

UNIVERZA V LJUBLJANI  
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO  
ODDELEK ZA FIZIKO

**Matjaž Ličer**

**Polielektrolitno posredovane interakcije v  
kolumnarnih fazah DNK**

Doktorska disertacija

Mentor: prof. dr. **Rudolf Podgornik**

Ljubljana, 4. junij 2009

Jorge Luis Borges  
On Exactitude in Science

...In that Empire, the Art of Cartography attained such Perfection that the map of a single Province occupied the entirety of a City, and the map of the Empire, the entirety of a Province. In time, those Unconscionable Maps no longer satisfied, and the Cartographers Guilds struck a Map of the Empire whose size was that of the Empire, and which coincided point for point with it. The following Generations, who were not so fond of the Study of Cartography as their Forebears had been, saw that that vast Map was Useless, and not without some Pitilessness was it, that they delivered it up to the Inclemencies of Sun and Winters. In the Deserts of the West, still today, there are Tattered Ruins of that Map, inhabited by Animals and Beggars; in all the Land there is no other Relic of the Disciplines of Geography.

Suárez Miranda, *Viajes de varones prudentes*,  
Libro IV, Cap. XLV, Lérida, 1658

[vzeto iz J. L. Borges, *The Aleph*, translated by Andrew Hurley, Penguin Books, London 1998]



## **Zahvala**

Na prvem mestu se za zanimiv teoretski problem in za vso potrpežljivost, ki je bila potrebna na poti do njegove rešitve, zahvaljujem svojemu mentorju prof. dr. Rudiju Podgorniku. Njegove teoretske smernice, intervencije in interpretacije so bile nepogrešljive.

Hvala Mateji, Zlati in Leonu za vse oblike podpore pri vseh popolnoma divergentnih preokupacijah, v katerih sem se znašel tekom študija, in ostajajo še danes z menoj. In hvala Ani, ker si vedno zraven.

Za ključne nasvete glede uporabljenih numeričnih algoritmov se zahvaljujem dr. Andreju Miheliču in dr. Mateju Kristanu. Na splošno se na tem mestu zahvaljujem tudi osebju in vsem profesorjem Oddelka za fiziko Fakultete za matematiko in fiziko ter gospe Jasmin Anžiček, ki je vedno znala akademskim papirnim mlinom nadeti človeški obraz.

### Povzetek

V disertaciji razvijemo teorijo povprečnega polja za nabite verige v limitah šibke in močne sklopitve z zunanjim poljem. Teorijo apliciramo na sistem polielektrolitov na heksagonalni mreži DNK makroionov ob prisotnosti ionov soli.

Prispevke soli sprva upoštevamo v Debye-Hückelovi linearizaciji Poisson-Boltzmannove teorije nabitih fluidov, kar nam prinese kot prispevek makroiona in soli senčen coulombski potencial, ki nastopa kot povprečno polje, v katerem se nahaja polielektrolitna veriga. Za verigo zapišemo Greenovo funkcijo oz. funkcionalni integral, ter zanju v približku osnovnega stanja izpeljemo rekurzivno zvezo, ki predstavlja temeljno enačbo te slike. Edwardsovo enačbo, ki predstavlja robni problem 2. reda z neznanim parametrom lastne energije, numerično rešimo v Wigner-Seitzovem celičnem modelu. Heksagonalno mrežo kolumnarne faze DNK simuliramo z robnim pogojem ustrezne simetrije. Predstavimo rešitve Edwardsove enačbe ter pokažemo, da polielektrolit vzpostavi med makroioni molekularne mostove in tako med njimi posreduje privlačne interakcije.

V drugem delu disertacije Edwardsovo teorijo reformuliramo za močna polja, kjer se odpovemo Debye-Hückelovi sliki elektrostatskega potenciala v sistemu. Zapišemo particijsko funkcijo sistema, ki poleg Poisson-Boltzmannovega prispevka soli vsebuje še Greenovo funkcijo polielektrolita. Z minimizacijo funkcionala akcije, ki nastopa v particijski funkciji, pridemo do samousklajenih nelinearno sklopljenih diferencialnih enačb 2. reda za gostotno in elektrostatsko polje v sistemu, ki predstavljata Euler-Lagrangev sistem za naš problem. Rešitve določimo numerično, iz njih pa izračunamo prosto energijo sistema ter sile, ki jih med makroioni prek vzpostavitve molekularnih mostov posreduje polielektrolit. Pokažemo tudi, da v sistemu pri določenih vrednostih sistemskih parametrov pride do faznih prehodov brez parametra urejenosti med fazami z enako simetrijo.

**Ključne besede:** Mostične interakcije, polielektroliti, Poisson-Boltzmannova teorija, teorija povprečnega polja, samousklajena teorija polja, Greenova funkcija

**PACS 2008:** 31.15.xk Path-integral methods, 31.15.xr Self-consistent-field methods, 34.20.Gj Intermolecular potentials and forces, 34.35.+a Interactions of atoms and molecules with surfaces, 36.20.-r Macromolecules and polymer molecules, 82.35.Gh Polymers on surfaces, 82.35.Rs Polyelectrolytes, 87.15.K- Molecular interactions; membrane-protein interactions.

---

## Abstract

In the Phd. thesis, we develop the mean field theory for charged molecular chains in external field in the weak and strong coupling limits. We apply the theory to describe a polyelectrolyte chain on a hexagonal lattice of DNA macroions in the presence of salt ions.

Salt contributions are first described in the Debye-Hückel framework. This yields the macroion electrostatic field in the screened coulombic form, which we take to represent the mean field into which our chain is immersed. We introduce the Green's function (or functional integral) for the chain and derive its recurrence relation, the Edwards equation. We solve Edwards equation numerically in the Wigner-Seitz cylindrical cell and simulate the DNA columnar phase by using an appropriate boundary condition. The solutions indicate a presence of polyelectrolyte bridging, which results in a like-charge attraction of DNA macroions.

In the second part of the thesis we reformulate the Edwards theory for the strong field case and we use the standard Poisson-Boltzmann picture to describe the salt solution. We rather begin with a partition function containing the action functional which we minimize to obtain the Euler-Lagrange equations of our system. The solutions represent self-consistently determined monomer density and electrostatic fields of our system. We furthermore calculate the free energy density and total force acting on the macroions. We again show that bridging implicates like-charge attractions between columnar macroions. We also demonstrate that in certain parts of parameter space a phase transition without order parameter occurs between phases of equal symmetry.

**Keywords:** Bridging interactions, polyelectrolytes, Poisson-Boltzmann theory, mean field theory, self-consistent field theory, polyelectrolyte Green function, functional integral

**PACS 2008:** 31.15.xk Path-integral methods, 31.15.xr Self-consistent-field methods, 34.20.Gj Intermolecular potentials and forces, 34.35.+a Interactions of atoms and molecules with surfaces, 36.20.-r Macromolecules and polymer molecules, 82.35.Gh Polymers on surfaces, 82.35.Rs Polyelectrolytes, 87.15.K- Molecular interactions; membrane-protein interactions.



## Kazalo

Poglavje 1. Uvod	9
1.1. Vsebinska umestitev in struktura disertacije	9
Poglavje 2. Statistična fizika nevtralnih molekularnih verig	15
2.1. Fizikalni modeli polimerov	15
2.1.1. Model naključnega gibanja	15
2.1.2. Entropična elastičnost	17
2.1.3. Izključitveni volumni: Floryjev model	18
2.1.4. Model Kratky-Porod in persistenčna dolžina	19
Poglavje 3. Statistična fizika nabitih molekularnih verig	25
3.1. Poisson-Boltzmannova teorija nabitih tekočin	25
3.2. Približek povprečnega polja in teorija samousklajenih polj	27
3.3. Polielektrolit v zunanem polju v limiti šibke sklopitve	28
3.3.1. Greenova funkcija	28
3.3.2. Edwardsova enačba	29
3.3.3. Približek osnovnega stanja	31
Poglavje 4. Reševanje Edwardsove enačbe v Wigner-Seitzevi celici	35
4.1. Wigner-Seitzev celični model	35
4.2. Formulacija problema in algoritem reševanja	36
4.3. Rešitve Edwardsove enačbe	40
4.3.1. Gostota $\rho =  \psi(\mathbf{r}) ^2$ in površinska vezana stanja	40
4.3.2. Energija osnovnega stanja	43
4.3.3. Osmotski tlak	47
Poglavje 5. Samousklajena teorija polja za zamejene polielektrolite	51
5.1. Območje veljavnosti Edwardsovega modela	51
5.2. Reformulacija teorije za močna polja	51
5.2.1. Hamiltonka sistema in particijska funkcija	51
5.2.2. Minimizacija funkcionala $S_\phi$	55
Poglavje 6. Reševanje Euler-Lagrangevih samousklajenih enačb	61

---

6.1. Algoritem reševanja	62
6.2. Rešitve samousklajenega sistema enačb	64
6.2.1. Polji $\psi(\mathbf{r})$ in $\varphi(\mathbf{r})$	64
6.2.2. Limita $(\lambda_D/\lambda_1)^2 \rightarrow 0$ in Poisson-Boltzmannove rešitve	66
Poglavje 7. Lastne in proste energije sistema. Sile med makroioni.	71
7.1. Lastne energije	71
7.2. Proste energije in sile med makroioni	75
7.2.1. Mostične interakcije med makroioni in fazni prehod	81
7.3. Koeksistenčne krivulje in odvisnost $p_c^*(\sigma/\sigma_{DNK})$	87
Poglavje 8. Zaključek	93
Literatura	97

## POGLAVJE 1

### Uvod

#### 1.1. Vsebinska umestitev in struktura disertacije

Fizika molekularnih verig je dinamična in razvijajoča se veja fizike mehke snovi. V zadnjih letih se močno večajo fizikalni apetiti po razumevanju bioloških sistemov in v svetovni literaturi opazamo vedno več prispevkov o fizikalnih obravnavah prevodnosti DNK, virusov, konformacijske dinamike proteinov, interakcijah med polimeri in površinami in podobno. Kot součinkujoče dejstvo so se pojavile interdisciplinarne povezave med različnimi vejami znanosti, ki najlepše predstavljajo kreativno margino, na kateri so možna nova odkritja. Znanosti o polimerih tako ni moč omejevati na fiziko, saj nujno posega tudi v kemijo, biologijo, medicino, materiale in tehnologijo ipd.

V zadnjih dvajsetih letih so se na področju elektromagnetnih lastnosti bioloških sistemov zgodili številni pomembni premiki. Na eksperimentalnem področju so bili izvedeni poskusi manipulacije posameznih molekul in atomov, določeni so bili osnovni mehanizmi in modelski parametri transporta nabojev v bioloških sistemih, še zlasti v DNK, gl. literaturo [1]-[10]. Pregled sodobnih eksperimentalnih rezultatov s področja fizike polimerov ponuja literatura [11] - [36]. Po drugi strani nam na področju teoretične fizike stalno rastoča procesorska moč in vedno zmogljivejši numerični algoritmi omogočajo vedno bolj podrobne simulacije elektrostatike in molekularne dinamike bioloških sistemov. Opis kompleksnih sistemov prek analitičnih aproksimacij je predstavljen pretežno v literaturi [37] - [74], medtem ko so direktne metode reševanja, molekularna dinamika, Monte Carlo metode, ipd. predstavljene v literaturi [75] - [80].

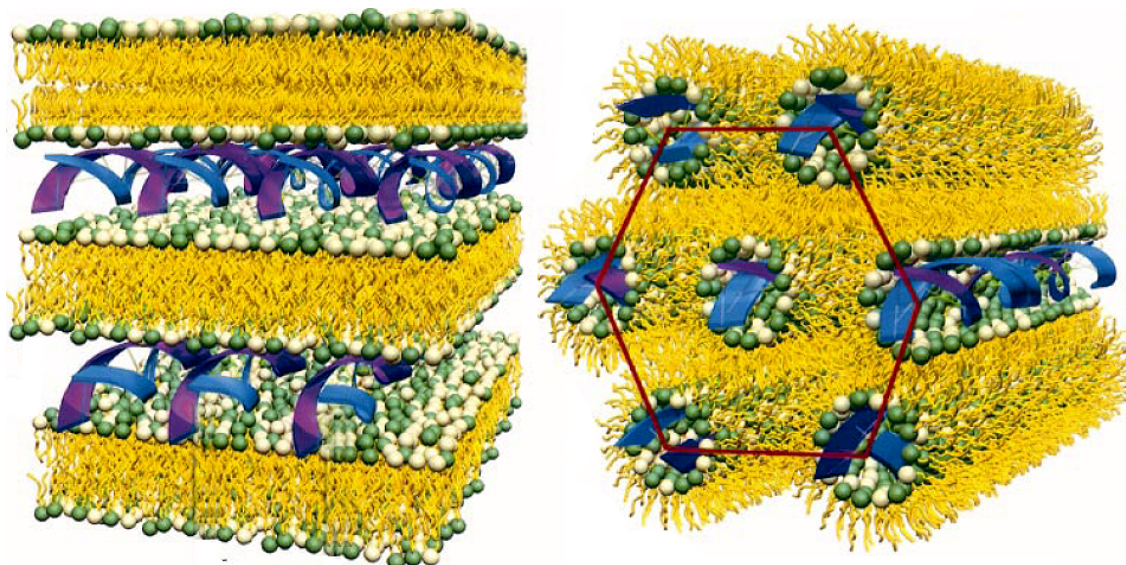
Obravnava pričujoče disertacije je omejena na statične lastnosti polimerov s fokusom na področje teoretične fizike zamejenih polielektrolitnih verig v zunanem polju. Z izjemo uvoda obravnavamo sisteme nabitih polimerov, saj elektrostatske interakcije pomembno vplivajo na vedenje takih sistemov - konsistentne fizikalne obravnave molekule DNK in sorodnih življenskih makromolekul si brez pripoznanja dejstva, da je DNK močno nabita veriga, obdana s protiioni, sploh ni moč misliti. Podobno velja za teoretično in eksperimentalno obravnavo elektrostatskih interakcij DNK - protein. Iz navedene literature je razvidno, da teorija zamejenih

polielektrolitov v zunanjem polju v zadnjih petnajstih letih predstavlja pomemben segment raziskovanja neklasične elektrostatike bioloških sistemov. Teoretične formalizme obravnave polielektrolitnih sistemov in polielektrolitno posredovanih interakcij je v približku šibkih sklopitev z zunanjim poljem razvil Samuel F. Edwards, gl. npr. [81]. Pierre Gilles de Gennes je za študij interakcij med adsorpcijskimi površinami in raztopino gibkih polimerov uporabil samousklajeno teorijo polja v približku dominantnega osnovnega stanja, ki privzema neskončno dolge verige, [37, 38]. Skau in Blokhuis sta nedavno izračunala korekcije končne dolžine polimernih verig k modelu osnovnega stanja, [44]. Tovrstne interakcije lahko vodijo do zanimivih pojavov: med enako nabitimi makroioni zaradi močnih elektrostatskih korelacij v kopeli večvalentnih protiionov pride do privlaka, gl. [44], [51], [75]. Z obravnavo tovrstnih sklopljenih sistemov imajo raziskovalci na ljubljanski univerzi precej izkušenj, gl. npr. [39], [42] in [40], saj so podrobno obravnavali planarno zamejene polielektrolitne verige, ki so močno sklopljene z zunanjim poljem, z analitičnimi aproksimacijami pa so v limiti šibke sklopitve med polielektrolitom in zunanjam poljem raziskali tudi vedenje večdelčnega sistema togih DNK molekul na heksagonalni mreži, med katerimi polielektrolitna veriga vzpostavi t.i. mostične interakcije, gl. [68]. V primeru močne sklopitve Edwardsova teorija ne velja več. Potrebno je uporabiti približek povprečnega polja, v katerem upoštevamo, da je gostotno polje nabitega polielektrolita sklopljeno z zunanjim potencialom - enačbe polja je v tem primeru potrebno reševati samousklajeno.

Vsebinskih motivacij za tovrstne izračune ne manjka. Kompleksi, ki nastanejo med polielektroliti in nasprotno nabitimi makroioni, so zadnje čase deležni velike pozornosti zaradi obsežnih aplikativnih možnosti. Eden najbolj zanimivih primerov polielektrolit-makroionske kompleksacije je pakiranje DNK v celičnem jedru, v katerem se približno 1 meter dolga molekula DNK s celotnim negativnim nabojem  $10^{10}e_0$ , oz.  $1e_0/1.7 \text{ \AA}$  zviije v celično jedro, ki ima nekaj mikrometrov premera. Pri tovrstni kompaktifikaciji DNK v energiji prevladuje elastični deformacijski člen [54], pakirni proces pa ima hierarhično strukturo, v kateri se DNK najprej navije okrog pozitivno nabiteh proteinov histonov, kar vodi do strukture, imenovane nukleosom. Nukleosomi so nato urejeni podobno kot biseri na ogrlici in tvorijo različne strukture višjega reda [35, 53].

Genosomski kompleksi med DNK in različnimi velikimi protiioni imajo posebno velik pomen v fiziki mehkih snovi in tudi veliko pričakovano aplikativno vrednost v uporabi genske terapije pri zdravljenju različnih bolezni, kjer bi z lipidnimi sloji ali polielektroliti obdana DNK nadomestila virusne metode prenosa zdrave DNK v celična jedra bolnih celic pri sesalcih. Koltover in Safinya sta s sodelavci v [11]





SLIKA 1.1. **Leva slika:** Shema lamelarne faze lipid-DNK kompleksa. DNK je modro vijolična dvojna vijačnica, stisnjena med lipidne sloje. **Desna slika:** Kolumnarna faza lipid-DNK kompleksa. Safinya s sodelavci je eksperimentalno potrdil fazni prehod med obema fazama, gl. [11]. Slika prirejena po [11].

in [12] obravnavala lipid-DNK komplekse in pokazala, da ti kompleksih v kolumnarnih fazah nudijo bistveno bolj učinkovit mehanizem prenosa kot pri lamelarnih fazah [13], gl. sliko 1.1. Avtorji v [11] in [12] so eksperimentalno odkrili prehode med lamelarno in heksagonalno fazo lipid-DNK kompleksov, vendar v isti sapi opozarjajo, da kvantitativna narava interakcij v teh sistemih še ni znana. Znano pa je, da s preprosto coulombsko elektrostatsko sliko, ki ne vključuje entropijskih učinkov, mnogih pojavov v teh sistemih ne moremo pojasniti.

Za DNK v vodni raztopini se ve že dalj časa, da ob prisotnosti velikih makromolekularnih protiionov kolapsira v urejene strukture, kjer makromolekularni protiioni delujejo kot molekularno lepilo za sicer zelo negativno nabito DNK [20]. Med proučevane makromolekularne protiione, pri katerih je opažen ta efekt, sodijo pozitivno nabite lipidne molekule ter dolgi pozitivno nabiti polielektroliti. V obeh primerih lahko DNK kondenzira v faze z lokalno heksagonalno simetrijo in nematično urejenostjo. Tipičen primer takšnega kolapsa DNK se vidi, ko raztopini dodamo pozitivno nabito polipeptida polilizin (poly-L-lysine) in poliarginin (poly-L-arginine), pa tudi pozitivno nabit razvejan polielektrolit polietilenimid (PEI).

Raziskave z rentgenskim sipanjem [19], [20] in uporaba metode osmotskega stiskanja za določanje enačbe stanja [14] kažejo zelo zanimivo odvisnost osmotskega

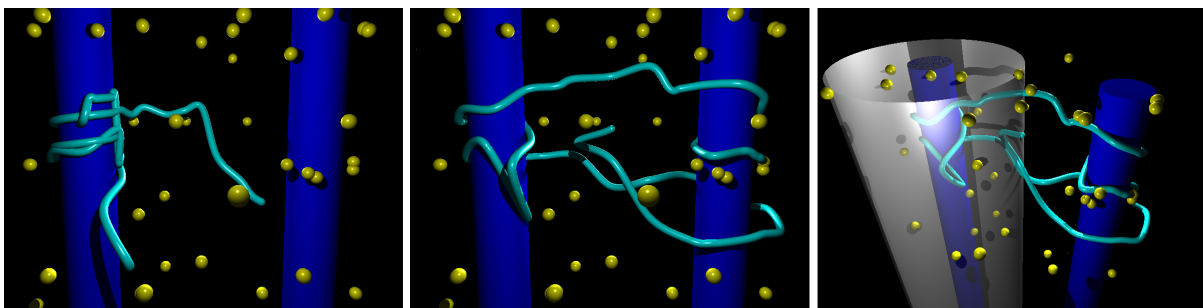
tlaka od gostote DNK v takšnem kompleksu. Enačba stanja ima, kot je videti, več vej, ki jih določajo molekularne interakcije v kompleksu. Med temi vejami se včasih vidi tudi nezvezne prehode, ki so odvisni od dodatnega osmotskega tlaka, ki ga prispeva polietilenglikol (PEG), raztopljen v rezervoarju. Pri velikih gostotah DNK - in s tem pri velikih osmotskih tlakih - je videti, da prevladujejo neposredne odbojne hidracijske oziroma elektrostatske interakcije med molekulami DNK. Pri nekoliko manjših gostotah se začne kazati vpliv entropijsko pogojenih interakcij, ki jih posredujejo pozitivno nabiti makromolekularni protiioni, pri še manjših gostotah pa pride do faznega prehoda v sicer še vedno heksagonalno, vendar bolj neurejeno fazo.

