla pierścieniowego polimeru \mathbf{x} i $\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}$. W celu wyliczenia bezpośrednich wartości dla funkcji podziału należy obliczyć odwrotną transformatę Laplace'a z każdego z propagatorów dla danej części zredukowanej energii swobodnej.

Finalnie, możemy podzielić zredukowaną energię swobodną, która jest w jednostkach długości przez kolejną wielkość w jednostce długości, np. rozmiar wg jednego z wymiarów w

otwartej przestrzeni (R_x) co daje nam nową wielkość, tzw. uniwersalną bezwymiarową funkcję skalującą (ang. *universal dimensionless scaling function*):

$$\Theta(y) = \frac{\delta f}{R_x}, \quad (3.24)$$

gdzie $y = \frac{L}{R_x}$ to uniwersalna zmienna skalująca i dla pierścieniowego łańcucha polimerowego R_x jest dane relacją do promienia bezwładności $R_g^2 = \frac{\chi^2 \cdot R_x^2}{2}$ z χ będącym uniwersalnym prefaktorem dla idealnego łańcucha polimerowego równemu jedności, a dla rzeczywistego łańcucha z efektem wyłączonej objętości w trzech wymiarach przestrzennych ($d = 3$) $\chi^2 = 0.958$ [80, 91]. Warto dodatkowo zwrócić uwagę, że dla pierścieniowych łańcuchów polimerowych używamy innego skalowania $R_g \gg 2L$ niż dla liniowych łańcuchów polimerowych $R_g \gg L$. Związane jest to z różnicami w geometrii modelu. Następnie możemy napisać wzór na deplecyjną siłę pomiędzy dwiema ścianami poprzez zróżniczkowanie uniwersalnej funkcji skalującej analogicznie jak to było zrobione w [32, 89]:

$$\Gamma(y) = -\frac{d(\delta f)}{dL} = -\frac{d\Theta(y)}{dy}. \quad (3.25)$$

Kontynuując powyższe rozważania możemy policzyć całkowitą energię swobodną wielkiego zespołu kanonicznego w układzie: Ω :

$$\Omega = -n_p k_B T A L \omega, \quad (3.26)$$

gdzie $\omega = \frac{1}{L} \int_{L_0} dz \frac{\mathcal{Z}_i(z)}{\mathcal{Z}_b}$. Biorąc pod uwagę zredukowaną energię swobodną z powyższego równania (3.22), możemy przekształcić całkowitą energię swobodną do następującego wyrażenia:

$$\frac{\Omega}{n_p k_B T} = f_b L + f_{s_1} + f_{s_2} + \delta f, \quad (3.27)$$

gdzie objętościowa energia swobodna dla jendostki objętości wynosi $f_b = -1$, a zredukowana powierzchniowa energia swobodna dla jednostkowej powierzchni wyniosła:

$$f_{s_i} = \int_{V_{HS_i}} dz \left(1 - \frac{\mathcal{Z}_{HS_i}(z)}{\mathcal{Z}_b} \right). \quad (3.28)$$

Analogicznie dla układów magnetycznych możemy otrzymać podatność χ układu:

$$\chi = \frac{1}{V} \int_V \int_V' d^d \mathbf{x} \langle \vec{\varphi}_1(\mathbf{x}) \vec{\varphi}_1(\mathbf{x}') \rangle. \quad (3.29)$$

Po podzieleniu zredukowanej energii swobodnej, równanie (3.22), przez rzut odległości koniec-koniec na oś x otrzymujemy uniwersalną bezwymiarową funkcję skalującą, równanie (3.24), dla deplecyjnego potencjału oddziaływania. Po zróżniczkowaniu przez bezwymiarową zmienną skalującą $y = \frac{L}{R_x}$ otrzymujemy deplecyjną siłę pomiędzy obiema ścianami.

Bazując na propagatorze, równanie (3.16), funkcji podziału, równaniu (3.19), wzorze na zredukowaną energię swobodną oraz równaniu (3.22) i na uniwersalnej bezwymiarowej funkcji skalującej obliczono bezwymiarowa wartość deplecyjnego potencjału oddziaływania dla rozcieńczonego roztworu polimerów pierścieniowych, równanie (3.30). Innymi słowy obliczono

bezwymiarową wartość deplecyjnego potencjału oddziaływania w szczelinie dwóch równoległych ścian o mieszanych warunkach brzegowych metodą masywnej teorii pola w przybliżeniu jednopętlowym dla trzech wymiarów przestrzennych, której wyrażenie jest przedstawione poniżej:

$$\begin{aligned} \Theta_{DN}^{R,EVI}(y) = & \quad (3.30) \\ & y \left(e^{-\frac{y^2}{2}} - e^{-2y^2} \right) + \frac{y}{2} (\tilde{A}e^{-2y^2} - \tilde{B}e^{-\frac{y^2}{2}}) \\ & - \frac{\sqrt{2\pi}}{4} (\tilde{C} \operatorname{Erfc}(\frac{y}{\sqrt{2}}) - (\frac{3}{4} + \tilde{C}) \operatorname{Erfc}\sqrt{2}y) \\ & + \sqrt{2\pi} \frac{B}{8} + \frac{\sqrt{2\pi}}{16} (2 \ln 2 + \pi - 1), \end{aligned}$$

gdzie wprowadzono odpowiednie oznaczenia dla stałych \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} , równania (3.31), w celu uproszczenia zapisu powyższej formuły (3.30):

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= 1 + 2 \ln 2 + \gamma_E + \Psi^{(0)}(\frac{1}{2}) - \pi, \\ \tilde{B} &= \ln 2 + \frac{\gamma_E}{2} + \frac{\Psi^{(0)}(\frac{1}{2})}{2} - \sqrt{\pi}, \\ \tilde{C} &= 3 + \ln 2 + \Psi^{(0)}(\frac{1}{2}) + \gamma_E - \sqrt{\pi}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

gdzie użyto następujących wielkości: $\operatorname{Erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-t^2} dt$, γ_E to gamma Eulera, $\Psi^{(0)}$ to zerowa pochodna funkcji digamma. Bezwymiarowa wartość siły deplecyjnej policzona przy pomocy masywnej teorii pola dla rozcieńczonego roztworu polimerów pierścieniowych w geometrii szczeliny o mieszanych warunkach brzegowych D-N z wykorzystaniem poprzednich oznaczeń, równania (3.31), wygląda następująco:

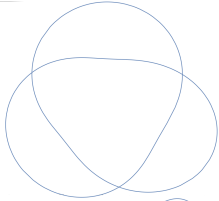
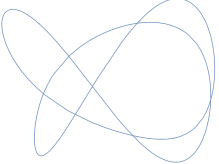
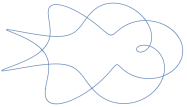
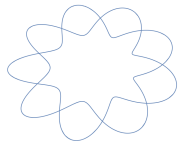
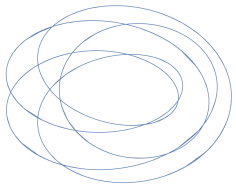
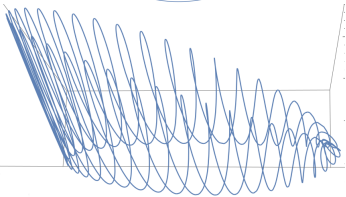
$$\begin{aligned} \Gamma_{DN}^{R,EVI}(y) &= 2e^{-2y^2} - 2e^{-8y^2} + (\tilde{A}e^{-8y^2} - \tilde{B}e^{-2y^2}) \\ &\quad - \frac{1}{2} (4\tilde{D}e^{-8y^2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} - 2\tilde{C}e^{-2y^2} \sqrt{\frac{2}{\pi}}) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \\ &+ 2y(16e^{-8y^2}y - 4e^{-2y^2}y) + y(4\tilde{B}e^{-2y^2}y - 16y\tilde{A}e^{-8y^2}), \end{aligned} \quad (3.32)$$

w którym występuje dodatkowo stała \tilde{D} równa:

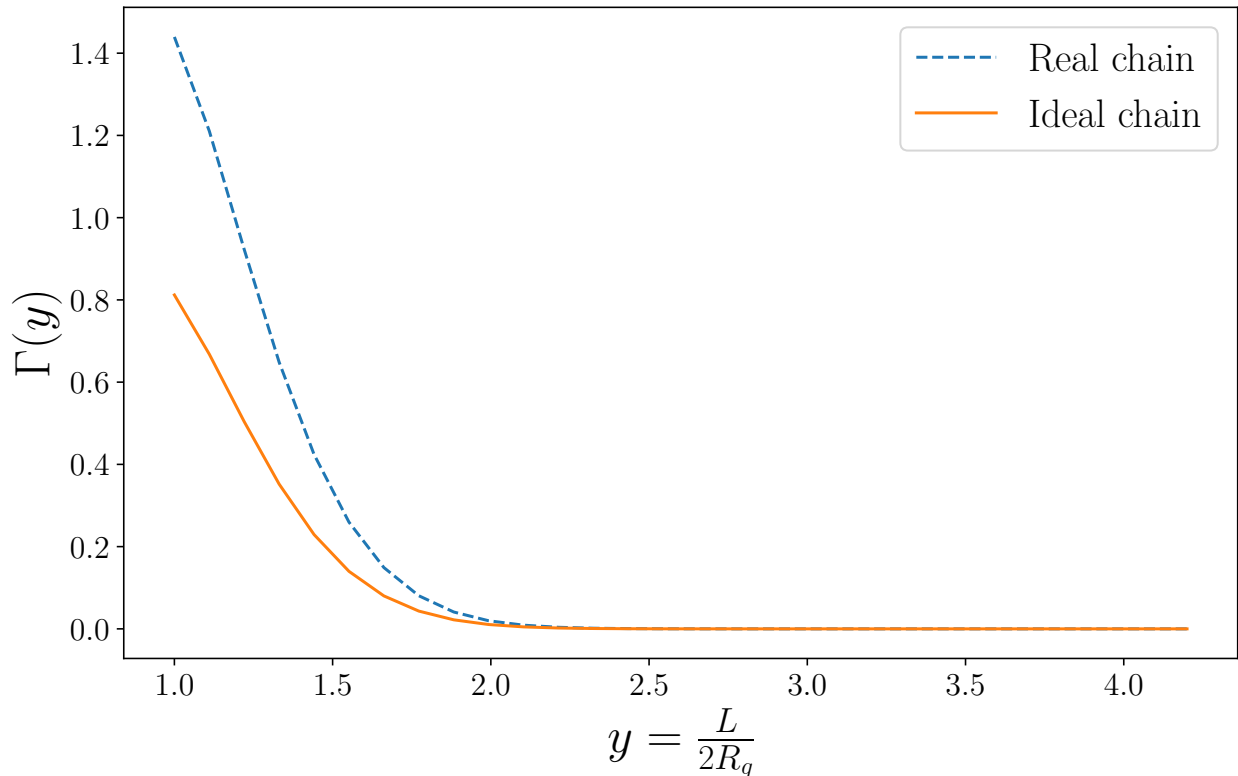
$$\tilde{D} = 3\frac{3}{4} + \ln 2 + \Psi^{(0)}(\frac{1}{2}) + \gamma_E - \frac{\pi}{2}.$$

Jednym z kluczowych kroków w powyższych obliczeniach było zastosowanie renormalizacji masy $m = m_0 + \delta m$ jak i renormalizacji powierzchniowi stałej sprężenia $c = c_0 + \delta c$ w celu usunięcia rozbieżności z funkcji korelacji.

Wyniki zostały zaprezentowane na wyk. 3.3, na którym są widać siłę odpychającą dla idealnego oraz dla rzeczywistego polimeru pierścieniowego otrzymanego metodą masywnej teorii pola w $d = 3$ wymiarach w przybliżeniu jednopętlowym w szczelinie dwóch równoległych ścianek dla mieszanych warunkach brzegowych (D-N). Wyniki dla idealnego polimeru zostały otrzymane w [31].

Typ węzła	Rysunek poglądowy	Promień bezwładności
3_1		4.0893
6_1		3.5128
7_1		3.4318
9_1		3.2817
10_{124}		3.2355
Węzeł skręcony z $n = 20$		2.8073

Tablica 3.1: Promień bezwładności dla różnych topologii pierścieni polimerowych otrzymane przy pomocy symulacji dynamiki molekularnej. Należy zwrócić uwagę na malejący promień bezwładności wraz z komplikacją topologii pierścienia, tzn. ilością przecięć w rzucie na płaszczyznę. Opis przeprowadzonych symulacji znajduje się w kolejnym rozdziale, dotyczącym symulacji z wykorzystaniem dynamiki molekularnej, szczegóły w tekście.



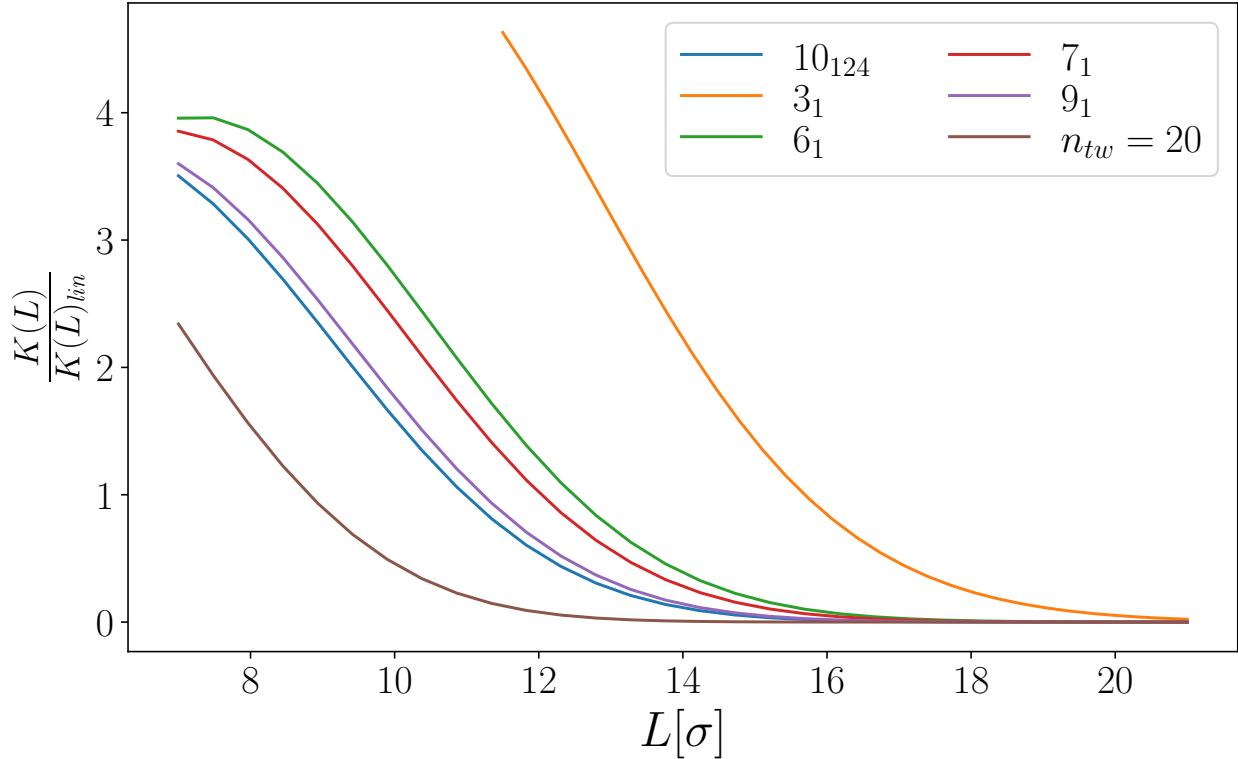
Rysunek 3.3: Bezwymiarowe wartości deplecyjnych sił dla rozcieńczonego roztworu idealnego oraz rzeczywistego polimeru pierścieniowego otrzymanego metodą masywnej teorii pola w $d = 3$ wymiarach w przybliżeniu jednopętlowym w szczelinie dwóch równoległych ścianek dla warunków brzegowych Dirichleta-Neumanna (D-N). Na wykresie wyidać, że rzeczywisty pierścień polimerowy wpływa na powstanie większej siły deplecyjnej w stosunku do polimeru idealnego otrzymanego w [31, 101]

Na wykresie (rys. 3.3) widać, że rzeczywisty pierścień polimerowy wpływa na powstanie większej siły deplecyjnej w stosunku do polimeru idealnego. Różnica pomiędzy tymi modelami bierze się z efektów wyłączonej objętości pod postacią wyrazu $\frac{v_0}{4!}(\varphi^2)^2$ w hamiltonianie co ma swoje konsekwencje w komplikacji późniejszej obliczeń.

Rys. (3.4) prezentuje analitycznie obliczone stosunki sił entropowych rozcieńczonego roztworu rzeczywistych pierścieni polimerowych dla różnych struktur topologicznych do rozcieńczonego roztworu rzeczywistych liniowych łańcuchów polimerowych z EVI w szerokiej szczelinie dwóch równoległych ścian z warunkami brzegowymi D-N na ściankach. W kierunku równoległym funkcje są niezmiennicze tak jak wspomniano wcześniej przy opisie modelu.

Wartość siły została uzyskana przy pomocy masywnej teorii pola, po czym została przeskalowana w zależności od promieni bezwładności uzyskanych przy pomocy dynamiki molekularnej. Opis przeprowadzonych symulacji znajduje się w kolejnym rozdziale, dotyczącym symulacji z wykorzystaniem dynamiki molekularnej. Uznałem, że dobrze będzie w ten sposób przedstawić, aby zachować z jednej strony ciągłość prezentowanych wyników, a z drugiej klasyfikację głównych wyników ze względu na wykorzystane metody obliczeniowe.

Na rysunku można zauważyć, że wszystkie siły dążą do zera. Najszybciej, w funkcji



Rysunek 3.4: Stosunek sił entropowych dla rozcieńczonego roztworu polimerowych rzeczywistych pierścieni polimerowych do siły entropowej pojawiającej się rozcieńczonym roztworze liniowych polimerów w zależności od szerokości szczeliny oraz topologii łańcucha w szczelinie dwóch równoległych ścian o mieszanych warunkach brzegowych, czyli Dirichleta na jednej i Neumanna na drugiej ścianie. Wartość siły została uzyskana przy pomocy masywnej teorii pola, po czym została przeskalowana w zależności od promieni bezwładności uzyskanych przy pomocy dynamiki molekularnej. Na rysunku widać że wszystkie siły dążą do zera wraz ze wzrostem odległości pomiędzy szczelinami. Najszybciej w funkcji odległości od ściany przyciągającej zero osiągają najbardziej złożone topologie, czyli węzeł hiperboliczny o liczbie skręceń $n = 20$. Wynik jest jakościowo zgodny z wynikiem uzyskanym w symulacji komputerowej z użyciem dynamiki molekularnej, w której dla szerokiej szczeliny relacja była podobna, najbardziej skomplikowane topologicznie struktury, najszybciej osiągały graniczną minimalną wartość (patrz rys. (4.3)). Przeprowadzone obliczenia z wykorzystaniem masywnej teorii pola wykonane zostały w dziedzinie szerokiej szczeliny, dlatego nie możemy ekstrapolować wyników dla wartości mniejszych i w regionie wąskiej szczeliny wyników nie można porównać [101].

odległości od ściany przyciągającej, zero osiągają najbardziej złożone topologie, czyli węzeł hiperboliczny o liczbie skręceń $n = 20$. Wynik jest jakościowo zgodny z wynikiem uzyskanym w symulacji komputerowej z użyciem dynamiki molekularnej, w której dla szerokiej szczeliny relacja była podobna, najbardziej skomplikowane topologicznie struktury, najszybciej osiągały graniczną minimalną wartość (patrz rys. (4.3)).

Przeprowadzone obliczenia z wykorzystaniem masywnej teorii pola wykonane zostały w dziedzinie szerokiej szczeliny, dlatego nie możemy ekstrapolować wyników dla wartości mniejszych. Z tego względu dla wąskiej szczeliny nie można porównać wyników pomiędzy symulacją a obliczeniami analitycznymi.

Analitycznie policzone siły entropowe dla rozcieńczonego roztworu rys. 3.5 a) idealnych oraz rys. 3.5 b) rzeczywistych polimerów pierścieniowych w szczelinie dla dwóch równoległych ścian, gdzie jedna jest odpychająca a druga przyciągająca. Obliczenia siły wykonano bazując na masywnej teorii pola zgodnie ze wzorem:

$$K(L) = -\Gamma \left(\frac{L}{2R_g} \right). \quad (3.33)$$

Wykresy narysowane są dla polimerów różniących się promieniami bezwładności uzyskanymi przy pomocy symulacji dynamiki molekularnej. Widoczne są różnice przede wszystkim w skali wykresów, tzn. idealne pierścienie polimerowe wykazują mniejszą wartość bezwzględną w stosunku do rzeczywistych. Zależności między polimerami utrzymują się na tym samym poziomie.

3.6 Podsumowanie

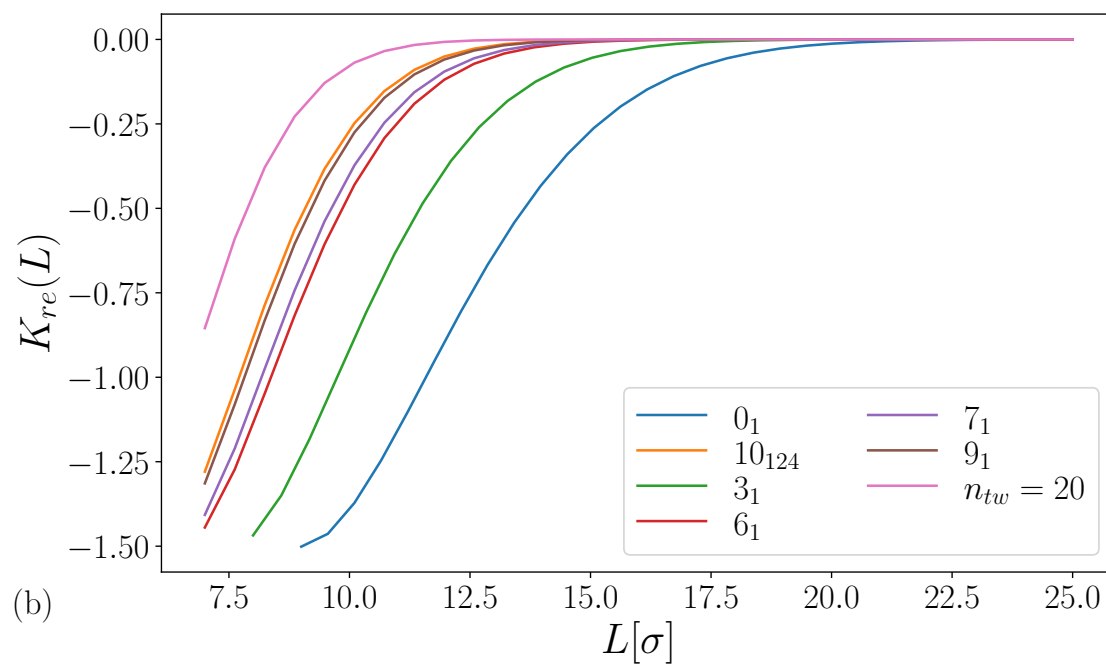
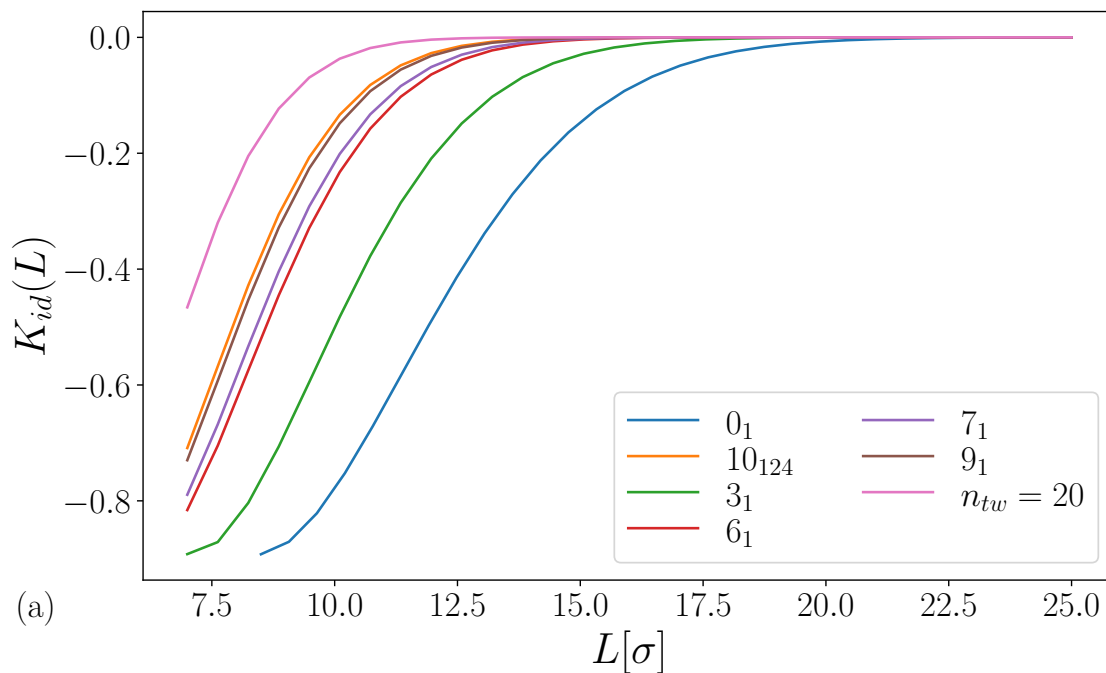
W tym rozdziale przedstawiono obliczenia dotyczące oddziaływania deplecyjnego i siły deplecyjnej dla rozcieńczonego roztworu rzeczywistych polimerów pierścieniowych z efektami wyłączonej objętości (EVI) w szczelinie pomiędzy dwoma równoległymi ścianami dla mieszanych warunków brzegowych D-N. Wykorzystano do tego masywną teorię pola w przybliżeniu jednopętlowym w trzech wymiarach przestrzennych.

Analiza rysunków 3.3, 3.5 a) i 3.5 b) pozwala zauważyć, że pierścien polimerowy w praktyce generuje większą siłę deplecyjną w porównaniu do polimeru idealnego. Chociaż wszystkie siły deplecyjne z czasem zbiegają do zera, to proces ten najszybciej zachodzi dla topologii najbardziej złożonych, takich jak węzeł hiperboliczny o liczbie skręceń $n = 20$.

Wykorzystano renormalizację masy i powierzchniowej stałej sprężenia, aby usunąć rozbieżności z funkcji korelacji. Porównanie jakościowe do wyników symulacji komputerowych zostanie przedstawione na końcu kolejnego rozdziału.

Dodatkowo, zaprezentowano tabelę z promieniami bezwładności dla różnych topologii pierścieni polimerowych, uzyskanych za pomocą symulacji dynamiki molekularnej. Ich dokładny opis zostanie przedstawiony w kolejnym rozdziale, ale już teraz warto odwołać się do tych danych, ze względu na ich wykorzystanie w rysunkach 3.4 i 3.5.

Rysunek 3.4 pokazuje, że wykorzystując masywną teorię pola i uzyskane promienie bezwładności, możemy zauważyć, że dla węższych szczelin stosunek siły entropowej wynikającej z obecności bardziej złożonych polimerów do siły entropowej dla liniowego łańcucha polimerowego maleje do zera.



Rysunek 3.5: Analitycznie policzone siły entropowe dla rozcieńczonego roztworu (a) idealnych oraz (b) rzeczywistych pierścieni polimerowych w szczelinie dwóch równoległych ścian, gdzie jedna jest odpychająca a druga przyciągająca. Obliczenia siły wykonano przy pomocy masywnej teorii pola. Wykresy narysowane są dla polimerów różniących się promieniami bezwładności uzyskanymi przy pomocy symulacji dynamiki molekularnej. Widoczne różnice są przede wszystkim widoczne w skali wykresów, tzn. idealne pierścienie polimerowe wykazują mniejszą bezwzględnie wartość w stosunku do rzeczywistych. Zależności między polimerami utrzymują się na tym samym poziomie [101].

Rozdział 4

Polimer pomiędzy dwiema równoległymi ścianami - symulacje z wykorzystaniem dynamiki molekularnej

4.1 Model i metody

Dynamika molekularna to metoda symulacji komputerowej służąca do analizowania fizycznych ruchów atomów i cząsteczek. Symulacje polimerów można podzielić na dwie grupy: atomistyczne lub metody gruboziarniste [102]. Modele atomistyczne są dobre do badania lokalnych parametrów polimerów, takich jak wewnętrzne rozmieszczenie atomów w monomerach. Zazwyczaj obejmują one krótkie czasy od $1fs$ do $100ns$ i skalę długości rzędu $0.1 - 10nm$.

Z drugiej strony, modele gruboziarniste pozwalają na większą elastyczność w odniesieniu do ogólnej struktury polimerów. Polimery są reprezentowane przez ogólne jednostki nazywane ziarnami lub koralikami (ang. *beads*), które mogą odpowiadać monomerom lub większym częściom polimerów. Umożliwia to zwiększenie skali długości i czasu symulacji kosztem szczegółowej struktury pojedynczych monomerów.

W dynamice molekularnej umożliwiamy koralikom lub atomom oddziaływanie ze sobą zgodnie z ustalonymi potencjałami, co daje wgląd w dynamikę układu. Najczęściej osiąga się to, numerycznie rozwiązując równania ruchu Newtona dla układu oddziałujących cząstek. Siły między cząstkami można obliczyć na podstawie potencjałów międzyatomowych lub pól sił.