Ta prehod bomo skušali povezati s silami polielektrolitnega *premoščanja*, ki jih posredujejo pozitivno nabiti makroioni. O mostičnih interakcijah oz. premoščanju govorimo takrat, ko se ena polielektrolitna veriga med več nasprotno nabitimi makroioni vzpostavi molekularne mostove in med njimi posreduje privlačne interakcije, gl. sliko 1.2. V tem primeru govorimo o t.i. mehki adsorpciji polielektrolita na obe nabiti površini, ki ne izvira iz lokalnih kemijskih specifik površine in polielektrolita, temveč iz elektrostatskih interakcij med polielektrolitom in nasprotno nabitima makroionskima površinama.

Sile polielektrolitskega premoščanja so v fiziki koloidov znane že nekaj časa in so v določenih geometrijah in posebnih primerih tudi relativno dobro razumljene. V tej nalogi pa se bomo posvetili posebnemu primeru polielektrolitnega premoščanja v heksagonalno pakiranih fazah DNK.

V teoretskem uvodu disertacije predstavimo osnove statistične fizike polimerov ter vpeljemo nekatere ključne pojme področja. Predstavimo nekatere osnovne fizikalne modele polimernih verig ter izpeljemo entropično elastičnost molekularne verige. Nato na kratko predstavimo Floryjev model polimera in približek Kratky-Porod.

V disertaciji smo se ukvarjali z obravnavo polielektrolitno posredovanih interakcij v kolumnarnih fazah DNK. Model je skiciran na sliki 1.2. Kolumnarno fazo DNK simuliramo s heksagonalno mrežo nabitih cilindrov, med katerimi se nahajajo neskončno dolgi polielektroliti, kar nam omogoča reševanje v približku dominantnega osnovnega stanja. Sistem smo sprva opisali v limiti šibke sklopitve med polielektroliti in DNK elektrostatskim poljem: v cilindrični geometriji smo formuli-rali Edwardsovo teorijo povprečnega polja in nato reševali iz nje izhajajoče enačbe v osno-simetričnem potencialu. Izračunali smo gostotno polje polielektrolitov in predstavili odvisnost lastne energije osnovnega stanja od mrežne konstante in koncentracije protiionov.



SLIKA 1.2. Shema našega modela: sestavljen je iz neskončno dolgih togih negativno nabitih kolumnarnih makroionov DNK (cilindra temno modre barve) na 2D heksagonalni mreži (kolumnarna faza DNK), nasprotno nabitih polielektrolitnih verig (nit svetlo modre barve), ter enovalentnega elektrolita (kroglice rumene barve). **Leva slika:** polielektrolitna veriga se nahaja le ob enem makroionu. **Srednja slika:** shema mostične interakcije, kjer molekularna veriga povezuje različne makroione in med njimi posreduje privlačne interakcije. **Desna slika:** naši izračuni so narejeni v cilindrični Wigner-Seitzovi celici (prosojni valj sive barve).

Zatem smo celotni problem v limiti močnega polja reformulirali za fleksibilne protiionske verige, ki zapolnjujejo prostor med molekulami DNK. Zapisali smo prosto energijo celotnega sistema v obliki, ki eksplicitno vsebuje preprosto monovalentno sol, kot recimo NaCl, in pozitivno nabite dolge polielektrolite. Iz Euler-Lagrangeovih enačb, ki ustrezajo tej prosti energiji, smo izpeljali dve nelinearno sklopljeni diferencialni enačbi, ki hkrati popisujeta gostotno polje polielektrolitov in protiionov oz. ionov soli. Enačbi smo ob ustreznih robnih pogojih, ki jih navajamo kasneje, reševali v cilindrični Wigner-Seitzovi celici (gl. sliko 1.2), s čimer smo simulirali heksagonalno pakiranje DNK.

Zanimalo nas je, kaj se dogaja v eni Wigner-Seitzovi celici, vloženi v velik rezervoar, ki lahko s celico izmenjuje ione soli, ne pa tudi polielektrolitnih verig, ki iz celice ne morejo in se nahajajo v stanju omejenega ravnovesja. Na zunanji steni Wigner-Seitzove celice smo izračunali osmotski tlak polielektrolitnih verig v takšnem sistemu pri različnih vrednostih fenomenoloških parametrov, ki opisujejo naš model. Študirali smo, v kakšnem primeru lahko polielektrolitno posredovane interakcije pripeljejo do nemonotonega osmotskega tlaka v sistemu in s tem preko Maxwellove konstrukcije do faznih prehodov med različnimi fazami. V disertaciji predstavimo spinodalne in koeksistenčne krivulje ter odvisnost kritične točke od makroionske površinske gostote naboja ter Debyevega radija v solni kopeli.



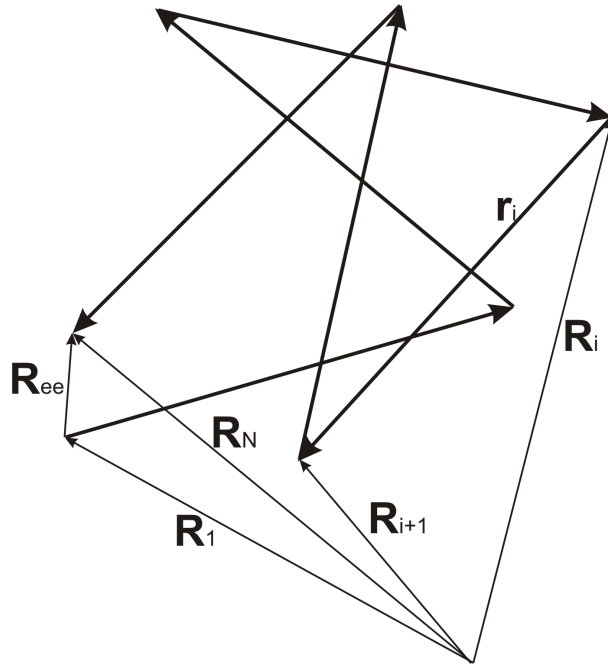
## POGLAVJE 2

# Statistična fizika nevtralnih molekularnih verig

### 2.1. Fizikalni modeli polimerov

Med polimere oz. makromolekule spadajo zelo raznoliki materiali s široko paleto različnih morfologij, faz in fizikalnih lastnosti. Taki sistemi imajo običajno zelo veliko število prostostnih stopenj, zato je njihovo obnašanje težko zajeti z golo posplošitvijo tradicionalnih formalizmov, ki so bili razviti za preproste sisteme na atomski skali. Makromolekule in druge kompleksne sisteme lahko opisujemo na različnih nivojih, nivo konkretnega opisa pa je odvisen od tega, na katere lastnosti sistema se želimo osredotočiti. Predmet (in domet) statistične fizike so tako predvsem makroskopski, globalni parametri kompleksnih sistemov, za opis dogajanja na molekularni ali atomski ravni pa moramo uporabiti drugačne prijeme. Statistični modeli so običajno razmeroma preprosti, vendar nam kljub temu omogočajo dokaj natančen izračun nekaterih makroskopskih ravnovesnih lastnosti kompleksnih sistemov. Mikroskopski (lokalni) modeli so narejeni tako, da čimbolj natančno opisujejo interakcije na kvantnem nivoju, posplošitve na večje skale pa so le redko samoumevne. Takšni opisi so neizbežni pri razvoju aplikacij: izboljšave konkretnih materialov zahtevajo podrobno poznavanje lokalnih pojavov, vezi med gradniki, njihovih odvisnosti in interakcij ipd. Na tem mestu bomo razvili le najenostavnejše mikroskopske modele linearnih polimerov (tj. polimernih verig) in si ogledali nekaj njihovih rezultatov, ki jih bomo potrebovali kasneje, pri interpretaciji numeričnih rešitev našega modela.

**2.1.1. Model naključnega gibanja.** Eden najpreprostejših modelov linearnega polimera je model, kjer obliko polimerne verige aproksimiramo s potekom naključnega gibanja po prostoru. Naključno gibanje se začne v (poljubni) izhodiščni točki, ki predstavlja en konec polimera, in konča v končni točki, ki predstavlja drug konec polimera. Od enega do drugega konca pridemo v  $N$  korakih v naključne smeri, ki opisujejo  $N$  naključno orientiranih, v verigo povezanih monomerov. Orientacijo  $i$ -tega monomera opišemo z vektorjem  $r_i$ , njegovo dolžino pa označimo z  $b$ . Začetno in končno točko  $i$ -tega monomera označimo s krajevnima vektorjema  $R_i$  in  $R_{i+1}$ , tako da velja  $r_i = R_{i+1} - R_i$ . Vektor, ki povezuje oba konca polimera, označimo z  $R_{ee}$  (ang. *end-to-end vector*). Očitno velja  $R_{ee} = \sum_{i=1}^N r_i = R_N - R_1$  (gl. sliko 2.1).



SLIKA 2.1. Modeliranje polimera z naključnim gibanjem. Orientacijo prvega monomera predstavlja vektor  $r_1$ , orientacijo drugega predstavlja vektor  $r_2$ , ki je od  $r_1$  popolnoma neodvisen itd. Orientacijo  $i$ -tega monomera predstavlja vektor  $r_i = \mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i$ , pri čemer za vsak  $i$  velja  $r_i = b$ .

Oglejmo si, kako je tipična prostorska razsežnost polimera odvisna od njegove dolžine. Pred tem omenimo, da ni samoumevno, kaj naj bi tipična razsežnost polimera pomenila. V polimernem sistemu lahko namreč definiramo različne karakteristične velikosti. Primeri takih karakterističnih velikosti so: (i) koren povprečne vrednosti kvadrata razdalje med koncema polimera  $\langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle^{1/2}$  (ii) povprečna razdalja med koncema polimera  $\langle |\mathbf{R}_{ee}| \rangle$  (iii) povprečna maksimalna razdalja med katerimakoli segmentoma polimera  $\langle \max_{i,j} |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| \rangle$  itd. Navedena povprečja  $\langle \dots \rangle$  pomenijo povprečenje po vseh polimernih konformacijah. Vse tri navedene velikosti so sorazmerne produktu  $N^{1/2}a$ , razlikujejo se zgolj za multiplikativno konstanto. Tule se bomo ukvarjali izključno s prvo zgoraj navedeno karakteristično velikostjo, torej z  $\langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle^{1/2}$ . Ker gre za opis konfiguracije polimera v modelu naključnega leta, je orientacija vektorja  $r_i$  popolnoma neodvisna od orientacije kateregakoli vektorja  $r_{j \neq i}$ , torej v primeru  $j \neq i$  velja  $\langle r_i \cdot r_j \rangle = \langle r_i \rangle \cdot \langle r_j \rangle = 0$  in

$$\langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle = \sum_{i,j} \langle r_i \cdot r_j \rangle = \sum_i \langle r_i^2 \rangle = Nb^2.$$

Dobili smo za naključno gibanje značilen rezultat: tipična dimenzija polimera v okviru tega modela narašča s korenem števila monomerov, torej kot  $\langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle^{1/2} = bN^{1/2}$ . Izpeljimo verjetnostno porazdelitev vektorja  $\mathbf{R}_{ee}$ , ki jo bomo potrebovali za nadaljne račune. Najprej potrebujemo porazdelitev po orientacijah posameznih monomerov. Ker gre naključni sprehod, in so torej orientacije monomerov neodvisne ena od druge, lahko konformacijo polimera  $\Psi(\mathbf{r}_i)$  zapišemo kot produkt orientacij vseh  $N$  monomerov

$$(1) \quad \Psi(\mathbf{r}_i) = \prod_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i),$$

kjer s  $\psi(\mathbf{r}_i)$  označimo verjetnostno porazdelitev orientacije enega monomera, ki je kar naključna porazdelitev vektorja z dolžino  $b$ :

$$(2) \quad \psi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi b^2} \delta(|\mathbf{r}_i| - b).$$

Verjetnostno porazdelitev vektorja  $\mathbf{R}_{ee}$ , da bosta po  $N$  korakih konca polimera napenjala vektor  $\mathbf{R}_{ee}$ , dobimo iz konformacije polimera s pomočjo integrala

$$(3) \quad P_N(\mathbf{R}_{ee}) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \delta^3 \left[ \mathbf{R}_{ee} - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \right] \prod_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i).$$

Za dovolj velike  $N$  je porazdelitev  $P_N(\mathbf{r}_{ee})$  Gaussova (za natančni izračun gl. npr. [89], str. 306, ali [81], str. 12):

$$(4) \quad P_N(\mathbf{R}_{ee}) = \left( \frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3\mathbf{R}_{ee}^2}{2N b^2} \right).$$

Do enakega rezultata pridemo tudi v primeru, ko polimer modeliramo na kak drug način. Gaussovska oblika porazdelitve  $P_N(\mathbf{R}_{ee})$  namreč ne izhaja iz lastnosti našega konkretnega modela naključnega gibanja, temveč je posledica statističnega centralnega limitnega izreka in ena od temeljnih lastnosti (dovolj dolgih) polimerov.

**2.1.2. Entropična elastičnost.** Iz porazdelitve (4) lahko z logaritmiranjem izračunamo entropijo verige  $S = k_B \ln P_N(\mathbf{R}_{ee})$  pri fiksni prečni dimenziji  $R_{ee}$

$$(5) \quad S(\mathbf{R}_{ee}) = S_0 - \frac{3k_B R_{ee}^2}{2N b^2},$$

kjer je  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Od tod je do ustrezne proste energije le korak:

$$(6) \quad F(\mathbf{R}_{ee}) = E - TS = F_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{3k_B T}{N b^2} \right) R_{ee}^2.$$

Tako smo izpeljali zanimivo lastnost polimerne verige, ki v polimerni fiziki nosi ime *entropična elastičnost*. Ko polimerno verigo raztegnemo, tj. povečamo  $R_{ee}$ ,

njena entropija pade, prosta energija pa zraste: za razteg smo morali opraviti delo - veriga se globalno vede elastično, čeprav je lokalno sestavljena iz togih monomerov. Elastičnost polimerne verige je povezana z njeno entropijo. Pri neraztegnjenem polimeru je število možnih konformacij večje kot pri raztegnjenem, zato je entropija pri raztegnjenem polimeru manjša kot pri neraztegnjenem, medtem ko je prosta energija raztegnjenega polimera večja od proste energije neraztegnjenega polimera. Iz enačbe (6) lahko preberemo tudi efektivno "konstanto vzmeti" polimerne verige  $k = 3k_B T / Nb^2$ . Konstanta vzmeti s temperaturo narašča - pri višjih temperaturah moramo za enak raztezek polimer obremeniti z večjo silo. Če polimer ob konstantni obremenitvi grejemo, se začne krčiti. Ta pojav lahko enostavno opazujemo: ko segrevamo zavijalno folijo iz polietilena, se ta krči, podoben pojav krčenja ob segrevanju pa opazimo tudi pri gumah. Takšno vedenje je ravno nasprotno od tistega, ki ga opazimo pri kristalih, kjer je koeficient linearnega raztezka tipično pozitivno odvisen od temperature.

**2.1.3. Izključitveni volumni: Floryjev model.** Pri modelu naključnega gibanja se obnašamo, kot da je polimer t.i. fantomska veriga, katere segmenti se lahko neomejeno prekrivajo v prostoru. Realnejši modeli polimerov upoštevajo, da imajo monomeri - s tem pa tudi polimer - končen volumen, kar omeji možnosti naključnega gibanja, saj se dva različna segmenta polimera v resnici ne moreta znajti na istem kraju ob istem času. V takih modelih, ki jih je prvi formuliral Flory v letu 1940, lahko prvič začnemo govoriti o interakcijah dolgega dosega med različnimi segmenti polimera, ki so si na verigi daleč, v prostoru pa blizu. V modelu naključnega gibanja takih interakcij ni. Najpreprostejši interakcijski potencial je kar *sterični* potencial, s katerim simuliramo zgolj trdo sredico interakcije: tak potencial je enak nič povsod, kjer se različni segmenti polimera ne dotikajo, ob dotiku pa zraste prek vseh meja. Takemu modelu pravimo model samoizogibajočega gibanja (ang. *self-avoiding flight*). Zaradi omenjenih interakcij pakiranje polimera ne more biti več tako tesno kot v primeru naključnega gibanja. Okrog vsakega segmenta polimera lahko namreč definiramo t.i. *izključitveni volumen*, v katerega ne more prodreti noben drug segment polimera. Volumen, ki ga zavzame polimer, ki se ogiba samega sebe, bo torej v primerjavi z volumnom fantomske verige narastel. Temu pravimo *efekt izključitvenih volumnov*. Flory in Kuhn sta pokazala, da tovrstne interakcije dolgega dosega vplivajo na statistične parametre verige. Tipična dimenzija polimera npr. ne narašča več s korenem iz števila monomerov  $N$ , temveč z višjo potenco

$$(7) \quad \langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle \propto N^{2\nu(d)} .$$



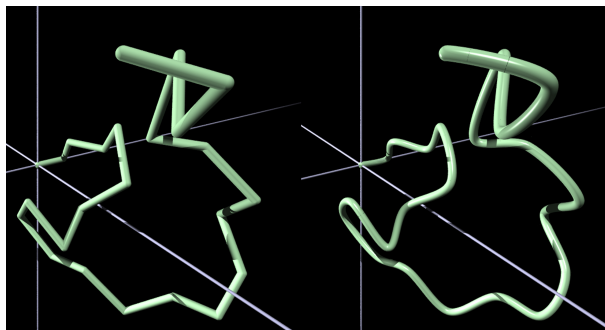
Kritični eksponent  $\nu(d)$  je odvisen od dimenzije problema  $d$ . V prostorskem ( $d = 3$ ) primeru  $\nu$  pri naključnem gibanju znaša  $1/2$ , ob upoštevanju izključitvenih volumnov pa je  $\nu(3) \approx 3/5$ , ki mu rečemo Floryjev eksponent (natančnejša obravnava, ki upošteva še fluktuacije gostotnega polja, daje vrednost  $\nu(3) \approx 0.588$ , kar se presenetljivo dobro ujema z grobim Floryjevim modelom, gl. [93], str. 50.):

$$3 - D \text{ fantomska veriga: } r_{ee} \sim N^{1/2}$$

$$3 - D \text{ ogibajoča se veriga: } r_{ee} \sim N^{3/5}$$

Efekt izključitvenih volumnov je pri dolgih verigah nezanemarljiv, saj spremeni kritični eksponent in ne le amplitude. Ko želijo v model poleg trdega steričnega odboja kratkega dosega vpeljati še šibke van der Waalove privlačne sile dolgega dosega, v prvem približku običajno uporabijo Lennard-Jonesov potencial oblike  $V(r) = \epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ , kjer sta  $\epsilon$  in  $\sigma$  modelska parametra. Več o obravnavi izključitvenih volumnov in dodatnih modifikacij modelov bralec najde npr. v [91] in [81].

**2.1.4. Model Kratky-Porod in persistenčna dolžina.** Realni polimeri v resnici niso popolnoma gibki in upogljivi v zglobeh med monomeri verige, ampak lahko vsaki deformaciji pripišemo od nič različno elastično energijo. V takih primerih molekularno verigo bolje opišemo z modelom, ki sta ga leta 1949 predstavila Kratky in Porod. Molekulo v modelu Kratky-Porod opisujemo kot povesod zvezno in zvezno odvedljivo nit (v uporabi je tudi oznaka WLC model, ang. *Worm-Like Chain*). Pri modelu naključnega gibanja je bil polimer upogljiv le v diskretni množici točk, pri modelu Kratky-Porod je upogljiv povesod, z upogibom pa je povezana določena elastična energija.



SLIKA 2.2. Različna modela polimera. Na levi model je prikazan model naključnega gibanja, kjer je polimer popolnoma gibek zgolj v diskretnih točkah prostora, na desni pa model Kratky-Porod, kjer je polimer upogiben povesod - a vsak upogib zahteva vloženo delo.

Polimer dolžine  $L$  parametriziramo s parametrom  $n \subseteq [0, L]$ , ki teče vzdolž konture polimera, polje tangentialnih vektorjev na verigi označimo s  $\mathbf{t}(n)$ , do poljubne točke na verigi pa vodi krajevni vektor  $\mathbf{R}(n)$ . V tej sliki je  $\mathbf{t} = \partial\mathbf{R}/\partial n$  in

$$\mathbf{R}_{ee} = \int_0^L \mathbf{t}(n) \mathrm{d}n = \int_0^L \mathrm{d}n \frac{\partial\mathbf{R}(n)}{\partial n},$$

kjer je  $\mathbf{t}(n)$  tangentialni vektor na polimer v točki  $n$ . Iz teorije elastičnih deformacij tankih palic sledi, da je za upogib ravne palice potrebna energija, ki je obratnosorazmerna s kvadratom krivinskega radija  $R_c$  upognjene palice  $E \propto 1/R_c^2$  [85] oz. natančneje:

$$(8) \quad E_{curv} = \frac{1}{2}K \int_0^L \mathrm{d}n \left( \frac{\partial\mathbf{t}(n)}{\partial n} \right)^2$$

Če je tangentialni vektor vzdolž polimera konstanten, je polimer ravna palica. Elastična energija mora biti odvisna od odvoda tangentialnega vektorja. Sedaj lahko zapišemo particijsko funkcijo

$$(9) \quad Z = \int_{\mathbf{t}(0)=\mathbf{k}}^{\mathbf{t}(L)=\mathbf{t}_L} \mathcal{D}\mathbf{t} e^{-\frac{\beta K}{2} \int_0^L \mathrm{d}n \left( \frac{\partial\mathbf{t}(n)}{\partial n} \right)^2},$$

kjer je  $\beta = 1/(k_B T)$  inverzna termična energija. To je particijska funkcija za polimer, ki se začne v točki  $\mathbf{t}(0) = \mathbf{k}$  in je v začetni točki orientiran v smeri  $z$ -osi ( $\mathbf{k}$  je enotski vektor v  $z$  smeri), ter se po prepotovanju poti z dolžino  $L$  konča v točki, kjer je njegov tangentialni vektor enak  $\mathbf{t}(L) = \mathbf{t}_L$ . Z notacijo  $\int_{\mathbf{t}(0)=\mathbf{k}}^{\mathbf{t}(L)=\mathbf{t}_L} \mathcal{D}\mathbf{t}$  označujemo funkcionalni integral, ki pomeni vsoto po vseh tangentialnih poljih na polimer z dolžino  $L$ , ki je na enem koncu orientiran v smeri  $z$ -osi, na drugem koncu pa v smeri  $\mathbf{t}_L$ , gl. npr. [92]. Edwards in Doi na tej točki vpeljeta analogijo s kvantno mehaniko. Če za naravni parameter  $n$  vpeljemo imaginarni čas  $n = it$ , potem particijska funkcija postane

$$(10) \quad Z = \int_{\mathbf{t}(0)=\mathbf{k}}^{\mathbf{t}(L)=\mathbf{t}_L} \mathcal{D}\mathbf{t} e^{-\frac{i\beta K}{2} \int_0^L \mathrm{d}t \left( \frac{\partial\mathbf{t}}{\partial t} \right)^2},$$

v čemer lahko prepoznamo [81, 92] s Feynmanovim integralom po poti izraženo rešitev Schrödingerjeve enačbe za en delec, če  $k_B T$  nadomestimo s  $\hbar$ ,  $K$  z maso  $m$  delca, in  $t$  z lego delca. Ker je  $\mathbf{t}$  enotski vektor, je tudi ustrezajoči krajevni vektor delca enotski vektor - delec se torej nahaja na enotski sferi. Za particijsko funkcijo torej velja Schrödingerjevi analogna enačba [90]

$$(11) \quad \frac{\partial Z}{\partial n} = \frac{1}{2l_p} \mathbf{L}^2 Z,$$

kjer z izrazom  $l_p = \beta K$  vpeljemo *persistenčno dolžino* polimera,  $L^2$  pa je kotni del Laplaceovega operatorja

$$(12) \quad L^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}.$$

Fizikalni pomen persistenčne dolžine razberemo iz sledečega izračuna. Ker je polimer statistično gledano enak vzdolž celotne konture, lahko pri izračunu korelacije tangentskih vektorjev uporabimo homogeni nastavek

$$(13) \quad \langle \mathbf{t}(n) \cdot \mathbf{t}(n') \rangle = \langle \mathbf{t}(n - n') \cdot \mathbf{t}(0) \rangle = \langle \cos \theta(n - n') \rangle.$$

Povprečje  $\langle \cos \theta \rangle$  tu pomeni s particijsko funkcijo uteženo povprečenje po prostorskem kotu

$$(14) \quad \langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_{-1}^{+1} \mathbf{d}(\cos \theta) \cos \theta Z}{\int_{-1}^{+1} \mathbf{d}(\cos \theta) Z}.$$

Z uporabo formul (11), (12) in (14) lahko izpeljemo, da velja

$$(15) \quad \frac{\partial \langle \cos \theta(n - n') \rangle}{\partial n} = \frac{1}{2l_p} \langle L^2 \cos(n - n') \rangle = -\frac{1}{l_p} \langle \cos \theta(n - n') \rangle,$$

kjer smo upoštevali, da velja  $L^2 \cos \theta = -2 \cos \theta$ . Iz enačbe (15) sledi

$$(16) \quad \langle \cos \theta(n - n') \rangle = e^{-(n-n')/l_p}.$$

Pokazali smo, da korelacija med orientacijami segmentov polimera pada eksponentno s polimerno konturno razdaljo, in sicer na skali persistenčne dolžine  $l_p$ . To ni presenetljivo, saj večje lokalne deformacije zahtevajo več vložene delo kot manjše. Energijsko je ugodneje, da se molekula upogiba gladko in povsod, kot pa ostro na diskretnih mestih, zato prej pričakujemo, da bodo tangentski vektorji v dveh bližnjih točkah polimera kazali v približno enako smer in da bodo korelacijo izgubljali šele zlagoma, na večjih razdaljah. Persistenčna dolžina torej predstavlja tipično dolžino vzdolž polimera, na kateri polimerni tangentski vektorji popolnoma dekorelirajo. Možna je tudi interpretacija, da se lahko polimer močno zvije šele na razdaljah, ki so precej večje od  $l_p$ , medtem ko je za razdalje pod persistenčno dolžino razmeroma raven. Persistenčna dolžina predstavlja minimalno mersko lestvico, nad katero linearno verigo še lahko obravnavamo z gaussovskimi aproksimacijami. Iz persistenčne dolžine lahko ugotovimo, kako upogljiv je polimer. Zelo mehki in upogljivi polimeri imajo majhne persistenčne dolžine, kar pomeni, da tangentski vektorji na verigi zelo hitro dekorelirajo. Pri dolgih linearnih polimerih alkanih persistenčna dolžina znaša  $\sim 1$  nm. Pri manj upogljivih verigah je dekorelacija počasnejša, persistenčna dolžina pa večja. Primer za to je npr. molekula DNK, katere persistenčna dolžina znaša  $\sim 53$  nm, čemur ustreza okrog 150 baznih

parov v dvojni vijačnici. Pri modelih naključnega gibanja persistenčne dolžine ni moč vpeljati, ker je po definiciji enaka nič, saj so orientacije monomerov popolnoma nekorelirane. Kvadrat vektorja med začetkom in koncem polimera sedaj izračunamo takole:

$$(17) \quad \begin{aligned} \langle (\mathbf{R}(L) - \mathbf{R}(0))^2 \rangle &= \int_0^L \int_0^n \mathbf{d}n \mathbf{d}n' \left\langle \frac{\partial \mathbf{R}(n)}{\partial n} \cdot \frac{\partial \mathbf{R}(n')}{\partial n'} \right\rangle = \int_0^L \int_0^n \mathbf{d}n \mathbf{d}n' \langle \mathbf{t}(n-n') \cdot \mathbf{t}(0) \rangle = \\ &= \int_0^L \int_0^n \mathbf{d}n \mathbf{d}n' e^{-(n-n')/l_p} = 2l_p(L - l_p + l_p e^{-L/l_p}). \end{aligned}$$

Rezultat (17) ima pomembni limiti [90]. Prva limita je tista, kjer je dolžina  $L$  polimera bistveno daljša od persistenčne dolžine  $l_p$ :

$$(18) \quad \lim_{L/l_p \rightarrow \infty} \langle (\mathbf{R}(L) - \mathbf{R}(0))^2 \rangle = 2l_p L = bL.$$

Dolžini  $b = 2l_p = 2\beta K$  običajno rečemo *Kuhnova dolžina* in opisuje neodvisno enoto polimerne verige. V tej limiti termična kopel na skali Kuhnove dolžine uniči korelacije dolgega dosega med dovolj oddaljenimi deli polimera. Druga limita izraza (17) je limita, kjer je dolžina polimera bistveno krajša od persistenčne dolžine. V tem primeru lahko eksponent v (17) razvijemo do členov 2. reda in dobimo

$$(19) \quad \lim_{L/l_p \rightarrow 0} \langle (\mathbf{R}(L) - \mathbf{R}(0))^2 \rangle = L^2.$$

Tu je torej razdalja med koncema polimera enaka  $L$ , polimer se torej vede kot popolnoma iztegnjena palica. Termična kopel tu ne igra nobene vloge.

Polimer se torej na razdaljah mnogo pod persistenčno dolžino vede kot toga palica, na razdaljah nad persistenčno dolžino pa korelacijska funkcija  $\langle \mathbf{t}(n-n') \cdot \mathbf{t}(0) \rangle$  eksponentno razpade. Na skalah nad persistenčno dolžino lahko zato polimer - vsaj kar se tiče njegovih globalnih lastnosti - opišemo v modelu naključnega gibanja, kjer v vsakem koraku skočimo za Kuhnovo dolžino daleč. Vsak korak tu igra vlogo nekakšnega "monomera" dimenzije  $b$ . Lahko gremo še dlje: fiksiranje dolžine skoka na dolžino  $b$  je v resnici nepotrebno. Dovolj je, če zahtevamo zgolj to, da so dolžine skokov normalno porazdeljene okrog dolžine  $b$ . Gibko verigo modela Kratky-Porod lahko torej na velikih skalah opišemo kot naključno gibanje, za dolžine korakov gibanja  $r$  pa velja Gaussova porazdelitev

$$(20) \quad \psi(\mathbf{r}) = (3/2\pi b^2)^{3/2} \exp[-3\mathbf{r}^2/2b^2],$$

tako da je  $\langle r^2 \rangle = b^2$ . Taki verigi pravimo *Gaussova veriga* in je zaradi centralnega limitnega izreka v termodinamski limiti  $N \rightarrow \infty$  ekvivalentna verigi, ki jo generiramo z modelom naključnega gibanja s *fiksno* dolžino koraka, gl. npr. [89] str. 308. Za orientacijsko nekorelirane monomere, ki jih opišemo z vektorji  $\mathbf{r}_i$ , potem iz enačb (20) in (1) sledi

$$(21) \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{n=1}^N (3/2\pi b^2)^{3/2} \exp[-3\mathbf{r}_n^2/2b^2] = (3/2\pi b^2)^{3/2} \exp\left[-\frac{3}{2b^2} \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n^2\right]$$

Ko upoštevamo, da je  $\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n$ , dobimo

$$(22) \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = (3/2\pi b^2)^{3/2} \exp\left[-\frac{3}{2b^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n)^2\right]$$

V zvezni limiti dobimo Wienerjevo porazelitev

$$(23) \quad \Psi(\mathbf{R}(n)) \propto \exp\left[-\frac{3}{2b^2} \int_0^N \mathbf{d}n \left(\frac{\partial \mathbf{R}(n)}{\partial n}\right)^2\right].$$



## POGLAVJE 3

### Statistična fizika nabitih molekularnih verig

#### 3.1. Poisson-Boltzmannova teorija nabitih tekočin

V nadaljevanju predstavljamo Poisson-Boltzmannovo teorijo ionskih raztopin. Gre za teorijo povprečnega polja, s katero bomo opisali ionski oblak in ki se naslanja na naslednje predpostavke: i) edine interakcije v sistemu so Coulombske interakcije med nabitimi delci. ii) Konstantne in inducirane dipolne interakcije zanemarimo. iii) Naboji so točkasta telesa, zato ne upoštevamo neelektrostatskih interakcij kratkega dosega, npr. steričnih. iv) Vodno raztopino modeliramo kot zvezen medij s konstantno dielektrično konstanto  $\epsilon = 80$ . v) Elektrostatsko polje  $\phi(\mathbf{r})$ , v katerem se nahaja vsak ion, je zvezno povprečno polje ostalih sistemskih nabojev. Isto velja za gostoto nabojev  $\rho(\mathbf{r})$ .

V našem sistemu se med kolumnarnimi makroioni ter polielektrolitnimi verigami nahajajo prosti ioni različnega predznaka, gl. sliko 1.2. Vsak ion okrog sebe ustvari ionski oblak, ki je v povprečju sferno simetričen [84]. Ioni z nabojem  $e_0$  imajo v polju  $\phi(\mathbf{r})$  energijo  $e_0\phi(\mathbf{r})$ , torej je verjetnostna gostota takega elektrolitnega oblaka v skladu z Boltzmannovo porazdelitvijo

$$(24) \quad n_{\pm} = n_0 e^{\mp \beta e_0 \phi(\mathbf{r})},$$

kjer se  $n_+$  in  $n_-$  nanašata na pozitivno in negativno nabite delce,  $n_0$  pa je gostota ionskega oblaka v odsotnosti zunanega polja, tj. pri  $\phi(\mathbf{r}) = 0$ . Za gostoto naboja  $\rho(\mathbf{r})$  velja Poissonova enačba

$$(25) \quad \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon \epsilon_0}.$$

Zanjo zaradi elektronevtralnosti  $\int_V \rho dV = \oint_{\partial V} \sigma \mathbf{n} \cdot d\mathbf{S}$  velja znani robni pogoj:

$$(26) \quad \mathbf{n} \cdot \nabla \phi(\mathbf{r})|_{\text{rob}} = -\sigma / \epsilon \epsilon_0,$$

kjer je  $\mathbf{n}$  normalni vektor na površino makroiona,  $\sigma$  pa površinska gostota naboja na makroionu DNK. V primeru *protiionov* so vsi prosti naboji v (elektronevtralnem) sistemu nasprotnega predznaka kot površina, tj.  $\rho = e_0 n_+ = e_0 n_0$ . V primeru *solii*

seveda velja  $\rho = e_0 n_+ - e_0 n_-$ . Ko združimo enačbi (24) in (25), dobimo Poisson-Boltzmannovo enačbo, ki se v primeru protionov glasi

$$(27) \quad \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = \frac{e_0 n_0}{\epsilon \epsilon_0} e^{-\beta e_0 \phi(\mathbf{r})},$$

v primeru soli pa

$$(28) \quad \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = \frac{e_0 n_0}{\epsilon \epsilon_0} (e^{-\beta e_0 \phi(\mathbf{r})} - e^{\beta e_0 \phi(\mathbf{r})}) = \frac{2e_0 n_0}{\epsilon \epsilon_0} \sinh(\beta e_0 \phi(\mathbf{r})).$$

V šibkem polju, kjer je coulombska interakcija posameznega iona z povprečnim zunanjim poljem bistveno manjša od povprečne termične kinetične energije (tj. za  $e_0 \phi(\mathbf{r}) \ll 25$  meV), lahko hiperbolični sinus razvijemo in dobimo linearizirano Debye-Hücklovo enačbo

$$(29) \quad \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \simeq \frac{2\beta e_0^2 n_0}{\epsilon \epsilon_0} \phi(\mathbf{r}) = \kappa^2 \phi(\mathbf{r}).$$

Vpeljali smo Debyejev valovni vektor  $\kappa^2 = 2\beta e_0^2 n_0 / \epsilon \epsilon_0$ , ki je obratna vrednost Debyejevega radija senčenja  $\kappa = \lambda_D^{-1}$ . Debye-Hücklovo enačbo (29) lahko v osnosimetričnem primeru prepisemo v radialni problem in ob upoštevanju robnega pogoja (26) in elektronevtralnosti dobimo znano rešitev za  $\phi(\mathbf{r})$ : senčen coulombski potencial

$$(30) \quad \phi(\mathbf{r}) = \frac{e_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \frac{e^{-\kappa r}}{r}.$$

Če zgornji potencial razvijemo v vrsto za majhne  $\kappa r$ , dobimo

$$\phi(\mathbf{r}) \simeq \frac{e}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r} + \frac{e}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \kappa + \dots = \frac{e}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \left( \frac{1}{r} - \kappa \right)$$

Izpuščeni členi pri  $r \rightarrow 0$  potenčno izginejo. Prvi člen vrste predstavlja coulombsko polje centralnega iona, drugi pa povprečno polje vseh ostalih ionov v oblaku. Poisson-Boltzmannova enačba je uporabna analitična aproksimacija z mnogimi aplikacijami. Ker je nelinearna, njene analitične rešitve obstajajo le v posebnih primerih robnih pogojev. Vedno pa se lahko reševanja lotimo numerično in na ta način določimo elektrostatsko polje in gostotne profile. Čeprav je v cilindrični geometriji natančna rešitev znana, smo se v disertaciji odločili za numerično reševanje - med drugim tudi zato, da preverimo delovanje programske kode, ki je preizkus uspešno prestala, a o tem kasneje. Kot vsaka aproksimacija ima tudi Poisson-Boltzmannova enačba omejeno področje veljavnosti, vendar v fizioloških pogojih, kjer površine niso premočno nabite, razmeroma dobro velja.

Dolžina senčenja  $\lambda_D$  variira od  $\sim 3 \text{ \AA}$  v  $n_0 = 1$  molarini raztopini NaCl, pa do  $1 \text{ \mu m}$  v čisti vodi, kjer je molarost raztopine reda velikost  $n_0 \sim 10^{-7}$ . Uporabna formula za računanje dolžine senčenja v odvisnosti od molarosti raztopine  $n_0$  je



$\lambda_D = 3.05 \text{ \AA} / \sqrt{n_0[M]}$ . Debye-Hücklova slika na preprost način opisuje interakcije med ioni. Pove nam, da interakcija med danima ionoma na razdalji  $r$  zaradi senčenja ostalih nabojev v sistemu eksponentno razpade v skladu z enačbo (30). V prvem približku lahko rečemo, da je v primeru  $r < \lambda_D$  Coulombska interakcija rahlo senčena in ohranja  $r^{-1}$  odvisnost, medtem ko pri večjih razdaljah preide v eksponentno senčenje.

Ustavimo se še pri Poisson-Boltzmannovi Hamiltonki sistema. Na podlagi opisa sistema ga lahko sestavimo iz naslednjih prispevkov

$$(31) \quad \beta\mathcal{H}_{PB} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=a,c} e_i e_j u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i e_i \phi_e(\mathbf{r}_i),$$

pri čemer je  $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = (1/4\pi\epsilon\epsilon_0)|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$  standardno Coulombsko jedro, tako da prvi člen zgoraj pomeni parsko interakcijo med gibljivimi naboji (anioni  $a$ , kationi  $c$ ) v sistemu; drugi člen pomeni interakcijo vsakega naboja z zunanjim potencialom  $\phi_e$ , ki izvira iz nabitih površin v sistemu. K omenjeni Hamiltonki se bomo v razširjeni obliki vrnil ob formulaciji samousklajene teorije za močna polja - dodali ji bomo še entropični prispevek polielektrolitnih verig, ki jih bomo opisali z Wienerjevo distribucijo, ter prispevek elektrostatskih interakcij med gibljivimi naboji soli in med nabito polielektrolitno verigo.