W celu wykonania symulacji metodą dynamiki molekularnej skorzystałem z pakietu LAMMPS (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator) [103] dla polimerów pierścieniowych zawierających 360 ziaren - monomerów. W celu uproszczenia komunikacji w dalszej części będę posługiwał się pojęciem monomeru, ponieważ w tym kontekście są sobie równoważne. W badaniach dynamiki molekularnej kluczowe są użyte potencjały. W celu wymodelowania interakcji sąsiednich monomerów użyto potencjału FENE (ang. *Finitely*

Extensible Nonlinear Elastic) w następującej postaci [104]:

$$U_{\text{FENE}}(r) = -\frac{KR_0^2}{2} \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right], \quad (4.1)$$

dla $r < R_0$, gdzie $R_0 = 1.0$ i $K = 40.0$. Dla odległości $r > R_0$ potencjał wynosił $U_{\text{FENE}}(r) = 0$. Odpychanie pomiędzy parami monomerów wymodelowano wykorzystując standardowy potencjał Lennarda-Jonesa 12-6 (LJ):

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.2)$$

dla odległości $r \leq r_{\min}$, gdzie r_{\min} było otrzymane z warunku $dU_{\text{LJ}}(r)/dr = 0$ i było równe $r_{\min} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ przy wartości $\sigma = 0.7/2^{\frac{1}{6}} = 0.6236$ i $\epsilon = 1$. Potencjał był przesunięty o $U_{\text{LJ,sh}}(r) = U_{\text{LJ}}(r) - U_{\text{LJ}}(r_{\min})$ w celu otrzymania $U_{\text{LJ,sh}}(r_{\min}) = 0$ oraz był ucięty $U_{\text{LJ}}(r) = 0$ dla $r > r_{\min}$. Potencjał pomiędzy monomerami i ścianą był uwzględniony poprzez potencjał LJ 9-3 [105]:

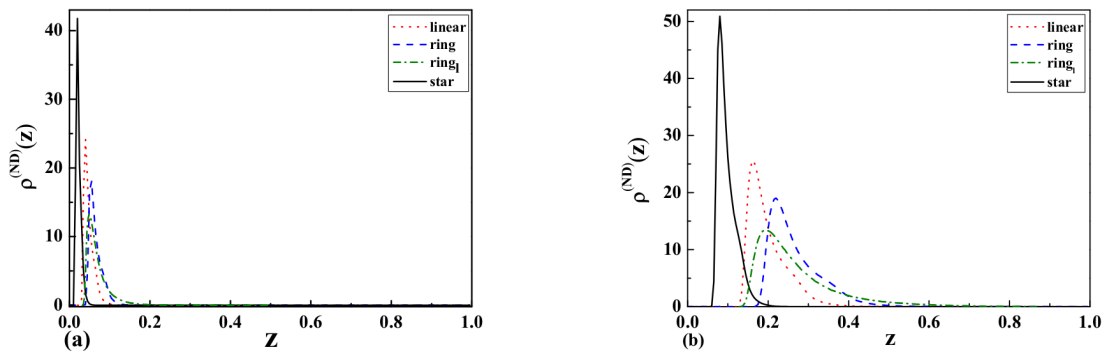
$$U_{\text{LJ-93}}^{\text{wall}}(z) = \epsilon_w \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right], \quad (4.3)$$

gdzie $z \leq z_c$, dla $z_c = z_{\min}$, które zostało otrzymane z warunku $dU_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(z)/dz = 0$ i było równe $z_{\min} = \left(\frac{2}{5} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma = 0.5353$ dla odpychającej ściany. Dla ściany przyciągającej potencjał był ucięty w $z_c = 4.5\sigma$. Potencjały na obu ścianach posiadały wartość $\epsilon_w = 1.0$ i były dodatkowo przesunięte oraz ucięte zgodnie z $U_{\text{LJ,sh}}^{\text{wall}}(z) = U_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(z) - U_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(z_c)$ tak, że $U_{\text{LJ,sh}}^{\text{wall}}(z) = 0$ for $z \geq z_c$.

Do przecałkowania równań ruchu został użyty prędkościowy algorytm Verleta [22, 61] razem z termostatem Langevina ze stałą temperaturą oraz krokiem symulacji równym $\Delta t = 0.001$. Prędkościowy algorytm Verleta umożliwia policzenie dodatkowych parametrów w układzie zależnych od prędkości, ponieważ w każdym kroku czasowym wyliczane są prędkości wszystkich cząstek w symulacji. Prędkościowy algorytm Verleta został opisany w załączniku C. Czas uzyskiwania równowagi symulacji wynosił 10^7 kroków, a sama symulacja trwała 2×10^7 kroków, podczas której zbierane były dane pomiarowe. Po przeprowadzeniu symulacji dane wynikowe były uśredniane po 10 osobnych symulacjach dla każdego przypadku.

Przeprowadziłem symulacje dla liniowych oraz pierścieniowych polimerów oraz dla następujących splecionych polimerów (węzłowych) w notacji Alexandra-Briggisa c_p [75], gdzie c to liczba przecięć a p jest liczbą porządkową: $3_1, 6_1, 9_1, 10_{124}, 3_1 3_1 5_1$ oraz dla skręconych węzłów o liczbie skręceń równej $n = 10$ oraz $n = 20$. Rozpatruję dwie szerokości szczelin: wąską szczelinę o szerokości $4.81\sigma = 3.0$ i szeroką szczelinę o szerokości $19.24\sigma = 12$. Dla wyników związanych z gęstościami polimerów dokonałem również dopasowania krzywych - wielomianów z jądrem (ang. *kernel polynomial*).

Dodatkowo policzone zostały wartości sił oraz i stosunki do wartości sił polimerów liniowych (przeskalowane). W przypadku promieni bezwładności przedstawionych w poprzednim rozdziale na rysunku 3.1, symulacje zostały przeprowadzone z podobnymi potencjałami jak dla przypadku gęstości monomerów z tym, że potencjały dotyczące ścian $U_{\text{LJ-93}}$ zostały usunięte i zastąpione periodycznymi warunkami brzegowymi we wszystkich kierunkach w celu uzyskania promieni bezwładności w niezaburzonym stanie.



Rysunek 4.1: Profile gęstości monomerów ρ dla różnych topologii polimerów: liniowego, pierścieniowego oraz gwieżdźdźistego dla jednej ściany przyciągającej i jednej odpychającej w (a) $L = 2R_g$ (szerokiej szczeliny) i (b) $L = R_g/2$ (wąskiej szczeliny). Warto zwrócić uwagę na to, że kołowe polimery znajdują się średnio najdalej od ściany przyciągającej w ($z = 0$) w porównaniu do pozostałych topologii. Innymi słowy nie przylegają tak ściśle do ściany jak polimery liniowe lub gwieżdźdźiste. Przedrukowano z pracy [106].

Oprócz powyższych symulacji na koniec zostały przeprowadzone symulacje do wyliczenia sił entropowych powstających w układach polimerowych dla różnych topologii pierścieni w ograniczonej przestrzeni dwóch równoległych ścian z jedną przyciągającą a drugą odpychającą dla zadanej temperatury. Na podstawie wyników symulacji z gęstością polimerów została wybrana jedna temperatura $T = 2.30$ do ich przeprowadzenia dla zakresu szerokości szczelin od wąskiej 4.81σ do szerokiej 19.24σ w interwałach co około 1.44σ . Dla każdej szerokości i topologii łańcucha wykonano 10 symulacji.

4.2 Profile gęstości monomerów

Gęstość monomerów to pojęcie często wykorzystywane w fizyce polimerów, inżynierii materiałowej lub chemicznej. Dostarczają istotnych informacji nt. podziału monomerów w przestrzeni w danym układzie, czy to pojedynczych polimerów, czy ich mieszanin.

Jest to o tyle istotne, że polimery są cząsteczkami istniejącymi jednocześnie na wielu poziomach [7]: skalowalności, np. mogą jednocześnie być cząsteczkami makro i mikroskopowymi; bądź złożoności, te same cząsteczki potrafią tworzyć różnego rodzaju skomplikowane struktury, m.in. topologicznie (łańcuchy liniowe, pierścieniowe, gwieżdźdźiste, węzłowa struktura) lub czysto geometrycznie (zwijanie się, lub rozwijanie łańcuchów).

W związku z tym, polimery mogą się nierównomiernie mieszać w roztworach. Dodatkowo, w otoczeniu ścian lub innych barier mogą wykazywać różnorakie zachowanie w zależności od ich wielkości i rodzajów oddziaływań obecnych w danym układzie. Profile gęstości monomerów mogą się okazać pomocne w badaniu przestrzennych zależności w polimerowych roztworach, dzięki zdobyciu wiedzy nt. podziałów pojedynczych elementów danego polimeru - monomerów.

Jedną z form w jakiej możemy przedstawić profil gęstości to funkcja odległości od innego

obiekty, np. ściany. Można dzięki temu się dowiedzieć o tendencjach danego polimeru do adsorpcji, grubości warstwy adsorbującej lub stopnia penetracji przestrzeni oddalonej od bariery lub penetracji szczeliny tak jak w przypadku analizowanym w rozprawie.

Profile gęstości monomerów można określić eksperymentalnie za pomocą technik, takich jak reflektometria neutronowa czy elipsometria, które mierzą zmianę właściwości (współczynnika załamania światła lub gęstości długości rozproszenia neutronów) w zależności od głębokości próbki. Mogą być one również przewidziane teoretycznie za pomocą modeli mechaniki statystycznej, które uwzględniają równowagę między siłami entropii i entalpii, które wpływają na ich strukturę przestrzenną. Mogą to być metody zarówno analityczne jak i symulacje komputerowe.

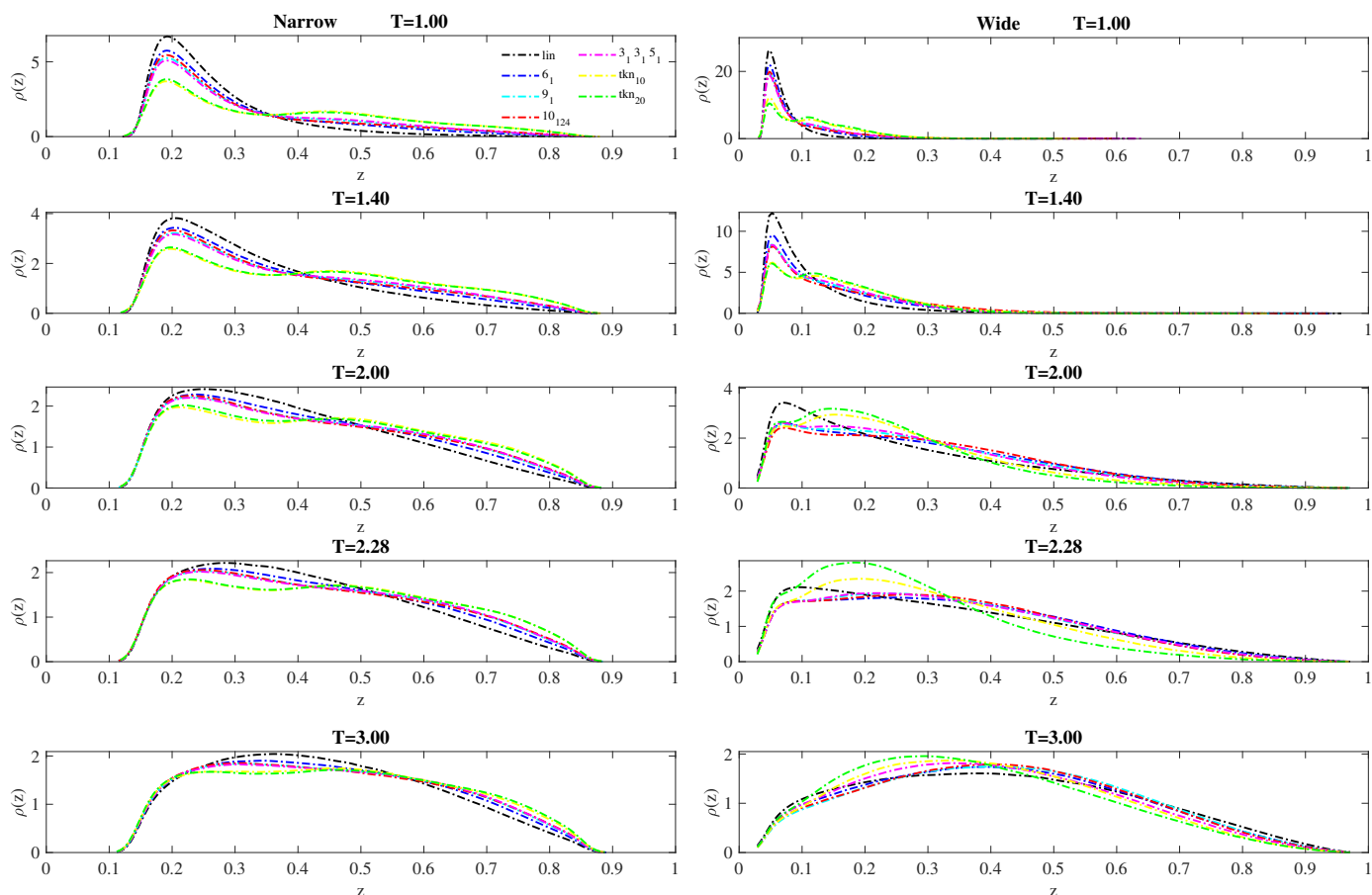
Na grafice 4.2 widać profile gęstości monomerów dla wąskiej (4.81σ) oraz szerokiej (19.24σ) szczeliny w różnych temperaturach $T = 1.00$, $T = 1.40$, $T = 2.00$, $T = 2.28$, $T = 3.00$. Polimery wzięte pod uwagę to łańcuch liniowy oraz szereg pierścieniowych polimerów o węzłowej topologii w typie torusa: $6_1, 9_1, 10_{124}, 3_13_15_1$ oraz węzły skręcone (ang. *twisted knots* z liczbą skręceń n równą $n = 10$ oraz $n = 20$).

W najniższej temperaturze $T = 1.00$ wartości maksimum gęstości są około 4 razy większe dla szerokiej szczeliny w stosunku do wąskiej. Ma to związek z odległością jaką polimer zajmuje w szczelinie w stosunku do całkowitej jej szerokości. W szerokich szczelinach spodziewamy się stosunkowo mniejszej szerokości zajmowanej co wpływa na to, że znormalizowany wykres gęstości będzie miał wyższe maksimum. Wąska szczelina ma bardziej równomiernie rozłożone monomery - na całej szerokości szczeliny z maksimum znajdującym się blisko ściany przyciągającej. Wraz ze wzrostem temperatury zredukowanej od $T = 1.00$ do $T = 3.00$ te różnice w wysokości maksimum między wąską a szeroką szczeliną zaczynają zanikać, aby w temperaturze $T = 3.00$ osiągnąć w obu szczelinach podobny kształt. Jest to ogólny opis pasujący do wszystkich przypadków analizowanych polimerów.

Jednak jeśli przyjrzymy się dokładniej wykresom to jesteśmy w stanie zauważyć pewne różnice w zależnościach pomiędzy poszczególnymi polimerami, temperaturami oraz szczelinami. Po dokładniejszej analizie wykresu jesteśmy w stanie zauważyć, w przypadku wąskiej szczeliny liniowy polimer (czarna przerywana linia) ma gęstość największą ze wszystkich topologii bliżej ściany przyciągającej. Natomiast najmniejszą bliżej ściany odpychającej. Ogólnie, jeśli potraktujemy liniowy polimery jako ten o najprostszej strukturze, a pozostałe topologie, czyli: $6_1, 9_1, 10_{124}, 3_13_15_1$ wraz ze polimerami ze skręconymi węzłami ($n = 10$ i $n = 20$) jako takie o kolejno rosnącym stopniu komplikacji to możemy zauważyć pewną gradację w profilach gęstości polimerów o kolejności wysokości profili odpowiadającej stopniu komplikacji strukturalnej. Co ciekawe profile te przecinają się w okolicach środka szczeliny i odwracają kolejność bliżej ściany odpychającej. W wąskiej szczelinie można wyraźnie rozdzielić dwa regiony bliższy ściany przyciągającej oraz drugi odpychającej.

Chciałbym tutaj zwrócić uwagę, na pewien interesujący szczegół, a mianowicie na to, że dla liniowego polimeru w temperaturze $T = 2.00$, w wąskiej szczelinie profil gęstości od pewnego momentu maleje niemalże liniowo. Wracając do opisu zachowania profili gęstości na przestrzeni temperatur i topologii polimerów to w przypadku szerokiej szczeliny jakościowo w temperaturach $T = 1.00$ oraz $T = 1.40$ sytuacja jest podobna jak w przypadku wąskiej, tzn. występują dwa regiony o gradacji wysokości profili gęstości zgodnej z tym co było w wąskiej szczelinie.

W temperaturach wyższych mamy do czynienia z odmienną sytuacją. W $T = 2.00$,



Rysunek 4.2: Profil gęstości monomerów ρ dla różnych typów węzłów polimerowych w: (a) wąskiej 4.81σ i (b) szerokiej szczelinie 19.24σ dla różnych zredukowanych temperatur: $T = 1.00$, $T = 1.40$, $T = 2.00$, $T = 2.28$, $T = 3.00$. Pozioma oś została przeskalowana do jedności. Ściana przyciągająca jest ustawiona w wartości 0 osi poziomej a odpychająca w 1. wykorzystano następujące topologie (w nawiasach przypisany jest kolor): liniowy (czarny), 6_1 (ciemnoniebieski), 9_1 (jasnoniebieski), 10_{124} (czerwony), $3_1 3_1 5_1$ (różowy) oraz polimery ze skrzyżowanymi węzłami z liczbą skrzyżeń równą $n = 10$ (żółty) lub $n = 20$ (zielony). W załączniku C.1 rozbito ten rysunek na dwa (C.1 i C.2) dla poszczególnych szerokości szczelin w celu poprawy czytelności w wersji papierowej. Przedrukowano z [60].

$T = 2.28$ oraz $T = 3.00$ inaczej wygląda sytuacja w przypadku szerokiej szczeliny. Mianowicie, możemy wyróżnić region, w którym zależność bliżej ścianki przyciągającej posiada odwrotną zależność od topologii niż w przypadku wąskiej szczeliny, tzn. im bardziej skomplikowana struktura tym profil gęstości posiada większą wartość. Natomiast bliżej ścianki odpychającej jest na odwrót, tzn. im bardziej skomplikowana struktura tym ta wartość jest mniejsza. Jednym słowem, mamy tutaj do czynienia z odwróceniem zależności profilu gęstości od topologii łańcucha dla szerokich szczelin w wyższych temperaturach. Na uwagę również zasługuje fakt, że samo wyróżnienie tych regionów w przypadku szerokich szczelin i wyższych temperatur nie jest już takie oczywiste jak w przypadku wąskiej szczeliny lub niskich temperatur w szerokiej szczelin, w których można wyróżnić pewne wąskie przedziały szerokości szczeliny, w których dochodzi do przecięcia się wszystkich profili i zamiany zależności od topologii na przeciwne.

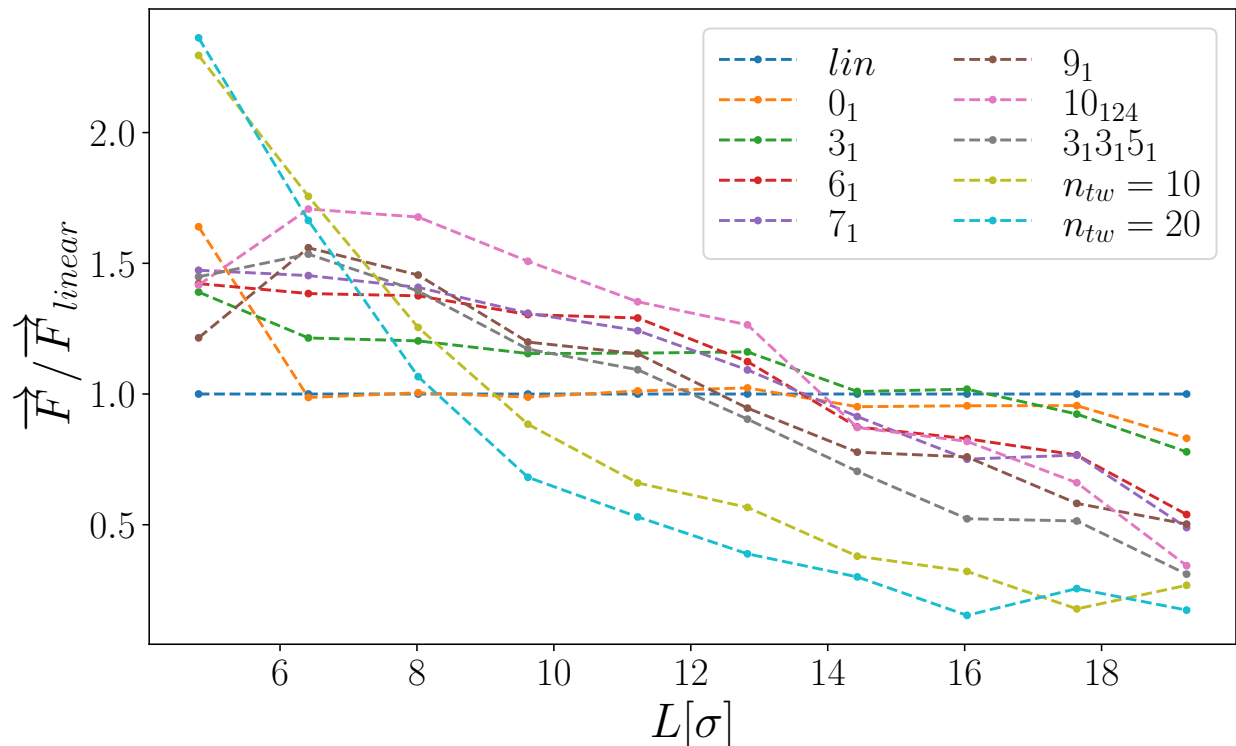
W szerokiej szczelinie dla wyższych temperatur ciężko jest wyróżnić takie jedno miejsce. Chciałbym ponownie zwrócić uwagę, że w przypadku szerokiej szczeliny znowu obserwujemy niemalże liniowy spadek profilu gęstości liniowego polimeru, jednak dla innej temperatury niż miało to miejsce w przypadku wąskiej szczeliny, a mianowicie w temperatury $T = 2.28$. Dodatkowo, chciałbym w tym miejscu zwrócić uwagę, że Eisenriegler i inni raportowali w pracy [84] temperaturę adsorpcji dla polimeru liniowego w zredukowanej temperaturze $T = 2.28$ uzyskanej metodami Monte Carlo.

Jeśli potraktujemy temperaturę $T = 2.28$ jako temperaturę graniczną między stanem adsorpcji a jej brakiem to wtedy można próbować nadać sens tym obserwacjom liniowego spadku profilu gęstości w temperaturze $T = 2.28$ dla szerokiej szczeliny i $T = 2.00$ dla wąskiej szczeliny. Adsorpcja sama w sobie w przypadku polimerów nie jest stanem, który da się jednoznacznie wyróżnić, ponieważ polimer podlega ciągłym fluktuacjom, a pisząc dokładniej - jego monomery. Każdy monomer z osobna im podlega, co potem uśredniamy do wartości opisujących cały polimer, np. termodynamicznie.

W przypadku pozostałych topologii sytuacja wygląda podobnie, jednak w związku z tym, że posiadają złożoną strukturę te profile wyglądają nieco inaczej i nie są jednolicie monotoniczne, niejednokrotnie posiadają więcej niż jedno maksimum. Przez to nie da się jednoznacznie stwierdzić liniowego spadku gęstości monomerów. Jednak i tutaj możemy wyróżnić pewne charakterystyczne kształty profili sugerujące istotne zmiany. Są one związane z drugim, kolejnym maksimum pojawiającym się dalej w szczelinie. Mogłoby to sugerować puchnięcie polimeru w stronę wolnej przestrzeni oraz jego odrywanie się od ściany zaadsorbowanej.

Na koniec, chciałbym skomentować różnice pomiędzy topologiami w profilach gęstości. Różne topologie łańcuchów oznaczają przede wszystkim różną ilość możliwych sposobów ułożenia danych części łańcucha. Im bardziej skomplikowana topologia tym możliwości jest coraz mniej, gdzie w granicy spodziewalibyśmy się kształtu bliskiemu kuli. Oznacza to, że w przypadku adsorpcji polimeru na ścianie i posiadaniu przynajmniej prostego węzła powstaje zawada steryczna, która blokuje dostęp do ściany przynajmniej kilku monomerom na całej długości łańcucha, im bardziej pozwijany i skomplikowany, tym więcej monomerów będzie blokowanych. Powstaje swojego rodzaju zawada steryczna w takim prostym układzie homopolimeru. Zawada ta może odpowiadać za powstawanie kolejnych maksimum w profilach gęstości przedstawionych na wykresie 4.2.

W przypadku wysokiej komplikacji budowy polimeru wynikającej z jego topologii węzła, można mówić o obniżeniu jego entropii konformacyjnej, ponieważ ilość możliwych ułożeń



Rysunek 4.3: Stosunek sił uzyskanych przy pomocy dynamiki molekularnej dla pojedynczych łańcuchów polimerowych pierścieniowych o różnych topologiach do łańcucha polimerowego liniowego umieszczonych w szczeliny, w której jedna ściana jest adsorbująca a druga odpychająca. Wykorzystano następujące topologie (w nawiasach przypisany jest kolor): 0_1 (pomarańczowy), 3_1 (ciemnozielony), 6_1 (czerwony), 7_1 (fioletowy), 9_1 (brązowy), 10_{124} (różowy), $3_1 3_1 5_1$ (szary) oraz polimery ze skrzyżowanymi węzłami z liczbą skrzyżeń równą $n = 10$ (jasnozielony - oliwkowy) lub $n = 20$ (jasnoniebieski) [101].

łańcucha spada w stosunku do polimeru nie związanego. W celu analizy poszczególnych wykresów wyrysowałem dla pojedynczych szczelin gęstości polimerów i umieściłem je w załączniku C.1 na rysunku C.1 dla wąskiej szczeliny i rysunku C.2 dla szerokiej szczeliny. Jeśli przyjrzymy się tym rysunkom, to widać, że przyleganie do adsorbującej ściany nie jest takie samo w przypadku wszystkich polimerów, ono stopniowo spada wraz ze wzrostem stopnia skomplikowania węzła. Podobny efekt można zobaczyć na przestrzeni wzrostu temperatur jeśli porównamy skalę, okazuje się, (tak jak wcześniej wspominałem), że polimerów przy ścianie jest coraz mniej wraz ze wzrostem temperatury niezależnie od topologii.

4.3 Siły w układzie

Na rys. (4.3) widoczne są stosunki sił polimerów pierścieniowych o różnych topologiach do polimeru liniowego napierających na ścianki modelu opisanego w poprzednim podrozdziale 4.2. Na wykresie przedstawiono powiększoną grupę topologii polimerów, a mianowicie 0_1 ,

3_1 , 6_1 , 7_1 , 9_1 , 10_{124} , $3_13_15_1$ oraz polimery ze skreconymi węzłami z liczbą skręceń równą $n = 10$ lub $n = 20$. W przeciwieństwie do poprzednich, te symulacje zostały wykonane przy jednej temperaturze $T = 2.30$. Każda symulacja, mająca określoną topologię polimeru oraz szerokość szczeliny, została powtórzona 10 razy. Szerokości były w zakresie od 4.81σ do 19.24σ i zmieniały się równomiernie.

Pragnę w pierwszej kolejności zwrócić uwagę, że stosunek tych sił generalnie maleje wraz ze wzrostem szerokości szczeliny dla prawie wszystkich polimerów. Stosunek sił dla liniowego polimeru wynosi cały czas 1, co jest oczywiste, ponieważ dzielimy go przez siebie. Również podobnie zachowuje się polimer pierścieniowy 0_1 . Wynik ten wiąże się z tym, że polimery mają swój graniczny zasięg i wraz ze zwiększaniem się szczeliny, fluktuujące części polimeru do wnętrza szczeliny od strony ściany zaadsorbowanej są coraz w mniejszym stopniu penetrujące wnętrze szczeliny wraz z rosnącym stopniem skomplikowania w stosunku do polimeru liniowego.

Interesujący jest jednak fakt, podobnie jak to miało miejsce w przypadku wyznaczania profili gęstości, że pojawia się pewna zmiana w siłach w stosunku do polimeru liniowego. Mianowicie, wszystkie polimery z węzłami w pewnym momencie zaczynają oddziaływać mniejszą siłą niż polimer liniowy. Punkt tego przejścia od wartości większych, czyli powyżej 1 do wartości poniżej 1 jest różny dla różnych polimerów. Co ciekawe, również kształt krzywej różni się w zależności od polimeru. Dla topologii od 3_1 do $3_13_15_1$ można zauważyć, że spadek jest w przybliżeniu liniowy. Natomiast dla polimerów o największym stopniu komplikacji krzywa zachowuje się nieliniowo, tzn. dla wąskich szczelin jest około dwa razy większy od pozostałych by następnie zmaleć przy nie dużo szerszych szczelinach. Już dla wartości ok. 8σ stosunek siły dla polimerów skreconych jest mniejszy od pozostałych badanych polimerów.

Mniej więcej od wartości 16σ następuje wypłaszczenie krzywej i przestaje maleć. Na wykresie można zauważyć pewną zamianę zależności w stosunku sił związaną z komplikacją polimeru, im bardziej skomplikowany tym na początku ma większą siłę w stosunku do liniowego polimeru, ale jednocześnie będzie miał tym mniejszą w najszerszej szczelinie.

W pracy Matthews'a i innych [26] wyliczono stosunki sił poszczególnych węzłów do liniowego polimeru w szczelinie dwóch odpychających równoległych ścian. Wykazali, że złożoność polimeru miała negatywny wpływ na zależność stosunków sił od szerokości szczeliny. Podobny efekt jest widoczny w naszym modelu dla jednej ściany odpychającej, a drugiej przyciągającej 4.3. Można by się spodziewać większego efektu dla dwóch ścian odpychających, jednak okazuje się, że w naszym modelu te efekty były silniejsze. W pracy [26], badania wykonane były dla polimerów o liczbie monomerów równej $N = 300$, dlatego różnice w efekcie można wiązać z różnicą w liczbie monomerów, która wynosi 60. Pomimo to, dla bardzo skomplikowanej struktury dla skreconych polimerów $n = 10$ i $n = 20$ stosunek sił jest o niemal połowę większy niż najwyższy uzyskany w pracy wynik [26]. Analogicznie, dla szerokiej szczeliny, jak sugerują wyniki pracy [26], minimalne uzyskane stosunki sił wyniosły 0.7, w naszym modelu dla najbardziej złożonych polimerów te wartości zredukowały się niemal do zera 4.3. Sugeruje to znacznie silniejszy efekt zmian topologicznych w pierścieniowym łańcuchu polimerowym dla modelu jednej odpychającej i jednej przyciągającej ściany 4.3 niż dla dwóch odpychających [26].

Warto zauważyć, że rysunek 4.3 jakościowo odpowiada rysunkowi 3.4 z rozdziału 3 dotyczącego części analitycznej obliczeń, ale tylko w drugiej części rysunku 4.3, tzn. dla szerszej szczeliny. W tym zakresie szerokości widać, że w podobny sposób różne topologie łańcucha

się zachowują, czyli polimery z najmniej skomplikowanymi węzłami mają największe wartości w przeciwieństwie dla tych złożonych typu węzłów skręconych z $n = 10$ lub $n = 20$, których wartość jest najmniejsza. Niezgodność dla węższych zakresów może wynikać z asymptotycznego charakteru bardzo wąskich szczelin, które są analizowane w części analitycznej, a które nie zostały uwzględnione w symulacjach komputerowych.

4.4 Podsumowanie

Podsumowując, w tym rozdziale przedstawiono profile gęstości polimerów o różnych topologiach dla różnych temperatur w ograniczonej przestrzeni w postaci szczeliny. Jedna ściana była przyciągająca, a druga odpychająca zgodnie z zadaniem potencjałem L-J 9 – 3. Zwrócono uwagę, że polimery w zależności od temperatury i topologii łańcucha w różny sposób rozmieszczały się w kierunku poprzecznym do ścianek. Zgodnie z oczekiwaniami, ogólna gęstość wzrastała w kierunku ściany przyciągającej. Jednak efekt różnicy gęstości polimerów w pobliżu obu ścian malał wraz ze wzrostem temperatury oraz ilości przecięć w łańcuchu polimerowym (indeks c). Warto zauważyć niemalże liniowy spadek gęstości monomerów dla liniowego łańcucha polimerowego w temperaturach: $T = 2.00$ dla wąskiej szczeliny oraz $T = 2.28$ dla szczeliny szerokiej.

Pozostałe topologie w gęstości monomerów posiadają nieregularny kształt krzywej, nie są monotoniczne lokalnie - w przestrzeni temperatury i położenia, dlatego podobny punkt przejścia między wykresem wypukłym a wklęsłym będzie trudny do wykrycia dokładnie. Bazując na tych spostrzeżeniach wybraliśmy arbitralnie pojedynczą temperaturę do zbadania siły w układzie dla różnych topologii pierścienia polimerowego oraz szerokości szczeliny. Przeprowadzona analiza sił, wykazała pewną gradację stosunków sił dla danej topologii do siły polimeru liniowego użytego jako wartość referencyjna.

Ciekawe jest to, że dla polimerów o skomplikowanej strukturze (np. z większą ilością przecięć w rzucie na płaszczyznę, c w notacji Alexandra-Briggsa) i umieszczonych w wąskiej szczelinie, stosunek siły danego polimeru do polimeru liniowego był większy.

Z drugiej strony, dla polimerów umieszczonych w szerszych szczelinach ta tendencja się odwraca – im szersza szczelina, tym mniejsze są te wartości. Może to być bezpośrednio związane z zasięgiem oddziaływania danego polimeru poprzez fluktuacje termiczne. Dzięki użyciu tej samej temperatury, możemy założyć, że siła losowych fluktuacji termicznych była taka sama średnio dla wszystkich badanych polimerów dla wszystkich szerokości szczelin. Różnica głównie opierała się o zasięg poszczególnych polimerów w poprzek szczeliny.

W szczelinach zbyt szerokich lub topologiach zbyt skomplikowanych zasięg polimeru jest niewystarczający, aby mógł jednocześnie oddziaływać z obiema ścianami. Gdy brakowało kontaktu lub był on ograniczony, ta siła zdecydowanie malała i powinna się uśrednić do zera zgodnie z zasadami błędzenia losowego. Drastyczny spadek stosunku siły widać przede wszystkim dla najbardziej złożonych struktur, jakimi były polimery hiperboliczne o ilości skręceń $n = 10$ oraz $n = 20$.

Możemy teraz na chwilę wrócić do zależności ruchliwości polimerów od temperatur z rysunku 4.2 (lub C.1 i C.2). Widać, że wraz z temperaturą ilość monomerów spada na ścianie, a rośnie proporcjonalnie w przestrzeni w wolnej w szczelinie. Wiemy jednocześnie, że entropia powinna wzrastać wraz ze wzrostem temperatury. Jeśli entropia rośnie wraz z temperaturą,

jednocześnie ilość monomerów spada to pojawia się sugestia, że również entropia konformacyjna powinna być zależna od ilości zaadsorbowanych monomerów na powierzchni. Wydaje się to logiczne, zwłaszcza, jeśli weźmiemy pod uwagę, że możliwości zmiany konformacji drastycznie spadają wraz ze zwiększoną liczbą monomerów unieruchomionych przy powierzchni.

Można na podstawie tego postawić pytanie, czy dla polimerów o wyższej komplikacji jesteśmy w stanie stworzyć warunki po adsorpcji, aby miały większą entropię konformacyjną od polimerów o mniejszej komplikacji. W naszym układzie nie da się tego stwierdzić w tym momencie, ponieważ oprócz możliwości poruszania się w poprzek szczeliny polimery mają pewną swobodę wzdłuż szczeliny. Wydaje się jednak to ciekawym pytaniem na przyszłość do analizy i zbadania.

Warto zwrócić również uwagę na porównanie do wyników analitycznych przeprowadzonych w rozdziale 3. Rysunek 4.3 odpowiada jakościowo rysunkowi 3.4 z rozdziału 3 dla większych zakresów szerokości szczeliny, czyli części prawostronnej rysunku. W tym zakresie szerokości widać, że w podobny sposób różne topologie łańcucha się zachowują, czyli polimery z najmniej skomplikowanymi węzłami mają największe wartości w przeciwieństwie dla tych złożonych typu węzłów skręconych z $n = 10$ lub $n = 20$, których wartość jest najmniejsza.

Niezgodność dla węższych zakresów może wynikać z asymptotycznego charakteru bardzo wąskich szczelin, czego nie uchwyciły symulacje. Może jedynie dla tych najbardziej złożonych widać podobną zależność dużego skoku wartości w okolicach 4.81σ . Warto w również zaznaczyć, że zgodnie z tym teorią [31, 32], przedstawiony model obliczony przy pomocy masywnej teorii pola w poprzednim rozdziale posiada dobrą zgodność z eksperymentami dla szerokich szczelin. Wąskie szczeliny wymagają zastosowania pewnych dodatkowych poprawek [31, 32].

Na koniec warto dodać, że w porównaniu do wyników uzyskanych dwóch odpychających ścian w pracy [26], w modelu jednej odpychającej a drugiej przyciągającej ogólne efekty i zależność od złożoności polimeru jest podobna jakościowo, jednak w modelu dla jednej przyciągającej a drugiej odpychającej ściany efekty są zaskakująco silniejsze. Może to być związane z różnicą długości polimerów, jednak w przypadku szerokiej szczeliny już nie da się tego wytłumaczyć długością polimeru, ponieważ efekt byłby wtedy przeciwny dla szerokich szczelin 4.3.

Rozdział 5

Podsumowanie

W niniejszej rozprawie przedstawiam model pierścieniowego polimeru w rozcieńczonym roztworze w ograniczonej przestrzeni szczeliny o dwóch ścianach równoległych z mieszanymi warunkami brzegowymi D-N.

Rozprawa rozpoczyna się obszernym opisem zarówno samego modelu jak i kontekstu biologicznego dotyczącego możliwości wykorzystania tego jak i innych modeli fizycznych w biologii. Korzystając również ze swojego doświadczenia lub wiedzy wynikających z ukończonych wcześniej studiów biologicznych postanowiłem rozszerzyć ten opis z nadzieją, że posłuży jako pewien pomysł lub sposób poszukiwania przestrzeni styčných pomiędzy biologią, a fizyką lub matematyką. We wstępie przechodzę przez ogólny opis polimerów pod względem chemicznym jak i systematycznym. Podaję przy okazji kilka biologicznych przykładów polimerów takich jak: kwas deoksyrybonukleinowy (DNA), rybonukleinowy (RNA) albo syntazę adenylozotryjfosforanu (ATP). Opisując staram się też wprowadzić pewien kontekst ewolucyjny, w jaki sposób można na nie patrzeć, tzn. cząsteczki wymienione powyżej należą do takich, które w ogóle lub prawie w ogóle nie zmieniają w geologicznej skali czasu, czyli od powstania życia na Ziemi. Sugeruje to pewien konserwatyzm (niezmienniczość w czasie) tych cząsteczek, co można powiązać z cechami wynikającymi z podstawowych praw, np. fizycznych.

Następnie przechodzę do opisu przykładowej komórki organizmu żywego, która zawiera pewne struktury ściśle związane, np. z syntezą białek, czyli również ewolucyjnie stabilnym procesem. Staram się przedstawić skalę wielkości w jakich występują białka w organizmach (co można zobaczyć na rys. 1.1) oraz jako przykład procesu biologicznego wykorzystuję proces translacji białka.

Na pewnym etapie swojego istnienia białko zostaje tworzone do środka siateczki śródplazmatycznej (w przypadku translacji błonowej na szorstkiej siateczce endoplazmatycznej). Szczelina (lumen, światło) w siateczce, do której przechodzi białko w trakcie translacji jest podobnej skali szerokości co długość białek, odstępów w których znajdują się rybosomy na siateczce, sugerując warunki rozcieńczonych polimerów, czyli na tyle dużych, aby kotnaktły między sobą były ograniczone.

Na koniec przedstawiam zastosowany w rozprawie model pierścieniowego polimeru w rozcieńczonym roztworze w ograniczonej przestrzeni dwóch równoległych ścian, z których jedna ze ścian posiada nałożone warunki brzegowe Dirichleta a druga von Neumanna. Odpowiada to ścianie odpychającej oraz ścianie w stanie adsorpcji.

Przedstawiony model w rozprawie jest traktowany w dwójnasób, a mianowicie przy pomocy masywnej teorii pola wyliczany jest potencjał oddziaływania oraz siła deplecyjnego oddziaływania pomiędzy ścianami w układzie wraz z przedstawieniem zależności siły od szerokości szczeliny. Następnie przedstawione zostają wyniki dla symulacji komputerowych przy pomocy dynamiki molekularnej, gdzie uzyskane zostają gęstości monomerów w wąskiej oraz szerokiej szczelinie w kierunku prostopadłym do ścian oraz stosunek siły różnych topologii pierścienia polimerowego do siły liniowego polimeru w zależności od szerokości szczeliny.

Wyniki symulacji porównano do tych uzyskanych analitycznie. Zarówno w symulacjach komputerowych jak i obliczeniach analitycznych rozpatruję nie tylko formy trywialnych pierścieni polimerowych, ale również wprowadzam komplikacje w ich strukturze topologicznej oraz geometrycznej poprzez wykorzystanie węzłów. W związku z tym wykorzystuję m.in. węzły (w notacji Aleksandra-Briggsa - c_p , gdzie c oznacza liczbę przecięć, a p jest liczbą porządkową) takie jak: 3_1 (trójlistnej koniczyny), 6_1 , 9_1 , 10_{124} hiperboliczne skręcone z liczbą skręceń $n = 10$ oraz $n = 20$. Węzły, jak wcześniej wspomniałem, mogą służyć jako pewna komplikacja struktury zmieniająca ich właściwości fizyczne [1, 2, 3, 4, 5, 6].

W przypadku polimerów pierścieniowych w dwóch wymiarach, ich splątania lokalizują się w jednym miejscu [107] co również znajduje swoje odzwierciedlenie w naszych badaniach. W analizie wizualnej symulacji komputerowych widać było, że w przypadku mniej skomplikowanych struktur węzły lokalizowały się raczej tylko w części łańcucha dla niższych temperatur. W przypadku wyższych temperatur efekt ten miał mniejsze znaczenie, co można wiązać z faktem, że w układzie była wyższa entropia spowodowana wyższą temperaturą. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku polimerów z bardziej skomplikowanymi węzłami to udział monomerów w tworzeniu węzła rósł w stosunku do całkowitej długości polimeru. W skrajnym przypadku najbardziej skomplikowanego węzła skręconego z $n = 20$ można powiedzieć, że większość monomerów w polimerze tworzyła węzeł. Efekty widoczne w naszych symulacjach oraz modelu analitycznym wiązałyby właśnie z większym wpływem całkowitej konformacji polimerów z różnymi węzłami o różnym stopniu skomplikowania. Im bardziej złożony węzeł tym entropia konformacyjna [108] takiego łańcucha staje się coraz mniejsza [109], a jednocześnie wpływ jego na przekazywanie lub powstawanie sił w ograniczonych przestrzeniach większy. Niższa entropia konformacyjna złożonych łańcuchów powinna mieć bezpośredni wpływ na zaobserwowane efekty. Z drugiej strony ciekawe jest to, że jednocześnie jeśli zwiększymy entropię poprzez zmianę temperatury to rosną również siły, czyli zmiana entropii związana z temperaturą w układzie ma odwrotny skutek i wzmacnia efekt oddziaływania polimeru o niższej entropii na układ. Ciekawa jest różnica, pomiędzy efektem szerokości szczeliny na stosunek sił polimerów pierścieniowych o różnych topologiach łańcucha do liniowego polimeru. Na rysunku 4.3 widać, znaczy wpływ topologii łańcucha na zależność stosunków sił. Zakres wartości stosunków sił znajduje się w zakresie od 2.0 dla wąskiej szczeliny i najbardziej skomplikowanej topologii do niemal 0 dla szerokich szczelin również dla tych najbardziej złożonych struktur. Dla podobnych modeli tylko dla dwóch odpychających ścian zbadanych w pracy [26], efekty te były mniejsze, a wartości były w zakresie od 1.4 dla wąskiej szczeliny do 0.7 dla szerokiej. Jednym słowem, wyniki wskazują na odwrotny do spodziewanego skutek, tzn. w przypadku modelu dla jednej ściany odpychającej a drugiej przyciągającej efekty wpływu topologii łańcucha są wzmocnione w stosunku do przypadku modelu o dwóch odpychających ścianach. Wydaje się, to wbrew intuicji. Może to być jednak spowodowane dodatkowymi entropowymi efektami związanymi łańcuchem oraz z ograniczeniem przestrzeni i zaburzeniem

symetrii położenia monomerów w poprzek szczeliny.

Warto zwrócić również uwagę na porównanie do wyników analitycznych przeprowadzonych w rozdziale 3. Rysunek 4.3 odpowiada jakościowo rysunkowi 3.4 z rozdziału 3 dla większych zakresów szerokości szczeliny, czyli części prawostronnej rysunku. W tym zakresie szerokości widać, że różne topologie łańcucha zachowują się w podobny sposób, czyli polimery z najmniej skomplikowanymi węzłami mają największe wartości w przeciwieństwie dla tych złożonych typu węzłów skręconych z $n = 10$ lub $n = 20$, których wartość jest najmniejsza. Niezgodność dla węższych zakresów może wynikać z asymptotycznego charakteru bardzo wąskich szczelin, czego nie uchwyciły symulacje. Może jedynie dla tych najbardziej złożonych widać podobną zależność dużego skoku wartości w okolicach 4.81σ . Warto w również zaznaczyć, że zgodnie z tą teorią [31, 32], przedstawiony model obliczony przy pomocy masywnej teorii pola w rozdziale 3 posiada dobrą zgodność z eksperymentem dla szerokich szczelin [31, 32, 33, 34, 35, 106]. Wąskie szczeliny wymagają zastosowania pewnych dodatkowych poprawek [31, 32].

Na sam koniec rozprawy chciałbym zwrócić uwagę na matematyczne cechy węzłów, tzn. z pozoru skomplikowanych jednak odpowiednio zrozumiany i wykorzystany opis matematyczny może się okazać, że w przyszłości pozwoli traktować i uprościć inne złożone modele nie tylko polimerowe, a również z innych dziedzin fizyki czy np. ostatnio popularnej sztucznej inteligencji. Warto pamiętać, że węzły w wyższych wymiarach potrafią mieć zaskakujące cechy, jak np. trywialność struktury [14]. Węzły można również traktować jako więcej niż jednowymiarowe rozmaitości, np. węzłowe powierzchnie n wymiarowe. Teoretyczne modele polimerowe mogą okazać się bardzo pomocne w lepszym zrozumieniu modeli wykorzystywanych w wyższej liczbie wymiarów niż 3.

Dodatek A

Opis użytych topologii oraz obliczeń położeń początkowych monomerów w łańcuchach polimerów tworzących węzły

Struktura polimerów o innych topologiach niż liniowa lub pierścieniowa niesplątana 0_1 składała się z węzłów o pewnej charakterystyce. Węzły, które nie są utworzone z dwóch nietrywialnych węzłów nazywamy węzłami pierwszymi (ang. *prime knots*). William Thurston udowodnił w 1978 roku [110], że jedyne węzły, które nie są węzłami hiperbolicznymi (ang. *hyperbolic knots*) są to węzły satelitarne (ang. *satellite knots*) lub zbudowane na powierzchni torusa (ang. *torus knots*). Prace Williama Thurstona nie były opublikowane, jednak obliczenia zachowały się w ramach notatek z wykładów i zostały opublikowane w późniejszych latach przez innych. Systematyka węzłów jest dosyć złożona, np. możemy wyróżnić jeszcze węzły złożone (ang. *composite knots*), które niektórzy autorzy wyróżniają jako osobną grupę, a inni zaliczają je do węzłów satelitarnych.

Z innej strony możemy rozróżnić węzły na podswie stopnia ich skomplikowania, tzn. możemy mieć węzły: pierwsze lub złożone. Węzły pierwsze (*prime knots*), to takie (analogicznie do liczb pierwszych), których nie da się rozłożyć na prostsze węzły, czyli innymi słowy tak jak wcześniej wspomniano nie są utworzone z dwóch węzłów nietrywialnych, węzły pierwsze wykorzystane w pracy to 3_1 , 6_1 , 7_1 , 9_1 , 10_{124} i węzły skręcone z liczbą skręceń równą 10 lub 20. Węzły złożone (ang. *composite knots*) to takie, które zostały utworzone z dwóch lub więcej węzłów pierwszych, w pracy wykorzystano jeden typ węzłów o charakterystyce złożonej, a mianowicie $3_13_15_1$.

A.1 Węzły w kształcie torusa

Węzły w kształcie torusa są to takie węzły, które możemy umieścić na powierzchni torusa tak, że nie będą siebie przecinać. Dla polimerów splątanych w typie torusa użyłem paramet-

trycznych wzorów opisujących je:

$$\begin{cases} x = r \cos(p\phi) \\ y = r \sin(p\phi) \\ z = -\sin(q\phi), \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

gdzie $r = \cos(q\phi) + 2$ i $0 < \phi < 2\pi$. Punkty te leżą na powierzchni torusa danego wzorem:

$$(r - 2)^2 + z^2 = 1,$$

opisanego we współrzędnych cylindrycznych. Wartości p oraz q są parametrami opisującymi węzły na torusie. Są to liczby względnie pierwsze, czyli takie, których największym wspólnym dzielnikiem jest jeden, $NWD(p, q) = 1$. W przypadku węzłów na torusie liczba p oznacza ilość obrotów wokół osi (obrotowej) symetrii torusa, a q ilość obrotów wokół wewnętrznego okręgu torusa tworzącego jego powierzchnię.

A.2 Węzły satelitarne

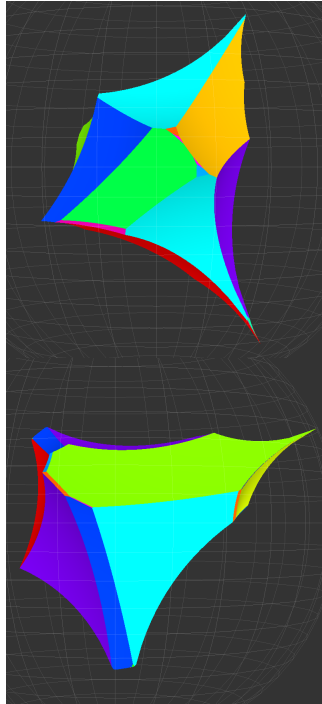
Jeśli ułożymy pierwszy węzeł, nazwijmy go K_1 , który mieści się wewnątrz torusa. Następnie możemy go rozerwać i przepleść tworząc kolejny węzeł (K_2), którego końce łączymy z powrotem. Można powiedzieć, że dzięki temu otrzymujemy węzeł w węźle. Tak otrzymany węzeł nazywamy satelitarnym. Wcześniej wspomniana grupa węzłów złożonych według jednej z nomenklatur zaliczana jest do węzłów satelitarnych [14]. W pracy zastosowano węzeł złożony typu $3_13_15_1$, poprzez połączenie trzech osobnych węzłów pierwszych.

A.3 Węzły hiperboliczne

Węzły hiperboliczne są węzłami, których dopełnieniu można nadac metrykę o stałej krzywiznie -1 . Do 1974 roku nie zdawano sobie sprawy, że węzły hiperboliczne w ogóle istnieją [14]. Okazuje się, że znacząca większość węzłów należy właśnie do grupy węzłów hiperbolicznych. Innymi słowy, dla wszystkich węzłów pierwszych o liczbie przecięć n lub mniejszej znaczny procent z nich jest hiperboliczny. Przy n dążącym do nieskończoności $n \rightarrow \infty$ oczekuje się, że węzłów hiperbolicznych do pozostałych będzie dążyć do 100%. Jednym ze sposobów na odróżnienie tych węzłów od pozostałych jest ich niezerowa objętość hiperboliczna, która jest sumą objętości wszystkich czworościanów hiperbolicznych, tworzących dopełnienie węzła w przestrzeni.

Do grupy węzłów hiperbolicznych należą następujące, użyte w pracy, węzły: węzły skręcone z liczbą skręceń $n = 10$ i $n = 20$ oraz węzeł oznaczony jako: 6_1 - węzeł sztauerski (ang. *Stavedore knot*)[111]. Dodatkowo, istnieje grupa węzłów Lissajous opisana przy pomocy następujących wzorów parametrycznych [76]:

$$\begin{aligned} x(t) &= \cos(n_x t) + \phi_x \\ y(t) &= \cos(n_y t) + \phi_y \\ z(t) &= \cos(n_z t) + \phi_z, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Typ węzła	Objętość hiperboliczna	Maksymalne dopełnienie węzła w modelu Poincarego
6_1	3.16396322888	
Węzeł skręcony z $n = 10$	3.5261959907	

Tablica A.1: Objętości hiperboliczne dla dwóch z trzech użytych węzłów w pracy (dla węzła z $n = 20$ nie znalazłem dostępnych danych). Objętości hiperboliczne są sumą wszystkich czworościanów hiperbolicznych, które tworzą dopełnienie węzła w przestrzeni. W tabelce umieszczono dodatkowo obrazy maksymalnych dopełnień węzła w przestrzeni hiperbolicznej wg modelu Poincarego [112].

gdzie $0 \leq t \leq 2\pi$, n_x, n_y, n_z są liczbami całkowitymi, a $\phi_x, \phi_y, \phi_z \in \mathbb{R}$. Węzły Lissajous (opisane za pomocą wzorów parametrycznych związanych z krzywymi Lissajous) są podgrupą węzłów Fouriera. Do tej grupy należy właśnie węzeł sztauerski, czyli jest zarówno węzłem Lissajous jak i węzłem Fouriera. Według Boocera [76] wszystkie węzły o topologii skręconej (w tym te z naszej pracy z liczbą skręceń $n = 10$ i $n = 20$) należą do typu węzłów Fouriera. Przynależność węzłów skręconych $n = 10$ i $n = 20$ oraz węzła sztauerskiego do grupy węzłów hiperbolicznych jednoznacznie określiłem poprzez sprawdzenie ich objętości hiperbolicznej przy pomocy biblioteki snappy w języku python [112], które opisałem w tabelce A.1.

Na koniec warto zwrócić uwagę, że węzły nie mogą istnieć w przestrzeni o wymiarach $d \geq 4$, ponieważ mogą one zostać zwyczajnie rozplątane. Pierwsze stwierdzenie tego faktu przypisuje się Felixowi Kleinowi podczas konferencji, po której opublikował on prace na ten temat [113, 114].

Dodatek B

Funkcje korelacji w granicy $L \rightarrow \infty$

Poniżej przedstawiam funkcje korelacji dla nieskończonej szerokiej szczeliny, czyli z szerokością szczeliny dążącą do nieskończoności $L \rightarrow \infty$ [31, 32]:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left[G_R^{(0,2,0)}(\mathbf{p}; \mu, v, c_1, c_2, L)|_{p=0} \right] = \frac{1}{\mu + c_1} \quad (\text{B.1})$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left[G_R^{(0,0,2)}(\mathbf{p}; \mu, v, c_1, c_2, L)|_{p=0} \right] = \frac{1}{\mu + c_2} \quad (\text{B.2})$$

Dla czynników renormalizacyjnych Z_i oraz $Z_{\varphi_{S_i}^2}$, gdzie $i = \{1, 2\}$ można otrzymać odpowiednio:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial}{\partial p^2} G_R^{(0,2,0)}(\mathbf{p}; \mu, v, c_1, c_2, L)|_{p=0} \right] = \frac{1}{2\mu(\mu + c_1)^2} \quad (\text{B.3})$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial}{\partial p^2} G_R^{(0,0,2)}(\mathbf{p}; \mu, v, c_1, c_2, L)|_{p=0} \right] = \frac{1}{2\mu(\mu + c_2)^2}$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left[G_R^{(0,2,0,1,0)}(\mathbf{p}, \mathbf{P}; \mu, v, c_1, c_2, L)|_{p,P=0} \right] = \frac{1}{(\mu + c_1)^2} \quad (\text{B.4})$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left[G_R^{(0,0,2,0,0,1)}(\mathbf{p}, \mathbf{P}; \mu, v, c_1, c_2, L)|_{p,P=0} \right] = \frac{1}{(\mu + c_2)^2} \quad (\text{B.5})$$

W granicy $L \rightarrow \infty$ wszystkie te warunki przyjmują te same przesunięcia δc_i i czynniki renormalizacyjne jak w przypadku pojedynczej ściany w przestrzeni (półprzestrzeni).

Dodatek C

Algorytm prędkościowy Verleta

Algorytm prędkościowy Verleta jest częściowo podobny do zwykłego algorytmu Verleta, posiada jednak opisane prędkości w czasie [115, 116]. Część położeniowa algorytmu jest rozwinięciem w szereg Taylora położenia cząstki $r(t)$:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{(\Delta t)^3}{3!} + O((\Delta t)^4) \quad (\text{C.1})$$

$$\approx r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (\text{C.2})$$

gdzie $r(t)$ to położenie, $v(t)$ prędkość, a $a(t)$ przyspieszenie cząstki. Algorytm prędkościowy zawiera dodatkowo zmieniające się prędkości w czasie. Dzięki czemu możemy obliczyć więcej parametrów układu niż w tradycyjnym algorytmie. Część prędkościowa jest postaci:

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2m}(a(t) + a(t + \Delta t)). \quad (\text{C.3})$$

Można to zaimplementować w dwóch krokach. Najpierw obliczane są położenia na podstawie wzoru (C.1), a następnie obliczane są prędkości w połowie kroku czasowego:

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) = v(t) + \frac{1}{2m}a(t)\Delta t, \quad (\text{C.4})$$

następnie obliczane są przyspieszenia w pełnym kroku czasowym kończąc krok prędkościowy:

$$v(t + \Delta t) = v(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2m}a(t + \Delta t)\Delta t. \quad (\text{C.5})$$

Po wstawieniu wzoru (C.4) do (C.5) otrzymujemy z powrotem wzór na część prędkościową algorytmu (C.3). W tym algorytmie prędkości dla danego kroku czasowego można policzyć tylko po uprzednim obliczeniu położen. Można pokazać, że oba algorytmy Verleta: tradycyjny i prędkościowy generują ten sam zestaw ścieżek. Rozwinięcie drugiego rzędu szeregu Taylora dla położen $r(t + 2\Delta t)$ można zapisać następująco:

$$r(t + 2\Delta t) = r(t + \Delta t) + v(t + \Delta t)\Delta t + \frac{1}{2m}a(t + \Delta t)(\Delta t)^2 \quad (\text{C.6})$$

Jeśli dodamy do niego położenie po przeniesieniu na jedną stronę ze wzoru (C.1):

$$r(t) = r(t + \Delta t) - v(t)\Delta t - \frac{a(t)}{2m}(\Delta t)^2, \quad (\text{C.7})$$

to otrzymamy prawie takie samo równanie jak tradycyjna forma algorytmu Verleta:

$$r(t + 2\Delta t) + r(t) = 2r(t + \Delta t) + (v(t + \Delta t) - v(t))\Delta t + \frac{1}{2m}(a(t + \Delta t) - a(t))(\Delta t)^2. \quad (\text{C.8})$$

Po podstawieniu:

$$v(t + \Delta t) - v(t) = \frac{a(t + \Delta t) - a(t)}{2m}\Delta t \quad (\text{C.9})$$

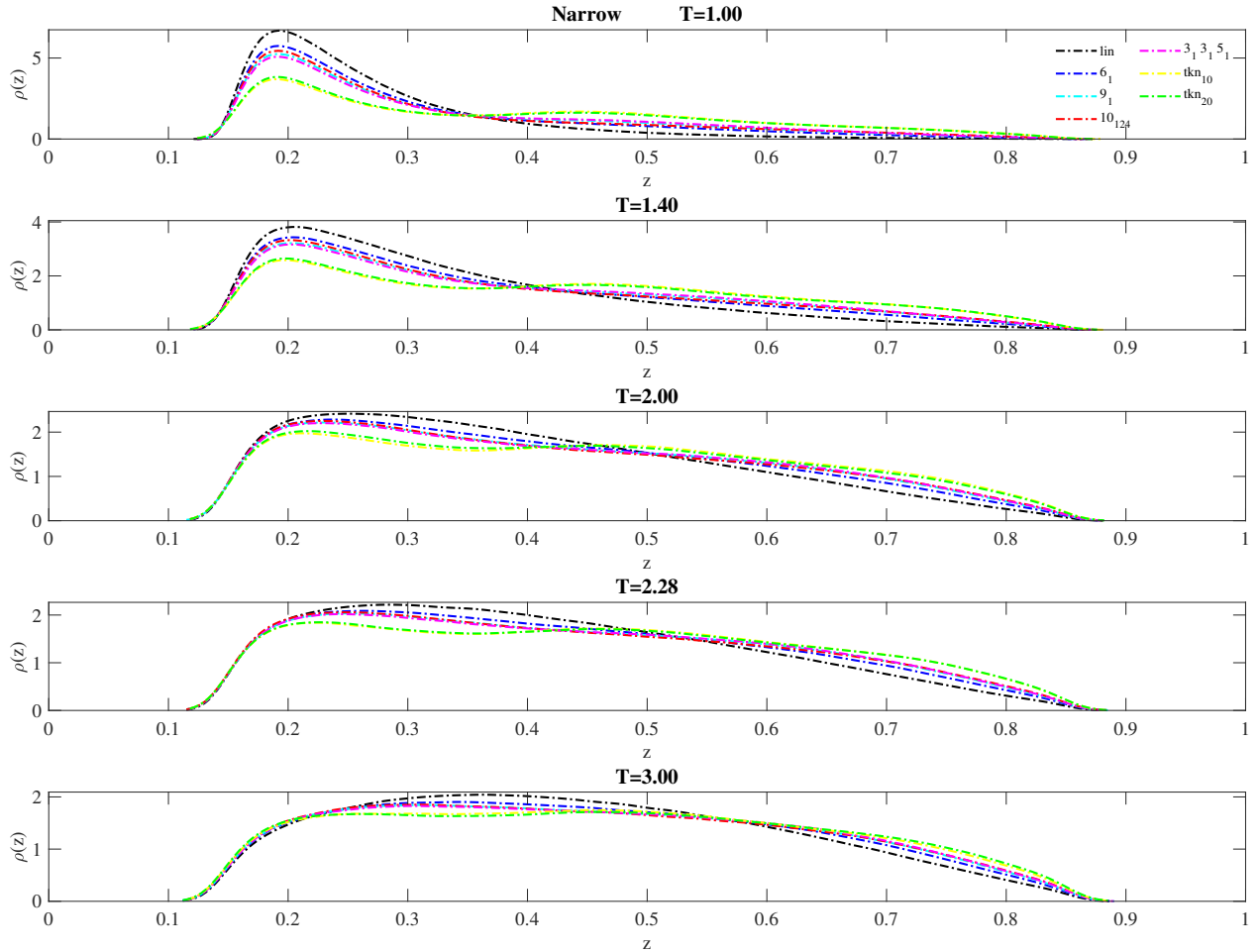
równanie (C.8) nam się upraszcza do formy tradycyjnej:

$$r(t + \Delta t) + r(t) = 2r(t + \Delta t) + \frac{a(t + \Delta t)}{m}(\Delta t)^2. \quad (\text{C.10})$$