### 3.2. Približek povprečnega polja in teorija samousklajenih polj

Gre nam za to, da poiščemo razmeroma preprost opis interakcij med nabito verigo in njeno okolico. Bistvo približka povprečnega polja je razklopitev interakcij in povprečenje po nekaterih parametrih v sistemih, ki vsebujejo večdelčne interakcije. Te metode so - vsaj v segmentu, ki zanima nas - koristne pri obravnavi množice polimernih verig, med katerimi prihaja do steričnih in elektrostatskih interakcij med monomeri. Pri tem predpostavimo, da so vsi monomeri identični, ter da v sistemu ni interakcij dolgega dosega. Ker je obravnava večdelčnih interakcij notorično zapletena, so metode povprečnega polja na tem področju zelo dobrodošle. V tem približku se osredotočimo na eno verigo v zunanjem polju, v katerega pospravimo vse interakcije, ki v sistemu obstajajo - s tem problem večih teles prevedemo na problem enega telesa v zunanjem polju. Konformacijo opazovane verige potem modeliramo kot idealno verigo v povprečnem zunanjem potencialu  $\phi(\mathbf{r})$ , ki ga generira okolica verige. V našem primeru se v polju  $\phi(\mathbf{r})$  skrivajo prispevki ostalih verig, soli ter heksagonalne mreže kolumnarnih makroionov DNK. Eden naših glavnih ciljev je izračun gostote monomerov odlikovanega polimera  $\rho$ . Monomer odlikovane verige, ki se nahaja na mestu  $\mathbf{r}$ , čuti povprečno zunanje polje  $\phi(\mathbf{r})$ , ki je odvisno od gostote vseh ostalih monomerov  $\rho(\mathbf{r})$  ter od vsote  $\gamma(\mathbf{r})$  ostalih prispevkov, ki niso

povezani z verigami v okolici - v sistemu, ki ga obravnava disertacija, je to npr. prispevek soli in heksagonalne mreže makroionov DNK. Torej lahko zapišemo

$$(32) \quad \phi(\mathbf{r}) \sim k_B T \chi \rho(\mathbf{r}) + \gamma(\mathbf{r})$$

kjer  $\chi$  predstavlja interakcijski parameter, v katerem se skrivajo van der Waalove interakcije monomer-monomer, monomer-protiion in protiion-protiion [91]. Če naj bo teorija usklajena, mora biti gostota  $\rho(\mathbf{r})$  sama odvisna od zunanega potenciala  $\phi(\mathbf{r})$  itn., torej

$$(33) \quad \phi(\mathbf{r}) \sim k_B T \chi \rho(\phi(\mathbf{r})) + \gamma(\mathbf{r})$$

Ker je polimerna gostotna sama odvisna od povprečnega zunanega potenciala, v katerem se nahaja, je potrebno enačbo (33) reševati iterativno, za rešitvi za  $\rho$  in  $\phi(\mathbf{r})$ , h katerima iteracija konvergira, pa pravimo, da sta *samousklajeni*.

### 3.3. Polielektrolit v zunanjem polju v limiti šibke sklopitve

Do sedaj nismo nikjer dosledno upoštevali, da so molekularne verige lahko tudi električno nabite. To bomo storili sedaj - nekatere lastnosti molekularnih verig, ki jih bomo uporabili v nadaljnjih izračunih, smo že izpeljali v razdelku o nevtralnih verigah.

**3.3.1. Greenova funkcija.** V tem razdelku obravnavamo vedenje nabite molekularne verige s Kuhnovo dolžino  $b$ . Vsak del verige z dolžino  $b$ , ki bo odslej igral vlogo neodvisnega ter po dolžini renormiranega monomera verige, naj bo v povprečju nabit z nabojem  $\tau$ . Če na vsak tak monomer polielektrolita na mestu  $\mathbf{R}(n) = \mathbf{R}_n$  deluje povprečni zunanji potencial  $\phi(\mathbf{r})$ , potem je ravnovesna porazdelitev gaussovske verige modificirana z Boltzmannovim faktorjem  $\exp[-\beta \sum_{n=1}^N \phi(\mathbf{R}_n)]$ , oziroma v zvezni sliki

$$(34) \quad \exp \left[ -\beta \int_0^N \mathrm{d}n \phi(\mathbf{R}_n) \right],$$

kjer je, kot običajno,  $\beta = 1/k_B T$  inverzna termična energija. Wienerjeva porazdelitvena funkcija (23) tu postane

$$(35) \quad \Psi(\mathbf{R}(n)) \propto \exp \left[ -\frac{3}{2b^2} \int_0^N \mathrm{d}n \left( \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial n} \right)^2 - \beta \int_0^N \mathrm{d}n \phi(\mathbf{R}(n)) \right].$$

Pri statistični obravnavi takih sistemov je koristno vpeljati *Greenovo funkcijo* polielektrolita, ki je definirana z enačbo

$$(36) \quad G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \equiv \frac{\int_{\mathbf{R}_0=\mathbf{R}'}^{\mathbf{R}_N=\mathbf{R}} \mathcal{D}\mathbf{R}_n \exp \left[ -\frac{3}{2b^2} \int_0^N \mathbf{d}n \left( \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial n} \right)^2 - \beta \int_0^N \mathbf{d}n \phi(\mathbf{R}(n)) \right]}{\int \mathbf{d}\mathbf{R} \int_{\mathbf{R}_0=\mathbf{R}'}^{\mathbf{R}_N=\mathbf{R}} \mathcal{D}\mathbf{R}_n \exp \left[ -\frac{3}{2b^2} \int_0^N \mathbf{d}n \left( \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial n} \right)^2 \right]},$$

kjer notacija  $\int \mathcal{D}\mathbf{R}_n$  označuje funkcionalni integral, saj je  $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}(n)$  zvezna funkcija spremenljivke  $n$ , s katero parametriziramo prostorsko krivuljo, ki opisuje polielektrolitno verigo. Funkcionalni integral je tako opredeljen prek limite

$$\int \mathcal{D}\mathbf{R}_n \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_n \int \mathbf{d}\mathbf{R}_n.$$

Integracijski meji  $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}'$  in  $\mathbf{R}_N = \mathbf{R}$  označujeta funkcionalni integral po vseh konformacijah, ki se začnejo v  $\mathbf{R}'$  in s tem, ko parameter  $n$  preteče vrednosti med 0 in  $N$ , pripotujejo v  $\mathbf{R}$ . V odsotnosti zunanjega polja, tj. pri  $\phi = 0$ , se Greenova funkcija Gaussove verige poenostavi v Gaussovo verjetnostno porazdelitev

$$(37) \quad G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}')|_{\phi=0} = G_N(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = [3/2\pi N b^2]^{3/2} \exp[-3(\mathbf{R}' - \mathbf{R})^2/2N b^2] \theta(N),$$

kjer je  $\theta(N)$  Heavisideova funkcija, ki smo jo dodali zgolj zaradi matematične prikladnosti, s tem je  $G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  definirana tudi za  $N < 0$ . V splošnem primeru  $\phi \neq 0$  pa Greenova funkcija  $G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  predstavlja število konfiguracij, tj. particijsko funkcijo verige, ki se začneja v  $\mathbf{R}'$  in končuje v  $\mathbf{R}$ , ko parameter na polimerni konturi preteče vrednosti med 0 in  $N$ .

**3.3.2. Edwardsova enačba.** Funkcionalni integral lahko preoblikujemo v zvezo, ki je prikladnejša za nadaljne izračune. V primeru, ko je zunanje polje  $\phi = 0$ , je porazdelitev  $G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  Gaussova, njena Fourierova transformacija pa je

$$(38) \quad G_N(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \int \frac{\mathbf{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')) \exp\left(-\frac{N b^2 \mathbf{k}^2}{6}\right) \theta(N)$$

in ni težko pokazati, da velja

$$(39) \quad \begin{aligned} \frac{\partial G_N(\mathbf{R}' - \mathbf{R})}{\partial N} &= \int \frac{\mathbf{d}\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')) \left[ -\frac{b^2 \mathbf{k}^2}{6} \exp\left(-\frac{N b^2 \mathbf{k}^2}{6}\right) \theta(N) + \delta(N) \right] = \\ &= \frac{b^2}{6} \nabla^2 G_N(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) + \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \delta(N) \end{aligned}$$

Analogijo enačbi (39) za neničeln zunanji potencial  $\phi \neq 0$  bomo izpeljali v diskretni sliki, kjer polimer obravnavamo v modelu naključnega leta po vozliščih kubične mreže, pri čemer sledimo de Gennesovemu argumentu v [91]. Prehod iz zvezne v diskretno sliko lahko naredimo brez izgube splošnosti [91], ker ta prehod *de facto*

pomeni le renormalizacijo dimenzij sistema, gl. [93], str. 34. Statistična utež verige v zunanjem potencialu je enaka  $\exp[-\beta \sum_{n=1}^N \phi(\mathbf{R}_n)]$ , vsota uteži za vsako možno konformacijo s fiksnima koncema  $\mathbf{R}$  in  $\mathbf{R}'$  pa je

$$(40) \quad z^N G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$$

kjer je  $z$  število najbližjih sosedov danega vozlišča na mreži;  $z^N$  tako pomeni število vseh poti z  $N$  koraki, medtem ko nam Greenova funkcija to število omeji na tiste poti, ki ustrezajo fiksnima koncema polimera  $\mathbf{R}$  in  $\mathbf{R}'$ . Če k naključnemu letu dodamo še en korak, bomo od  $\mathbf{R}'$  do  $\mathbf{R}$  prispeli v  $N + 1$  korakih. To pomeni, da bomo v  $N$  korakih prispeli do enega od bližnjih sosedov od  $\mathbf{R}$ , v zadnjem, edinem možnem koraku pa potem do  $\mathbf{R}$ . Imamo torej več možnih scenarijev, pri katerih vsak zadnji korak vodi do  $\mathbf{R}$ , vsak predzadnji do poljubnega najbližjega sosedu na mreži. Če označimo mrežna mesta najbližjih sosedov konca polimera z  $\mathbf{R}''$ , potem je vsota po poteh, po katerih iz predzadnje lege  $\mathbf{R}''$  z enim korakom prispemo v zadnjo lego  $\mathbf{R}$ , enaka

$$(41) \quad \sum_{\mathbf{R}''} G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}'')$$

Pri vsaki od gornjih konformacij v statistični vsoti upoštevamo le korake med  $\mathbf{R}'$  in  $\mathbf{R}''$ , zato moramo zadnji korak, ki vodi do konca polimera v  $\mathbf{R}$ , v vsoto dodati sami:

$$(42) \quad G_{N+1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{1}{z} \sum_{\mathbf{R}''} G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}'') \exp(-\beta\phi(\mathbf{R})).$$

V limiti dolgega polimera, kjer je razdalja  $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$  mnogo večja od mrežne konstante  $b$ , in v primeru šibkega in počasi se spreminjajočega zveznega povprečnega zunanjskega potenciala  $\beta\phi \ll 25$  meV, lahko fazno vsoto razvijemo v Taylorjevo vrsto okrog  $G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')$  do členov drugega reda:

$$(43) \quad G_{N+1}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{1}{z} (1 - \beta\phi(\mathbf{R})) \sum_{\mathbf{R}''} [G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}'') + (\mathbf{R} - \mathbf{R}'') \cdot \nabla G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}'') + \frac{1}{2} (\mathbf{R} - \mathbf{R}'')_\alpha (\mathbf{R} - \mathbf{R}'')_\beta \frac{\partial^2 G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')}{\partial \mathbf{R}_\alpha \partial \mathbf{R}_\beta} + \dots]$$

V centrosimetrični mreži vsi členi, ki so linearni v odvodih, izginejo, statistična vsota pa teče le po najbližjih sosedih, med katerimi je razdalja  $|\mathbf{R} - \mathbf{R}''| = b$ . Torej velja

$$(44) \quad \frac{1}{z} \sum_{\mathbf{R}''} \frac{1}{2} (\mathbf{R} - \mathbf{R}'')_\alpha (\mathbf{R} - \mathbf{R}'')_\beta \frac{\partial^2 G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')}{\partial \mathbf{R}_\alpha \partial \mathbf{R}_\beta} = \sum_{\mathbf{R}''} \delta_{\alpha\beta} \frac{b^2}{6} \frac{\partial^2 G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}'')}{\partial \mathbf{R}_\alpha \partial \mathbf{R}_\beta} = \frac{b^2}{6} \nabla^2 G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R})$$

Sedaj upoštevamo, da v centrosimetrični mreži velja  $\sum_{\mathbf{R}''} G_N = 6G_N$ , in še (zaradi tega koraka smo prej privzeli limito dolge verige)  $G_{N+1} - G_N \simeq \frac{\partial G_N}{\partial N}$ . Sledi Edwardsova enačba

$$(45) \quad -\frac{b^2}{6} \nabla^2 G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}) + \beta \phi(\mathbf{R}) G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}) = -\frac{\partial G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R})}{\partial N},$$

ki je strukturno identična Schrödingerjevi

$$(46) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + \hat{V}(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}.$$

Člen  $\beta\phi$  je torej polielektrolitna analogija kvantnomehanskemu potencialu  $\hat{V}(\mathbf{r})$ , medtem ko  $N$  ustreza imaginarnemu času  $it$ . V tem sta lepota in moč Edwardsove enačbe. Določena polielektrolitna konformacija ustreza določeni poti kvantnega delca skozi fazni prostor; polielektrolitna Greenova funkcija je z Boltzmannovim faktorjem utežena statistična vsota vseh možnih konformacij dolžine  $N$  med fiksnima prostorskima koncema, kvantna enodelčna valovna funkcija pa je koherentna superpozicija amplitud posameznih poti delca skozi fazni prostor med dvema fiksnima časoma. Rešitve Edwardsove enačbe so zato ekvivalentne rešitvam Schrödingerjeve enačbe, ki jih v kompleksni ravnini rotiramo za  $\pi/2$ .

**3.3.3. Približek osnovnega stanja.** Po zgledu iz kvantne mehanike vpeljimo operator  $\hat{\mathcal{H}}$

$$(47) \quad \hat{\mathcal{H}} = -\frac{b^2}{6} \nabla^2 + \beta \phi(\mathbf{R}),$$

ki mu po zgledu stacionarnih lastnih funkcij iz kvantne mehanike pripišemo od števila monomerov  $N$  neodvisne lastne funkcije  $\psi_k(\mathbf{R})$

$$(48) \quad \hat{\mathcal{H}}\psi_k(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_k\psi_k(\mathbf{R}).$$

Ker je operator  $\hat{\mathcal{H}}$  očitno sebi-adjungiran, tvorijo njegove lastne vrednosti  $\mathcal{E}_k$  monotono naraščajoče zaporedje realnih vrednosti, njegove lastne funkcije pa tvorijo ortonormiran kompleten sistem

$$(49) \quad \int \psi_k^*(\mathbf{R}) \psi_l(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \delta_{kl}$$

$$(50) \quad \sum_k \psi_k^*(\mathbf{R}') \psi_k(\mathbf{R}) = \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}).$$

Greenovo funkcijo  $G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R})$  lahko po zgledu iz kvantne mehanike razvijemo po lastnih funkcijah operatorja  $\hat{\mathcal{H}}$

$$(51) \quad G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}) = b^3 \sum_k \psi_k^*(\mathbf{R}') \psi_k(\mathbf{R}) e^{-N\mathcal{E}_k}$$

Z uporabo formule (49) lahko za Greenovo funkcijo zlahka dokažemo Kolmogorov-Chapmanovo kompozicijsko identiteto, ki jo bomo potrebovali v nadaljevanju

$$(52) \quad G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}) = \int ds G_{N'}(\mathbf{R}', s) G_{N-N'}(s, \mathbf{R})$$

Fizikalna vsebina identitete je jasna: polielektrolitno verigo lahko razdelimo na dve zaporedni podverigi z dolžinama  $N'$  in  $N - N'$ , ki se stikata v točki  $s$ . Nato izračunamo utež za podverigo, ki se razteza med  $\mathbf{R}'$  in  $s$ , ter utež za podverigo, ki se razteza med  $s$  in  $\mathbf{R}$ . Produkt teh dveh uteži, seštet po vseh možnih legah stičišča  $s$ , je enak  $G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R})$ , kar je seveda ravno utež za celotno verigo, ki se začne v  $\mathbf{R}'$  in konča v  $\mathbf{R}$ . Kompozicijska identiteta velja le za nesamointeragirajoče verige, saj je le v tem primeru možno uteži faktorizirati na gornji način. V primeru verige, pri kateri bi upoštevali interakcije med podverigami, Greenova funkcija ne bi razpadla na dva disjunktna faktorja.

Način obravnave sistema večih verig je torej načeloma naslednji. Ogledamo si *eno* verigo v zunanjem potencialu  $\phi$  in izpeljemo lastne funkcije  $\psi_k$ . Z njimi konstruiramo Greenovo funkcijo  $G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R})$ , ki predstavlja statistično utež za vse konformacije verige z  $N$  monomeri s fiksnima koncema  $\mathbf{R}'$  in  $\mathbf{R}$ . Od tod lahko potem izpeljemo katerokoli fizikalno količino v sistemu. V disertaciji nas bo zanimala polielektrolitna gostota  $\rho(\mathbf{r})$ . Da bi jo izračunali, si pogledamo statistično utež za verigo, ki se začne v poljubni točki  $\mathbf{R}'$ , se nadaljuje skozi  $\mathbf{r}$  in se konča v poljubni točki  $\mathbf{R}$

$$(53) \quad \rho(\mathbf{r}) = \frac{\int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R} \sum_{N'=0}^N G_{N'}(\mathbf{R}', \mathbf{r}) G_{N-N'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\int d\mathbf{R}' d\mathbf{R} G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R})}$$

Formula za gostoto (53) meri, na koliko načinov je možno realizirati tista stanja, pri katerih gre polimer s fiksnima koncema  $\mathbf{R}'$  in  $\mathbf{R}$  skozi točko  $\mathbf{r}$ , v kateri gostotno polje računamo. Imenovalc gornje enačbe pa je le vsota *vseh* uteži - tudi za stanja, ki ne potekajo skozi  $\mathbf{r}$  - in zagotavlja normalizacijo. Če imamo v istem zunanjem potencialu več neodvisnih verig, zgolj pomnožimo gornjo vrednost z njihovim številom. S pomočjo formule (53) lahko izračunamo povprečje poljubne fizikalne količine  $\eta(\mathbf{r})$  takole

$$(54) \quad \langle \eta(\mathbf{r}) \rangle = \frac{\int d\mathbf{R}' d\mathbf{R} \sum_{N'=0}^N G_{N'}(\mathbf{R}', \mathbf{r}) G_{N-N'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \eta(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{R}' d\mathbf{R} G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R})}$$

Razvoj po lastnih funkcijah (51) vsebuje faktor  $\exp(-N\mathcal{E}_k)$ , ki maksimalno obteži lastno funkcijo osnovnega stanja  $k = 0$ , saj je lastna energija  $\mathcal{E}_0$  minimalna. Ko imamo opravka z dolgimi verigami, tj. z  $N \rightarrow \infty$ , je zato smiselno obdržati zgolj prvi člen  $k = 0$  v razvoju. Prosta energija sistema z Greenovo funkcijo  $G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R})$  je

[68]:

$$(55) \quad \mathcal{F} = -k_B T \ln \left( \int d\mathbf{R}' d\mathbf{R} G_N(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \right).$$

Naš sistem je translacijsko invarianten vzdolž  $z$ -osi (gl. sliko 1.2), zato lahko celotni izračun predstavimo v ravnini, ki jo popiše (sedaj ravninski) vektor  $\mathbf{R} = (x, y)$ . V približku osnovnega stanja sta Greenova funkcija sistema in sistemska prosta energija

$$(56) \quad G_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \simeq \psi_0^*(\mathbf{R}) \psi_0(\mathbf{R}') e^{-\varepsilon_0 N}$$

$$(57) \quad \mathcal{F} \simeq k_B T \mathcal{N} N \mathcal{E}_0,$$

kjer je  $\mathcal{N}$  število vseh verig v sistemu [68]. Najnižje ležeča lastna vrednost v tem približku torej direktno določa prosto energijo sistema. S pomočjo povedanega izračunajmo gostoto polielektrolita. Ko upoštevamo zvezo (56) v enačbi (53) zaradi ortonormiranosti in kompletnosti sistema funkcij  $\psi_k$  dobimo

$$(58) \quad \rho(\mathbf{r}) = \frac{\int d\mathbf{R}' \int d\mathbf{R} \sum_{N'=0}^N \psi_0^*(\mathbf{R}') \psi_0(\mathbf{r}) e^{-\varepsilon_0 N'} \psi_0^*(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{R}) e^{-\varepsilon_0 (N-N')}}{\iint d\mathbf{R}' d\mathbf{R} \psi_0^*(\mathbf{R}') \psi_0(\mathbf{R}) e^{-\varepsilon_0 N}} = \\ = N |\psi_0(\mathbf{r})|^2.$$

Gostota je torej sorazmerna kvadratu  $\psi_0^2$ , to je zato, ker se v točki  $\mathbf{r}$  stikata dva konca verige, od katerih vsak s seboj nosi en faktor  $\psi_0$ . Tudi normalizacija je (za eno verigo z  $N$  monomeri) ustrezna:  $\int d\mathbf{r} \rho = N$  oziroma  $\int d\mathbf{r} |\psi_0(\mathbf{r})|^2 = 1$ .





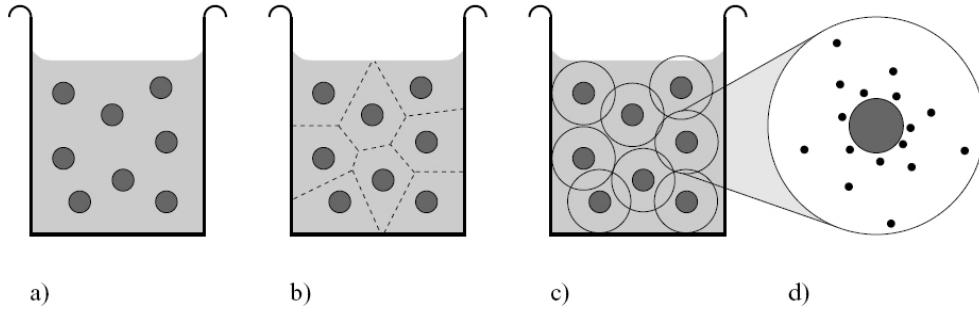
## POGLAVJE 4

# Reševanje Edwardsove enačbe v Wigner-Seitzevi celici

### 4.1. Wigner-Seitzev celični model

Raztopine nabitih makromolekul so tako zapleteni fizikalni sistemi, da njihova teoretična formalizacija prek kakršnih koli *ab initio* izračunov odpade. Celični model je ena od aproksimacij, ki nam vseeno omogoča njihovo kvalitativno obravnavo. Ker imajo makroioni enak predznak naboja, se bodo (ob odsotnosti drugih efektov, gl. npr. [51], [70]) organizirali tako, da bodo eden od drugega čimbolj oddaljeni. V tem primeru lahko celotni prostor razdelimo v celice, od katerih vsaka vsebuje en makroion, pa tudi dovolj protiionov in soli, da je posamezna celica navzven nevtralna. Ob predpostavki, da je porazdelitev makroionov v prostoru približno homogena, ima vsaka celica približno enak volumen, ki je enak celotnemu volumnu, deljenemu s številom makroionov v sistemu. Med celicami zaradi elektronevtralnosti ni elektrostatskih interakcij.

V celičnem modelu omejimo obravnavo celotnega sistema na eno samo celico in pri tem zanemarimo vse interakcije prek celične stene. Povedano drugače: v celičnem modelu razklopimo particijsko funkcijo celotnega sistema na disjunktne faktorje posameznih makroionov, tj. večdelni problem prevedemo na enodelčni. Za numerične izračune se splača obliko celice izbrati tako, da dosežemo čim višjo stopnjo simetrije, pri čemer se moramo seveda opirati tudi na obliko makroiona. V disertaciji obravnavamo linearne polielektrolite, zamejene v cilindrične celice. V centru vsake celice se nahaja makroion DNK. V tem primeru je celicam težko dati nek jasan pomen - popolnoma možno je, da jih v dejanski raztopini sploh ne moremo formulirati. DNK opišemo kot nabit, tog in neskončen valj, polielektrolit pa kot gibko nabito nit, ki se nahaja v celici, katere os je makroion DNK. Opis DNK s togim neskončnim valjem si lahko privoščimo, dokler sistem opazujemo na dovolj majhni skali, kjer je dejanska molekula precej daljša od svojega radija. To je v našem primeru nedvomno res - že če se omejimo zgolj na razmerje persistenčne dolžine DNK proti njenemu radiju, dobimo razmerje približno 50 proti 1, torej je približek popolnoma legitim.



SLIKA 4.1. Skica celičnega modela. Homogeno raztopino a) razdelimo na približno enaka področja okrog makroionov b), nato pa celice simetriziramo c). V zadnjem koraku se osredotočimo zgolj na eno celico d). V našem primeru je ureditev cilindričnih celic regularna s šestštevno simetrijo. Povzeto po [50].

#### 4.2. Formulacija problema in algoritem reševanja

Natančno formulirajmo naš problem. Naš model, prikazan na slikah 1.2 in 4.2, je sestavljen iz mreže DNK makroionov, potopljenih v eno-enovalentni elektrolit, zraven pa se nahaja tudi nasprotno nabita neskončno dolga in gibka polielektrolitna veriga. Ker je veriga dolga, lahko upravičeno uporabimo približek osnovnega stanja. Dokler je sklopitev polielektrolitnih nabojev z zunanjim poljem  $\phi(\mathbf{r})$  dovolj šibka, sistem opišemo z Edwardsovo enačbo (45), ki jo bomo v približku povprečnega polja reševali v cilindrični Wigner-Seitzovi celici, kolumnarno fazo DNK (gl. sliko 1.2) pa bomo simulirali z ustreznim robnim pogojem. Eno-enovalentni elektrolit povzroči senčenje makroionskega elektrostatskega polja, ki ga zato opišemo z Debye-Hückelovim potencialom (30). Zaradi translacijske invariance sistema okrog vzdolžne  $z$ -osi makroionov je prikladno zapisati Debye-Hückelov potencial v drugačni obliki [68]. Če z  $\mu$  označimo linearno gostoto negativnega naboja na makroionu DNK, naboj enega segmenta polielektrolitne verige pa z  $e$ , lahko zapišemo

$$(59) \quad \phi(x, y) = -\frac{\mu e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \mathbf{d}z = -\frac{\mu e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} K_0(\kappa r) = -k_B T w_0 K_0(\kappa r),$$

kjer je  $K_0(x)$  modificirana Besselova funkcija drugega reda; ker je problem ravninski, naj bo od sedaj dalje tudi  $\mathbf{r} = (x, y)$  ravninski vektor. V enačbo (59) smo vpeljali tudi brezdimenzijsko interakcijsko jakost

$$(60) \quad w_0 = \frac{\mu e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} = \frac{\mu}{e_0} \frac{e}{e_0} l_B,$$

kjer je  $l_B$  standardna Bjerrumova dolžina  $l_B = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0k_B T$ , ki pomeni razdaljo, na kateri je elektrostatska energija med dvema točkastima naboje enaka njuni termični energiji. Ko upoštevamo približek osnovnega stanja, iz enačb (56) in (45) sledi Edwardsova enačba v obliki

$$(61) \quad -\frac{b^2}{6}\nabla_{\perp}^2\psi_0(\mathbf{r}) - w_0K_0(\kappa r)\psi_0(\mathbf{r}) = E_0\psi_0(\mathbf{r}).$$

Pri tem je  $\nabla_{\perp}^2 = r^{-1}(\partial/\partial r)(r\partial/\partial r)$  radialni del Laplaceovega operatorja v cilindričnih koordinatah. Z robnimi pogoji je pa takole. Lastna funkcija  $\psi_0(\mathbf{r})$  mora zadoščati normalizacijskemu pogoju

$$(62) \quad \int d\mathbf{r}|\psi_0(\mathbf{r})|^2 = 1.$$

Poleg tega zahtevamo, da polielektrolitna veriga ne more prodreti v makroion DNK, torej mora biti gostota polielektrolita na površini makroiona enaka nič. Če se eden od makroionov z radijem  $a$  nahaja v izhodišču, torej velja

$$(63) \quad \psi_0(a) = 0$$

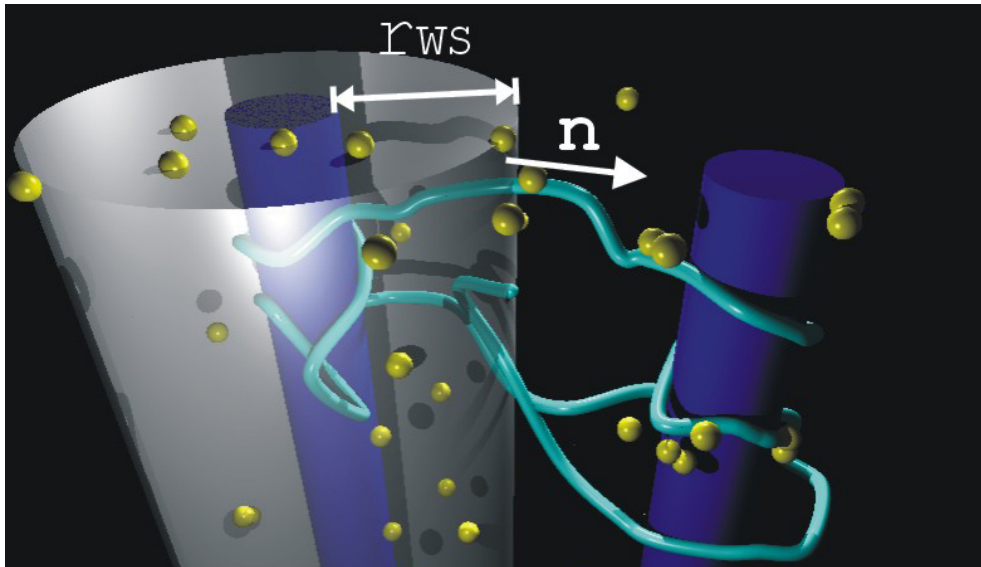
Vnaprej lahko povemo še nekaj o rešitvah  $\psi_0$ . Gostota monomerov  $N|\psi_0|^2$  mora biti simetrična funkcija koordinate  $r$ , zato mora biti polje  $\psi_0$  nujno simetrično ali antisimetrično glede na površino Wigner-Seitzeve celice. Rešitve povprečnega polja minimizirajo sistemsko prosto energijo, osnovno stanje bo zato tisto, ki med površinama makroionov nima dodatnih vozlov.

Povedano pomeni, da mora biti odvod gostotnega polja na celični površini enak nič:

$$(64) \quad \mathbf{n} \cdot \nabla\psi_0(r_{WS}) = 0,$$

, kjer je  $\mathbf{n}$  normalni vektor na površini Wigner-Seitzeve celice,  $r_{WS}$  pa njen radij, gl. sliko 4.2. Medosna razdalja makroionov je tako  $2r_{WS}$ . Enačba (61) predstavlja robni problem 2. reda s parametrom  $E_0$ , ki ga je prav tako potrebno šele določiti.

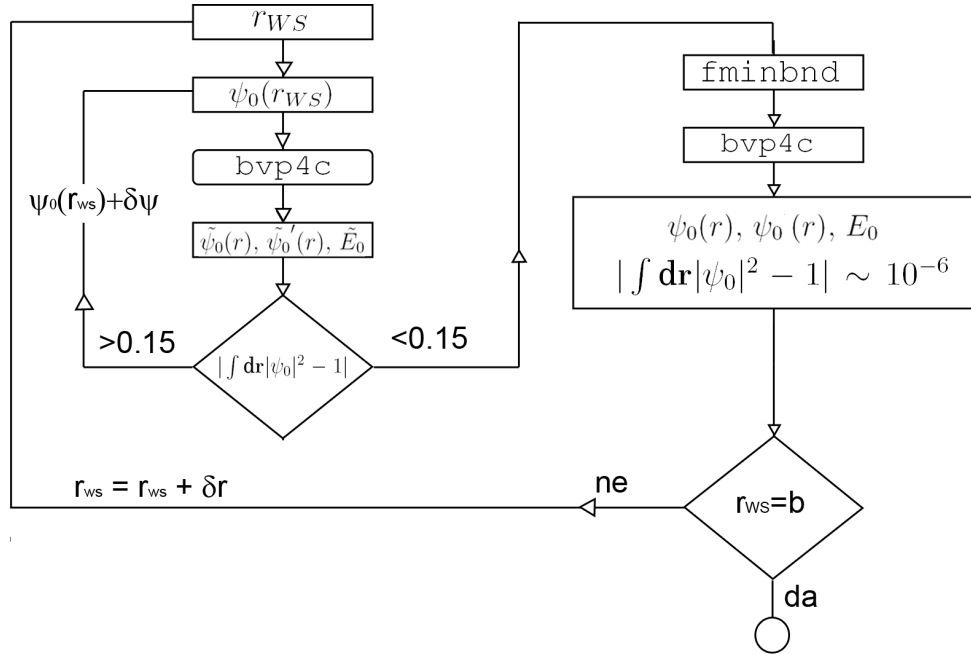
Problem (61) zahteva, da numerično poiščemo lastne funkcije osnovnega stanja. Reševali smo ga numerično v okolju Matlab. Eden od prvih problemov, s katerimi smo se srečali, so divergence senčenega makroionskega potenciala  $K_0(\kappa r)$  na površini makroiona. Poleg tega je potrebno določiti tudi parameter lastne energije  $E_0$ , zato moramo poleg robnih pogojev kakopak upoštevati tudi normalizacijo lastne funkcije. Sčasoma se je izkazalo, da je eden glavnih problemov pri numeričnem reševanju izviral ravno iz normalizacijskega pogoja. Nastopila sta dva ločena problema. Ko smo reševali Edwardsovo enačbo v celicah z majhnim premerom, je prišlo do velikih težav s konvergenco, v celicah z velikim premerom pa je rešitev sicer konvergirala, a je preskakovala v višja lastna stanja. Ugotovili smo,



SLIKA 4.2. Skica Wigner-Seitzeve celice. DNK makroiona sta temno modra, polielektrolitna veriga je svetlo modra, sol, zaradi katere pride do Debye-Hückelove interakcije, pa je predstavljena z rumenimi kroglicami. Označena sta celični radij  $r_{WS}$  in normalni vektor na celično površino  $n$ .

da je Matlabova knjižnica `bvp4c` za reševanje robnih problemov uporabljala strelsko metodo po odvodu lastne funkcije v izhodišču računske mreže, tj. na površini makroiona. To je dodatni pogoj, ki ga je algoritem primoran vpeljati, da sploh zagotovi določeno sistem, ki je sicer pravzaprav poddoločen - z normalizacijo si namreč vnaprej ne moremo pomagati in torej ostanemo z dvema robnima pogojema, ki za sistem 2. reda z neznanim parametrom ne zadostujeta. Algoritem je zato sam dodal odvod funkcije na površini makroiona, izračunal rešitev, ter izračunal, ali je normirana. Nato je ustrelil znova in poskusil zadeti normalizacijski pogoj. Problem v majhnih celicah ( $r_{WS} \ll 1$ ) pa je v tem, da so odvodi  $\psi'_0(a) \sim r_{WS}^{-2}$  izjemno veliki in je algoritem večinoma popolnoma nestabilen: že majhna sprememba odvoda v izhodišču lahko pomeni zelo veliko razliko na površini celice - in seveda napačno normalizacijo. Problem smo rešili tako, da smo napisali strelsko metodo, ki je klicala knjižnico `bvp4c`, streljali pa smo po vrednosti  $\psi_0(r_{WS})$  na površini Wigner-Seitzove celice. S tem je bil problem dobro določen in je konvergirala tudi za nizke vrednosti  $r_{WS}$ .

Omenili smo tudi preskakovanje v višja lastna stanja. Ta problem je nastal zaradi dejstva, da je uspešnost reševanja robnih problemov pogosto zelo odvisna od tega, kako dober začetni približek za  $\psi_0$ ,  $\psi'_0$  in  $E_0$  uporabimo na začetku. Pri velikih celicah  $r_{WS} \gtrsim 1$  so bile lastne energije osnovnega ( $E_0$ ) in prvega vzbujenega



SLIKA 4.3. Diagram numeričnega algoritma za reševanje Edwardsove enačbe (61). Strelnski algoritem strelja po vrednostih  $\psi_0(r_{WS})$ , algoritem Bvp4c reši robni problem in približno določi gostoto polielektrolita na celični površini, minimizacijski algoritem FminBnd pa nato minimizira  $|\int dr |\psi_0|^2 - 1|$  do napake reda  $10^{-6}$ .

stanja ( $E_1$ ) dovolj blizu skupaj, da je iteracija znotraj predpisane napake lahko konvergirala tudi v  $E_1$ . Problem smo odpravili, ko smo vrednost za začetni približek  $E_0(r_{WS})$  izračunali z ekstrapolacijo iz množice lastnih energij, izračunanih pri manjših celičnih radijih  $E_0(r_{WS} - \Delta)$ ,  $E_0(r_{WS} - 2\Delta)$ ,  $E_0(r_{WS} - 3\Delta)$  itn., kjer je  $\Delta$  velikost koraka pri računanju.

Celotna metoda je sestavljena iz treh modulov, gl. sliko 4.3. Najprej strelnski algoritem proizvede vrednost  $\psi_0(r_{WS})$  in jo pošlje rutini `bvp4c`, ki reši robni problem (61), ter generira vrednosti  $\tilde{\psi}_0(r)$ ,  $\tilde{\psi}_0'(r)$ ,  $\tilde{E}_0$  ter  $\int dr |\tilde{\psi}_0|^2$ . Pri tem z vijugo označene vrednosti predstavljajo približke na poti do rešitve. Strelnska metoda spreminja vrednost  $\psi_0(r_{WS})$  dokler normalizacija ni znotraj intervala  $\int dr |\tilde{\psi}_0|^2 \in 1 \pm 0.15$ . Ko je enkrat napaka v normalizaciji nižja kot 15 odstotkov, vrednost  $\psi_0(r_{WS})$  kot robni pogoj posredujemo Matlabovemu algoritmu `fminbnd` za natančnejšo omejeno optimizacijo, ki potem generira rešitve  $\psi_0(r)$ ,  $\psi_0'(r)$  ter  $E_0$  z natančnostjo normalizacije  $\epsilon = 10^{-6}$ , tj.  $|\int dr |\psi_0|^2 - 1| \sim 10^{-6}$ . Numerično integracijo smo izvedli s pomočjo

Matlabove trapezne metode `trapz` na neekvidistantni mreži, ki jo je generiral algoritem `bvp4c`. Tako dobimo dovolj natančno izračunane lastne funkcije in lastne energije.

### 4.3. Rešitve Edwardsove enačbe

V tem razdelku predstavljamo rešitve enačbe (61)

$$(65) \quad \psi_0''(r) + \frac{1}{r}\psi_0'(r) + \frac{6}{b^2}(w_0K_0(\kappa r) + E_0)\psi_0(r) = 0,$$

z robnimi pogoji

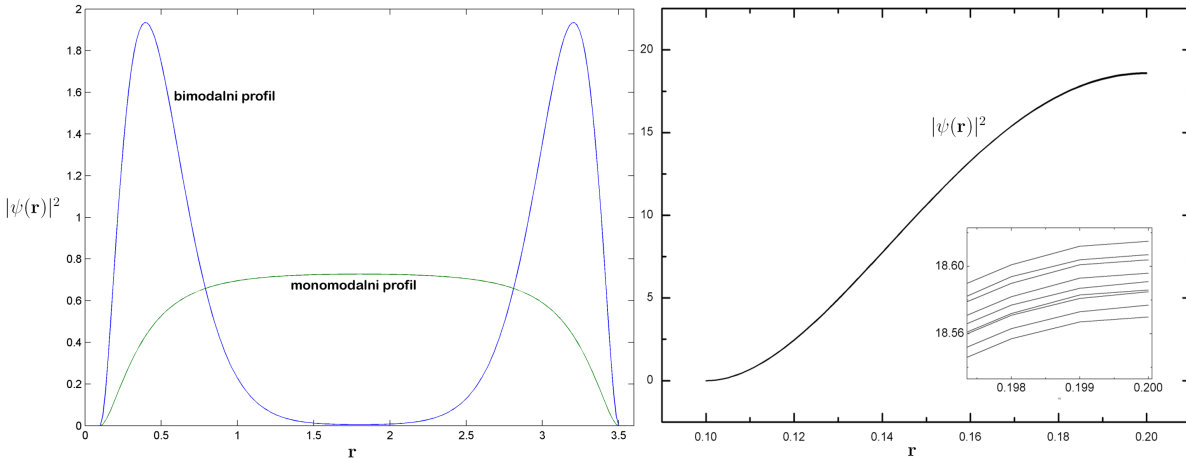
$$(66) \quad \psi_0(a) = 0$$

$$(67) \quad \psi_0'(r_{WS}) = 0$$

$$(68) \quad \int \mathbf{dr} |\psi_0|^2 = 1,$$

kjer je  $a$  radij makroiona DNK,  $r_{WS}$  pa radij Wigner-Seitzeve celice. Enačbo (65) smo rešili v parameterskem prostoru za spremenljivke  $\kappa \in [0.1, 4]/\text{nm}$ ,  $w_0 \in [2, 10]$  in  $r_{WS} \in [0.2, 1.8]$ . Variacija po  $\kappa$  pomeni regulacijo Debyejeve dolžine senčenja in torej količine uni-univalentnega elektrolita v sistemu. Večje koncentracije elektrolita v skladu z enačbo (30) pomenijo močnejše senčenje makroionskega potenciala, krajšo dolžino  $\lambda_D$  in torej večje vrednosti parametra  $\kappa = \lambda_D^{-1}$ . Parameter  $w_0$  v skladu z zvezo (60) pomeni v enotah termične energije merjeno jakost sklopitve med površinskim nabojem na makroionu in linearnim nabojem na polielektrolitu. Velik  $w_0$  pomeni močnejše sklopitve, majhen  $w_0$  pa manjše. Tu je potrebno poudariti, da smo ne glede na velikost  $w_0$  tu še vedno v približku šibkega zunanega polja  $\beta e_0 \phi \ll 1$ , kajti do Edwardsove enačbe smo prišli z razvojem (43). Parameter  $r_{WS}$  pomeni radij celice, v kateri enačbo (65) rešujemo in bo imel velik vpliv na rešitve tako v primeru enačbe (65) kot tudi kasneje, pri samousklajenem reševanju sklopljenih enačb za  $\phi(\mathbf{r})$  in  $\psi(\mathbf{r})$ .