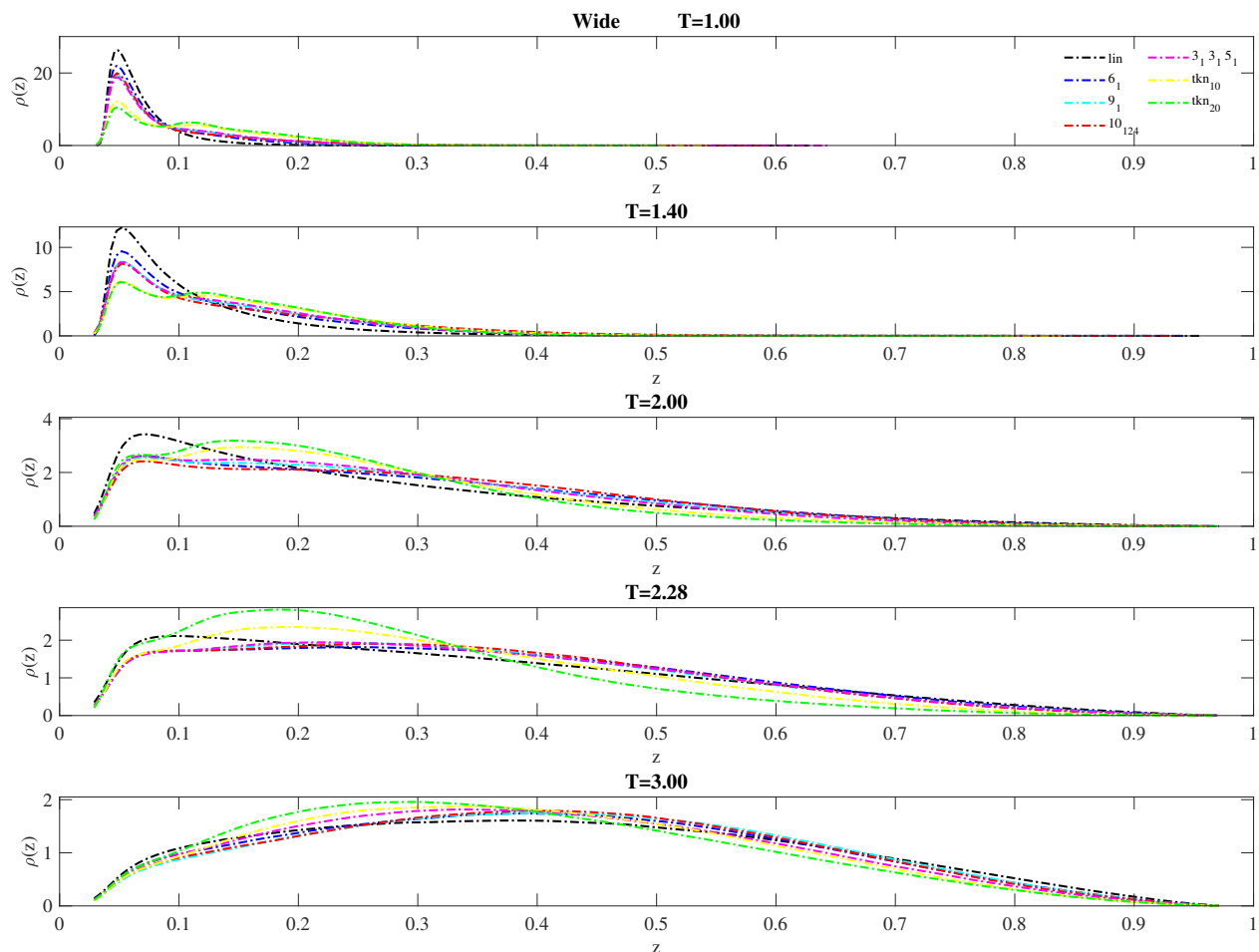
Podsumowując algorytm prędkościowy w odróżnieniu od tradycyjnego algorytmu Verleta umożliwia policzenie dodatkowych parametrów w układzie dzięki wyliczaniu w każdym kroku czasowym prędkości dla wszystkich cząstek.

C.1 Przerysowane gęstości monomerów: jeden rysunek dla każdej z szerokości szczelin, w celu zmniejszenia skali.

Poniżej znajdują się przerysowane gęstości monomerów z publikacji [60] w celu wyraźniejszej prezentacji wyników, aby można było dokładnie przyjrzeć się poszczególnym wykresom na przestrzeni danej szczeliny. Poprzedni rysunek 4.2 służył przede wszystkim porównaniu w ogólniejszym zakresie - pomiędzy szczelinami oraz temperaturami.



Rysunek C.1: Profil gęstości monomerów ρ dla różnych typów węzłów polimerowych w wąskiej szczelinie 4.81σ dla różnych zredukowanych temperatur: $T = 1.00$, $T = 1.40$, $T = 2.00$, $T = 2.28$, $T = 3.00$. Pozioma oś została przeskalowana do jedności. Ściana przyciągająca jest ustawiona w wartości 0 osi poziomej a odpychająca w 1. Wykorzystano następujące topologie (w nawiasach przypisany jest kolor): liniowy (czarny), 6_1 (ciemnoniebieski), 9_1 (jasnoniebieski), 10_{124} (czerwony), $3_1 3_1 5_1$ (różowy) oraz polimery ze skreconymi węzłami z liczbą skrećen równą $n = 10$ (żółty) lub $n = 20$ (zielony). Przedrukowano z [60].



Rysunek C.2: Profil gęstości monomerów ρ dla różnych typów węzłów polimerowych w szerokiej szczelinie 19.24σ dla różnych zredukowanych temperatur: $T = 1.00$, $T = 1.40$, $T = 2.00$, $T = 2.28$, $T = 3.00$. Pozioma oś została przeskalowana do jedności. Ściana przyciągająca jest ustawiona w wartości 0 osi poziomej a odpychająca w 1. Wykorzystano następujące topologie (w nawiasach przypisany jest kolor): liniowy (czarny), 6_1 (ciemnoniebieski), 9_1 (jasnoniebieski), 10_{124} (czerwony), $3_1 3_1 5_1$ (różowy) oraz polimery ze skręconymi węzłami z liczbą skręceń równą $n = 10$ (żółty) lub $n = 20$ (zielony). Przedrukowano z [60].

Dodatek D

Aktywności i osiągnięcia naukowe

Lista publikacji zawartych w rozprawie:

- Kuterba, P., Danel, Z., Dilute solution of real ring polymer chains in confined geometries with mixed boundary conditions (do opublikowania)
- Kuterba P., Christiansen H., Danel Z., and Janke W. J. Phys.: Conf. Ser. 2436 012031 (2023)
- Halun, J.; Karbowniczek, P.; Kuterba, P. and Danel, Z. Entropy, 23, 242. (2023) <https://doi.org/10.3390/e23020242>

Dorobek naukowy powiązany z tematyką doktoratu:

- Usatenko, Z., Kuterba, P., Chamati, H., and Romeis, D. Eur. Phys. J. Spec. Top. 226, 651–665 (2017). <https://doi.org/10.1140/epjst/e2016-60335-0>
- Usatenko, Z., Halun, J., and Kuterba, P. Condensed Matter Physics, vol. 19, No. 4, 43602, (2016) DOI:10.5488/CMP.19.43602
- Usatenko, Z. Kuterba, P., Chamati, H., and Halun, J. J. Phys.: Conf. Ser. 794 012002 (2017) DOI 10.1088/1742-6596/794/1/012002
- Lewińska G., Danel K.S., Wisła-Świder A., Usatenko Z., Kanak J., Walczak Ł., Kuterba P., Sanetra J., and Marszalek, K.W. Applied Surface Science, **533**, (2020), 147366, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147366>.

Dodatkowy dorobek naukowy:

- Tatoń G. , Dziob D. , Mielnicka A. , Lisowski B. , Rok T. , Świątek M. , Kuterba P. , Rokita E., (2018), Przegląd Elektrotechniczny | Rocznik 2018 - zeszyt 12, 10.15199/48.2018.12.64
- Tatoń G., Kuterba P., Lisowski B., Rok T., Rokita E., (2019) Przegląd Elektrotechniczny, R. 95, nr 12 224–228

- Krystkowiak I. et al, Nencki Genomics Database—Ensembl funcgen enhanced with intersections, user data and genome-wide TFBS motifs, Database, Volume 2013, 2013, bat069, <https://doi.org/10.1093/database/bat069>

Preprinty:

- Z. Usatenko, J. Halun, P. Kuterba, Ring polymers in confined geometries, cond-mat:1608.03117, (2016), pp.1-6. Link: <https://arxiv.org/abs/1608.03117>
- P. Kuterba, R.A. Putri, Interactions between males of tree hole frogs (*Metaphrynella sundana*) in Danum Valley Field Centre area. Tropical Biology Association: Field Course Project Reports, (2010), Borneo 10/3:14-18.

W trakcie doktoratu wystąpiłem na wielu konferencjach zarówno prezentując plakaty jak i wygłaszając referaty. Na dwóch międzynarodowych konferencjach zostałem nagrodzony za najlepszy plakat w 2021 (CCP2021) i 2022 (ISCMP Varna) roku prezentując na nich wyniki związane z gęstościami monomerów uzyskanych metodą dynamiki molekularnej. Otrzymałem również podwójne wyróżnienie na lokalnej konferencji dla młodych naukowców DND IV.

Udział w konferencjach:

- P. Kuterba, Z. Usatenko, Depletion interaction potential for ideal and real polymer chains with EVI in a solution of mesoscopic colloidal particles of big size, Book of abstracts, MECO 41, Vienna, Austria, 14-17 February, 2016, p.70.
- P. Kuterba, Z. Usatenko, Depletion interaction potentials for linear and ring polymer chains in a solution of mesoscopic colloidal particles of big size, 80th Annual Meeting of the DPG, Regensburg, Germany, 6-11 March, 2016, p.151.
- P. Kuterba, Z. Usatenko, Potencjały Zubożenia dla liniowych i kołowych łańcuchów polimerowych rozcieńczonych w roztworze mezoskopowych cząstek koloidalnych, Konferencja Młodych Naukowców DND IV: Young scientists conference DND IV, 9 April 2016, Cracow, Poland, ISBN: 978-83-63058-59-3, p.122.
- Z. Usatenko, J. Halun, P. Kuterba, H. Chamati, Linear and ring polymer chains in confined geometries, STATPHYS 26, Lyon, France, 18-22 July, 2016, p.61.
- Z. Usatenko, P. Kuterba, H. Chamati, J. Halun, Linear and ring polymer chains in confined geometries, Book of Abstracts, 19th International School on Condensed Matter Physics “Advances in Nanostructured Condensed Matter: Research and Innovations”, Varna, Bulgaria, 28 August – 2 September, 2016, p.18.
- P. Kuterba, Z. Usatenko, Investigation of a dilute solution of polymer chains in a slit-geometry of two parallel walls with different boundary, Krakow-Warsaw PhD Students’ Symposium, Kraków, 16-17 March 2018.
- P. Kuterba, Z. Usatenko, Ring polymer chains in a slit geometry of two parallel walls with Dirichlet-Neumann boundary conditions, 43rd Conferences of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO), Kraków, May 1-4, 2018.

- P. Kuterba, Z. Usatenko, Ring polymer chains with Dirichlet-Neumann boundary conditions in confined geometries, 20th Jubilee International School on Condensed Matter Physics - Physics and Applications of Advanced and Multifunctional Advanced and Multifunctional Materials, Kraków, 3-7 September 2018.
- P. Kuterba, Z. Usatenko, Influence of chain topology on monomer density profiles in a slit with mixed boundary conditions, MECO44 44th Conference of the Middle European Cooperation: Key Challenges in Statistical Physics, Seeon, 1-3 May 2019.
- P. Kuterba, Z. Usatenko, H. Christiansen and W. Janke, Monomer density profiles dependence on polymer chain topology and temperature, CompPhys19 – New Developments in Computational Physics, 28-30 November 2019.
- P. Kuterba, Z. Usatenko, Influence of polymer chain knotting on monomer density in a slit of two parallel walls, CompPhys2020, 3-5 December 2020
- P. Kuterba (z Z. Danel, H. Christiansen, W. Janke), Molecular dynamics simulations of the monomer density profiles of knotted ring polymer chains confined in a slit of two parallel walls with one attractive and another repulsive surface, CompPhys22, 24-26 November 2022
- P. Kuterba, Z. Danel, H. Christiansen, W. Janke Molecular Dynamics simulations of ring polymers in a slit geometry of two parallel walls. XXXIII IUPAP Conference on Computational Physics CCP2021 2-5 August 2021.
- P. Kuterba, Z. Danel, H. Christiansen, W. Janke 22nd International School and Conference on Condensed Matter Physics (ISCMP), Varna, 29 August-2 September 2022, Bulgaria

Bibliografia

- [1] Douglas, J. F. and Freed, K. F. (1984) Renormalization and the two-parameter theory. *Macromolecules* 17 2344
- [2] van Rensburg, E. J. J., and Whittington S. G., (1990) The knot probability in lattice polygons. *J. Phys. A: Math. Gen.* 23 3573
- [3] Farago O., Kantor Y., and Kardar M. (2002) Pulling knotted polymers. *Europhys. Lett.* 60 53
- [4] van Rensburg E. J. J. (2007) Squeezing knots. *J. Stat. Mech.* P03001
- [5] van Rensburg E. J. J., Orlandini E., Tesi M. C., and Whittington S. G. (2008) Knotting in stretched polygons. *J. Phys. A: Math. Theor.* 41 015003
- [6] Gasumova D., van Rensburg E. J. J., and Rechnitzer A. (2012) Lattice knots in a slab. *J. Stat. Mech.* P09004
- [7] Ron Milo; Rob Phillips, *Cell Biology by the Numbers*, Garland Science (Taylor & Francis Group), 2015.
- [8] Y. Nevers, N. Glover, C. Dessimoz, O. Lecompte. (2021). Protein length distribution is remarkably consistent across life. *bioRxiv* 2021.12.03.470944; doi: <https://doi.org/10.1101/2021.12.93470944>.
- [9] British Society for Cell Biology, free online resources: <https://bscb.org/learning-resources/softcell-e-learning/endoplasmic-reticulum-rough-and-smooth/>
- [10] Lewińska G., Danel K.S., Wisła-Świder A., Usatenko Z., Kanak J., Walczak Ł., Kuterba P., Sanetra J., and Marszałek, K.W. Photoelectrical properties and surface examination of luminescent copolymer compounds, *Applied Surface Science*, **533**, 2020, 147366, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147366>.
- [11] <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950>
- [12] <https://ourworldindata.org/>
- [13] Bar-On, Y.M., Phillips, R. , and Ron Milo, R., (2018) The biomass distribution on Earth, *PNAS*, 115 (25) 6506-6511 doi.org/10.1073/pnas.1711842115

- [14] Adams, C. C., *The Knot Book: An Elementary Introduction to the Mathematical Theory of Knots*. W.H. Freeman and Company, 2004.
- [15] Chaim, E.Z., Models of random knots. *J Appl. and Comput. Topology* (2017) 1:263–296 <https://doi.org/10.1007/s41468-017-0007-8>
- [16] Steven A. Wasserman, S.A., Dungan, J.M., Cozzarelli, N.R., Discovery of a Predicted DNA Knot Substantiates a Model for Site-Specific Recombination. *Science* 229,171-174(1985).DOI:10.1126/science.2990045
- [17] Delbruck M 1962 *Mathematical Problems in the Biological Sciences* (Proc. Symp. Appl. Math. 14) (Providence,RI: American Mathematical Society) p 55 a
- [18] Frisch, H. L., and Wasserman, E. (1961) *Chemical Topology* 1. *Am. Chem. Soc.* 83 3789
- [19] Sumners, D.W., and Whittington, S.G. (1988) Knots in self-avoiding walks *J. Phys. A: Math. Gen.* 21 1689
- [20] Soh, B.W., Gengaro, I.R., Klotz, A.R., and Doyle, P.S. Self-entanglement of a tumbled circular chain *Phys. Rev. Research* (2019) **1**, 033194
- [21] de Gennes, P.G. (1971). Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *Journal de Physique*, 32(3), 181-186. DOI: 10.1051/jphys:01971003203018100
- [22] Rubinstein, M., & Colby, R. H. (2003). *Polymer Physics*. Oxford University Press. ISBN: 978-0-19-852059-7.
- [23] Marek, J. et al (2005) *Cytometry A* 63A 87
- [24] Witz, G., Rechendor, K., Adamcik, J., and Dietler, G. (2011) Conformation of Ring Polymers in 2D Constrained Environments. *Phys. Rev. Lett.* 106 248301
- [25] Arsuaga, J., Vazquez, M., Trigueros, S., Sumners, D. W., and Roca, J. (2002) Knotting probability of DNA molecules confined in restricted volumes: DNA knotting in phage capsids. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 99 5373
- [26] Matthews, R., Louis, A. A., and Yeomans, J. M. (2011) Confinement of knotted polymers in a slit. *Mol. Phys.* 109 1289
- [27] Miller, R. V. (1998) Bacterial Gene Swapping in Nature. *Sci. Am.* 278 66
- [28] Jun, S., and Mulder, B. (2006) Entropy-driven spatial organization of highly confined polymers: Lessons for the bacterial chromosome. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 103 12388
- [29] Dietrich-Buchecker C. O., and Sauvage J. P. (1989) A Synthetic Molecular Trefoil Knot. *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* 28 189
- [30] Zimm, B. H., and Stockmayer, W. H. (1949) The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings. *J. Chem. Phys.* 17 1301

- [31] Z Usatenko and J Halun, (2017) Ring polymer chains confined in a slit geometry of two parallel walls: The massive field theory approach. *J. Stat. Mech.* 013303
- [32] Romeis, D.; Usatenko, Z. Polymer chains in confined geometries: Massive field theory approach. *Phys. Rev. E* 2009, 80, 041802.
- [33] Usatenko, Z., Kuterba, P., Chamati, H., and Romeis, D. Linear and ring polymers in confined geometries. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 226, 651–665 (2017). <https://doi.org/10.1140/epjst/e2016-60335-0>
- [34] Usatenko, Z., Halun, J., and Kuterba, P. (2016) Ring polymers in confined geometries *Condensed Matter Physics*, vol. 19, No. 4, 43602, DOI:10.5488/CMP.19.43602
- [35] Usatenko, Z. Kuterba, P., Chamati, H., and Halun, J. 2017 *J. Phys.: Conf. Ser.* 794 012002 DOI 10.1088/1742-6596/794/1/012002
- [36] Wolgemuth C. W. 2011. Does cell biology need physicists? *Physics* 4, 4.
- [37] Schwarz, D. S., and Blower, M. D. (2016). The endoplasmic reticulum: structure, function and response to cellular signaling. *Cellular and molecular life sciences : CMLS*, 73(1), 79–94. <https://doi.org/10.1007/s00018-015-2052-6>
- [38] Ozcan L, Tabas I. Role of endoplasmic reticulum stress in metabolic disease and other disorders. *Annu Rev Med.* 2012;63:317-28. doi: 10.1146/annurev-med-043010-144749. PMID: 22248326; PMCID: PMC3290993.
- [39] Kowalczyk, M., Majsterek, I., Gałeczki, P., Talarowska, M. (2020). The role of the endoplasmic reticulum stress in depression. *Psychiatria Polska*, 54(3), 499-508. <https://doi.org/10.12740/PP/109130>
- [40] Muneer A, Shamsheer Khan RM. Endoplasmic Reticulum Stress: Implications for Neuropsychiatric Disorders. *Chonnam Med J.* 2019 Jan;55(1):8-19. doi: 10.4068/cmj.2019.55.1.8. Epub 2019 Jan 25. PMID: 30740335; PMCID: PMC6351318.
- [41] Alberts B., Johnson A., Lewis J., et al (2002). *Molecular Biology of the Cell*, 4th edition. New York: Garland Science.
- [42] Gasic, A.G., Sarkar, A., and Cheung, M.S., *Phys. Rev. Research* 3, 033220 – Published 7 September 2021
- [43] Nevers, Y., Glover, N.M., Dessimoz, C. et al. Protein length distribution is remarkably uniform across the tree of life. *Genome Biol* 24, 135 (2023). <https://doi.org/10.1186/s13059-023-02973-2>
- [44] Kolesnikov AA, Gerasimov ES (2012). Diversity of mitochondrial genome organization. *Biochemistry. Biokhimiia.* 77 (13): 1424–35.

- [45] Brandvain, Y., and Wade, M. J. (2009). The functional transfer of genes from the mitochondria to the nucleus: the effects of selection, mutation, population size and rate of self-fertilization. *Genetics*, 182(4), 1129–1139. <https://doi.org/10.1534/genetics.108.100024>
- [46] Valach, M., Farkas, Z., Fricova, D., Kovac, J., Brejova, B., Vinar, T., Pfeiffer, I., Kucsera, J., Tomaska, L., Lang, B. F., and Nosek, J. (2011). Evolution of linear chromosomes and multipartite genomes in yeast mitochondria. *Nucleic acids research*, 39(10), 4202–4219. <https://doi.org/10.1093/nar/gkq1345>
- [47] Andrea Dlasková, Tomáš Špaček, Hana Engstová, Jitka Špačková, Adam Schröfel, Blanka Holendová, Katarína Smolková, Lydie Plecítá-Hlavatá, Petr Ježek, (2019) Mitochondrial cristae narrowing upon higher 2-oxoglutarate load. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1860(8), 659-678, ISSN 0005-2728, <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2019.06.015>.
- [48] Steimel, J.P., Lectures on polymer physics, source youtube channel of Dr. Joshua Paul Steimel: <https://www.youtube.com/@jsteimel57>
- [49] Flory, Paul J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [50] Tokmakoff, A. *Concepts in Biophysical Chemistry* (Tokmakoff) University of Chicago, LibreTexts, CC License, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Concepts_in_Biophysical_Chemistry_\(Tokmakoff\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Concepts_in_Biophysical_Chemistry_(Tokmakoff))
- [51] Bruno H. Zimm, Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss, *J. Chem. Phys.* 24, 269 (1956).
- [52] Flory, P. J. (1942). Thermodynamics of high polymer solutions. *Journal of Chemical Physics*, 10(1), 51–61. DOI: 10.1063/1.1723621.
- [53] Huggins, M. L. (1942). Some properties of solutions of long-chain compounds. *Journal of Physical Chemistry*, 46(1), 151–158. DOI: 10.1021/j150415a012.
- [54] de Gennes, Pierre-Gilles. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [55] Edwards, S. F. (1965). The statistical mechanics of polymers with excluded volume. *Proc. Phys. Soc.*, 85(4), 613-624.
- [56] Edwards, S. F. (1967). The statistical mechanics of polymerized material. *Proc. Phys. Soc.*, 92(1), 9-16.
- [57] Edwards, S. F., and Singh, P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **75**, 1001 (1979).
- [58] Edwards, S. F., & Singh, P. P. (1968). The statistical mechanics of rubber-like materials. *Proc. Phys. Soc.*, 92(1), 119-135.

- [59] de Gennes, P. G., & Edwards, S. F. (1976). The theory of polymer solutions at intermediate concentration. *J. Phys. (Paris)*, 37(12), 1461-1473.
- [60] Kuterba P., Christiansen H., Danel Z., and Janke W. (2023) Molecular dynamics simulations of the monomer density profiles of knotted ring polymer chains confined in a slit of two parallel walls with one attractive and another repulsive surface. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2436 012031
- [61] Edwards, S.F., Doi, M. (1986) *The theory of polymer dynamics*. Clarendon Press Oxford
- [62] Jasnow, D., & Fisher, M. E., Self-interacting walks, random spin systems, and the zero-component limit, *Phys. Rev. B* (1976) **13** 3 1112-1118
- [63] Emery V.J. , Critical properties of many-component systems, *Phys. Rev. B* (1975) **11**, 239
- [64] Daoud M., et al *Solutions of Flexible Polymers. Neutron Experiments and Interpretation*, *Macromolecules* (1975) **8**, No. 6,
- [65] Zinn-Justin, Jean. (2002) *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*. Oxford University Press,
- [66] Zinn-Justin J (1989) *Euclidean Field Theory and Critical Phenomena* (New York: Oxford University Press)
- [67] Wilson, K. and Kogut, John. (1974). *The renormalization group and the epsilon expansion*.
- [68] de Gennes, P. G.,(1972) Exponents for the excluded volume problem as derived by the Wilson method. *Phys. Lett.* 38A, 339.
- [69] des Cloizeaux, (1974) Lagrangian theory for a self-avoiding random chain. *J.*, *Phys. Rev.* A10, 1665.
- [70] des Cloizeaux, (1981) Ring polymers in solution : topological effects *J. Physique* 42, 635.
- [71] Wilson, K. G., and Fisher, M. E.,(1972) Critical Exponents in 3.99 Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* 28, 240.
- [72] Nelson, D.R, Remembrances of Michael E. Fisher, (2023), arXiv:2306.00955, [cond-mat.stat-mech]
- [73] McKenzie, D. (1976) *Polymers and scaling S.*, *Phys. Rep.* 27C, 35.
- [74] Le Guillou, J. C. and Zinn-Justin, J.,Critical Exponents for the n -Vector Model in Three Dimensions from Field Theory, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1977, 2, 95-98
- [75] Alexander, J. W. and Briggs, G. B. Ón Types of Knotted Curves.*Ann. Math.* 28, 562-586, 1927.

- [76] Boocher, A., Daigle, J., Hoste, J., & Zheng, W., (2009) Sampling Lissajous and Fourier Knots, *Experimental Mathematics*, 18:4, 481-497, DOI: 10.1080/10586458.2009.10129057
- [77] Azizi, T. and Pichelmeyer, J. (2020) Using Parametric Mathematical Modeling to Develop a Geometric and Topological Intuition for Molecular Knots. *Applied Mathematics*, 11, 460-472. <https://doi.org/10.4236/am.2020.116033>
- [78] de Gennes, P. G. (1972). Exponents for the excluded volume problem as derived by the Wilson method. *Physics Letters A*, 38(5), 339–340. doi:10.1016/0375-9601(72)90149-1
- [79] L.Schäfer, *Excluded Volume Effects in Polymer Solutions as Explained by the Renormalization Group* (Springer, Heidelberg,1998)
- [80] J.des Cloizeaux and G.Jannink, *Polymers in Solution* (Clarendon Press, Oxford, 1990)
- [81] M. Fisher, B. Hiley, (1961) Configuration and Free Energy of a Polymer Molecule with Solvent Interaction *J. Chem. Phys.* 34 1253.
- [82] de Gennes, P.G., Scaling theory of polymer adsorption, *Journal de Physique*, 1976, 37 (12), pp.1445-1452.
- [83] Barber, M.N., et al 1978 *J. Phys. A: Math. Gen.* 11 1833
- [84] E. Eisenriegler, K. Kremer, K. Binder; Adsorption of polymer chains at surfaces: Scaling and Monte Carlo analyses. *J. Chem. Phys.* 15 December 1982; 77 (12): 6296–6320. <https://doi.org/10.1063/1.443835>
- [85] Rudhardt D.; Bechinger C. ; Leiderer P. Direct Measurement of Depletion Potentials in Mixtures of Colloids and Nonionic Polymers. *Phys.Rev.Lett.* 1998 81 1330.
- [86] B. V. Derjaguin, *Kolloid-Z.* **69**, 155, 1934.
- [87] Eisenriegler, E. Universal density-force relations for polymers near a repulsive wall. *Phys. Rev. E* 1997, 55, 3116.
- [88] Hanke, A.; Eisenriegler, E.; Dietrich, S. Polymer depletion effects near mesoscopic particles. *Phys. Rev. B* 1999, 59, 6853.
- [89] Schlesener, F.; Hanke, A.; Klimpel, R.; Dietrich, S. Polymer depletion interaction between two parallel repulsive walls. *Phys. Rev. E* 2001, 63, 041803.
- [90] Diehl, H.W.; Shpot, M. Massive field-theory approach to surface critical behavior in three-dimensional systems. *Nucl. Phys. B* 1998, 528, 595.
- [91] Eisenriegler, E. 1993 *Polymers Near Surfaces* (Singapore: World Scientific)
- [92] M. Bachmann and W. Janke, Conformational Transitions of Non-Grafted Polymers Near an Adsorbing Substrate, *Phys. Rev. Lett.* 95, 058102 (2005)

- [93] Parisi, G. Field-theoretic approach to second-order phase transitions in two- and three-dimensional systems. *J Stat Phys* **23**, 49–82 (1980). <https://doi.org/10.1007/BF01014429>
- [94] Parisi, G., (1988) *Statistical Field Theory* (Redwood City, CA: Addison-Wesley)
- [95] G. Parisi, N. Sourlas. Self avoiding walk and supersymmetry. *Journal de Physique Lettres*, Edp sciences, 1980, 41 (17), pp.403-405.
- [96] Amit, D. J., (1984) *Field Theory, The Renormalization Group and Critical Phenomena* (Singapore: World Scientific)
- [97] Brézin, E., Le Guillou, J. C., and Zinn-Justin, J., (1976) *Phase Transitions and Critical Phenomena* vol **6**, ed C Domb and M S Green (London: Academic) p 125
- [98] Itzykson, C., and Drouffe, J.-M. (1989) *Statistical Field Theory* vol I (Cambridge: Cambridge University Press)
- [99] Bagnuls, C., and Bervillier, C. (1981) Critical confluent corrections: Universality and estimates of amplitude ratios from field theory at $d=3$ *Phys. Rev. B* **24** 1226
- [100] Diehl H. W., *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by Domb C.; Lebowitz J. L. (London: Academic Press) Vol. 10 pp. 75–267, 1986
- [101] Kuterba, P., Danel, Z., Dilute solution of real ring polymer chains in confined geometries with mixed boundary conditions (do opublikowania)
- [102] Thomas E. Gartner and Arthi Jayaraman, *Macromolecules* 2019 52 (3), 755-786 DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01836
- [103] Thompson, A. P.; Aktulga, H. M.; Berger, R.; Bolintineanu, D. S.; Brown, W. M.; Crozier, P. S.; in 't Veld, P. J.; Kohlmeyer, A.; Moore, S. G.; Nguyen, T. D.; Shan, R.; Stevens, M. J.; Tranchida, J.; Trott, C.; Plimpton, S. J., LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Comp Phys Comm*, 271 2022 10817.
- [104] Kremer, K.; Grest, G.S., Dynamics of entangled linear melts: A molecular-dynamics simulation. *J Chem Phys*, 1990 **92** 5057.
- [105] Abraham, F.F.; Singh, Y. The structure of a hard-sphere fluid in contact with a soft repulsive wall. *J.Chem.Phys.* 1977 **67**
- [106] Halun, J.; Karbowniczek, P.; Kuterba, and P.; Danel, Z. Investigation of Ring and Star Polymers in Confined Geometries: Theory and Simulations. *Entropy* 2021, **23**, 242. <https://doi.org/10.3390/e23020242>
- [107] Metzler, R., Hanke, A., Dommersnes, P. G., Kantor, Y., and Kardar, M. (2002) Equilibrium Shapes of Flat Knots. *Phys. Rev. Lett.* **88** 188101
- [108] Lodge, T.P., Muthukumar, M., *Physical Chemistry of Polymers: Entropy, Interactions, and Dynamics* (1996), *J.Phys. Chem.* **100**, 13275-13292.