**4.3.1. Gostota  $\rho = |\psi(\mathbf{r})|^2$  in površinska vezana stanja.** Slika 4.4 na levi strani kaže prečni prerez dveh značilnih polielektrolitnih gostotnih profilov  $\rho = \psi_0^2$  - prikazan je prerez skozi dve sosednji celici, čeprav je bilo računsko območje le v eni sami celici, kot kaže desni graf slike 4.4. V primeru močnega senčenja (zeleno krivulja) veriga šibkeje čuti elektrostatsko polje makroiona, zato je tu bolj kot elektrostatski privlak med verigo in makroionom pomembna zahteva  $\psi_0(a) = 0$ , ki verigi prepoveduje prodiranje skozi steno makroiona. Gostota je zato v tem primeru največja na sredini slike, tj. na robu Wigner-Seitzeve celice. Takemu gostotnemu profilu, katerega edini maksimum se nahaja na robu celice, v disertaciji



**SLIKA 4.4. Levo:** Prečni prerez dveh značilnih polielektrolitnih gostotnih profilov  $\rho = \psi_0^2$ . V primeru močnega senčenja (zelena krivulja) je gostota največja na sredini slike, tj. na robu Wigner-Seitzeve celice. Takemu gostotnemu profilu, katerega edini maksimum se nahaja na robu celice, v disertaciji rečemo monomodalni profil. V primeru šibkega senčenja (modra krivulja) se polielektrolitna veriga zgosti v bližini makroionov DNK, ki niso narisana, nahajajo pa se ob levem in desnem robu slike. V tem primeru gostota ni največja na robu celice, temveč v bližini makroionov, kar vodi v bimodalni gostotni profil. Tako smo ga poimenovali, ker ima gostota v tem primeru v našem prerezu dva maksimuma. **Desno:** Gostota  $\psi_0^2(r)$  pri parametrih  $\kappa = 0.7/\text{nm}$ ,  $w_0 = 2 : 1 : 10$ ,  $r_{WS} = 0.2$ . Celica je v tem primeru dovolj ozka, da elektrostatski efekti ne pridejo do izraza, ker močno dominira zahteva  $\psi_0(a) = 0$ , da polielektrolitna veriga ne more prodreti v makroion. Veriga se zato zgosti karseda daleč stran od makroiona, na robu celice oz. na sredini med makroioni.

rečemo *monomodalni* profil. V primeru šibkega senčenja (modra krivulja) pa elektrostatski privlak med verigo in makroionom pride bolj do izraza. Zaradi tega se polielektrolitna veriga zgosti v bližini makroionov DNK, ki na sliki niso narisani, nahajajo pa se ob levem in desnem robu slike. Zgostitev v bližini makroionov vodi v gostotni profil z maksimumi ob makroionih in mu od tu dalje rečemo *bimodalni* gostotni profil. Stanja verige, za katera je značilen bimodalni gostotni profil, imenujemo *površinska vezana stanja*, ker se veriga v teh stanjih zgošča ob površini makroiona. Desna stran slike prikazuje polielektrolitno gostoto  $\psi_0^2(r)$  pri parametrih  $\kappa = 0.7/\text{nm}$ ,  $w_0 = 2 : 1 : 10$ ,  $r_{WS} = 0.2$ . (Zapis  $p = a : \delta : b$  bo v nadaljevanju pomenil, da parameter  $p$  spreminjamo od  $a$  do  $b$  s korakom  $\delta$ .) Celica je v tem

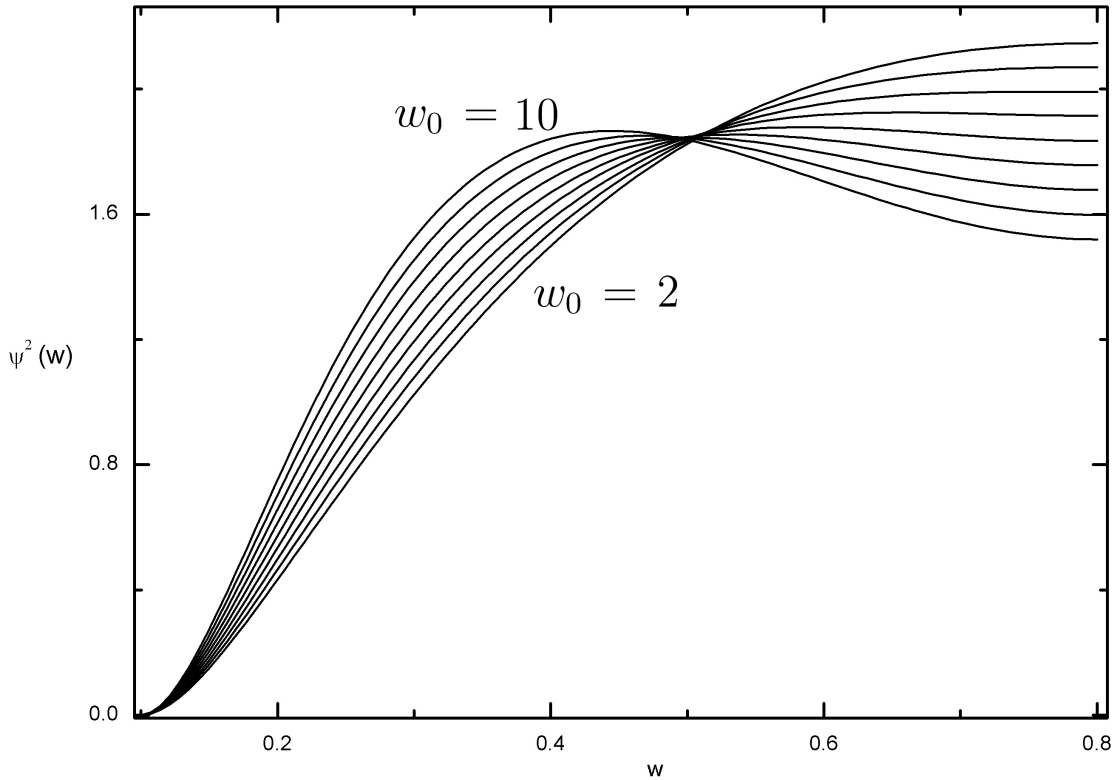
primeru dovolj ozka, da elektrostatski efekti ne pridejo do izraza, ker močno dominira zahteva  $\psi_0(a) = 0$ , da polielektrolitna veriga ne more prodreti v makroion. Veriga se zato zgosti karseda daleč stran od makroiona, na robu celice oz. na sredini med makroioni. Pri tako majhnih celičnih radijih očitno za vse prikazane parametre močno dominirajo sterični<sup>1</sup> mehanizmi, ki preferirajo zgostitev verige na sredini celice in ki smo jih vpeljali noter z robnim pogojem  $\psi_0(a) = 0$ . Gostotni profili so zato ne glede na različne interakcijske jakosti  $w_0$  in za razmeroma šibko senčenje  $\kappa = 0.7/\text{nm}$  zelo podobni - v vložnem grafu prilagamo povečavo v bližini celične površine, ki sploh pokaže, da dejansko imamo opravka z različnimi rešitvami. Ko celični radij povečamo, se razmere spremenijo in vplivni postanejo tudi elektrostatski prispevki. To prikazuje slika (4.5), kjer je edini spremenjeni parameter radij  $r_{WS}$ .

Ponovno smo spreminjali parameter  $w_0 = 2 : 1 : 10$  in lepo je viden prehod iz monomodalne v bimodalno gostotno porazdelitev, gl. še sliko 4.7. Dokler so interakcijski parametri nizki  $w_0 = 2, 3, 4, 5$ , je porazdelitev monomodalna in v določanju gostotnega profila  $\psi_0^2$  dominirajo sterični prispevki. Ko  $w_0$  povečamo na vrednosti med 6 in 10, prevlada elektrostatika in polielektrolitna veriga se prične zgoščevati v bližini posameznega makroiona, kar vodi do bimodalne gostotne porazdelitve. Najjasneje se ti pojavi pokažejo primeru šibkega senčenja ( $\kappa = 0.7/\text{nm}$ ) in najširše Wigner-Seitzeve celice ( $r_{WS} = 1.8$ ), gl. sliko 4.6. Najbolj izrazito bimodalna distribucija ustreza najmočnejši interakciji  $w_0 = 9$ , najmanj izrazito bimodalna pa  $w_0 = 2$ .

V našem sistemu poteka stalno uravnovešanje med steričnimi in elektrostatskimi prispevki. Eden od načinov vplivanja na to, kateri prispevek bo dominanten, je - kot je razvidno iz gornjih rešitev - celični radij  $r_{WS}$ . Razmerje med prispevkoma pa se da regulirati tudi prek variacij inverznega radija senčenja  $\kappa$  oz. prek variacij koncentracije elektrolita. Naši izračuni kažejo, da je vpliv variacij  $\kappa$  izdaten - prikazujemo ga na sliki 4.8. Po pričakovanjih bo pri nizkih koncentracijah elektrolita, tj. pri nizkih  $\kappa$  in velikih  $\lambda_D$  senčenje makroionskega potenciala dovolj šibko, da bodo monomerni gostotni profil  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  narekovale elektrostatske interakcije, kar vodi v bimodalne gostotne profile, saj polielektrolitna veriga tu preferira površinska vezana stanja. Pri močnem senčenju, tj. pri velikih  $\kappa$ , pa so elektrostatske sklopitve med makroionskim potencialom in nabojem na verigi dovolj

<sup>1</sup>Na tem mestu opozarjamo, da nam steričnost tu in v nadaljevanju disertacije ne pomeni steričnih efektov na račun izključitvenih volumnov, kot pri Floryjevi teoriji. Od tu dalje kot sterične poimenujemo efekte, ki nastanejo zaradi robnega pogoja  $\psi_0(a) = 0$ , da polielektrolit ne more prodreti v makroion DNK. Efektov izključitvenih volumnov v disertaciji nismo upoštevali!

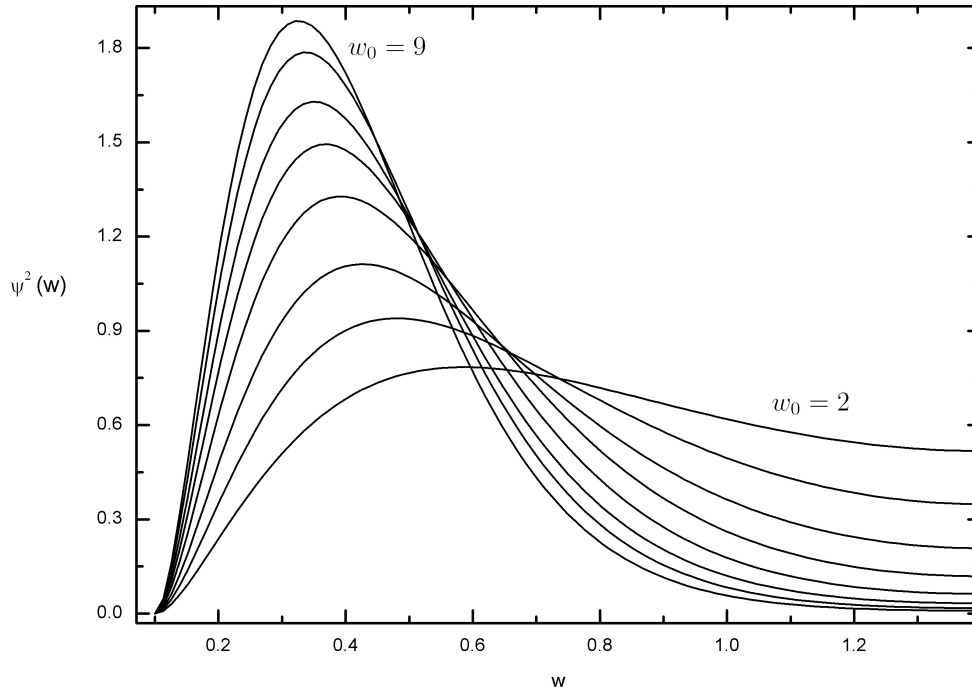




SLIKA 4.5. Gostota polielektrolita pri parametrih  $\kappa = 0.7/\text{nm}$ ,  $w_0 = 2 : 1 : 10$ ,  $r_{WS} = 0.8$ . Senčenje je tu dovolj šibko, da začne pri dovolj visokih vrednostih interakcijskega parametra  $w_0$  prevladovati elektrostatski privlak med makroionom in verigo, ki povzroči zgostitev polielektrolita v bližini makroiona.

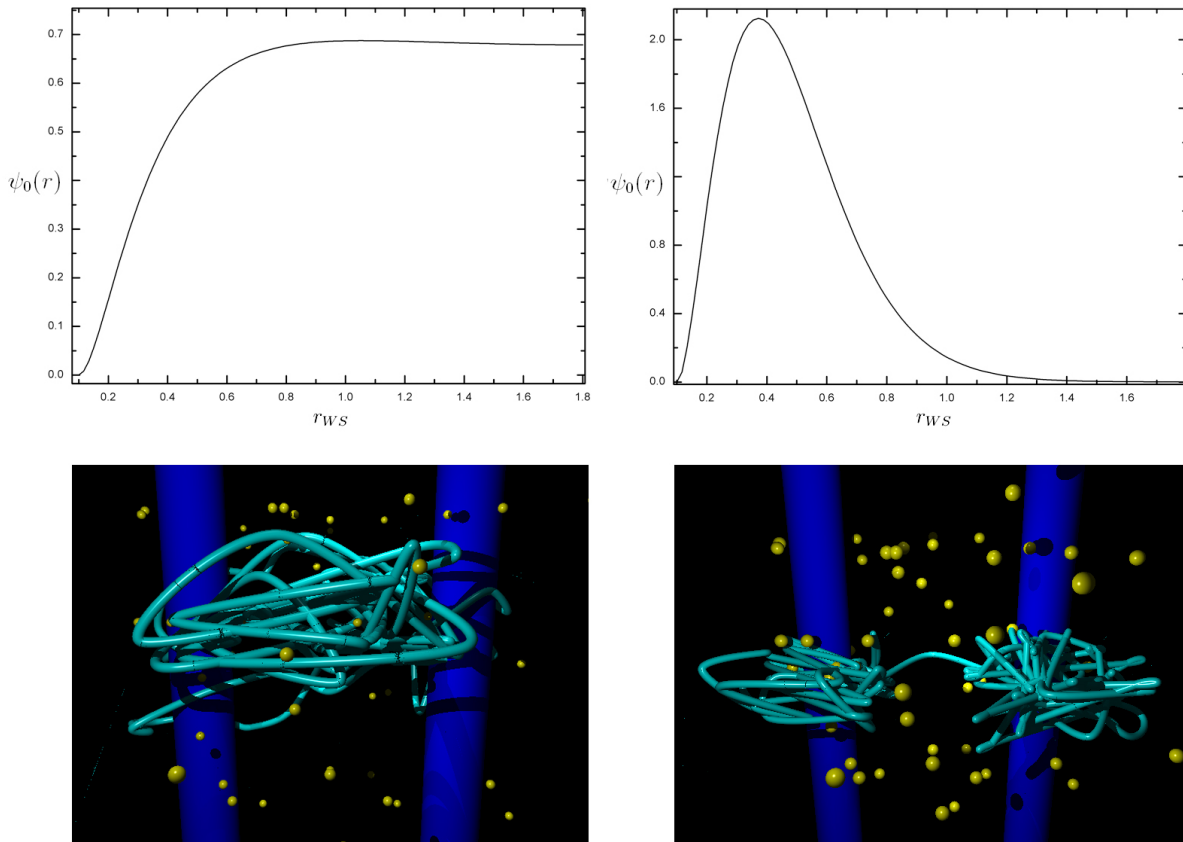
šibke, da je gostotni profil pod izdatnejšim vplivom sterike, kar namesto površinskih vezanih stanj vodi v monomodalno porazdelitev.

**4.3.2. Energija osnovnega stanja.** Prehod med monomodalno in bimodalno porazdelitvijo je moč zasledovati z opazovanjem gibanja maksimuma gostotne porazdelitve v odvisnosti od sistemskih parametrov. Definirajmo količino  $\delta r_{max} = |r_{max} - r_{WS}|$ , ki meri odmik lege maksimuma gostotne porazdelitve od celične površine, ki se nahaja pri  $r = r_{WS}$ . Dokler je gostotna porazdelitev monomodalna, se njen maksimum nahaja na celični površini, tj. na sredini med makroionoma. S prehodom v vedno izraziteje bimodalno porazdelitev, pa se odmik maksimuma porazdelitve od celične površine večja. Na sliki 4.9 prikazujemo dva mehanizma prehoda iz monomodalne v bimodalno gostotno distribucijo. Na sliki je prikazano razmerje  $\delta r_{max}/r_{max} = |r_{max} - r_{WS}|/r_{max}$ , ki meri relativni odmik lege maksimuma



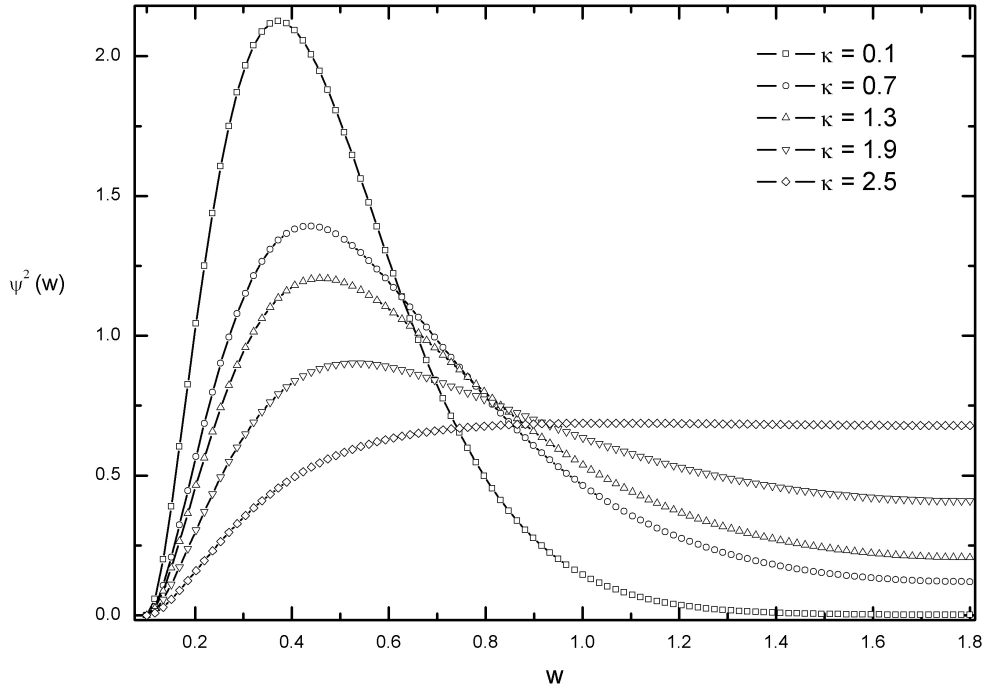
SLIKA 4.6. Gostotno polje  $\psi_0(r)$  pri parametrih  $\kappa = 0.7/\text{nm}$ ,  $w_0 = 2 : 1 : 9$ ,  $r_{WS} = 1.8$ . Najbolj izrazito bimodalna distribucija ustreza najmočnejši interakciji  $w_0 = 9$ , najmanj izrazito bimodalna pa  $w_0 = 2$ .

gostotne porazdelitve  $r_{max}$  od celične površine, ki se nahaja pri  $r = r_{WS}$ . Dokler je  $\delta r_{max}/r_{max} = 0$ , je maksimum gostotne porazdelitve na površini celice, tj. na sredini med makroioni. Ko pa razmerje zraste nad nič, to implicira odmik maksimuma gostotne porazdelitve od površine celice - in torej prehod v površinsko vezano stanje. Večja vrednost  $\delta r_{max}/r_{max}$  pomeni večji odmik maksimuma gostotne porazdelitve od površine celice in torej zgostitev verige bližje makroionov. Na tem mestu je potrebno opozoriti, da vloga  $x$ -osi na tem grafu ni več taka kot pri prejšnjih, na katerih smo navajali gostotne profile. Pri prejšnjih grafih smo predstavili numerično funkcijsko rešitev za gostotno polje, ki smo jo iskali na intervalu  $(0, r_{WS}]$ . Slika 4.9 pa je nastala, ko smo pri vsakem celičnem radiju  $r_{WS}$  poiskali maksimum gostotne porazdelitve. Na gornjem grafu je lepo razvidno, da pri šibkem senčenju ( $\kappa = 0.1/\text{nm}$ ) do prehoda v bimodalno porazdelitev pri manjših 'kritičnih' radijih  $r_{WS,c}$  kot pri močnem senčenju ( $\kappa = 3.1/\text{nm}$ ). Spodnji graf pa kaže, da pri višjih interakcijskih jakostih ( $w_0 = 8$ ) do prehoda v bimodalno porazdelitev pride pri nižjih celičnih radijih  $r_{WS}$ , kot je tudi fizikalno smiselno. Kako ob večanju celičnega radija pride do tega prehoda oz. kaj prehod pomeni za profil gostotnega polja, kaže slika 4.10.