- [109] Grosberg, A.Yu., Entropy of a knot: Simple arguments about difficult problem. (1998), Series on Knots and Everything: Volume 19, Ideal Knots, Stasiak, A., Katritch, V., Kauffman, L.H.
- [110] Canary, DBA Epstein, P Green, Notes on notes of Thurston, London Math. Soc. Lecture Note Ser 111
- [111] The Knot Atlas, <http://katlas.org/>.
- [112] snappy SNAP-Python module of ESA's Sentinel Application Platform (SNAP).
- [113] Steiner, R. Die vierte Dimension, Berlin (1905), tłumaczenie:Rudolf Steiner Verlag, Dornach Schweiz, 1995
- [114] Klein, F., Über den Zusammenhang der Flächen in Mathematische Annalen, Vol. 9, 1876, pp. 476-483.
- [115] Frenkel, D., & Smit, B. (2002). Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. Academic Press. This textbook is a comprehensive guide to molecular simulation that covers the Velocity Verlet algorithm among many other topics.
- [116] Paxton, T. Newton's equation of motion and the "velocity Verlet" algorithm, online notes: <https://tonypaxton.org/Notes/MD.pdf>

PAPER • OPEN ACCESS

Molecular dynamics simulations of the monomer density profiles of knotted ring polymer chains confined in a slit of two parallel walls with one attractive and another repulsive surface.

To cite this article: P Kuterba *et al* 2023 *J. Phys.: Conf. Ser.* **2436** 012031

View the [article online](#) for updates and enhancements.

You may also like

- [Indirect Fuel Cell Based on a Redox-Flow Battery Toward the Reduction of Platinum Usage](#)

Zyun Siroma, Jun Maruyama, Shin-ichi Yamazaki *et al.*

- [Heat-Treated Charge-Transfer Polymer Blend Membrane for Application in Polymer Electrolyte Fuel Cells](#)

Masamichi Nishihara, Shiyun Feng, Liana Christiani *et al.*

- [Summary of Papers](#)

Serge Gauthier, Snezhana I Abarzhi and Katepalli R Sreenivasan

A promotional banner for the ECS Meeting. On the left, a hand points towards a glowing globe of the Earth, which is surrounded by a network of white icons representing people and connections. The background is dark blue with a world map. In the center, the ECS logo is displayed. To the right, the text reads: 'Connect with decision-makers at ECS', 'Accelerate sales with ECS exhibits, sponsorships, and advertising!', and 'Learn more and engage at the 244th ECS Meeting!' with a yellow arrow pointing right.

ECS

Connect with decision-makers at ECS

Accelerate sales with ECS exhibits, sponsorships, and advertising!

▶ Learn more and engage at the 244th ECS Meeting!

Molecular dynamics simulations of the monomer density profiles of knotted ring polymer chains confined in a slit of two parallel walls with one attractive and another repulsive surface.

P Kuterba¹, H Christiansen², Z Danel³ * and W Janke²

¹ Institute of Physics, Jagiellonian University, st. prof. S. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland

² Institut für Theoretische Physik, Universität Leipzig, IPF 231101, 04081 Leipzig, Germany

³ Faculty of Materials Engineering and Physics, Cracow University of Technology, st. Podchorążych 1, 30-084 Kraków, Poland

E-mail: piotr.kuterba@uj.edu.pl

Abstract. We have used Molecular Dynamics simulations to obtain the monomer density profiles for real linear and ring polymer chains of 360 monomers length with different topological structures such as simple knots: 3_1 , 6_1 , 9_1 , 10_{124} , complex knots $3_13_15_1$ and twisted knots with $n = 10$ and $n = 20$ in a slit geometry of two parallel walls with one attractive and another repulsive surface. We have used Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) software to perform simulations with the Verlet integration algorithm. The interactions between monomers were simulated as Lennard-Jones 12-6 potential, for bonds we have used Finitely Extensible Nonlinear Elastic (FENE) potential and the interaction with the walls was taken into account via Lennard-Jones 9-3 potential. We observed that topologically complex polymers have lower monomer density profiles near the attractive wall, but at some distance in the direction to the repulsive wall this tendency changes to the opposite. We showed that most complex twisted knots have two maxima in narrow slits. In the wide slits we do not observe such relation for twisted knots at higher temperatures. These results are important for better understanding the nature of the depletion forces which arise in a slit geometry of two parallel walls with one attractive and one repulsive wall.

1. Introduction

One distinguishing property of polymers is their length, which makes them different from other molecules and from which the most of the important polymer specific properties arise. Due to thermal fluctuations, they, for example, can penetrate large volumes. These volumes can be either unconstrained or constrained. The constrained volumes naturally have different geometries of the surrounding surfaces, for example, consisting of planar walls (either only a single wall or, as in our case, two walls), spherical and many other combinations. They are usually chosen in such a way that it is an approximation of a natural structure.

However, the solutions can have different properties depending on the topological structure of the dissolved polymers. The polymers can, for example, be linear, a simple ring, or an entangled

*Previously Z. Usatenko



ring. Knotted ring polymers are a special type of polymers that can have a few interesting properties that make them interesting to study.

Biopolymers such as DNA very often present a ring topology, as it was shown in a series of the atomic force spectroscopy (AFM) experiments [1, 2]. Such, for example, *Escherichia coli* (*E. coli*) bacteria which is resistant to a wide spectrum of antibiotics has a ring topology [3]. The biopolymers of the DNA of some viruses such as bacteriophages λ that infect and destroy *E. coli* bacteria oscillate between a linear and ring topology [4, 5]. Mature viruses have the linear form of DNA, but inside of the host cell DNA of bacteriophages adopts a ring topology [6]. Such an investigation is important in the context of understanding the processes that lead to the destruction of *E. coli* bacteria with the help of bacteriophages λ and in the context of creating phage-therapy, which is an alternative way to antibiotic treatment, especially in the case of bacteria that demonstrate high resistance to antibiotics. Besides, confinement and chain topology play a significant role in the shaping of individual chromosomes and in the process of their segregation, as it was shown in [7].

In the bacterial biology chain topology and confinement can play a crucial role in shaping morphology of the chromosomes and their segregation [7]. It has been shown that under strong confinement conditions, topologically distinct domains of a polymer complex can repel each other maximizing conformational entropy. By entangling ring polymers in different ways, one introduces a topological change, effectively tuning the complexity of the polymer. Linear long polymers like DNA can entangle themselves, however, they can also disentangle. This is different for the ring polymer, which is entangled before the ends connect. Thus, it is impossible to disentangle it without breaking bonds in the chain. Such polymers were investigated in [5], where it was shown that in a narrow slit of two repulsive walls the more complex knots exert higher forces on the walls than comparable linear polymers. These fundamental topological differences between linear and ring polymer chains make it interesting from a theoretical, technological, or biological perspective.

The numerical results based on the MC simulations [8] suggest that the knotted ring polymers will exert higher entropic forces on the walls of the confining slit than unknotted or linear polymers. The molecular dynamics simulations performed in [5] allowed to obtain the entropic force exerted on the walls arising from the confinement to a slit of a knotted ring and the monomer density profiles in the case of two repulsive walls.

Recently, the effect of a nanoslit confinement on the topological properties of the circular model DNA, which was modeled as a semiflexible polymer chain were analysed in [9] by advanced MC simulation techniques. It was shown [9] that the knotting probability has strong slit width dependence. The investigation of the influence of topological constraints on the free energy and metric properties of an ideal ring polymer without excluded volume effects or attractive interactions confined in a narrow slit were performed in [10] using off-lattice MC simulations. The occurrence and behavior of polymer knots were studied extensively by MC simulations in [11, 12, 13, 14]. Thus in [11] was shown that the effective stiffening of DNA by the nematic arrangement promotes the formation of torus knots in phage capsids. It should be also noted that the conservation of the knot topology in simulations of ring polymers depends on the knotting probability of the knot, as was shown in [14] by the use of the self-avoiding polygons (SAPs) method.

In [15] the monomer density profiles of ring polymers with different topological structures between attractive and repulsive walls have been investigated analytically. It was shown that near an attractive wall, the monomer density profiles of complex ring polymers have lower absolute values than those of linear polymers. In this paper, we will focus on the calculation of the monomer density profiles of knotted ring polymers in confined geometries via Molecular Dynamics simulations. The polymers are placed in a slit of two parallel walls with the mixed boundary conditions mentioned above. Our investigations include calculations of the monomer

density profiles for different temperatures and different topological structures of ring polymers.

2. Model and Methods

In this study, we performed Molecular Dynamics simulation using LAMMPS (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator) [16] for ring polymers consisting of 360 monomers. Neighbouring-bead interactions were modeled with the FENE potential [20]:

$$U_{\text{FENE}}(r) = -\frac{KR_0^2}{2} \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right], \quad (1)$$

for $r < R_0$, where $R_0 = 1.0$ and $K = 40.0$. In the region of $r > R_0$ the potential $U_{\text{FENE}}(r) = 0$. Repulsion between monomer pairs was modeled with a 12-6 Lennard-Jones (LJ) potential:

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

for $r \leq r_{\min}$, where r_{\min} was obtained from the condition $dU_{\text{LJ}}(r)/dr = 0$ and equal $r_{\min} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ with $\sigma = 0.7/2^{\frac{1}{6}} = 0.6236$ and $\epsilon = 1$. The potential was shifted $U_{\text{LJ,sh}}(r) = U_{\text{LJ}}(r) - U_{\text{LJ}}(r_{\min})$ in order to get $U_{\text{LJ,sh}}(r_{\min}) = 0$ and it was also truncated $U_{\text{LJ}}(r) = 0$ for $r > r_{\min}$. The interaction between monomer and a wall was taken into account via the LJ 9-3 potential [19]:

$$U_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(z) = \epsilon_w \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right], \quad (3)$$

where $z \leq z_c$, with $z_c = z_{\min}$, which was obtained from the condition $dU_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(z)/dz = 0$ and equal $z_{\min} = \left(\frac{2}{5} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma = 0.5353$ for the repulsive wall. At the attractive wall the potential was truncated at $z_c = 4.5\sigma$. Potentials on both walls have $\epsilon_w = 1.0$ and were additionally shifted and truncated according to $U_{\text{LJ,sh}}^{\text{wall}}(z) = U_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(z) - U_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(z_c)$, so that $U_{\text{LJ,sh}}^{\text{wall}}(z) = 0$ for $z \geq z_c$.

We have used the Verlet integration algorithm with the Langevin thermostat (with constant temperature) and the time step $\Delta t = 0.001$. The simulation equilibration time was 10^7 steps, and the simulation data was collected for over 2×10^7 steps. The monomer densities were averaged over 10 separate simulations. We have performed simulations for linear, ring polymers and the following knotted ring polymers in Alexander-Briggs notation c_p , where c is the number of crossings and p is the ordinal number: $3_1, 6_1, 9_1, 10_{124}, 3_1 3_1 5_1$ and twisted knots with $n = 10$ and $n = 20$ numbers of twists. Considered are two widths of the slits: a narrow slit with width $4.81\sigma = 3.0$ and a wide slit with width $19.24\sigma = 12$. We have also fitted the kernel functions and scaled the widths of both slits to one and plotted them as probability distribution functions.

3. Results

The monomer density profiles ρ for the polymers in a slit geometry of one repulsive and another attractive wall are presented in Fig. 1. On the horizontal axis z we can see the width of the slit scaled to one, where the attractive wall is placed at 0 and the repulsive wall at 1. In Fig. 1 we can see that in narrow slits the densities reach lower maximal values than in wide slits. The difference between maximal values of narrow and wide slits decreases with increasing the temperature.

At lowest temperature $T = 1.00$ the maximal absolute values of the monomer density profiles for the wide slit are around four times larger than for the narrow slit for all types of polymer structures. The linear and ring polymers with knots: $6_1, 9_1, 10_{124}, 3_1 3_1 5_1$ for narrow slits for all temperatures and wide slits at temperatures $T = 1.00$ and $T = 1.40$ have one maximum

near the attractive wall, from which it starts to monotonically decrease in the direction to the repulsive wall. In wide slits for temperatures $T = 2.00$, $T = 2.28$ and $T = 3.00$ the maximum values of the monomer densities move from the attractive wall closer to the middle of the slit. On the other hand, the twisted knots $n = 10$ and $n = 20$ have two local maxima, first a higher one closer to the attractive wall and second a lower one at some distance what is connected with the specific topological structure of the above mentioned polymers.

The monomer densities generally decrease with complexity near the attractive wall for all temperatures in narrow slits and $T = 1.00$, $T = 1.40$ for wide slits. At some point monomer densities cross and the behaviour changes to the opposite, where it increases with increasing complexity of the polymer. Such crossing for the narrow slit is around $z = 0.4$ at $T = 1.00$ and with increasing temperature increases up to $z = 0.5$ at $T = 3.00$. In wide slits the crossing is closer to the attractive wall and is approximately near $z = 0.1$ at $T = 1.00$ and changes up to $z = 0.3$ at $T = 3.00$. It should be noted that the distance between the local maxima in the narrow slit for the twisted knots $n = 10$ and $n = 20$ is generally the same and is around 0.3 of the width of the slit, which is approximately 1.44σ , where σ is the monomer size. After considering the local maxima in the wide slit at $T = 1.00$ one can notice that the second is lower than the first and with increasing temperature it moves toward repulsive wall and the density plot in general flattens and extends over the slit. Interestingly, there is no such phenomenon for the narrow slit, where both maxima tend to similar values with increasing temperature. Another interesting observation can be made that the most complex twisted knots have at least

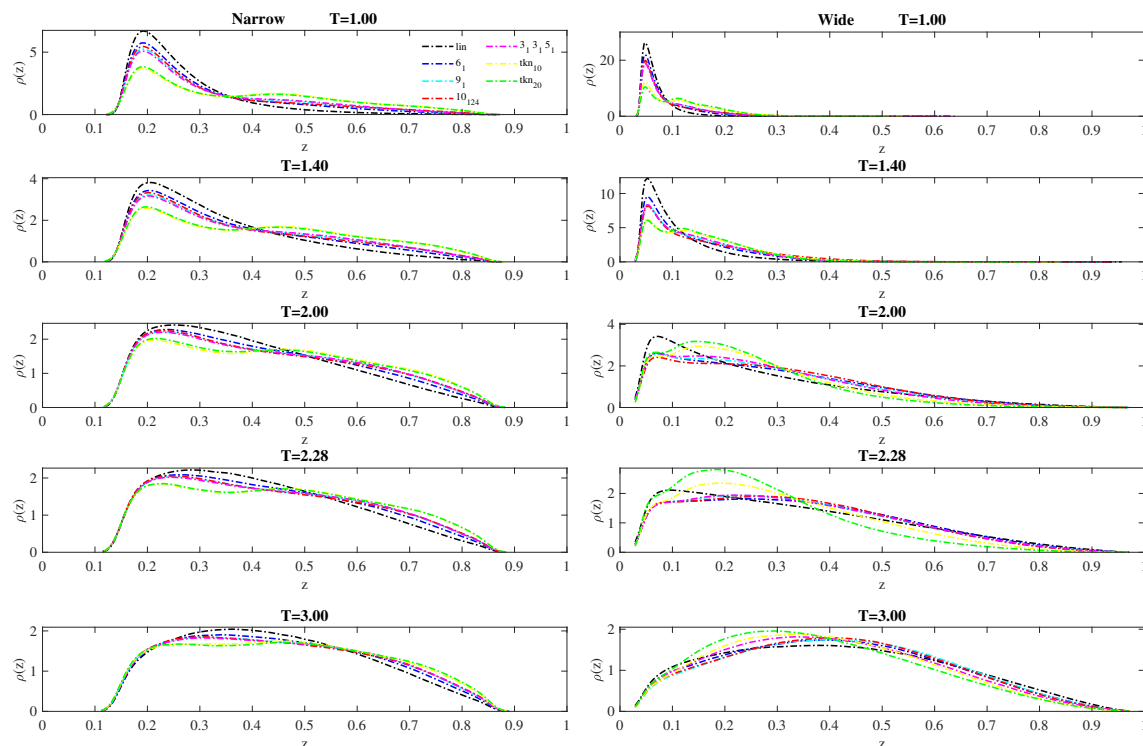


Figure 1. Monomer density profiles ρ for multiple entanglements in: (a) narrow 4.81σ and (b) wide slit 19.24σ for different reduced temperatures: $T = 1.00$, $T = 1.40$, $T = 2.00$, $T = 2.28$, $T = 3.00$. The horizontal axis is scaled to one and the attractive wall is set at 0 and the repulsive at 1.

two local maxima in the distribution for $T = 1.00$ and $T = 1.40$ for the narrow slit with large difference in their values. However, this difference for temperature $T = 2.00$ and above this difference decreases significantly reaching similar values at $T = 3.00$. In a wide slit the second maximum, as previously mentioned, at $T = 1.00$ is significantly lower than the first, but with increasing temperature it increases in relation to the first maximum. At some temperature, between $T = 1.40$ and $T = 2.00$ it becomes larger than the first maximum, extends its width and moves towards the repulsive wall. It is interesting that for temperatures $T \geq 2.00$ the first maximum, which was visible for lower temperatures is no more visible. It suggests that the first maximum, the closest to the attractive wall, is due to adsorption of the polymer on the wall and the number of the adsorbed monomers on the wall decreases at the cost of monomers fluctuating in the inner space of the slit. This observation could be extended over all polymers in the simulations. However the character of this change is different depending on the topology of the chain. One can notice that for the higher temperatures $T = 2.00$, $T = 2.28$ and $T = 3.00$ in wide slits, the density of complex polymers is lower than that of linear polymer chains in the vicinity of the repulsive wall. It is opposite to other temperatures for wide slit and all temperatures in narrow slit, and it is similar to previously described case of either increasing or decreasing monomer densities with complexity for the same temperatures, thus, both effects can have common source. It may be connected with the steric effects of some of the monomers closer to the attractive wall, where in complex polymers, the monomers can be blocked in that area by limited chain extension due to entanglements, and the linear polymer chains can extend themselves to larger distances.

4. Conclusions

In our study, we have investigated the monomer density profiles ρ of ring polymers with different topological structures across the slits in the space between two parallel walls with mixed boundary conditions for different temperatures. Thermal fluctuations in the system serve as the main driving force for the polymer to move in the slit. It is important because we can estimate whether the polymer actually interacts with certain system components or whether it can serve as a mediator of interaction between components like the walls. We can see that the polymers have higher densities near the attractive wall compared to the repulsive one, where it decreases. It should result in repulsive depletion force, which is important from a technological point of view as it can serve as a mediator in reducing the static friction in micro- and nano-electromechanical devices. These results are in agreement with the analytical predictions obtained in [15]. It should be mentioned that twisted knots have interestingly two local maxima, which is not the case for other polymers. With 360 monomers the length of the polymer is short compared to the number of crossings it has, which makes the polymer more tense than other less complicated ones. In such setup the second maximum could be explained simply by arising from intra chain steric effects, which orders the monomers and makes them more or less frequent at some volumes. There is an interesting difference in behaviour of the most complex twisted $n = 20$ polymer between narrow and wide slit. The second maximum for the wide slits can increase much faster and become larger than the first maximum with increasing temperature. However there is a qualitative difference in behaviour for narrow slits. In slits with small wall separation both maxima have some limiting value which both tend to reach, see twisted knot $n = 20$ in Fig. 1 for $T = 3.00$. Such behaviour could be related to the steric effects and the limited space that the complex polymer can occupy. This could lead to the situation where the polymer could be squeezed so much that the pair potential repulsion orders the monomers such that the slit width is fully occupied and thus present double domain [6] or a pseudocrystalline structure. Twisted knots have interesting topology that could be simply described as an unknot ring twisted n times with far ends linked together [21] resembling two separate chains linked together. The two maxima in the monomer density profiles could be

explained by the topological structure of the polymers. It would be interesting in the future to increase the polymer length of the twisted knots with $n = 20$ and test if the second maximum vanishes for longer chains. Similarly it can be done for the less complicated polymers to check if such additional maxima would arise if the chain length would decrease enough. This could help to better understand the impact of the intra chain tension due to topological and steric effects together. Additionally, it has been shown recently in [22] that the coupling strength of the contour motion of the interlocked regions of the linked chains is universal to their size. So it would be also interesting to check if the coupling strength of the parts of the knotted polymers, especially twisted knots due to their specific topology, also have universal properties.

Acknowledgements

P.K. would like to thank for the general support, especially to the good hosts at some points in time: Zoriana Danel, Józef Spalek, Andrij Trokhymchuk, Hassan Chamati, Miroslav Georgiev, Wolfhard Janke, Henrik Christiansen. P.K. would like also to acknowledge the support from the Jagiellonian Interdisciplinary Phd Programme. C.H. and W.J. acknowledge support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under project No. 189 853 844 – SFB/TRR 102 (project B04), and the Deutsch-Französische Hochschule (DFH-UFA) through the Doctoral College “ L^4 ” under Grant No. CDFA-02-07. We further acknowledge support by the Leipzig Graduate School of Natural Sciences “BuildMoNa”.

References

- [1] Marek, J.; Demjénová, E.; Tomori, Z.; Janáček, J.; Zolotová, I.; Valle, F.; Favre, M. Interactive measurement and characterization of DNA molecules by analysis of AFM images. *Cytom. Part A* 2005, **63A**, 87.
- [2] Witz, G.; Rechendorff, K.; Adamcik, J.; Dietler, G. Conformation of ring polymers in 2D constrained environments. *Phys. Rev. Lett.* 2011, **106**, 248301.
- [3] Berg, J.; Tymoczko, J.; Stryer, L. *Biochemistry*, 5th ed.; Freeman W. H. and Co.: New York, NY, USA, 2002.
- [4] Arsuaga, J.; Vazquez, M.; Trigueros, S.; Sumners, D.W.; Roca, J. Knotting probability of DNA molecules confined in restricted volumes: DNA knotting in phage capsids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2002, **99**, 5373–5377.
- [5] Matthews, R.; Louis, A.A.; Yeomans, J.M. Confinement of knotted polymers in a slit. *Mol. Phys.* 2011, **109**, 1289.
- [6] Miller, R.V. Bacterial gene swapping in nature. *Sci. Am.* 1998, **278**, 66.
- [7] Jun, S.; Mulder, B. Entropy-driven spatial organization of highly confined polymers: Lessons for the bacterial chromosome. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2006, **103**, 12388.
- [8] van Rensburg, E.J.J. Squeezing knots. *J. Stat. Mech.* 2007, 2007, P03001.
- [9] Micheletti, C.; Orlandini, E. Numerical study of linear and circular model DNA chains confined in a slit: Metric and topological properties. *Macromolecules* 2012, **45**, 2113.
- [10] Li, B.; Sun, Z.Y.; An, L.J.; Wang, Z.G. Influence of topology on the free energy and metric properties of an ideal ring polymer confined in a slit. *Macromolecules* 2015, **48**, 8675–8680.
- [11] Reith, D.; Cifra, P.; Stasiak, A.; Virnau, P. Effective stiffening of DNA due to nematic ordering causes DNA molecules packed in phage capsids to preferentially form torus knots. *Nucleic Acids Res.* 2012, **40**, 5129.
- [12] Trefz, B.; Siebert, J.; Virnau, P. How molecular knots can pass through each other. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2014, **111**, 7948–7951.
- [13] Marenz, M.; Janke, W. Knots as a topological order parameter for semiflexible polymers. *Phys. Rev. Lett.* 2016, **116**, 128301.
- [14] Erica, U.; Deguchi, T. Knotting probability of self-avoiding polygons under a topological constraint. *J. Chem. Phys.* 2017 **147**, 094901.
- [15] Halun, J.; Karbowiczek, P.; Kuterba, P.; Danel, Z. Investigation of ring and star polymers in confined geometries: Theory and simulations. *Entropy* 2021, **23**, 242.
- [16] Thompson, A. P.; Aktulga, H. M.; Berger, R.; Bolintineanu, D. S.; Brown, W. M.; Crozier, P. S.; in 't Veld, P. J.; Kohlmeyer, A.; Moore, S. G.; Nguyen, T. D.; Shan, R.; Stevens, M. J.; Tranchida, J.; Trott, C.; Plimpton, S. J., LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Comp Phys Comm*, **271** 2022 10817.
- [17] Nevers, Y.; Glover, N.; Dessimoz, C.; and Lecompte, O. Protein length distribution is remarkably consistent across Life, bioRxiv 2021.12.03.470944; doi: <https://doi.org/10.1101/2021.12.03.470944>

- [18] Milo, R.; Phillips, R., Cell Biology by the Numbers, Garland Science (Taylor & Francis Group), pp 78-83, 2015.
- [19] Abraham, F.F.; Singh, Y. The structure of a hard-sphere fluid in contact with a soft repulsive wall. J.Chem.Phys. 1977 **67**
- [20] Kremer, K.; Grest, G.S., Dynamics of entangled linear melts: A molecular-dynamics simulation. J Chem Phys, 1990 **92** 5057.
- [21] Ait Nough M. et al., Twisted unknots Noeuds twistes. Acad. Sci. Paris, 2003 Ser. **I** 337.
- [22] Amici, G.; Michele Caraglio, M.; Orlandini, E.; and Micheletti, C. Topological friction and relaxation dynamics of spatially confined catenated polymers. ACS Macro Lett. 2022, **11**, 1, 1–6

Article

Investigation of Ring and Star Polymers in Confined Geometries: Theory and Simulations

Joanna Halun ^{1,*}, Pawel Karbowiczek ², Piotr Kuterba ³ and Zoriana Danel ^{2,†}

¹ Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Cracow, Poland

² Institute of Physics, Cracow University of Technology, 30-084 Cracow, Poland; pkarbowiczek@pk.edu.pl (P.K.); zoriana.danel@pk.edu.pl (Z.D.)

³ Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Sciences, Jagiellonian University in Cracow, 30-348 Cracow, Poland; piotr.kuterba@uj.edu.pl

* Correspondence: jhalun@ifj.edu.pl

† Former name: Zoryana Usatenko.

Abstract: The calculations of the dimensionless layer monomer density profiles for a dilute solution of phantom ideal ring polymer chains and star polymers with $f = 4$ arms in a Θ -solvent confined in a slit geometry of two parallel walls with repulsive surfaces and for the mixed case of one repulsive and the other inert surface were performed. Furthermore, taking into account the Derjaguin approximation, the dimensionless layer monomer density profiles for phantom ideal ring polymer chains and star polymers immersed in a solution of big colloidal particles with different adsorbing or repelling properties with respect to polymers were calculated. The density-force relation for the above-mentioned cases was analyzed, and the universal amplitude ratio B was obtained. Taking into account the small sphere expansion allowed obtaining the monomer density profiles for a dilute solution of phantom ideal ring polymers immersed in a solution of small spherical particles, or nanoparticles of finite size, which are much smaller than the polymer size and the other characteristic mesoscopic length of the system. We performed molecular dynamics simulations of a dilute solution of linear, ring, and star-shaped polymers with $N = 300, 300$ (360), and 1201 ($4 \times 300 + 1$ -star polymer with four arms) beads accordingly. The obtained analytical and numerical results for phantom ring and star polymers are compared with the results for linear polymer chains in confined geometries.

Keywords: critical phenomena; surface effects; renormalization group; polymers



Citation: Halun, J.; Karbowiczek, P.; Kuterba, P.; Danel, Z. Investigation of Ring and Star Polymers in Confined Geometries: Theory and Simulations. *Entropy* **2021**, *23*, 242. <https://doi.org/10.3390/e23020242>

Academic Editor: Zoltán Néda

Received: 15 December 2020

Accepted: 8 February 2021

Published: 19 February 2021

Corrected: 16 March 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The investigation of polymer adsorption on surfaces, as well as polymer-colloid mixtures or polymer solutions with nano-particles has attracted much interest during the last few decades because of the broad practical application in materials science technology and medicine in the context of better understanding of drug delivery systems, as well as for biological and fundamental reasons such as the prevention of virus fusion with host cells [1–5]. We can distinguish two cases that usually lead to qualitatively different results during the analysis of the microscopic interactions in polymer-colloid or in polymer nano-particle mixtures. The first case results from the situation when polymers can adsorb on the colloidal or nano-particles, and it leads to the protection of particles from flocculation and to the stabilization of suspensions [6,7]. In the second case, we have to deal with a mixture of colloidal or nano-particles and free nonadsorbing polymers, which results in the so-called depletion effect [8] when polymers are expelled from the region between two particles or between a particle and a surface of the wall due to entropic reasons. In this case, an unbalanced pressure from the outside pushes colloidal particles or nano-particles to a wall or two particles towards each other. In such a situation, the key role is played by the depletion potential, which gives rise to the depletion force between colloidal particles or nano-particles, as well as between particles and a surface of the wall, respectively. We

can assume that the magnitude of this depletion force depends on the concentration of polymer solutions, the effective size of polymer coils, the topology of polymer chains, as well as the size and the shape of the colloidal or nano-particles and the width of their separation. In a series of papers [8–10], the measurements of the depletion force, which arises between a wall and a single particle immersed in a dilute solution of nonionic polymer chains in a good solvent, were performed. The depletion force enters into a complex force balance with other intercolloidal interactions, such as Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek theory (DLVO), hydrophobic interaction, and hydration [4,5,11]. During a long period, the interaction between linear polymers and colloidal particles was investigated in the framework of an idealized physical model of non-deformable hard spheres proposed by Asakura and Oosawa [12,13]. The problem is that the common Asakura–Oosawa approximation modeling the polymer coils as hard spheres appears to be virtually inadequate for small particles and fails by about 10% for large particles because long polymers are flexible objects and cannot be modeled as hard spheres. One should also bear in mind that flexible linear polymer chains interacting with colloidal particles have been investigated in the framework of the phenomenological scaling theory [14–17], by means of integral equation techniques [18–20], via the self-consistent field theory [21,22], a dimensionally regularized continuum version of the field theory with minimal subtraction of poles in ϵ -expansion, where $\epsilon = 4 - d$ (d is the dimensionality of space) [23–26], and in a series of our papers [27–31] via the massive field theory approach and Derjaguin approximation [32] for the case of two walls with repulsive surfaces, two walls with inert surfaces, and for the mixed situation of one repulsive and the other inert surface.

Our results obtained in [27] for a dilute solution of linear polymer chains showed that the depletion force is attractive in both cases: for the slit of two parallel walls with repulsive surfaces and for one repulsive and the other inert surface (where the adsorption threshold occurs). The value of the depletion force in the case of one repulsive and the other inert surface is smaller than in the case of two repulsive surfaces, and in the case of two inert surfaces, the depletion force becomes repulsive in the case of a dilute solution of real linear polymer chains with the excluded volume interaction (EVI) in a good solvent. This result is very important for practical reasons, because it means that in such systems, we observe the reduction of the static friction, and as a result, such systems can be used for producing new types of nano- and micro-mechanical devices. The calculation of the depletion force was performed by numerical methods [33,34] using the model of random walk (RW) for ideal linear polymer chain in a Θ -solvent and the model of self-avoiding walks (SAWs) for a real polymer chain with the EVI in a good solvent confined inside the slit of two repulsive walls. The validity of the universal density-force relation proposed by Joanny, Leibler, and de Gennes [14] for the different cases of a dilute solution of linear polymer chains in confined geometries, as well as for the case of a semi-dilute solution of free linear polymers in a half space and for the case of polymer in a half space containing a mesoscopic colloidal particle of arbitrary shape was confirmed in [24]. The above-mentioned universal density-force relation was verified by simulation methods using an off-lattice bead-spring model of a polymer chain trapped between two parallel repulsive walls [33] and by the lattice Monte Carlo (MC) algorithm on a regular cubic lattice in three dimensions [34]. It should be mentioned that in a series of our papers [28,29], the universal density-force relation for a dilute solution of linear ideal and real polymers with the EVI in a good solvent immersed in a slit geometry of two parallel walls with repulsive surfaces, one repulsive and the other inert surface, as well as in the case of a dilute polymer solution of linear polymer chains confined in a semi-infinite space containing the mesoscopic spherical colloidal particle of big radius was analyzed by analogy, as was proposed by Eisenriegler [24], and the corresponding universal amplitude ratio was obtained in the framework of the massive field theory approach directly in fixed space dimensions $d = 3$ up to one-loop order. The interaction of long flexible nonadsorbing linear polymers with mesoscopic colloidal particles of big and small size and a different shape was the subject of a series of papers [25,35]. The obtained results for long flexible linear polymer chains indicate that

focusing on such systems leads to universal results that are independent of microscopic details and are free of non-universal model parameters and depend only on the shapes of particles and the ratios of three characteristic lengths of the system such as the radius of the particle, the polymer size, and the distance between the particle and the wall or between two particles, respectively.

In a series of the atomic force spectroscopy (AFM) experiments [36,37], it was shown that the biopolymers such as DNA very often present a ring topology. One of the examples is that of *Escherichia coli* (*E. coli*) bacteria, which is not a linear polymer, but has a ring topology [38], and on the other hand, it is resistant to a wide spectrum of antibiotics. The biopolymers of the DNA of some viruses such as bacteriophages λ that infect and destroy *E. coli* bacteria oscillate between a linear and ring topology, as was shown in a series of papers [39,40]. The linear form of DNA is encountered in mature viruses; however, the inside of the host cell DNA of bacteriophages adopts a ring topology [41]. Such an investigation is important in the context of understanding the processes that lead to the destruction of *E. coli* bacteria with the help of bacteriophages λ and in the context of creating phage-therapy, which is an alternative way to antibiotic treatment, especially in the case of bacteria that demonstrate high resistance to antibiotics. Confinement and chain topology play a significant role in the shaping of individual chromosomes and in the process of their segregation, as was shown in [42].

It should be mentioned that the investigation of the statistical mechanical properties of ring polymer chains was the subject of a series of papers (see [31,37,40,43–50] and the literature cited there). The mean-squared radius of gyration and the scaling behavior in the average size for ring polymers for several nontrivial knots such as 0_1 , 3_1 , 4_1 , $3_1\#3_1$, and $3_1\#4_1$ were evaluated in [51]. The ring polymers with more complex knots with a finite number of monomers N are more compact and have a smaller radius of gyration, and this decreases their ability to spread out under confinement, as was established in [44]. In accordance with this, such investigations are important for the polymers with a long, but finite number of monomers, especially in the case of oligomers. On the other hand, in the limit $N \rightarrow \infty$, the difference in the average size of ring polymers with different knots decreases relatively with the increasing of the degree of polymerization proportionally to $N^{1/\nu}$, where ν is the Flory exponent. The numerical results based on the MC simulations [47] suggest that the knotted ring polymers will exert higher entropic forces on the walls of the confining slit than unknotted or linear polymers. The molecular dynamics simulations performed in [40] allowed obtaining the entropic force exerted on the walls arising from the confinement to a slit of a knotted ring and the monomer density profiles in the case of two repulsive walls. The results obtained in [40] showed that in the case of a narrow slit, more complex knot types in a ring polymer exert higher forces on the confining walls of the slit in comparison to unknotted polymer chains of the same length, and for relatively wide slits, the opposite situation takes place. Recently, advanced MC simulation techniques [52] were used in order to study the effect of nanoslit confinement on the topological properties of the circular model DNA, which was modeled as a semiflexible polymer chain. They showed that the knotting probability has strong slit width dependence. The investigation of the influence of topological constraints on the free energy and metric properties of an ideal ring polymer without excluded volume effects or attractive interactions confined in a narrow slit were performed in [53] using off-lattice MC simulations. The occurrence and behavior of polymer knots were studied extensively in a series of recent papers based on MC simulations [54–57]. For example, in [54], numerical simulations were used in order to show that the effective stiffening of DNA by the nematic arrangement promotes the formation of torus knots in phage capsids. It should be also noted that the conservation of the knot topology in simulations of ring polymers depends on the knotting probability of the knot, as was shown in [57] by the use of the self-avoiding polygons (SAPs) method.

Computational investigations of the good solvent solution properties of knotted rings with minimal crossing number m_c in the range between zero and nine, as well as in the case of star polymers with the number of arms in the region between two and 20 were performed

by combining MD simulation and path-integral calculations [58]. The basic configuration properties, i.e., the radius of gyration, hydrodynamic radius, as well as intrinsic viscosity, were analyzed [58], and the performed simulations indicated that the configurational properties of knotted rings and star polymers in a good solvent show a similar decrease with the increasing minimal crossing number and the number of arms of the star polymers. Therefore, in accordance with this, the comparison of the analytical calculation results of the statistical properties of ring polymers and star polymers is a very interesting task. It should be mentioned that deeper understanding of the statistical and conformation properties of star polymers is important since it is connected with the investigation of micellar and other polymeric surfactant systems [59,60], as well as networks [61,62]. As discussed in one of the latest reviews [63], the star polymers have a wide application for the production of new functional materials and can be used in nanotechnology and biological sciences as drug, gene, or siRNA/DNA vectors [63].

The series of our recent papers [31,64,65] connected with the investigation of the influence of the polymer chain topology on the depletion interaction potentials and the depletion forces indicate that polymer chains with the ring topology behave completely in a different way than linear polymer chains in confined geometries. For example, we obtained in [65] that in the case of a dilute solution of ideal ring polymer chains in a slit geometry of two parallel walls with mixed boundary conditions, the depletion force is repulsive in contrast to the case of a dilute solution of linear polymer chains (see [27]). The explanation of the above-mentioned result for the depletion force can be connected with the assumption that topological effects in this case start to play a crucial role. In this context, it is very important to investigate the monomer density profiles for a dilute solution of ring polymer chains in a slit geometry of two parallel walls with both repulsive surfaces and especially in the case of mixed boundary conditions with one repulsive and the other inert surface where the adsorption threshold occurs. On the other hand, it is interesting to investigate the behavior of a dilute solution of ring polymer chains and star polymers immersed in a solution of mesoscopic colloidal particles of a big size or nano-particles with a small, but finite size with different adsorbing or repelling properties with respect to polymers and discuss the validity of the density force relation in this case. As mentioned above, the other interesting task is the comparison of the analytical calculation of the statistical properties of ring polymers with different topologies and star polymers with different numbers of arms and with the same molecular mass. Unfortunately, the analytical understanding of the processes that take place in the case of immersing a dilute solution of ring polymer chains and star polymers in confined geometries with mixed boundary conditions is still incomplete and requires deeper investigation, especially in the context of the monomer density profiles and the depletion force calculations. In accordance with this, the above-mentioned investigation is the subject of the present paper.

2. The Model and the Polymer-Magnet Analogy

We consider a dilute solution of ring polymer chains confined in a slit geometry of two parallel walls with repulsive surfaces or mixed walls when one wall has a repulsive surface and the other one has an inert one and allow for the exchange of polymer coils between the slit and the reservoir. In such a situation, the polymer solution in the slit is in equilibrium contact with an equivalent solution in the reservoir outside the slit. We assume that the solution of polymers is sufficiently dilute; thus, the interchain interactions and the overlapping between different polymers can be neglected, and it is sufficient to consider the behavior of a single polymer chain. As is known, the behavior of a long flexible ideal polymer chain can be described by the model of a random walk (RW) on a regular lattice, and it corresponds to the case of the Gaussian ideal chain in a Θ -solvent [15–17,66,67]. The behavior of a real polymer chain with the excluded volume interaction (EVI) for the temperatures above the Θ -point can be described by the model of self-avoiding walks (SAWs) [15–17]. The situation when the solvent temperature is below the Θ -temperature corresponds to a poor solvent condition where polymer coils tend to collapse [68,69].

As was noted some time ago by de Gennes [15–17] and by Barber et al. [70], there is a formal analogy of the polymer adsorption problem to the equivalent problem in the semi-infinite ϕ^4 $O(n)$ -vector model of a magnet with a free surface [71–73]. Taking into consideration the well-known correspondence between the statistics of long flexible polymer chains and the critical behavior of magnetic systems developed by de Gennes [15–17] we can use powerful field theory methods and techniques for the investigation of polymer problems. Taking into account the Derjaguin approximation [32] and small sphere expansion [74–76], we consider the interaction of ring polymers with big mesoscopic colloidal particles and small colloidal or nano- particles of fixed size and show how the methods of field theory with boundaries [27,77] allow explaining the basic properties of polymer-colloid mixtures and polymer-induced interactions between the particles. As was mentioned by Eisenriegler [76], even in the case of ideal chains, integrating out the polymer degrees of freedom is a nontrivial task in the presence of the colloidal particles, and in accordance with this, the application of the field theory methods and techniques is very useful.

One of the most convenient models for analytical calculations is an Edwards-type model for a dilute polymer solution, which allows for an expansion in terms of the excluded volume interactions and conformable for a field-theoretical treatment via the polymer-magnet analogy developed by de Gennes [15–17]. The configuration of one polymer in the framework of this model is given by a path $\mathbf{x}(s)$ in d -dimensional space $V \in \mathbb{R}^d$ parametrized by a surface variable $0 \leq s \leq L_0$ in the continuum limit when the length of each step is decreasing $l \rightarrow 0$ with a fixed “Gaussian surface” $L_0 = Nl^2$, where L_0 has the dimension of length squared and is proportional to the degree of polymerization (total number of monomers) N of the polymer chain. The Hamiltonian H of the model is given by:

$$\frac{H(\mathbf{x}(s))}{k_B T} = \frac{1}{2} \int_0^{L_0} ds (\dot{\mathbf{x}}(s))^2 + \int_V d^d \mathbf{x} U(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) + H_{int}(\mathbf{x}(s)), \quad (1)$$

where $\dot{\mathbf{x}}(s) = \frac{d\mathbf{x}(s)}{ds}$ and H_{int} allows describing the interactions between any two monomers of a real polymer chain with the EVI potential $U_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$. Our analytical calculations are concentrated on the investigation of the Gaussian ideal ring and star polymers in a Θ -solvent confined in a slit geometry of two parallel walls with different boundary conditions. The second term in (1) corresponds to one-body interaction potential $U(\mathbf{x})$, where $U(\mathbf{x}) \rightarrow U(z) - \bar{\mu}(\mathbf{x})$ and $\bar{\mu}(\mathbf{x})$ is a chemical potential. As was noted by de Gennes [15–17], in the continuum limit $l \rightarrow 0$, we can assume: $U(z) = c\delta(z)$, for $z \geq 0$, where the value c corresponds to the adsorption energy divided by $k_B T$ (or the surface enhancement constant in the field theoretical treatment). It should be mentioned that $\rho(\mathbf{x}) = \int_0^{L_0} ds \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}(s))$ is the monomer density at point \mathbf{x} . In the framework of this formalism, the partition function is calculated as a functional integral (see Appendix A):

$$Z_c(\mathbf{x}', L_0 | \mathbf{x}, 0) = \int D[\mathbf{x}(s)] e^{-\frac{H(\mathbf{x}(s))}{k_B T}}, \quad (2)$$

where $\mathbf{x}(L_0) = \mathbf{x}'$, $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}$, and $\mathbf{x}(s) \in V$. The symbol $D[\mathbf{x}(s)]$ includes normalization such that $Z_c(\mathbf{x}', L_0 | \mathbf{x}, 0) = 1$ for the Gaussian ideal chain without interaction H_{int} . The partition function (2) satisfies the boundary conditions:

$$\partial_z Z_c(\mathbf{x}', L_0 | \mathbf{x}, 0)|_{z=0} = c Z_c(\mathbf{x}', L_0 | \mathbf{x}, 0)|_{z=0}. \quad (3)$$

Taking into account the polymer-magnet analogy developed by de Gennes [15–17], the continuous chain model (1) can be mapped onto a corresponding field theory by a Laplace transform in the Gaussian variables L_0 to conjugate chemical potentials μ_0 :

$$G^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int_0^\infty dL_0 e^{-\mu_0 L_0} Z_c(\mathbf{x}', L_0 | \mathbf{x}, 0). \quad (4)$$

On the other hand, the Laplace transformed function $G^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ can be expressed as the $n \rightarrow 0$ limit of the functional integral over vector fields $\vec{\phi}(\mathbf{x})$ with n components $\phi_i(x)$, $i = 1, \dots, n$ and $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, z)$:

$$G^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int D[\vec{\phi}(\mathbf{x})] e^{-\mathcal{H}[\vec{\phi}]}, \tag{5}$$

with the Landau–Ginzburg–Wilson Hamiltonian $\mathcal{H}(\vec{\phi})$ describing the system in the semi-infinite ($j = 1$) or confined geometry of two parallel walls ($j = 1, 2$):

$$\mathcal{H}[\vec{\phi}] = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} (\nabla \vec{\phi})^2 + \frac{\mu_0^2}{2} \vec{\phi}^2 \right\} + \sum_{j=1}^2 \frac{c_{j0}}{2} \int d^{d-1} r \vec{\phi}^2, \tag{6}$$

where the conjugate chemical potential μ_0 is the “bare mass” in field-theoretical treatment. The deviation from the adsorption threshold is characterized by the value $c \propto (T - T_a) / T_a$ (where T_a is the adsorption temperature), which changes sign at the transition between the adsorbed (the normal transition, $c < 0$) and the non-adsorbed state (ordinary transition, $c > 0$) [28,77]. The value c plays the role of a critical parameter. The value $1/N$ plays the role of a critical parameter analogous to the reduced critical temperature in magnetic systems. The multicritical phenomenon takes place at the adsorption threshold for long flexible infinite polymer chains, where $1/N \rightarrow 0$ and $c \rightarrow 0$.

The two-point correlation function $G_{\mu_0, c}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ can be interpreted as the usual correlation function $\langle \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle$ of the model Equation (6). We assume that the walls in a slit are located at the distance L from one another in the z -direction such that the surface of the bottom wall is located at $z = 0$ and the surface of the upper wall is located at $z = L$. The surfaces of the system are characterized by a certain surface enhancement constant c_{j0} , where $j = 1, 2$.

The interaction between ring polymer chain and the surfaces of the walls is implemented by the different boundary conditions. In the case of two walls with repulsive surfaces (where the segment partition function and thus the partition function for the whole polymer chain tends to zero as any segment approaches the surface of the walls), Dirichlet–Dirichlet boundary conditions (D–D b.c.) take place:

$$\vec{\phi}(\mathbf{r}, 0) = \vec{\phi}(\mathbf{r}, L) = 0 \quad \text{or} \quad c_1 \rightarrow +\infty, \quad c_2 \rightarrow +\infty, \tag{7}$$

and for the mixed case of one repulsive and one inert surface, the Dirichlet–Neumann boundary conditions (D–N b.c.) are:

$$\vec{\phi}(\mathbf{r}, 0) = 0, \quad \frac{\partial \vec{\phi}(\mathbf{r}, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad \text{or} \quad c_1 \rightarrow +\infty, \quad c_2 = 0. \tag{8}$$

Thus, the partition function $Z(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ of a single polymer chain with two ends fixed at \mathbf{x} and \mathbf{x}' is connected with the two-point correlation function $G^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \langle \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle$ of the order parameter densities $\phi(\mathbf{x})$ and $\phi(\mathbf{x}')$ in a Ginzburg–Landau–Wilson model via the inverse Laplace transform $\mu_0^2 \rightarrow L_0$:

$$Z(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N, v_0) = \mathcal{I} \mathcal{L}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} (\langle \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle |_{n \rightarrow 0}) \tag{9}$$

in the limit, where the number of components n tends to zero.

The fundamental two-point correlation function of the free theory corresponding to the effective Landau–Ginzburg–Wilson (LGW) Hamiltonian (6) in a mixed momentum-space (\mathbf{p}, z) representation is:

$$G_{ij}^{(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; z, z') = (2\pi)^{d-1} \delta_{ij} \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}') \tilde{G}_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z'; \mu_0, c_{10}, c_{20}, L), \tag{10}$$

where the free propagator $\tilde{G}_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z'; \mu_0, c_{10}, c_{20}, L)$ of the model Equation (6) was obtained in [27] and is presented in Appendix B.

In the present paper, we focus our attention on the investigation of a dilute solution of phantom ring polymer chains, i.e., ring polymer chains where we perform the summation over all possible knot structures. In the case of a ring polymer chain, the ends $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, z)$ and $\mathbf{x}' = (\mathbf{r}', z')$ in the partition function Equation (9) should coincide. In accordance with this, we assume that $\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}$ and consider the limit $\Delta\mathbf{x} \rightarrow 0$. It should be mentioned that $\Delta\mathbf{x}$ is proportional to l , and taking into account that we consider a continuous limit, when the length of each step is decreasing $l \rightarrow 0$, our assumption $\Delta\mathbf{x} \rightarrow 0$ is realistic. As was shown by Eisenriegler [76,78], the scaling behavior of the phantom ring polymer chain partition function with $\mathbf{x} = \mathbf{x}' = \mathbf{0}$ in the infinite space in the limit $N \rightarrow \infty$ is characterized by the negative power law exponent:

$$Z(0, 0; N) \sim e^{Nl^2 t_c} N^{-d\nu},$$

because d and ν have positive values and demonstrate different behavior than the linear polymer chain.

The most common parameter in polymer physics to denote the polymer chain size that is observable in experiments is the radius of gyration R_g . For example, for linear polymer chains, the following relation takes place: $\langle R_g^2 \rangle = \chi_d^2 \frac{\langle R_x^2 \rangle}{2}$, where χ_d is a universal numerical prefactor depending on the dimension d of the system (see Refs. [78–80]), and R_x is the projection of the end to end distance \mathbf{R} onto the direction of the x axis. In the case of ideal polymer chains, one has $\chi_d^2 = \frac{d}{3}$, and for $d = 3$, in the case of ideal ring polymer chains, the following relation takes place: $\langle R_g^2 \rangle = \frac{Nl^2}{12}$, which can be rewritten formally in the form $\langle R_g^2 \rangle \rightarrow \langle R_x^2 \rangle / 4$ in order to keep similar notations as for linear polymer chain [65]. The mean-squared radius of gyration R_g for star polymer chains is [81]:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{Nl^2}{6f} \left(3 - \frac{2}{f} \right), \tag{11}$$

and can be rewritten respectively in the form: $\langle R_g^2 \rangle \rightarrow \frac{5}{16} \langle R_x^2 \rangle$.

3. The Monomer Density and the Density-Force Relation for Ring Polymers

We consider the layer monomer densities $\rho_{\lambda}(\tilde{z})$ defined by:

$$\rho_{\lambda}(\tilde{z})d\tilde{z} = \frac{(2R_g)^{1/\nu}}{N} dN_{\lambda}(\tilde{z}), \tag{12}$$

where the value $dN_{\lambda}(\tilde{z})$ means the number of monomers in the layer between \tilde{z} and $\tilde{z} + d\tilde{z}$. Furthermore, $\rho_{\lambda}(\tilde{z})$ is obtained from monomer density $\rho(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z})$ after integration over the $d - 1$ components parallel to the wall [24]. The scaling dimensions of $\rho(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z})$ are $l^{1/\nu-d}$ and equal the ordinary dimensions of the quantity:

$$\Psi(\tilde{\mathbf{x}}) = \frac{(2R_g)^{1/\nu}}{2L_0} \Phi^2(\tilde{\mathbf{x}}). \tag{13}$$

In general, the monomer density of a single polymer chain trapped between two parallel walls can be obtained in the following way (see [24]):

$$\langle \rho(\tilde{\mathbf{x}}) \rangle = \frac{\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \langle \Psi(\tilde{\mathbf{x}}) \cdot \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle_{ww}}{\mathcal{IL}_{\mu_0^2 \rightarrow L_0} \langle \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle_{ww}} \tag{14}$$

in the limit $n \rightarrow 0$. The average $\langle \rangle_{ww}$ in Equation (14) denotes a statistical average for a Ginzburg–Landau field theory in the space between two walls. The dot in Equation (14) means the usual cumulant average, and \mathcal{IL} is the inverse Laplace transform $\mu_0^2 \rightarrow L_0$.

Taking into account the normalization condition: $\int d^d \tilde{\mathbf{x}} \langle \rho(\tilde{\mathbf{x}}) \rangle = (2R_g)^{1/\nu}$, the property:

$$\int_0^L d\tilde{z} \int d^{d-1} \tilde{\mathbf{r}} \mathcal{I} \mathcal{L} \langle \Psi(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z}) \cdot \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle_{ww} = (2R_g)^{1/\nu} \mathcal{I} \mathcal{L} \langle \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x}') \rangle_{ww}, \quad (15)$$

takes place.

It should be noted that near the repulsive wall with the Dirichlet b.c., the short-distance expansion of Φ^2 can be used [24,72,78,82], and it assumes:

$$\Psi(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z}) \rightarrow B\tilde{z}^{1/\nu} \frac{[\Phi_{\perp}(\tilde{\mathbf{r}})]^2}{2}, \quad (16)$$

for the distances $l \ll \tilde{z}$. The surface operator $\frac{[\Phi_{\perp}(\tilde{\mathbf{r}})]^2}{2}$ with $\Phi_{\perp} = \frac{\partial \Phi(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{z})}{\partial \tilde{z}}|_{\tilde{z}=0}$ is the component of the stress tensor perpendicular to the walls.

Taking into account the shift identity [73,78] in the case of two parallel walls situated at distance L from each other for the layer monomer density $\rho_{\lambda}(\tilde{z})$ of the phantom ideal ring polymer in accordance with Equations (14) and (16), the universal density-force relation can be obtained for the region $l \ll \tilde{z} \ll R_g$ and can be written in a form similar to the case of linear polymer chains [24]:

$$\langle \rho_{\lambda}(\tilde{z}) \rangle = B\tilde{z}^{1/\nu} \frac{f}{k_B T}, \quad (17)$$

where:

$$\frac{f}{k_B T} = \lim_{\Delta \mathbf{x} \rightarrow 0} \frac{d}{dL} \ln[\mathcal{I} \mathcal{L} \int d^d \mathbf{x} \langle \vec{\phi}(\mathbf{x}) \vec{\phi}(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}) \rangle_{ww}] \quad (18)$$

is the force per area that the polymer chain exerts on the walls. As was mentioned above, in the case of the ring polymer chain, during the calculations, we consider the limit $\Delta \mathbf{x} \rightarrow 0$. Accordingly, it is impossible to get the results for ring polymers directly from the results for linear polymer chains. Thus, this leads to the modification of the calculation scheme, which is connected with the reduction of some part of the integration during the calculation of the corresponding correlation function. The universal amplitude B is identified via scaling relations for the monomer density and force and is: $B = \lim_{x \rightarrow 0} x^{-1/\nu} X(x, y) / Y(y)$, where X and Y are universal functions by analogy, as was proposed for linear polymer chains (see [24]).

After performing the Fourier transform in the direction parallel to the surfaces and integration over all possible positions of the ring polymer inside the slit with the D-D b.c. for the layer monomer density of the phantom ideal ring polymer, we obtained in the limit $y \gtrsim 1$ (see Appendix C) the following result:

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\lambda}^{(DD)}(\tilde{z}) \rangle &= \frac{(2R_g)^{1/\nu} \mathcal{I} \mathcal{L} \int_0^L dz G(;z, \tilde{z}) G(; \tilde{z}, z)}{L_0 \mathcal{I} \mathcal{L} \int_0^L dz G(;z, z)} \\ &\approx 2 \frac{\tilde{z}^{1/\nu}}{L} \left(1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2y} + \frac{\pi}{4y^2} + \frac{\pi^{3/2}}{8y^3} + O(e^{-4y^2}) \right), \end{aligned} \quad (19)$$

where $y = L/(2R_g)$. After taking into account the result for the reduced force per unit area, which the dilute polymer solution of ring polymers exerts on the walls in the limit $y \gtrsim 1$:

$$\frac{f^{(DD)}}{k_B T} \approx \frac{1}{L} \left(1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2y} + \frac{\pi}{4y^2} + \frac{\pi^{3/2}}{8y^3} + O(e^{-4y^2}) \right) \quad (20)$$

and the result for the Flory exponent $\nu = 1/2$ at $d = 3$ dimensions for ideal ring polymers, we come to the conclusion that the universal amplitude ratio B in the universal density-force relation in the case of phantom ideal ring polymer chains is equal to two and coincides

with the result for the amplitude ratio in the case of the linear polymer chain [24,28,29]. Nevertheless, upon the different behavior of the layer monomer density profiles and forces for ring polymers (see Equations (19) and (20)) and for linear polymers [24,28,29], the universal amplitude ratio B in the density-force relation is the same. As one can see from Equation (19) in the limit $y \rightarrow \infty$, the result for the layer monomer density of phantom ideal ring polymers in confined geometry coincides with the result for linear polymer chains (see [28,29]). The results of the calculations of the layer monomer density profiles for the case of the ideal ring polymer chain with different topological structures $0_1, 3_1, 6_1, 9_1, 12_1$ confined in a slit geometry of two parallel walls with repulsive surfaces (D-D b.c.), as well as one repulsive and one inert surface (D-N b.c.) are presented in Figure 1 and Table 1, respectively (see also Appendix C). These knots belong to the family of torus knots. C_p is a standard notation [30], where C gives the minimum number of crossings in any projection onto a plane, the essential crossings. The index p is used to distinguish knots with equal C .

As it is possible to see from Figure 1, the more complicated topological structure results in reducing the layer monomer density profiles in the region between two repulsive surfaces. A similar behavior of the layer monomer densities is observed in the case of one repulsive and the other inert surface. As one can see from Table 1, the more complicated topological structure leads to reducing the layer monomer density profiles near the surface with the adsorption threshold (inert surface with the Neumann b.c.). The monomer density profiles of ring polymers with a complicated topological structure near adsorbing or inert surfaces behave in a different way than for the case of linear polymer chains. A complicated topological structure prevents the polymer from adsorption on the surface and leads to the decreasing of the monomer density in the region near the adsorbing surface or the surface with the adsorption threshold. As is possible to see from Table 1, the result for the monomer density as a function of z^* for the ring polymer with the 0_1 topology is smaller than the result for the linear chain and bigger than the results for ring polymers with the more complicated topology $3_1, 6_1, 9_1, 12_1$. This means that due to the complicated topology of ring polymers and the presence of the topological constraints, a smaller number of monomers can be found near the adsorbing surface. It should be mentioned that in the case of two repulsive surfaces, the layer monomer density achieves the maximum in the middle of the slit, and in the case of one repulsive and the other one inert surface, the maximum is situated near the inert surface where the adsorption threshold takes place. The results presented in Figure 1 and Table 1 for the layer monomer density profiles of the ideal ring polymer chain of $N = 300$ monomers with different topological structures $0_1, 3_1, 6_1, 9_1, 12_1$ are obtained for the respective values of the radius of gyration: $R_g^r(0_1) = 10.65 \pm 0.01(l)$, $R_g^r(3_1) = 9.01 \pm 0.01(l)$, $R_g^r(6_1) = 7.78 \pm 0.01(l)$, $R_g^r(9_1) = 7.28 \pm 0.01(l)$, and $R_g^r(12_1) = 6.9 \pm 0.01(l)$, and for linear polymer chain with $R_g^l = 14.2 \pm 0.01$. It should be mentioned that the above-mentioned results for the radius of gyration of the polymer chain with $N = 300$ monomers were obtained in the framework of the bead-spring model using the molecular dynamic simulations by Matthews et al. in [40].