SLIKA 4.7. Gostotni polji  $\psi_0(r)$  pri parametrih  $\kappa = 0.1/\text{nm}$ ,  $w_0 = 2$ ,  $r_{WS} = 1.8$  (levo zgoraj), ter pri  $\kappa = 0.1/\text{nm}$ ,  $w_0 = 10$ ,  $r_{WS} = 1.8$  (desno zgoraj). Senčenje je tu šibko, zato je lepo viden vpliv parametra  $w_0$ . Levo spodaj: Pri nizkih vrednostih  $w_0$  je polielektrolit zbran večinoma na sredini med makroioni, sterične interakcije prevladuje nad elektrostatskimi interakcijami. Desno spodaj:  $w_0 = 10$  pomeni močne interakcije med makroionom in polielektrolitom, zato je tu dominantna elektrostatika in polielektrolitna veriga se navije okrog makroionov. Mostične interakcije med makroioni so tu izdatnejše.

Na sliko 4.10 smo dodali tudi graf energije osnovnega stanja  $E_0(r)$ , izračunan pri enakih sistemskih parametrih, ki ima natanko v točki prehoda svoj minimum. Očitno se lahko po energijskem grafu  $E_0(r)$  orientiramo o tem, kje polielektrolitna veriga preide v površinsko vezano stanje. To se pri danih sistemskih parametrih  $w_0$  in  $\kappa$  zgodi pri tisti vrednosti celičnega radija  $r_{WS}$ , kjer ima  $E_0(r)$  minimum. Na sliki 4.11 so prikazane prostorske odvisnosti energije pri različnih parametrih  $\kappa = 2.8 : 0.3 : 4.0/\text{nm}$  in pri dveh vrednostih  $w_0 = 4, 10$ . Tip črte je pri določeni vrednosti  $\kappa$  enak za obe interakcijski jakosti, tj.  $w_0 = 4$  in  $w_0 = 10$ , kar omogoča



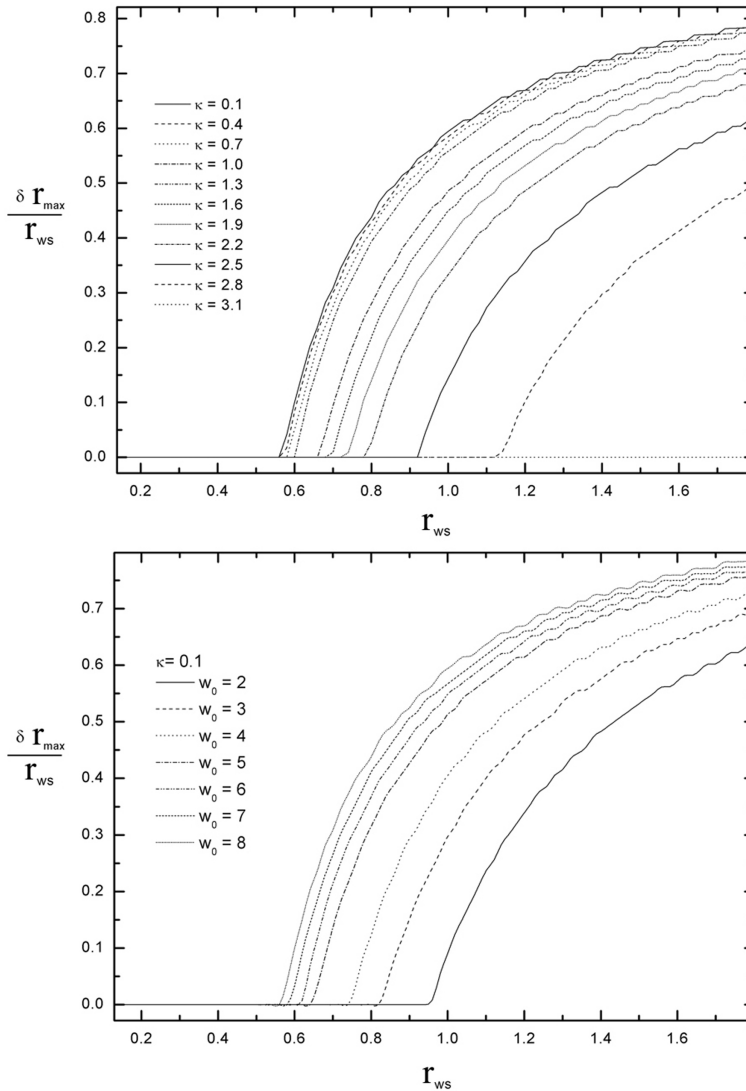
SLIKA 4.8. Vpliv inverznega radija senčenja  $\kappa$  na gostotni profil  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  pri interakcijskem parametru  $w_0 = 10$ . Pri velikih  $\kappa$  so radiji senčenja  $\lambda_D = \kappa^{-1}$  majhni, zato je potencial makroiona močnejše senčen. Pri določitvi gostotnega profila monomerov  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  zato sterični prispevek prevlada nad elektrostatiko in je profil monomodalen. Nasprotno pa je pri nizkih  $\kappa$  makroionski potencial šibko senčen in gostotni profil izdatneje narekujejo elektrostatični efekti, kar vodi v polielektrolitna površinska vezana stanja.

hitro primerjavo. Opazimo lahko, da pri  $w_0 = 4$  in  $\kappa = 4/\text{nm}$  do prehoda v površinsko vezano stanje ne pride, saj je graf  $E_0(r)$  pri teh vrednostih monotonno padajoč (polna modra črta na sliki 4.11). Pri  $\kappa = 4/\text{nm}$  in večji interakcijski jakosti  $w_0 = 10$  do prehoda sicer pride, funkcija namreč ima zelo blag minimum, vendar se pojavi šele pri velikih celičnih radijih  $r_{WS,c} \simeq 1.1$  (polna črna črta na sliki 4.11). S padajočim inverznim radijem senčenja  $\kappa$ , tj. s padajočim senčenjem, do prehoda prihaja vedno hitreje. Najprej do njega pride pri majhnih  $\kappa$ , kjer je senčenje makroionskega potenciala šibko, najkasneje pa pri večjih  $\kappa$ , ko je senčenje močnejše. Tako je npr.

$$r_{WS,c} \Big|_{\kappa=2.8/\text{nm}, w_0=10} \simeq 0.66,$$

medtem ko se pri večjem  $\kappa$  minimum lastne energije preseli k večjim radijem:

$$r_{WS,c} \Big|_{\kappa=4.0/\text{nm}, w_0=10} \simeq 1.0.$$



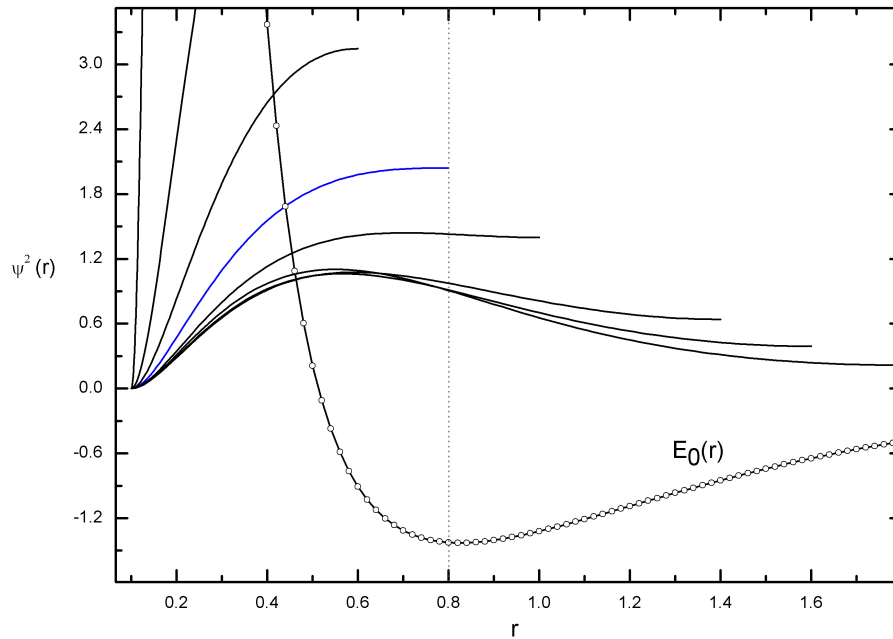
SLIKA 4.9. Dva mehanizma prehoda iz monomodalne v bimodalno porazdelitev pri večanju celičnega radija  $r_{WS}$ . Na slikah je prikazano razmerje  $\delta r_{max}/r_{max} = |r_{max} - r_{WS}|/r_{max}$ , ki meri relativni odmik lege maksimuma gostotne porazdelitve  $r_{max}$  od celične površine, ki se nahaja pri  $r = r_{WS}$ . **Gornja slika:** pri konstantni interakcijski jakosti  $w_0 = 10$  smo variirali koncentracijo elektrolita oz. inverzni radij senčenja  $\kappa$ . **Spodnja slika:** pri konstantnem inverznem radiju senčenja  $\kappa = 0.1/\text{nm}$  smo variirali interakcijsko jakost  $w_0$ .

**4.3.3. Osmotski tlak.** Sistem (gl. sliko 1.2) smo opisali z Wigner-Seitzovo celico okrog makroiona, vloženo v velik rezervar, ki lahko prek polprepustne celične stene s celico izmenjuje ione soli, ne pa tudi polielektrolitnih verig; te iz celice ne

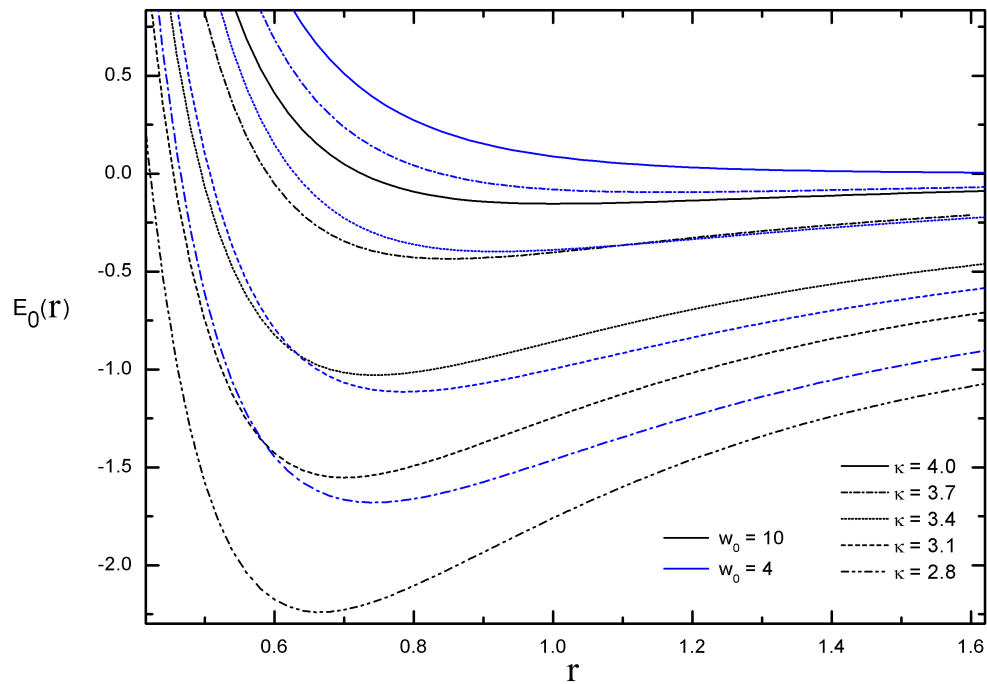
morejo. Ustavimo se za hip še pri silah, ki jih med makroioni posreduje molekularna veriga. Te sile merimo z osmotskim tlakom polielektrolitnih verig na steno Wigner-Seitzeve celice. Z osmotskim tlakom polielektrolitnih verig na steno celice razumemo tlak, ki ga na steno Wigner-Seitzeve celice izvaja veriga, ker ji celična stena preprečuje izhod iz celice - ne govorimo torej o hidrostatičnih tlakih v sistemu. Pri izračunu osmotskih tlakov polielektrolitnih verig smo upoštevali, da je brezdimenzijski tlak  $p^*$  v sistemu enak gostoti proste energije na robu Wigner-Seitzeve celice [61]

$$(69) \quad p^* = - \left( \frac{\partial \mathcal{F}(w)}{\partial V} \right)_{w=w_{WS}} = -k_B T \mathcal{N} N \frac{\partial E_0(w_{WS})}{\partial V}.$$

Odvod proste energije po volumnu mora biti izračunan pri konstantni temperaturi, prosta energija sistema pa je z lastno energijo povezana prek enačbe  $\mathcal{F} = k_B T \mathcal{N} N E_0$ , gl. enačbo (57). Sila oz. tlak med makroioni je sorazmerna odvodu lastne energije na površini celice. Iz slik 4.10 in 4.11 lahko torej opazimo, da v tistih področjih parametrskega prostora, kjer je krajevna odvisnost lastne energije nemonotona, pride do privlaka med makroioni. Kjer je odvod lastne energije



SLIKA 4.10. Prehod iz monomodalne v bimodalno gostotno porazdelitev ob večanju celičnega radija v primeru  $w_0 = 3$  in  $\kappa = 0.1/\text{nm}$ . Z modro barvo je označena krivulja pri 'kritičnem' radiju  $r_{WS,c} = 0.8$ , kjer pride do prehoda. Dodan je graf energije osnovnega stanja  $E_0(r)$ , ki ima natanko pri točki prehoda svoj minimum.



SLIKA 4.11. Krajevne odvisnosti energije pri različnih parametrih  $\kappa = 2.8 : 0.3 : 4.0/\text{nm}$  in pri dveh vrednostih  $w_0 = 4, 10$ .

negativen, je namreč tlak med makroioni ravno tako negativen - polielektrolitna veriga torej med makroioni istega predznaka posreduje privlačne interakcije. To se zgodi zaradi entropične elastičnosti verige, ki smo jo opisali z enačbo (6). Veriga je v površinskem vezanem stanju zgoščena v bližini večih makroionov. Če želimo makroione razmakniti, s tem raztegnemo tudi verigo, ki je med temi makroioni vzpostavila molekularne mostove. Z raztegom znižamo število možnih konformacij, ki jih veriga lahko zavzame, in torej znižamo njeno entropijo oz. povečamo njeno prosto energijo. Zaradi tega se v verigi pojavijo sile, ki želijo ponovno vzpostaviti ravnovesno stanje, tj. vrniti makroione na njihovo prejšnje mesto: zaradi prisotnosti polielektrolitne verige med makroioni že v limiti šibkega polja nastanejo privlačne sile. O tem mehanizmu in njegovih posledicah bomo podrobneje govorili tudi v poglavju 7.





## POGLAVJE 5

# Samousklajena teorija polja za zamejene polielektrolite

### 5.1. Območje veljavnosti Edwardsovega modela

Povzemimo najprej dosedanje korake. Naš sistem je sestavljen iz cilindričnih makroionov s površinsko gostoto naboja  $\sigma$ , eno-enovalentnega elektrolita, ter dolge polielektrolitne verige z nabojem  $\tau$  na 'monomeru' Kuhnove dolžine  $b$ . Polielektrolit smo opisali s funkcionalnim integralom oz. Greenovo funkcijo (36). Pokazali smo, da lahko v limiti šibkega polja za funkcionalni integral izpeljemo rekurzivno formulo (45), ki je formalno identična Schrödingerjevi enačbi. Verigo smo obravnavali v približku povprečnega zunanega polja  $\phi(\mathbf{r})$ , za katerega smo vzeli kar makroionsko elektrostatsko polje, senčeno z elektrolitom v Wigner-Seitzovi celici. Senčenje smo opisali v Debye-Hückelovi linearizaciji Poisson-Boltzmannove teorije, torej ponovno v limiti šibkega polja  $e_0\phi(\mathbf{r}) \ll 25 \text{ meV}$ . V cilindrični geometriji smo lahko Debye-Hückelov potencial prek integrala vzdolž makroionske simetrijske osi prepisali v modificirano Besselovo funkcijo 2. reda  $K_0(\kappa r)$  in tako izpeljali Edwardsovo enačbo (65) za šibko polje v cilindrični geometriji.

Ena glavnih pomanjkljivosti zgornje metode je v tem, da razklopi zunanji potencial  $\phi(\mathbf{r})$  in polielektrolitno gostotno polje  $\psi(\mathbf{r})$ . Pri obravnavi rezultatov moramo zato stalno imeti pred očmi, da jih ne moremo samoumevno posplošiti na sisteme, kjer je polielektrolit močno sklopljen z zunanjim poljem. Pokazali bomo, da se v tem primeru polji  $\phi(\mathbf{r})$  in  $\psi(\mathbf{r})$  vzajemno določujeta in razklopljena slika torej ni več ustrezna. Formulirali bomo samousklajeno teorijo takega sistema, pri čemer se bomo tesno naslonili na soroden izračun v planarni geometriji, predstavljen v literaturi [40].

### 5.2. Reformulacija teorije za močna polja

**5.2.1. Hamiltonka sistema in particijska funkcija.** Zapišimo Hamiltonko našega sistema. Polielektrolitno verigo bomo opisali z Edwardsovim modelom v približku osnovnega stanja, ki na skalah mnogo nad Kuhnovo dolžino  $b$  preide v Wienerjev kontinuumski model prosto povezanih palic (s Kuhnovo dolžino  $b$  in nabojem  $\tau$ ) v zunanjem polju. Na tej skali nas lokalna elastičnost Kratky-Porod

ne bo več zanimala, prispevki k Hamiltonki bodo zgolj entropični Wienerjeve oblike, ki pa bodo poskrbeli za entropično elastičnost, ki smo jo opisali zgoraj, gl. enačbo (6). Celotna konturna dolžina verige je  $Nl$ , celotno število verig v sistemu pa je  $\mathcal{N}$ . Vse elektrostatske interakcije so posredovane prek Coulombskega jedra  $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = (1/4\pi\epsilon\epsilon_0)|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$ , ki je rešitev Poissonove enačbe

$$(70) \quad \nabla^2 u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\frac{\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\epsilon\epsilon_0}.$$

V našem približku bomo zanemarili nehomogeno porazdelitev naboja vzdolž verige in privzeli, da je ta vzdolž verige konstantna. Poleg tega privzamemo, da je sistem monodisperzen in so vse verige enako dolge. Hamiltonka v tej sliki potem izgleda takole

$$(71) \quad \beta\mathcal{H} = \frac{3}{2b^2} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \int_0^N \mathbf{d}n \left( \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha(n)}{\partial n} \right)^2 + \frac{\beta}{2} \sum_{i,j} e_i e_j u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - \frac{\beta}{2} \sum_k N e_k^2 u(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_k) + \beta \sum_i e_i \phi_e(\mathbf{r}_i).$$

Prvi člen predstavlja entropični prispevek k energiji polielektrolitnih verig, oznaka  $\mathbf{r}^\alpha$  pa pomeni zvezno krajevno koordinato vzdolž konture  $\alpha$ -te verige. Indeksi  $i, j$  in  $k$  tečejo po vseh nabojih v sistemu, tj. po vseh anionih in kationih soli ter po vseh nabojih na vseh polielektrolitnih verigah. Tretji člen predstavlja regularizacijo Hamiltoniana in le odstrani samointerakcijske člene  $i = j$ .  $\phi_e$  označuje elektrostatski potencial zaradi fiksnih površinskih nabojev, tj. makroionov DNK, v sistemu. V tej sliki privzamemo, da v prostoru ni dielektričnih nezveznosti. V zvezni sliki Hamiltonka izgleda takole

$$(72) \quad \beta\mathcal{H} = \frac{3}{2b^2} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \int_0^N \mathbf{d}n \left( \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha(n)}{\partial n} \right)^2 + \frac{\beta}{2} \iint \mathbf{d}\mathbf{r} \mathbf{d}\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \\ - \frac{\beta}{2} \int \mathbf{d}\mathbf{r} \rho^2(\mathbf{r}) N u(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \beta \int \mathbf{d}\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \phi_e(\mathbf{r}),$$

kjer je  $\rho(\mathbf{r})$  gostota vseh gibljivih nabojev (tj. soli in polielektrolitovih monomerov) v sistemu. Oblika Hamiltonke (72) je razmeroma neprikladna, saj je nelokalna - vsebuje Coulombsko jedro  $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , ki zgolj posredno govori o tem, v kakšnem polju se nahaja vsak posamezni naboj v sistemu. Kar bi si želeli, je Hamiltonka, ki namesto parskih coulombskih interakcij vsebuje povprečno polje, v katerem se nahaja posamezni delec.