Taking into account the Derjaguin approximation [32], we performed the calculation of the layer monomer density profiles in the case when we have a dilute polymer solution of ring polymers in a solution of big colloidal particles with different adsorbing or repelling properties with respect to the polymers. In connection with this, we discuss two cases of immersing a dilute polymer solution of ring polymers in confined geometries: (1) between a wall and a big colloidal particle; (2) between two big colloidal particles with different boundary conditions, D-D b.c. and D-N b.c.

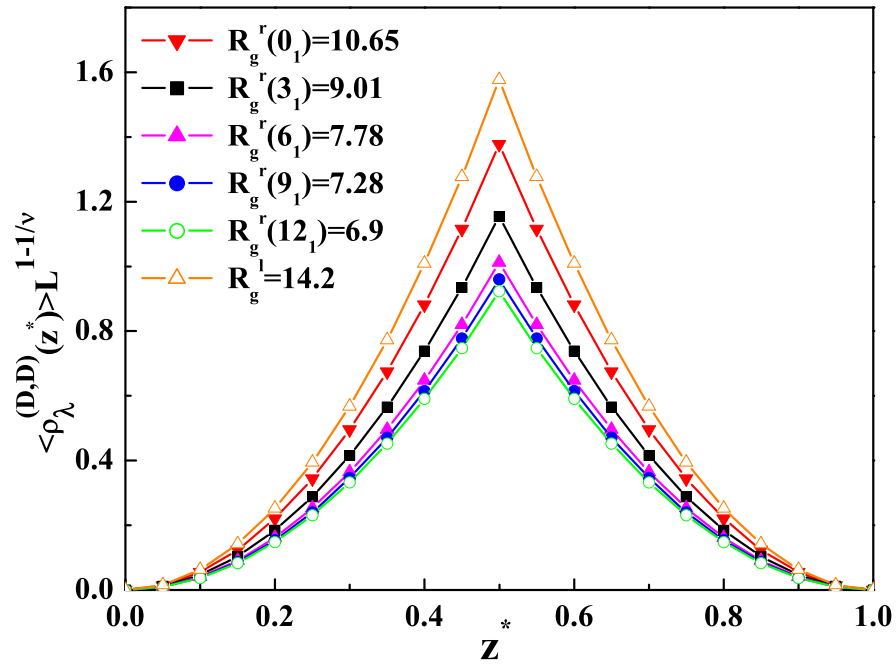


Figure 1. The dimensionless value of the layer monomer density $\langle \rho_\lambda^{(DD)}(z^*) \rangle L^{1-1/\nu}$ profiles for the ideal ring polymer chain in a slit of two parallel walls with repulsive surfaces (Dirichlet–Dirichlet boundary conditions (D-D b.c.)) as a function of $z^* = \bar{z}/L$ for different values of the radius of gyration. In the case of two repulsive surfaces, the maximum is at $L/2$. The calculations are performed for $L = 25$.

Table 1. The dimensionless value of the layer monomer density $\langle \rho_\lambda^{(DN)}(z^*) \rangle L^{1-1/\nu}$ profiles for the ideal ring polymer chain confined in a slit geometry of two parallel walls with one repulsive and the other inert surface (Dirichlet–Neumann boundary conditions (D-N b.c.)) as a function of $z^* = \bar{z}/L$ (see Appendix B). The calculations are performed for $L = 20$.

z^*	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
R_g^l	0.0	0.09252	0.37007	0.83267	1.48030	2.31296
$R_g^r(0_1)$	0.0	0.08709	0.33417	0.74126	1.30834	2.03543
$R_g^r(3_1)$	0.0	0.08119	0.32239	0.72358	1.28477	2.00597
$R_g^r(6_1)$	0.0	0.08016	0.32033	0.72049	1.28065	2.00082
$R_g^r(9_1)$	0.0	0.08006	0.32011	0.72017	1.28022	2.00028
$R_g^r(12_1)$	0.0	0.08002	0.32004	0.72006	1.28009	2.00011

The Derjaguin approximation [32], which describes the sphere by a superposition of fringes with the local distance from the wall $L(\mathbf{r}_\parallel) = a + \mathbf{r}_\parallel^2 / (2R)$, can be applied for the case of a spherical mesoscopic colloidal particle with radius R much larger than the distance from its closest point “ a ” to the surface and much larger than the radius of gyration R_g of the ring polymer. Immersing the big spherical colloidal particle in the polymer solution confined in a semi-infinite space changes the force exerted on the wall by the value Δf . The depletion interaction of the particle with the wall can be obtained as the difference between the forces with and without the particle. The above-mentioned arguments and the density-force relation Equation (17) allow us to write the expression for the layer monomer

density of a dilute polymer solution of ring polymers in a semi-infinite geometry containing a spherical particle of a big radius in the form:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{wp} = B\tilde{z}^{1/v} \left(\frac{\Delta f}{k_B T} + n_B \right), \quad (21)$$

by analogy, as was proposed for the case of linear polymer chains in [28,29]. Here, $n_B = \tilde{N}/V$ is the polymer density in the bulk far from the wall, and \tilde{N} is the number of polymer chains in a solution. The depletion interaction potential for a dilute solution of ring polymers between the particle and the wall can be obtained according to [27,28]:

$$\frac{\phi_{depl}(a)}{n_B k_B T} = 8\pi R R_g^2 \int_{\frac{a}{2R_g}}^{\infty} dy \Theta^{r,id}(y), \quad (22)$$

and it allows us to calculate the force $\Delta f = -d\phi_{depl}(a)/da$. The $\Theta^{r,id}(y)$ in Equation (22) is the dimensionless scaling function of the free energy of a dilute solution of ring polymers confined in a slit geometry (see [65]). Taking into account that $\Theta^{r,id}(y) = \mp 2ye^{-2y^2}$, where the sign “−” corresponds to D-D b.c. and “+” corresponds to D-N b.c., the layer monomer density of a dilute polymer solution of ring polymers in a semi-infinite space containing a spherical particle of a big radius can be obtained:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_r = B \frac{\tilde{z}^{1/v}}{L} \left(1 \mp 4a\pi \tilde{R} e^{-\frac{a^2}{2R_g^2}} \right), \quad (23)$$

where $A = 1$, $\tilde{R} = R$, and $n_B = 1/(LA)$ for the case of a dilute polymer solution of ring polymers between a wall and a big colloidal particle of radius R ; $\tilde{R} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ for the case of two colloidal particles of different sizes with radius $R_1 \neq R_2$. It should be mentioned that the sign “−” in Equation (23) refers to the case of two repulsive surfaces with the D-D b.c., and the sign “+” corresponds to the case of one repulsive and one inert surface with the D-N b.c.

We can see that the layer monomer density depends not only on R_g , but also on the size of the mesoscopic particle and its distance from the wall. From Equation (23), we can see that in the case when we have two particles of the same size, the respective contribution to the layer monomer density profiles from immersing the particles becomes twice smaller than in the case when we have one particle near the wall.

We can compare the obtained results for the layer monomer density profiles of a dilute solution of ideal ring polymers confined in a solution of colloidal particles of big size with the results obtained for linear polymer chains obtained in [28]. In this respect, we should mention that in [28], there was a typographical error in Equations (2.28) and (2.29) for the layer monomer density profiles $\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{wp}$ of linear polymers in a semi-infinite space containing spherical particle of a big radius, but the final results presented in Figure 2a,b were correct (see [28]). For the case of a dilute solution of linear polymer chains in a semi-infinite space containing a mesoscopic spherical particle of a big size the monomer, the density profiles should be written in the form:

$$\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle_{wp} = B \frac{\tilde{z}^{1/v}}{L} \left(1 + 2\pi R R_x \Theta\left(\frac{a}{R_x}\right) \right), \quad (24)$$

which is in agreement with our previous results for the dimensionless values of the depletion interaction potential and the depletion force, published recently in [31,50]. Here, the value R_x corresponds to the value of the end-to-end distance for the linear polymer chain, and the values $\Theta\left(\frac{a}{R_x}\right)$ for the dimensionless depletion interaction potential of ideal and real linear polymer chains with the excluded volume interaction (EVI) were calculated in [27]. Taking into account the above-mentioned arguments for the layer monomer density profiles of a dilute solution of ideal linear polymer chains confined in a solution of colloidal

particles of a big size in accordance with [27] after the substitution of the expressions for $\Theta(\frac{a}{R_x})$ in (24), we obtain in the case of the D-D b.c.:

$$\begin{aligned} \langle \rho_\lambda^{(DD)}(\tilde{z}) \rangle_l = & B \frac{\tilde{z}^{1/\nu}}{L} \left(1 + 8a\pi\tilde{R} \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{a}{\sqrt{2R_x}} \right] - \frac{R_x}{a} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-\frac{a^2}{2R_x^2}} \right) \right. \\ & \left. - 2 \left[\operatorname{erfc} \left[\frac{\sqrt{2}a}{R_x} \right] - \frac{R_x}{a\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{2a^2}{R_x^2}} \right] \right), \end{aligned} \tag{25}$$

and for the D-N b.c., the following expression takes place:

$$\langle \rho_\lambda^{(DN)}(\tilde{z}) \rangle_l = B \frac{\tilde{z}^{1/\nu}}{l} \left(1 + 8a\pi\tilde{R} \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{\sqrt{2}a}{R_x} \right] - \frac{R_x}{a\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{2a^2}{R_x^2}} \right) \right). \tag{26}$$

The comparison of the obtained results for $2\pi\Theta(\frac{a}{R_x})$ according to Equations (23)–(26) in the case of a dilute solution of ideal ring polymers and a solution of ideal linear polymers immersed in a solution of mesoscopic colloidal particles of a big size are presented in Figure 2a,b for the case of the D-D b.c. and the D-N b.c., respectively.

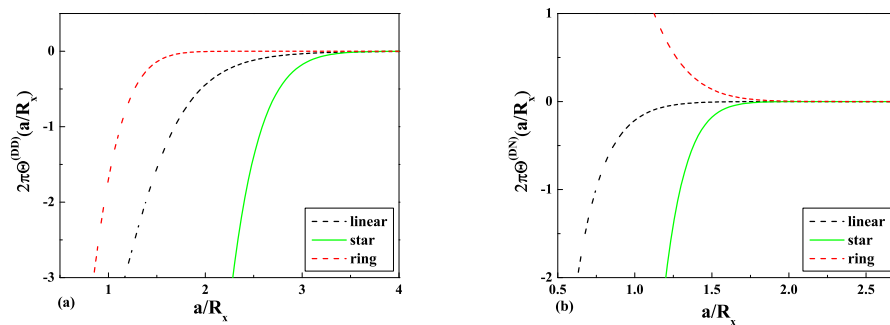


Figure 2. The dimensionless values of the contribution $2\pi\Theta(\frac{a}{R_x})$ to the normalized layer monomer density $\rho_\lambda(\tilde{z})$ in the solution of big colloidal particles for the case of ideal linear, ring, and star polymers: (a) the case of the Dirichlet b.c.; (b) the case of the Neumann b.c.

4. Small Sphere and Wall Interaction

Let us consider the opposite case of a small spherical colloidal particle (or nano-particle) with radius R , which is much smaller than the distance of the particle $z_s = L + (R/2)$ from the wall and much smaller than the polymer size R_x (or R_g for ring polymer chains). The effect of the presence of the particle on the polymer chain can be described in terms of a δ -function potential that weakly repels the monomers and is located at the center of the particle, as was proposed by Eisenriegler for the case of linear polymer chains (see [76]). It assumes that the Boltzmann weight W_s for the chain that arises from the presence of the small sphere can be written in the form:

$$W_s[\mathbf{x}] \rightarrow 1 - \tilde{A}R^{d-\frac{1}{\nu}}\rho(\mathbf{x}_s), \tag{27}$$

where the amplitude \tilde{A} is universal [25,83] and for the case of ideal polymer chain in $d = 3$ dimensions is: $\tilde{A} = 2\pi$. The modified monomer density $\rho(\mathbf{x})$ can be written in the form [76]:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^{\tilde{N}} \frac{R_x^{1/\nu}}{N} \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{k,j}). \tag{28}$$

For free polymer chains in a half space, the following equation [76]:

$$\langle \rho(\mathbf{x}) \rangle_{(f,h)} = n_B R_x^{1/\nu} M(z/R_x), \tag{29}$$

where $M(z/R_x)$ is the bulk normalized monomer density in the half space without the sphere. Taking into account the above-mentioned relation Equation (29), the universal relation in Equation (17) can be written in the form [24]:

$$\frac{M(z/R_x)}{z^{1/\nu}} = \frac{B}{R_x^{1/\nu}}, \tag{30}$$

where we took into account that the pressure on the wall f/A according to the ideal gas law is equal to the pressure in the bulk: $n_B k_B T$.

Immersing a small spherical particle with $R \ll z_s, R_x$ in a polymer solution in the half space changes the polymer free energy per $k_B T$ by [76]:

$$\frac{F}{k_B T} = -\{W - 1\}_{(f,h)} = AR_x^{1/\nu} R^{d-(1/\nu)} n_B M(z_s/R_x), \tag{31}$$

where the small sphere expansion Equation (27) was taken into account. The results for the normalized monomer density $M(z_s/R_g)$, where $R_g = R_x/2$ for ideal ring polymer chains in the case of a wall with a surface at the Dirichlet b.c. (D b.c.) and a surface at the Neumann b.c. (N b.c.), are presented in Figure 3a,b, respectively.

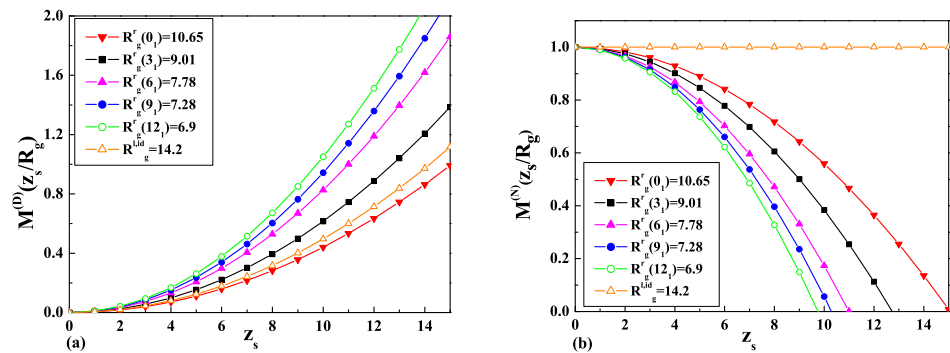


Figure 3. The dimensionless value of the normalized monomer density $M(z_s/R_g)$, where $R_g = R_x/2$ for ideal ring polymer chains: (a) the case of the Dirichlet b.c.; (b) the case of the Neumann b.c.

The free energy of interaction δF between a small spherical particle and the wall follows from F on subtracting its value for infinite distance, i.e., at $z_s \rightarrow \infty$ (see [76]):

$$\delta F = F - \lim_{z_s \rightarrow \infty} F. \tag{32}$$

Taking into account that $M(z_s \rightarrow \infty) = 1$ for the free energy of interaction between the particle and the wall, the following equation can be obtained (see [76]):

$$\delta F = -n_B k_B T \tilde{A} R_x^{1/\nu} R^{d-1/\nu} (1 - M(z_s/R_x)). \tag{33}$$

Thus, the result for the force $\frac{\delta f}{n_B k_B T}$, which arises in a dilute polymer solution between a small spherical particle with radius $R \ll z_s, R_x$ and the wall, is:

$$\delta f / (n_B k_B T) = -\partial_{z_s} \delta F = -\tilde{A} R_x^{1/\nu} R^{d-1/\nu} \partial_{z_s} M(z_s/R_x). \tag{34}$$

Taking into account the above-mentioned arguments by analogy with [76], we obtained the results for the force $\frac{\delta f}{n_B k_B T}$ at $d = 3$, which arises in a dilute solution of ideal linear polymer chains between a small spherical particle with radius $R \ll z_s, R_x$ and the

wall with a surface at the Neumann b.c. and a surface at the Dirichlet b.c., respectively:

$$\frac{\delta f_l^{(N)}}{n_B k_B T} = 0, \quad \frac{\delta f_l^{(D)}}{n_B k_B T} = -8\pi R z_s + O(z_s^2). \tag{35}$$

The results for the force in the case of a dilute solution of ring polymer chains at $d = 3$ are the following:

$$\frac{\delta f_r^{(N)}}{n_B k_B T} = 8\pi R z_s + O(z_s^2), \quad \frac{\delta f_r^{(D)}}{n_B k_B T} = -8\pi R z_s + O(z_s^2). \tag{36}$$

It should be mentioned that the result in Equation (35) for the force in the case of a small colloidal particle (or nano-particle) near the wall with the surface at the Neumann b.c. indicates that a dilute polymer solution of ideal linear polymer chains behaves in such a way that it does not feel this small particle. This result is in agreement with our previous result for a dilute solution of linear polymer chains in a slit of two parallel walls with both inert surfaces at the N-N b.c. [27] and the result for the case of a dilute solution of ideal linear polymer chains in a solution of big colloidal particles with the D-D b.c. [31]. As it is possible to see from the obtained results (see Equations (35) and (36)), in the case of a dilute solution of linear or ring polymers immersed between a small colloidal particle (or nano-particle) with radius $R \ll z_s, R_x$ and the wall with the surface at the Dirichlet b.c., the respective depletion force is attractive. This result assumes that polymer chains tend to escape from the space between a small particle and a wall with the surface at the Dirichlet b.c., and this leads to an unbalanced pressure from the outside and the attraction between a small colloidal particle (or nano-particle) and the wall. In the case when we consider a dilute solution of ideal ring polymer chains confined in a solution of small colloidal particles (or nano-particles) near the wall with the surface at the Neumann b.c., we observe that the polymer adsorbs on the wall, and this leads to the repulsion between small particles and the wall. This result is in agreement with our previous predictions for a dilute polymer solution of ring polymers in a slit geometry of two parallel mixed walls with one surface at the Neumann b.c. and the other one at the Dirichlet b.c. (see [65]), as well as with the result for a dilute solution of ideal ring polymer chains in a solution of big colloidal particles with mixed boundary conditions (D-N b.c.) [31,50].

5. Star Polymers

In the case of a dilute solution of star polymers with the number of $f = 4$ arms in a Θ -solvent immersed in a confined geometry like a slit of two parallel walls, the respective correlation function $G_{st}^f(\mu_0)$ should be modified and can be written in the form:

$$G_{st}^f(\mu_0) = \langle \sum_{j_1, \dots, j_f=1}^n T_{i_1, \dots, i_f} \phi^{i_1}(x_0) \dots \phi^{i_f}(x_0) \phi^{j_1}(x_1) \dots \phi^{j_f}(x_f) \rangle_{n \rightarrow 0}^{H_{st}} \tag{37}$$

where the Hamiltonian $H_{st}[\vec{\phi}]$ has a form:

$$H_{st}[\vec{\phi}] = \sum_{a=1}^f \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} (\nabla \vec{\phi}_a)^2 + \frac{\mu_{0,a}^2}{2} \vec{\phi}_a^2 \right\} + \sum_{a=1}^f \sum_{j=1}^2 \frac{c_{j0,a}}{2} \int d^{d-1} r \vec{\phi}_a^2.$$

We consider a dilute solution of star polymers with four arms immersed into a slit geometry of two parallel walls, and in the field theory, the star vertex is related to the local composite operator (see [84]) appearing in Equation (37):

$$(\phi)_{st}^f(x) = T_{i_1, \dots, i_f} \phi^{i_1}(x) \dots \phi^{i_f}(x), \tag{38}$$

where T_{i_1, \dots, i_f} is a traceless symmetric $SO(n)$ tensor fulfilling the condition:

$$\sum_{i=1}^m T_{i, i, i_3, \dots, i_f} = 0. \tag{39}$$

Taking into account the above-mentioned arguments of the calculation of the free energy of the system, the respective partition function $Z_{\parallel, st}^f$ of the star polymer of $f = 4$ arms immersed in a slit geometry of two parallel walls at a distance L should be normalized on the partition function Z_{st} of one star polymer in the same volume V without walls. Following the scheme, proposed in [27] for the case of a dilute solution of linear polymers, we can obtain the results for the dimensionless depletion interaction potential:

$$\Theta(y)_{st}^{(DD)} = -\left(\frac{61}{7} + \frac{1584}{175}y^2\right)\sqrt{\frac{5}{\pi}}e^{-\frac{4y^2}{5}} + \left(-\frac{155}{7} + \frac{10,272}{175}y^2\right)\sqrt{\frac{5}{\pi}}e^{-\frac{16y^2}{5}} + \dots, \tag{40}$$

as well as the dimensionless depletion force:

$$\Gamma(y)_{st}^{(DD)} = \left(\frac{91}{5} - \frac{1584}{25}y^2\right)\sqrt{\frac{5}{\pi}}\frac{8y}{35}e^{-\frac{4y^2}{5}} + \left(\frac{133}{5} + \frac{12,672}{25}y^2\right)\sqrt{\frac{5}{\pi}}\frac{32y}{35}e^{-\frac{16y^2}{5}} + \dots, \tag{41}$$

in the case of a dilute solution of star polymers with four arms in a slit of two parallel walls with the D-D b.c. In the case of two parallel walls with one repulsive and the other inert surface, which corresponds to the D-N b.c., we obtain respectively:

$$\Theta(y)_{st}^{(DN)} = -\left(\frac{61}{14} + \frac{3168}{175}y^2\right)\sqrt{\frac{5}{\pi}}e^{-\frac{16y^2}{5}} + \dots, \tag{42}$$

and:

$$\Gamma(y)_{st}^{(DN)} = \left(\frac{208}{5} - \frac{101,376y^2}{175}\right)\sqrt{\frac{5}{\pi}}\frac{y}{5}e^{-\frac{16y^2}{5}} + \dots \tag{43}$$

The results of the calculations of the dimensionless depletion interaction potentials $\Theta(y)_{st}^{(DD)}$ and $\Theta(y)_{st}^{(DN)}$, as well as the dimensionless depletion forces $\Gamma(y)_{st}^{(DD)}$ and $\Gamma(y)_{st}^{(DN)}$ and the comparison with the corresponding values for the linear and ring polymers are presented in Figures 4 and 5, respectively.

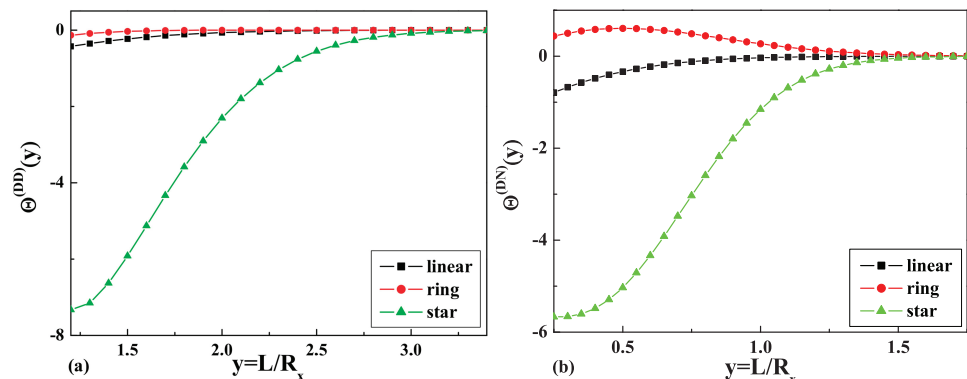


Figure 4. The dimensionless values of the depletion interaction potentials: (a) $\Theta(y)_{st}^{(DD)}$ and (b) $\Theta(y)_{st}^{(DN)}$ for the case of a linear, a ring, and a star polymer with four arms.

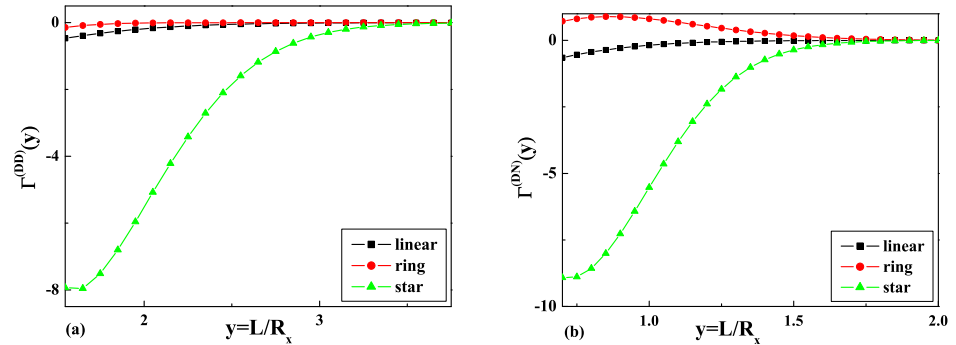


Figure 5. The dimensionless values of the dimensionless depletion forces: (a) $\Gamma(y)^{(DD)}$ and (b) $\Gamma(y)^{(DN)}$ for the case of a linear, a ring, and a star polymer with four arms.

Taking into account the Derjaguin approximation [32], the monomer density profiles of a dilute polymer solution of star polymers immersed between a wall and a big colloidal particle or in the case of two big colloidal particles of different sizes with different adsorbing and repelling properties with respect to polymers can be obtained. For example, in the case when both surfaces are repulsive for star polymers (the D-D b.c. case), we obtain:

$$\begin{aligned} \langle \rho_\lambda^{(DD)}(\tilde{z}) \rangle_{st} = & B \frac{\tilde{z}^{1/\nu}}{L} (1 - 2\sqrt{5\pi}\tilde{R}a [(\frac{61R_x}{7a} + \frac{1584}{175} \frac{a}{R_x}) e^{-\frac{4a^2}{5R_x^2}} \\ & - (\frac{155R_x}{7a} + \frac{10,272}{175} \frac{a}{R_x}) e^{-\frac{16a^2}{5R_x^2}}]), \end{aligned} \tag{44}$$

and in the case when one surface is at the adsorption threshold and the other one is repulsive, which corresponds to the case of the D-N b.c., we have:

$$\langle \rho_\lambda^{(DN)}(\tilde{z}) \rangle_{st} = B \frac{\tilde{z}^{1/\nu}}{L} (1 - 2\sqrt{5\pi}\tilde{R}a [(\frac{61R_x}{14a} + \frac{3168}{175} \frac{a}{R_x}) e^{-\frac{16a^2}{5R_x^2}}]). \tag{45}$$

The comparison of the results Equations (44) and (45) obtained for the layer monomer density profiles of a dilute solution of star polymers with $f = 4$ arms with the results obtained for ring polymers Equation (23) and linear polymers Equations (25) and (26) immersed in a solution of mesoscopic colloidal particles of a big size with different adsorbing and repelling properties with respect to polymers are presented in Figure 2a,b, respectively.

6. Molecular Dynamic Simulations of Linear, Ring, and Star-Shaped Polymers in a Slit

We created a computer program in C++ for the simulations of polymers in a slit. We performed molecular dynamics simulations of a dilute solution of linear, ring, and star-shaped polymers consisting of $N = 300, 300,$ and 1201 ($4 \times 300+1$ -star with four arms) monomers accordingly. The starting configuration was chosen in such a way, that monomers were placed on the ideal line, ring, or star. The interaction of the neighboring monomers was modeled by the finite extensible nonlinear elastic (FENE) (attractive part) and the Weeks-Chandler-Andersen (WCA) (repulsive part) potentials. The selected potential, which tends to infinity as $R \rightarrow \infty$ and has one minimum, ensures that all selected topologies are preserved during the simulations. Additionally, we take into account the long-range interactions (the 12-6 Lennard-Jones potential) between monomers along the chain. Before the data acquisition, we equilibrated the whole system. We used the Verlet integration scheme with $\Delta t = 0.005$ and the velocity scaling thermostat, which helped to keep the temperature $T = 1$ constant. All simulations were equilibrated for $t_{eq} = 500$, followed by data collection for t_{data} from 500 to 3500. First, to establish the radius of gyration R_g , we performed 10 simulations for each polymer shape. We obtained

$R_g = 14.65(47)$ for linear, $R_g = 10.91(15)$ for ring, and $R_g = 29.43(68)$ for star polymers. Then, we performed simulations for polymers between two walls with L separation, which was set to either $2R_g$ or $R_g/2$. The interaction of the monomers with the walls was modeled by the 9-3 Lennard–Jones potential with a variable cut-off. The potential cut-off was set to 1.2 (repulsive walls) or 10 (attractive walls). Depending on the separation of the walls and their type, the monomer density profiles were calculated as average values of up to 10 independent simulations. The separations of the walls were normalized to one. All the monomer densities were then normalized as: $\int_0^1 \rho(z) dz = \frac{R_g}{L}$ to compare the results regardless of the length of the polymers. Additionally, we performed similar molecular dynamics simulations using LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) for ring polymers consisting of 360 beads. The simulation model was set up similarly to our own program. The monomer densities were taken from 10 separate simulations. The results of the simulations can be seen in Figure 6a,b denoted as $ring_l$ in the legend. The results obtained with both numerical methods (our program and LAMMPS), in spite of different numbers of monomers, represent the same qualitative behavior.

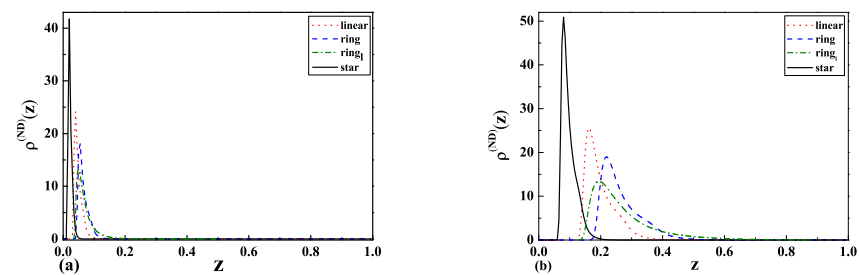


Figure 6. The monomer density profiles $\rho(z)$ of linear, ring, and star-shaped polymers between attractive and repulsive walls corresponding to Neumann-Dirichlet (ND) b.c. with the separation of (a) $L = 2R_g$ (wide slit) and (b) $L = R_g/2$ (narrow slit).

For the case of two repulsive walls with separation $L = 2R_g$ (wide slit), we observed that the monomer density profiles for star polymers are higher than the results for linear and ring polymers in the middle of the slit and near the walls (Figure 7a). As one can see from Figure 7b, the situation looks completely different in the case of a narrow slit. In this case, the monomer density profiles for ring polymers are higher than the results for linear and star polymers in the middle of the slit. This can be attributed to the different topologies of polymers, as well as their corresponding R_g values. It should be mentioned that the behavior of the profiles near the walls is opposite.

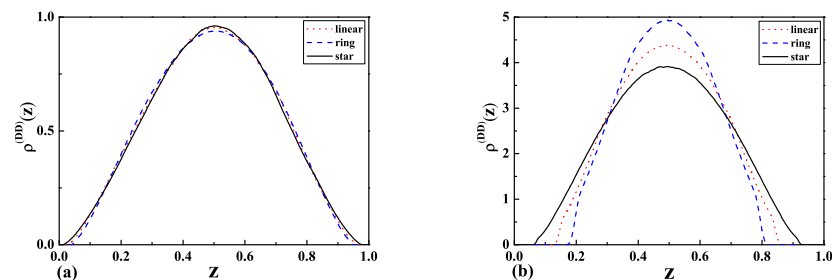


Figure 7. The monomer density profiles $\rho(z)$ of linear, ring, and star-shaped polymers between two repulsive walls corresponding to Dirichlet-Dirichlet (DD) b.c. with the separation of (a) $L = 2R_g$ (wide slit) and (b) $L = R_g/2$ (narrow slit).

In the case of one attractive and one repulsive wall (Figure 7a,b, we observed that the monomer density profiles for star polymers are higher than the results for linear and ring polymers. Furthermore, the maxima of peaks for the above-mentioned cases are shifted for wide and narrow slits. We observed in the case of wide-slit polymers that they are not influenced by the presence of the repulsive wall. The situation is different in the case of the narrow slit, where the positions and shapes of peaks are shifted when compared to the wide slit.

Figure 8a,b presents the result for two attractive walls. The resulting monomer density profiles indicate that the polymer tends to stay near the attractive walls in a similar way as in the previous case for the wide slit region. The biggest difference is observed in the case of the narrow slit where a non-zero monomer density is observed in the middle of the slit, especially for ring polymers.

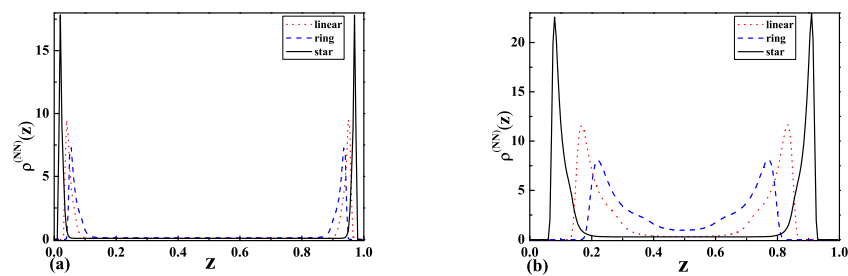


Figure 8. The monomer density profiles $\rho(z)$ of linear, ring, $ring_I$, and star-shaped polymers between two attractive walls corresponding to Neumann-Neumann (NN) b.c. with the separation of (a) $L = 2R_g$ (wide slit) and (b) $L = R_g/2$ (narrow slit).

As one can see from Figures 6a–8b, the topological and entropic effects play a crucial role in the monomer density profiles near the walls. The obtained numerical results (see Figures 6a and 7a) for two repulsive walls, as well as for the case of one attractive and the other repulsive wall are in good qualitative agreement with our analytical results presented in Figure 1 and Table 1 for the above-mentioned cases.

7. Summary

In the present paper, the investigation of a dilute solution of ideal ring polymer chains, as well as a dilute solution of star polymers with $f = 4$ arms in a Θ -solvent immersed in confined geometries like the slit of two parallel walls and in a solution of big and small spherical colloidal particles with different adsorbing and repelling properties with respect to polymers was performed.

The layer monomer density profiles $\langle \rho_\lambda(\tilde{z}) \rangle$ of a dilute solution of ideal ring polymer chains immersed in a slit geometry of two parallel walls with repulsive surfaces, as well as in the case of one repulsive and the other inert surface were obtained. It should be mentioned that in the case of two repulsive surfaces, the maximum of the layer monomer density is in the middle of the slit at $L/2$. In the case of one repulsive and the other inert surface, the maximum of the layer monomer density is near the distant wall with the inert surface, where the adsorption threshold takes place. As one can see from Equations (19), (A6), and (A9), Figure 1, and Table 1, the monomer density profiles of ring polymers depend on the value $y = L/(2R_g)$. The smaller radius of gyration corresponds to the more complicated topological structure. It leads to the decreasing of the layer monomer density with increasing the complexity of the topological structure in the region between two repulsive surfaces, as well as in the region near the surface where the adsorption threshold takes place in the case of mixed surfaces. We have come to the conclusion that the complicated topological structure of ring polymers prevents them from adsorption on

the surface and leads to the decreasing of the layer monomer density in the region near the adsorbing surface.

We obtained (see Equations (19), (20), (25), and (26)) that regardless of the different behaviors of the layer monomer density profiles and forces for ring polymers and for linear polymers, the universal amplitude ratio B in the density-force relation is the same as for linear polymer chains and equals two. Taking into consideration the Derjaguin approximation, the layer monomer density profiles of a dilute polymer solution of ring polymers confined in a semi-infinite space containing the mesoscopic spherical particle of a big radius R and two big spherical particles (such that $R_i \gg R_g$ and $R_i \gg a$ with $i = 1, 2$) for the case of the D-N b.c. and D-D b.c. were obtained. We can see that the layer monomer density depends on the radius of gyration of ring polymers, the size of the mesoscopic particle, and the distance between the wall and particle or between two particles.

We obtained that the relation between the monomer density profiles of ring polymer chains with knot type 0_1 to the monomer density profiles of ideal linear polymer chains in the case of two parallel walls with repulsive surfaces, as well as with one repulsive and the other inert surface is equal to one. Our analytical results are in good qualitative agreement with the previous predictions obtained for a bead-spring model using molecular dynamic simulations by Matthews et al. [40] for two repulsive surfaces, as well as with our numerical results presented in Figures 6a and 7a for the case of two repulsive walls and one attractive and the other repulsive wall. We come to the conclusion that topological and entropic effects play a crucial role in the monomer density profiles in confined geometries.

In the case when we consider a dilute solution of ring polymers at Θ -temperature immersed in a solution of small colloidal particles and the wall with the surface at the Neumann b.c., we observed that polymers adsorb on the wall. The results in the case of a dilute solution of ring or linear polymers at the Dirichlet b.c. show that polymer chains tend to escape from the space between the wall and a small particle or nano-particle.

We investigated a dilute solution of linear and ring polymers at Θ -temperature immersed in a solution of small colloidal particles. In the case of a small colloidal particle (or nano-particle) near the wall with the surface at the Neumann b.c., we obtain that the force is equal to zero for a dilute solution of linear polymer chains, and this indicates that a dilute polymer solution is not influenced by the presence of the wall. In the case when we consider a dilute solution of ideal ring polymer chains confined in a solution of small colloidal particles (or nano-particles) near the wall with the surface at the Neumann b.c., we observe that polymer adsorbs on the wall, and this leads to the repulsion between small particles and the wall. The above-mentioned result is in agreement with the result for a dilute solution of ideal ring polymer chains in a solution of big colloidal particles with mixed boundary conditions (D-N b.c.) [31,50].

As one can see from the obtained results (see Equations (35) and (36)), in the case of a dilute solution of linear or ring polymers immersed in a solution of small colloidal particles (or nano-particles) with radius $R \ll z_s, R_x$ and the wall with the surface at the Dirichlet b.c., the respective depletion force becomes attractive. This result assumes that linear, as well as ring polymers tend to escape from the space between a small particle and the wall with the surface at the Dirichlet b.c., and this leads to an unbalanced pressure from the outside and the attraction between a small colloidal particle (or nano-particle) and the wall.

We obtained the dimensionless depletion interaction potentials, as well as the dimensionless depletion forces for the case of a dilute solution of star polymers with $f = 4$ arms immersed in a slit geometry of two parallel walls with repulsive surfaces and with one repulsive and the other inert surface. The obtained results (see Figure 5a,b) indicate that the depletion force in both cases for a dilute solution of star polymers is attractive, but bigger than the respective forces for linear and ring polymer chains in the case of two repulsive surfaces. It should be mentioned that the depletion force in the case of one repulsive and the other inert surface is smaller than in the case of two repulsive surfaces and demonstrates the opposite behavior in the case of a dilute solution of ring polymer chains in confined geometries of two parallel walls with mixed surfaces.

The obtained results indicate that a dilute solution of ring and star polymer chains can be used for the production of new functional materials because the behavior of these solutions depends on the topology of polymers, as well as on the nature and geometry of confined surfaces. These properties can find wide application in nanotechnology, as well as in biotechnology for drug and gene transmission. We observe that in a narrow slit, ring polymers behave similarly to linear polymers, and this allows us to understand the process of the transmission of DNA from λ -bacteriophages to *E. coli* bacterial cells. In a wide slit region, the behavior of ring polymers depends on the complexity of the topological structure, and in the case of mixed walls with different adsorbing or repelling properties with respect to polymers, we observe that such polymers start to adsorb on the attractive surface; this leads to the repulsive forces and, as a consequence, to the destruction of the bacterial cell.

Author Contributions: Conceptualization, Z.D. and J.H.; methodology, Z.D., P.K. (Pawel Karbowniczek), J.H., P.K. (Piotr Kuterba); software, J.H., Z.D., P.K. (Pawel Karbowniczek), P.K. (Piotr Kuterba); formal analysis, Z.D., J.H.; investigation, J.H., Z.D., P.K. (Pawel Karbowniczek), P.K. (Piotr Kuterba); writing—original draft preparation, J.H., Z.D.; writing—review and editing, Z.D.; visualization, J.H., P.K. (Pawel Karbowniczek), Z.D., P.K. (Piotr Kuterba); supervision, Z.D.; project administration, Z.D.; funding acquisition, Z.D. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was partially funded by Cracow University of Technology (Z.D. and P.K. (Pawel Karbowniczek)), International Phd Programme at Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences and by Jagiellonian Interdisciplinary Phd Programme (P.K. (Piotr Kuterba)).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data sharing not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Appendix A

As is well known [85], in the continuous chain limit $l \rightarrow 0$, $N \rightarrow \infty$ with fixed $L_0 = Nl^2$, the partition function in (2) can be expressed as:

$$Z_c(\mathbf{x}', L_0 | \mathbf{x}, 0) = \sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha} L_0} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{x}') \phi_{\alpha}(\mathbf{x}), \quad (\text{A1})$$

where the ϕ_{α} are a complete set of orthonormalized eigenfunctions (i.e., $\langle \phi_{\alpha} | \phi_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$) of a Schrödinger equation:

$$[-\Delta + U(x)] \phi_{\alpha}(x) = E_{\alpha} \phi_{\alpha}. \quad (\text{A2})$$

In accordance with $\sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{x}') \phi_{\alpha}(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ in the case $L_0 \rightarrow 0$, $Z_c(\mathbf{x}', L_0 | \mathbf{x}, 0) = \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ takes place. The eigenfunctions extend much farther from the wall than the potential U . The partition function in Equation (2) fulfills boundary condition (3). As was shown in [15–17], the continuous chain model in Equation (2) can be mapped onto a corresponding field theory by a Laplace transform in the Gaussian variables L_0 to conjugate chemical potentials μ_0 :

$$G^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int_0^{\infty} dL_0 e^{-\mu_0 L_0} Z_c(\mathbf{x}', L_0 | \mathbf{x}, 0) = \sum_{\alpha} (\mu_0 + E_{\alpha})^{-1} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{x}') \phi_{\alpha}(\mathbf{x}). \quad (\text{A3})$$

On the other hand, the Laplace transformed function $G^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ can be expressed as the $n \rightarrow 0$ limit of the functional integral over vector fields $\vec{\phi}(\mathbf{x})$ with n components $\phi_i(x)$, $i = 1, \dots, n$ and $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, z)$:

$$G^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int D[\vec{\phi}(\mathbf{x})] e^{-\mathcal{H}[\vec{\phi}]} \quad (\text{A4})$$

with the Landau–Ginzburg–Wilson Hamiltonian $\mathcal{H}(\vec{\phi})$ describing the system in the semi-infinite ($j = 1$) or confined geometry of two parallel walls ($j = 1, 2$).

In our calculations, we use the polymer-magnet analogy developed by de Gennes [15–17], which means that we concentrate on the calculations of the correlation function $G^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ according to Equation (5) with the LGW Hamiltonian by analogy, as was proposed in [27].

In our calculations, we use the polymer-magnet analogy developed by de Gennes [15–17] and by Barber et al. [70] for the investigation of the critical behavior of polymers near the surface and in the case of slit geometry. This means that we concentrate on the calculations of the correlation function $G^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ according to Equation (5) with the Landau–Ginzburg–Wilson Hamiltonian by analogy, as was proposed in [27].

Appendix B

The free propagator of the model (6) obtained in [27] is:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\parallel}(\mathbf{p}; z, z'; \mu_0, c_{1_0}, c_{2_0}, L) = & \frac{1}{2\kappa_0} ((\kappa_0^2 + \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{\kappa_0 L} \\ & - (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{-\kappa_0 L})^{-1} \\ & ((\kappa_0^2 + \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{\kappa_0(L-|z-z'|)} \\ & + (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_{1_0} + c_{2_0}) + c_{1_0}c_{2_0})e^{-\kappa_0(L-|z-z'|)} \\ & + (\kappa_0^2 + \kappa_0(c_{2_0} - c_{1_0}) - c_{1_0}c_{2_0})e^{\kappa_0(L-z-z')} \\ & + (\kappa_0^2 - \kappa_0(c_{2_0} - c_{1_0}) - c_{1_0}c_{2_0})e^{-\kappa_0(L-z-z')}), \end{aligned} \tag{A5}$$

with $\kappa_0 = \sqrt{p^2 + \mu_0^2}$, where \mathbf{p} is the value of the parallel momentum associated with $d - 1$ translationally invariant directions in the system.

In the case when $L \rightarrow \infty$ and $0 \leq z \ll L$ (or $0 \ll z \leq L$), the free propagator in Equation (A5) reproduces the correspondent free propagator of the semi-infinite model (see [27,77]) with the surface situated at $z = 0$ and the surface enhancement constant c_{1_0} or at $z = L$ with c_{2_0} . Thus, for infinitely large wall separations, the slit system decomposes into two half-space systems [27].

Appendix C

After performing the Fourier transform in the direction parallel to the surfaces and integrated with all possible positions of the ring polymer inside the slit with the D-D b.c. for the layer monomer density of the phantom ideal ring polymer, we obtain:

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\lambda}^{(DD)}(\tilde{z}) \rangle = & \frac{(2R_g)^{1/\nu} \mathcal{I}\mathcal{L} \int_0^L dz G(;z, \tilde{z}) G(; \tilde{z}, z)}{L_0 \mathcal{I}\mathcal{L} \int_0^L dz G(;z, z)} \\ \approx & 2 \frac{\tilde{z}^{1/\nu}}{L} \frac{(1 + 2e^{-4y^2} + 2e^{-16y^2})}{(1 + 2e^{-4y^2} + 2e^{-16y^2}) - \frac{\sqrt{\pi}}{2y}} + O(e^{-4y^2}) \end{aligned} \tag{A6}$$

Taking into account that we consider the $d = 3$ dimensional case and in the wide slit limit with $y \gtrsim 1$, from Equation (A6), we obtain the result presented in Equation (19). For the sake of convenience, the result in Equations (A6) and (19) at $d = 3$ dimensions with $\nu = 1/2$ can be written in the form:

$$\langle \rho_{\lambda}^{(DD)}(z^*) \rangle L^{-1} \approx 2(z^*)^2 \left(1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2y} + \frac{\pi}{4y^2} + \frac{\pi^{3/2}}{8y^3} + O(e^{-4y^2}) + \dots \right), \tag{A7}$$

where $z^* = \frac{\tilde{z}}{L}$.

The corresponding result for the layer monomer density of the phantom ideal ring polymer inside the slit with the D-N b.c. is:

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\lambda}^{(DN)}(\tilde{z}) \rangle &= \frac{(2R_g)^{1/\nu}}{L_0} \frac{\mathcal{I}\mathcal{L} \int_0^L dz G(;z,\tilde{z}) G(; \tilde{z}, z)}{\mathcal{I}\mathcal{L} \int_0^L dz G(;z,z)} \\ &\approx 2 \frac{\tilde{z}^{1/\nu}}{L} + \frac{\tilde{z}}{y^2} \frac{(e^{-4y^2} - e^{-16y^2})}{(1 - 2e^{-4y^2} + 2e^{-16y^2})}, \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

which in the limit $y \gtrsim 1$ at $d = 3$ dimensions and with $\nu = 1/2$ leads to the result:

$$\langle \rho_{\lambda}^{(DN)}(z^*) \rangle > L^{-1} \approx 2(z^*)^2 + \frac{z^*}{y^2} (e^{-4y^2} + 2e^{-8y^2} + 4e^{-12y^2} - e^{-16y^2} + \dots). \quad (\text{A9})$$

References

1. Lyon, L.A.; Fernandez-Nieves, A. The Polymer/Colloid Duality of Microgel Suspensions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 25. [[CrossRef](#)]
2. Fuchs, M.; Schweizer, K.S. Structure of colloid-polymer suspensions. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, R239–R269. [[CrossRef](#)]
3. Chen, X.; Cai, J.; Liu, H.; Hu, Y. Depletion interaction in colloid/polymer mixtures: Application of density functional theory. *Mol. Simul.* **2006**, *32*, 877. [[CrossRef](#)]
4. Cosgrove, T. *Colloid Science Principles, Methods and Applications*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2010.
5. Lekkerkerker Henk, N.W.; Tuinier, R. *Colloids and the Depletion Interaction*; Lecture Notes in Physics; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2011; p. 833.
6. Napper, D.H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*; Academic Press: New York, NY, USA, 1983.
7. Carvalho, B.L.; Tong, P.; Huang, J.S.; Witten, T.A.; Fetters, L.J. Adsorption of end-functionalized polymers on colloidal spheres. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4632. [[CrossRef](#)]
8. Rudhardt, D.; Bechinger, C.; Leiderer, P. Direct measurement of depletion potentials in mixtures of colloids and nonionic polymers. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1330. [[CrossRef](#)]
9. Verma, R.; Crocker, J.C.; Lubensky, T.C.; Yodh, A.G. Entropic colloidal interactions in concentrated DNA solutions. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4004. [[CrossRef](#)]
10. Ohshima, Y.N.; Sakagami, H.; Okumoto, K.; Tokoyoda, A.; Igarashi, T.; Shintaku, K.B.; Toride, S.; Sekino, H.; Kabuto, K.; Nishio, I. Direct measurement of infinitesimal depletion force in a colloid-polymer mixture by laser radiation pressure. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3963. [[CrossRef](#)]
11. Curtis, R.A.; Lue, L. Depletion forces due to image charges near dielectric discontinuities. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2015**, *20*, 19. [[CrossRef](#)]
12. Asakura, S.; Oosawa, F. On Interaction between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1255. [[CrossRef](#)]
13. Asakura, S.; Oosawa, F. Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules. *J. Polym. Sci.* **1958**, *33*, 183. [[CrossRef](#)]
14. Joanny, J.F.; Leibler, L.; de Gennes, P.G. Effects of polymer solutions on colloid stability. *J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)* **1979**, *17*, 1073. [[CrossRef](#)]
15. De Gennes, P.G. Exponents for the excluded volume problem as derived by the Wilson method. *Phys. Lett. A* **1972**, *38*, 339. [[CrossRef](#)]
16. De Gennes, P.G. Scaling theory of polymer adsorption. *J. Phys.* **1976**, *37*, 1445–1452. [[CrossRef](#)]
17. De Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: New York, NY, USA, 1979.
18. Yethiraj, A.; Hall, C.K.; Dickman, R. Interaction between colloids in solutions containing dissolved polymer. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *151*, 102. [[CrossRef](#)]
19. Khalatur, P.G.; Zherenkova, L.V.; Khokhlov, A.R. Aggregation of colloidal particles induced by polymer chains: The RISM integral equation theory. *Physica A* **1997**, *247*, 205. [[CrossRef](#)]
20. Chatterjee, A.P.; Schweizer, K.S. Correlation effects in dilute particle-polymer mixtures. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10477. [[CrossRef](#)]
21. Odijk, T. Protein–Macromolecule Interactions. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1842. [[CrossRef](#)]
22. Odijk, T. *Macromol.* **1996**, *29*, 1842. *J. Chem. Phys.* **1996**, *106*, 3402. [[CrossRef](#)]
23. Eisenriegler, E.; Hanke, A.; Dietrich, S. Polymers interacting with spherical and rodlike particles. *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 1134. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Eisenriegler, E. Universal density-force relations for polymers near a repulsive wall. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 3116. [[CrossRef](#)]
25. Hanke, A.; Eisenriegler, E.; Dietrich, S. Polymer depletion effects near mesoscopic particles. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 6853. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

26. Schlesener, F.; Hanke, A.; Klimpel, R.; Dietrich, S. Polymer depletion interaction between two parallel repulsive walls. *Phys. Rev. E* **2001**, *63*, 041803. [[CrossRef](#)]
27. Romeis, D.; Usatenko, Z. Polymer chains in confined geometries: Massive field theory approach. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 041802. [[CrossRef](#)]
28. Usatenko, Z. Monomer density profiles for polymer chains in confined geometries: Massive field theory approach. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024119. [[CrossRef](#)]
29. Usatenko, Z. Monomer density profiles of real polymer chains in confined geometries. *J. Mol. Liq.* **2011**, *164*, 59–65. [[CrossRef](#)]
30. Orlini, E.; Whittington, S. Statistical topology of closed curves: Some applications in polymer physics. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 611. [[CrossRef](#)]
31. Usatenko, Z.; Kuterba, P.; Chamati, H.; Romeis, D. Linear and ring polymers in confined geometries. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2017**, *226*, 651665. [[CrossRef](#)]
32. Derjaguin, B.V. Untersuchungen über die Reibung und adhäSION, IV. Koll. *Kolloid Z.* **1934**, *69*, 155. [[CrossRef](#)]
33. Milchev, A.; Binder, K. A polymer chain trapped between two parallel repulsive walls: A Monte-Carlo test of scaling behavior. *Eur. Phys. J. B* **1998**, *3*, 477. [[CrossRef](#)]
34. Hsu, H.P.; Grasberger, P. Polymers confined between two parallel plane walls. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2034. [[CrossRef](#)]
35. Bringer, A.; Eisenriegler, E.; Schlesener, F.; Hanke, A. Polymer depletion interaction between a particle and a wall. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *11*, 101. [[CrossRef](#)]
36. Marek, J.; Demjénová, E.; Tomori, Z.; Janáček, J.; Zolotová, I.; Valle, F.; Favre, M. Interactive measurement and characterization of DNA molecules by analysis of AFM images. *Cytom. Part A* **2005**, *63A*, 87. [[CrossRef](#)]
37. Witz, G.; Rechendorff, K.; Adamcik, J.; Dietler, G. Conformation of ring polymers in 2D constrained environments. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 248301. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Berg, J.; Tymoczko, J.; Stryer, L. *Biochemistry*, 5th ed.; Freeman W. H. and Co.: New York, NY, USA, 2002.
39. Arsuaga, J.; Vazquez, M.; Trigueros, S.; Sumners, D.W.; Roca, J. Knotting probability of DNA molecules confined in restricted volumes: DNA knotting in phage capsids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5373–5377. [[CrossRef](#)]
40. Matthews, R.; Louis, A.A.; Yeomans, J.M. Confinement of knotted polymers in a slit. *Mol. Phys.* **2011**, *109*, 1289. [[CrossRef](#)]
41. Miller, R.V. Bacterial gene swapping in nature. *Sci. Am.* **1998**, *278*, 66. [[CrossRef](#)]
42. Jun, S.; Mulder, B. Entropy-driven spatial organization of highly confined polymers: Lessons for the bacterial chromosome. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 12388. [[CrossRef](#)]
43. Janse van Rensburg, E.J.; Whittington, S. Confinement of knotted polymers in a slit. *G. J. Phys. A Math. Gen.* **1990**, *23*, 3573.
44. Quake, S. Topological effects of knots in polymers. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3317. [[CrossRef](#)]
45. Dobay, A.; Dubochet, J.; Millett, K.; Sottas, P.E.; Stasiak, A. Scaling behavior of random knots. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 5611–5615. [[CrossRef](#)]
46. Ercolini, E.; Valle, F.; Adamcik, J.; Witz, G.; Metzler, R.; Rios, P.D.L.; Roca, J.; Dietler, G. Fractal Dimension and Localization of DNA Knots. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 058102. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. van Rensburg, E.J.J. Squeezing knots. *J. Stat. Mech.* **2007**, *2007*, P03001. [[CrossRef](#)]
48. Alim, K.; Frey, E. Shapes of semiflexible polymer rings. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 198102. [[CrossRef](#)]
49. Rawdon, E.J.; Kern, J.C.; Piatek, M.; Plunkett, P.; Stasiak, A.; Millett, K.C. Effect of knotting on the shape of polymers. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8281. [[CrossRef](#)]
50. Usatenko, Z.; Kuterba, P.; Chamati, H. Investigation of ring polymers in confined geometries. *J. Phys. Conf. Ser.* **2017**, *794*, 012002. [[CrossRef](#)]
51. Erica, U.; Deguchi, T. Scaling behavior of knotted random polygons and self-avoiding polygons: Topological swelling with enhanced exponent. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 214901.
52. Micheletti, C.; Orlandini, E. Numerical study of linear and circular model DNA chains confined in a slit: Metric and topological properties. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2113. [[CrossRef](#)]
53. Li, B.; Sun, Z.Y.; An, L.J.; Wang, Z.G. Influence of topology on the free energy and metric properties of an ideal ring polymer confined in a slit. *Macromolecules* **2015**, *48*, 8675–8680. [[CrossRef](#)]
54. Reith, D.; Cifra, P.; Stasiak, A.; Virnau, P. Effective stiffening of DNA due to nematic ordering causes DNA molecules packed in phage capsids to preferentially form torus knots. *Nucleic Acids Res.* **2012**, *40*, 5129. [[CrossRef](#)]
55. Trefz, B.; Siebert, J.; Virnau, P. How molecular knots can pass through each other. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 7948–7951. [[CrossRef](#)]
56. Marenz, M.; Janke, W. Knots as a topological order parameter for semiflexible polymers. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 128301. [[CrossRef](#)]
57. Erica, U.; Deguchi, T. Knotting probability of self-avoiding polygons under a topological constraint. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 094901.
58. Vargas-Lara, F.; Pazmino Betancourt, B.A.; Douglas, J.F. Communication: A comparison between the solution properties of knotted ring and star polymers. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 161101. [[CrossRef](#)]
59. Grest, G.S.; Fetters, L.J.; Huang, J.S.; Richter, D. Star polymers: Experiment, theory, and simulation. *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *94*, 67.
60. von Feber, C.; Holovatch, Y. Special Issue “Star Polymer”. *Condens. Matter Phys.* **2002**, *5*. [[CrossRef](#)]
61. Duplantier, B. Statistical mechanics of polymer networks of any topology. *J. Stat. Phys.* **1989**, *54*, 581. [[CrossRef](#)]

62. Schäfer, L.; von Feber, C.; Lehr, U.; Duplantier, B. Renormalization of polymer networks and stars. *Nucl. Phys. B* **1992**, *374*, 473. [[CrossRef](#)]
63. Ren, J.M.; McKenzie, T.G.; Fu, Q.; Wong, E.H.H.; Xu, J.; An, Z.; Shanmugam, S.; Davis, T.P.; Boyer, C.; Qiao, G.G. Star polymers. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6743–6836. [[CrossRef](#)]
64. Usatenko, Z.; Halun, J.; Kuterba, P. Ring polymers in confined geometries. *Condens. Matter Phys.* **2016**, *19*, 43602. [[CrossRef](#)]
65. Usatenko, Z.; Halun, J. Ring polymer chains confined in a slit geometry of two parallel walls: The massive field theory approach. *J. Stat. Mech.* **2017**, 2017, 013303.
66. Joanny, J.F. Interactions between flexible and rodlike macromolecules. *J. Phys.* **1988**, *49*, 1981. [[CrossRef](#)]
67. Lipowsky, R. Bending of membranes by anchored polymers. *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 197. [[CrossRef](#)]
68. Cordeiro, C.E. Confined polymer chains in poor solvent. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1645. [[CrossRef](#)]
69. Singh, Y.; Kumar, S.; Giri, D. Surface adsorption and collapse transition of a linear polymer chain in three dimensions. *J. Phys. A* **1999**, *32*, L407. [[CrossRef](#)]
70. Barber, M.N.; Guttman, A.J. Middlemiss, K.M.; Torrie, G.M.; Whittington, S.G. Some tests of scaling theory for a self-avoiding walk attached to a surface. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1978**, *11*, 1833. [[CrossRef](#)]
71. Diehl, H.W. *Phase Transitions and Critical Phenomena*; Domb, C., Lebowitz, J.L., Eds.; Academic Press: London, UK, 1986; Volume 10, pp. 75–267.
72. Dietrich, S.; Diehl, H.W. Critical behavior of the energy density in semi-infinite systems. *Z. Phys. B* **1981**, *43*, 315. [[CrossRef](#)]
73. Diehl, H.W.; Dietrich, S.; Eisenriegler, E. Universality, irrelevant surface operators, and corrections to scaling in systems with free surfaces and defect planes. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 2937. [[CrossRef](#)]
74. Burkhardt, T.W.; Eisenriegler, E. Casimir interaction of spheres in a fluid at the critical point. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 3189. [[CrossRef](#)]
75. Eisenriegler, E.; Ritschel, U. Casimir forces between spherical particles in a critical fluid and conformal invariance. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 13717. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
76. Eisenriegler, E. *Field Theory of Polymer-Colloid Interactions*; WILEY-VCH: Hoboken, NJ, USA, 2005.
77. Diehl, H.W.; Shpot, M. Massive field-theory approach to surface critical behavior in three-dimensional systems. *Nucl. Phys. B* **1998**, *528*, 595. [[CrossRef](#)]
78. Eisenriegler, E. *Polymers Near Surfaces*; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 1993.
79. des Cloizeaux, J.; Jannink, G. *Polymers in Solution*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1990.
80. Schäfer, L. *Excluded Volume Effects in Polymer Solutions as Explained by the Renormalization Group*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1998.
81. Rubinstein, M.; Colby, R.H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford, UK, 2003.
82. Cardy, J.L. Universal critical-point amplitudes in parallel-plate geometries. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 1443. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
83. Eisenriegler, E. Small mesoscopic particles in dilute and semidilute solutions of nonadsorbing polymers. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5091. [[CrossRef](#)]
84. Wallace, D.J.; Zia, R.K.P. Harmonic perturbations of generalized Heisenberg spin systems. *J. Phys. C* **1975**, *8*, 839. [[CrossRef](#)]
85. Eisenriegler, E.; Kremer, K.; Binder, K. Adsorption of polymer chains at surfaces: Scaling and Monte Carlo analyses. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 6296–6320. [[CrossRef](#)]