Da bi to dosegli, Hamiltonko (72) podvržemo Hubbard-Stratonovičevi transformaciji, ki v splošnem izgleda takole

$$(73) \quad \exp \left[ -\frac{\beta}{2} \iint \mathbf{d}\mathbf{r} \mathbf{d}\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] =$$

$$= \Delta(\beta) \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}) \exp \left( i\beta \int \mathbf{d}\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) - \frac{\beta}{2} \iint \mathbf{d}\mathbf{r} \mathbf{d}\mathbf{r}' \phi(\mathbf{r}) u^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') \right),$$

kjer je  $\Delta(\beta) = (2\pi)^{N/2} \sqrt{\det[\beta u^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r})]}$ . Pod korenem v  $\Delta(\beta)$  ter v eksponentu pod funkcionalnim integralom po transformacijskih poljih  $\phi(\mathbf{r})$  nastopa inverzni Coulombski potencial  $u^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , za katerega velja (gl. [71])

$$(74) \quad u^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\epsilon\epsilon_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla^2.$$

Bistvo Hubbard-Stratonovičeve transformacije je preoblikovanje drugega člena v enačbi (72), ki se tako iz parske interakcije med naboji prevede na interakcijo delca s fluktuirajočimi polji  $\phi(\mathbf{r})$ , po katerih izvajamo funkcionalno integracijo. Ob upoštevanju zveze (74) lahko zapišemo

$$(75) \quad e^{-\beta\mathcal{H}} = \Delta(\beta) \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}) \exp \left( -\beta \frac{3}{2b^2} \sum_{\alpha=1}^N \int_0^N \mathbf{d}n \left( \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha(n)}{\partial n} \right)^2 + i\beta \int \mathbf{d}\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \right) \times \\ \times \exp \left( \frac{\epsilon\epsilon_0\beta}{2} \int \mathbf{d}\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) - \frac{\beta}{2} \int \mathbf{d}\mathbf{r} \rho^2(\mathbf{r}) N u(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \beta \int \mathbf{d}\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \phi_e(\mathbf{r}) \right)$$

V nadaljevanju bomo študirali, kaj se dogaja v eni Wigner-Seitzovi celici, vloženi v velik rezervar, ki lahko s celico izmenjuje ione soli, ne pa tudi polielektrolitnih verig, ki iz celice ne morejo in se nahajajo v stanju omejenega ravnovesja. Število ionov soli v sistemu torej ne bo fiksno. Particijska funkcija sistema je zato v prispevku soli veleanonična, v njej pa moramo upoštevati naslednja dejavnika: i) opravka imamo z  $\mathcal{N}$  verigami. ii) prosti naboji, tj. anioni  $a$  in kationi  $c$  so med seboj nerazločljivi in imamo zato  $N_{a,c}!$  različnih permutacij, ki dajo enako fazno vsoto. Permutacij polielektrolitnih nabojev nam na ta način ni potrebno upoštevati, saj so pripeti na verigo in med seboj ne morejo menjati mest. Veleanonična particijska funkcija je zato oblike

$$(76) \quad \Xi = \prod_{\alpha=1}^N \sum_{N_c=0}^{\infty} \sum_{N_a=0}^{\infty} \frac{z_c^{N_c}}{N_c!} \frac{z_a^{N_a}}{N_a!} \iint \mathcal{D}^{N_c} \mathbf{r} \mathcal{D}^{N_a} \mathbf{r} \int_{\mathbf{r}^{\alpha'}}^{\mathbf{r}^{\alpha}} \mathcal{D} \mathbf{r}^\alpha(n) \Delta(\beta) \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}) \times \\ \times \exp \left( -\beta \frac{3}{2b^2} \sum_{\alpha=1}^N \int_0^N \mathbf{d}n \left( \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha(n)}{\partial n} \right)^2 + i\beta \int \mathbf{d}\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \right) \times \\ \times \exp \left( \frac{\epsilon\epsilon_0\beta}{2} \int \mathbf{d}\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) - \frac{\beta}{2} \int \mathbf{d}\mathbf{r} \rho^2(\mathbf{r}) N u(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \beta \int \mathbf{d}\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \phi_e(\mathbf{r}) \right).$$

Tu količini  $z_{a,c}^{N_{a,c}} = \exp(\beta\mu_{a,c}N_{a,c})$  označujeta ionski aktivnosti anionov in kationov,  $\mu_{a,c}$  pa je ustrezeni kemijski potencial. Prva dva funkcionalna integrala v enačbi (76) pomenita vsoto po vseh možnih legah anionov in kationov v sistemu, tretji funkcionalni integral pa pomeni vsoto po vseh konfiguracijah  $\alpha$ -te polielektrolitne

verige, ki se začne v  $\mathbf{r}^{\alpha'}$  in konča v  $\mathbf{r}^{\alpha}$ . Singularnost, ki jo predstavlja predzadnji, samointerakcijski člen v eksponentu zgornje enačbe, pospravimo v renormalizirano aktivnost  $n_{0,a,c} = z_{a,c} \exp[\beta \int d\mathbf{r} \rho^2(\mathbf{r}) Nu(\mathbf{r}, \mathbf{r})]$ . Nato združimo člene, ki so linearni v gostoti naboja  $\rho$ , kar nam prinese eksponent oblike

$$\exp(i\beta \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})[\phi(\mathbf{r}) - i\phi_e(\mathbf{r})]).$$

Sedaj naredimo transformacijo  $\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \phi(\mathbf{r}) + i\phi_e(\mathbf{r})$ , da se znebimo člena  $\phi_e(\mathbf{r})$ . Nadalje upoštevamo, da je gostota naboja lahko prostorska (ioni), ploskovna (makro-ioni) ali linearna (polielektrolit),  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_V(\mathbf{r}) + \rho_\sigma(\mathbf{s}) + \rho_l(n) = \rho_V(\mathbf{r}) + \sigma\delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) + \tau\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^\alpha)$ . Nato v eksponentu enačbe (76) upoštevamo identiteto  $\phi\nabla^2\phi = \nabla \cdot (\phi\nabla\phi) - (\nabla\phi)^2$  ter robni pogoj  $-\epsilon\epsilon_0\nabla\phi|_{\text{rob}} = \sigma$ . Robni pogoj nam kasneje omogoči, da se (po uporabi Gaussovega izreka) znebimo člena  $\nabla \cdot (\phi\nabla\phi)$ , ker se izniči s ploskovnim prispevkom  $\beta \oint ds \sigma i\phi(\mathbf{s})$ . Ko vse naštetu vpeljemo v particijsko funkcijo (76), se ta poenostavi v:

$$(77) \quad \Xi = \Delta(\beta) \prod_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \iint \mathcal{D}^{N_c} \mathbf{r} \mathcal{D}^{N_a} \mathbf{r} \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}) G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^{\alpha'}, N) e^{-\beta\mathcal{H}_{PB}[i\phi(\mathbf{r})]}.$$

Pri tem je  $G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^{\alpha'}, N)$  standardna polielektrolitna Greenova funkcija, ki smo jo vpeljali že prej (gl. enačbo (36)), in je za fluktuirajoče polje  $\phi(\mathbf{r})$  definirana kot

$$(78) \quad G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^{\alpha'}, N) = \int_{\mathbf{r}^{\alpha'}}^{\mathbf{r}^\alpha} \mathcal{D}\mathbf{r}^\alpha(n) \exp\left(-\beta \frac{3}{2b^2} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \int_0^N dn \left(\frac{\partial \mathbf{r}^\alpha(n)}{\partial n}\right)^2 + i\beta\tau \int dn \phi(\mathbf{r}^\alpha(n))\right),$$

medtem ko je  $\mathcal{H}_{PB}$  standardni Poisson-Boltzmannov Hamiltonian, v katerem upoštevamo dekompozicijo gostote naboja na volumski prispevek  $\rho_V = n_0(\exp(\beta e_0\phi) - \exp(-\beta e_0\phi)) = 2n_0 \cosh(\beta e_0\phi)$  in površinski del  $\rho_\sigma(\mathbf{s}) = \sigma\delta(\mathbf{r} - \mathbf{s})$  (linijskega smo pospravili v Greenovo funkcijo), in ki deluje na polje  $i\phi(\mathbf{r})$

$$(79) \quad \beta\mathcal{H}_{PB}[i\phi] = 2n_0 \int d\mathbf{r} \cosh(\beta e_0 i\phi(\mathbf{r})) + \beta \oint ds \sigma i\phi(\mathbf{s}) - \frac{\epsilon\epsilon_0\beta}{2} \int d\mathbf{r} (i\nabla\phi(\mathbf{r}))^2.$$

Gornja enačba nam omogoča fizikalno interpretacijo transformacijskih polj  $\phi$ . Ker ima Hamiltonka Poisson-Boltzmannovo obliko, lahko rečemo, da so transformacijska polja kar z imaginarno enoto množena elektrostatska polja v sistemu. Še bolj zgoščen zapis particijske funkcije dobimo, če vpeljemo povprečje oblike

$$(80) \quad \langle f \rangle_\phi = \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}) e^{-\beta\mathcal{H}_{PB}[i\phi(\mathbf{r})]} f.$$

V tem primeru sledi

$$(81) \quad \Xi = \Delta(\beta) \prod_{\alpha} \left\langle \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^{\alpha'}, N) \right\rangle_\phi.$$

Kolikor je zgornji zapis  $\Xi$  eleganten, pa ni najbolj pripraven. Precej bolj koristno je, če v eksponent enačbe (77) spravimo tudi logaritem Greenove funkcije, kar je seveda isto kot če nam Greenova funkcija direktno nastopa kot faktor zraven  $\exp(-\beta\mathcal{H}_{PB})$ . V tem primeru dobi particijska funkcija (77) obliko, ki je standardna v kvantni teoriji polja, namreč

$$(82) \quad \Xi = \Delta(\beta) \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}) e^{-\beta S_\phi},$$

kjer smo funkcional akcije  $S_\phi$  definirali v obliki

$$(83) \quad S_\phi = \mathcal{H}_{PB}[i\phi] - k_B T N \ln \left( \iint G_\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \right).$$

**5.2.2. Minimizacija funkcionala  $S_\phi$ .** Particijske funkcije (82) ne moremo izračunati analitično, lahko pa se iz nje veliko naučimo, če se problema lotimo numerično, gl. [46]. Vpeljemo samousklajena polja, ki jih definiramo kot tista, ki minimizirajo funkcional akcije in zadoščajo enačbi

$$(84) \quad \frac{\delta S_\phi}{\delta \phi(\mathbf{r})} = 0,$$

pri čemer  $\frac{\delta f(g(x))}{\delta g(y)}$  predstavlja funkcionalni odvod funkcije  $f(x)$  po funkciji  $g(y)$ . Iz enačb (83) in (84) torej sledi

$$(85) \quad \frac{\delta \mathcal{H}_{PB}[i\phi]}{\delta \phi(\mathbf{r})} - k_B T N \frac{\delta}{\delta \phi(\mathbf{r})} \ln \left( \iint G_\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \right) = 0.$$

V nadaljevanju bomo uporabili naslednji formuli za funkcionalno odvajanje integralov funkcionalov:

$$(86) \quad \frac{\delta}{\delta f(x)} \int_{-\infty}^{\infty} dy g(f(y)) = g'(f(x)) \quad \text{in} \quad \frac{\delta}{\delta f(x)} \int_{-\infty}^{\infty} dy \left( \frac{df(y)}{dy} \right)^2 = -2f''(x).$$

Formuli sta preprosto dokazljivi, gl. npr. [93], str. 124. V enačbi se bomo funkcionalnega odvoda vsakega člena lotili posebej. Pri tem bo koristno, če najprej eksplicitno izračunamo funkcionalni odvod Greenove funkcije

$$(87) \quad \frac{\delta}{\delta \phi} G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}'^\alpha, N) = \frac{\delta}{\delta \phi} \int_{\mathbf{r}'^\alpha}^{\mathbf{r}^\alpha} \mathcal{D}\mathbf{r}^\alpha \exp \left[ -\frac{3}{2l^2} \int_0^N dn \left( \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha(n)}{\partial n} \right)^2 + i\beta\tau \int_0^N dn \phi(\mathbf{r}^\alpha(n)) \right] =$$

$$i\beta\tau G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}'^\alpha, N) \frac{\delta}{\delta \phi(\mathbf{r}(n))} \int_0^N dn \phi(\mathbf{r}^\alpha(n)) = i\beta\tau G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}'^\alpha, N) \int_0^N dn \delta(\mathbf{r}(n) - \mathbf{r}^\alpha(n)).$$

Sedaj lahko uporabimo kompozicijsko identiteto (52) in za funkcionalni odvod Green-ove funkcije dobimo

$$(88) \quad \frac{\delta}{\delta\phi} G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}'^\alpha, N) = i\beta\tau \int d\mathbf{r}''^\alpha \int_0^N dn G_\phi(\mathbf{r}'^\alpha, \mathbf{r}''^\alpha, N-n) G_\phi(\mathbf{r}''^\alpha, \mathbf{r}^\alpha, n) \delta(\mathbf{r}(n) - \mathbf{r}^\alpha(n)).$$

Z znanim odvodom (88) lahko pri funkcionalnem odvodu logaritma, ki nastopa v funkcionalu akcije  $S_\phi$ , postopamo takole:

$$(89) \quad \begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta\phi} \ln \left[ \iint d^3\mathbf{r}^\alpha d^3\mathbf{r}'^\alpha G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}'^\alpha, N) \right] = \\ & = \frac{1}{\iint d^3\mathbf{r}^\alpha d^3\mathbf{r}'^\alpha G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}'^\alpha, N)} \iint d^3\mathbf{r}^\alpha d^3\mathbf{r}'^\alpha \frac{\delta}{\delta\phi} G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}'^\alpha, N) = \\ & = \frac{i\beta\tau}{\iint d^3\mathbf{r}^\alpha d^3\mathbf{r}'^\alpha G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}'^\alpha, N)} \times \\ & \times \iint d^3\mathbf{r}^\alpha d^3\mathbf{r}'^\alpha \int d\mathbf{r}''^\alpha \int_0^N dn G_\phi(\mathbf{r}'^\alpha, \mathbf{r}''^\alpha, N-n) G_\phi(\mathbf{r}''^\alpha, \mathbf{r}^\alpha, n) \delta(\mathbf{r}(n) - \mathbf{r}^\alpha(n)) = \\ & = i\beta\tau \rho_\phi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

pri čemer smo ponovno prišli do formule za polielektrolitno gostoto (53), le da tokrat v sistemu z neničelnim poljem  $\phi(\mathbf{r}) \neq 0$ :

$$(90) \quad \rho_\phi(\mathbf{r}) = \frac{\iint d^3\mathbf{r}''^\alpha d^3\mathbf{r}'^\alpha \int_0^N dn G_\phi(\mathbf{r}'^\alpha, \mathbf{r}''^\alpha, N-n) G_\phi(\mathbf{r}''^\alpha, \mathbf{r}, n)}{\iint d^3\mathbf{r}^\alpha d^3\mathbf{r}'^\alpha G_\phi(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}'^\alpha, N)}.$$

Ker je particijska funkcija po definiciji realna in pozitivna za vsak fizikalni sistem [47], mora biti količina  $i\phi(\mathbf{r})$  realna. Zato naredimo transformacijo  $\phi(\mathbf{r}) \rightarrow i\phi(\mathbf{r})$ , gl. npr. [47], [40], [46] in [59].

Oglejmo si še funkcionalni odvod Poisson-Boltzmannove proste energije  $\mathcal{H}_{PB}$ . Funkcional proste energije lahko odvajamo členoma in pri tem uporabimo formuli (86). Sledi

$$(91) \quad \begin{aligned} \frac{\delta\mathcal{H}_{PB}}{\delta\phi} &= -\frac{\epsilon\epsilon_0}{2} \frac{\delta}{\delta\phi} \int d\mathbf{r} (\nabla\phi)^2 - 2k_B T n_0 \frac{\delta}{\delta\phi} \int d\mathbf{r} \cosh(\beta e_0 \phi) - \frac{\delta}{\delta\phi} \oint d^2\mathbf{r} \phi \sigma = \\ &= \epsilon\epsilon_0 \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) - 2k_B T n_0 \sinh(\beta e_0 \phi), \end{aligned}$$

medtem ko zadnji, površinski člen v prvi vrstici enačbe (91) ob predpostavki elektronevtralnosti sistema poskrbi za ustaljeni elektromagnetni robni pogoj (gl. komentar nad enačbo (77)):

$$(92) \quad -\epsilon\epsilon_0 \frac{\partial\phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{n}} = \sigma,$$

kjer je  $\mathbf{n}$  lokalni normalni vektor na površino Wigner-Seitzeve celice. Sedaj poznamo oba funkcionalna odvoda iz enačbe (85). Z minimizacijo funkcionala akcije

smo torej prišli do sistema diferencialnih enačb, ki predstavljata samousklajeni enačbi polja za polielektrolitno verigo, potopljeno v elektrolitno kopel:

$$(93) \quad \epsilon\epsilon_0 \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) - 2k_B T n_0 \sinh(\beta e_0 \phi) - \tau \mathcal{N} \rho_\phi(\mathbf{r}) = 0$$

$$(94) \quad -\epsilon\epsilon_0 \frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}} = \sigma.$$

Če se želimo lotiti reševanja sistema (93), moramo poiskati eksplicitno funkcijsko odvisnost za  $\rho_\phi$ . Tu nimamo prav veliko možnosti - uporabili bomo približek dominantnega osnovnega stanja (56),  $G_\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) \simeq \psi_0(\mathbf{r})\psi_0(\mathbf{r}') \exp(-\mathcal{E}_0 N)$ . V tem približku je gostota polielektrolita

$$(95) \quad \rho_\phi(\mathbf{r}) = \frac{\iint d^3 \mathbf{r}'' d^3 \mathbf{r}' \int_0^N dn \psi_0(\mathbf{r}') \psi_0(\mathbf{r}'') e^{-\mathcal{E}_0(N-n)} \psi_0(\mathbf{r}'') \psi_0(\mathbf{r}) e^{-\mathcal{E}_0 n}}{\iint d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \psi_0(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}') e^{-\mathcal{E}_0 N}} =$$

$$= N |\psi(\mathbf{r})|^2.$$

S tem korakom smo nelinearno sklopili polji  $\phi(\mathbf{r})$  in  $\psi(\mathbf{r})$ , sistem (93) pa predstavlja komplementarno enačbo k Edwardsovi enačbi (45). Če tudi v enačbi (45) Greenovo funkcijo zapišemo v približku osnovnega stanja, dobimo enačbi samousklajenih polj

$$(96) \quad \epsilon\epsilon_0 \nabla_{\perp}^2 \phi(\mathbf{r}) - 2k_B T n_0 \sinh[\beta e_0 \phi(\mathbf{r})] - \tau \mathcal{N} N |\psi(\mathbf{r})|^2 = 0$$

$$(97) \quad -\frac{l^2}{6} \nabla_{\perp}^2 \psi(\mathbf{r}) + \beta \tau \phi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) - \mathcal{E}_0 \psi(\mathbf{r}) = 0,$$

pri čemer je  $\nabla_{\perp}^2 = r^{-1}(\partial/\partial r)(r\partial/\partial r)$  ponovno radialni del Laplaceovega operatorja v cilindričnih koordinatah. Zgornji diferencialni enačbi (96) in (97) sta osnovni enačbi našega sistema in njune rešitve predstavljajo temeljni vsebinski problem disertacije. Očitno je, da se sistem v odsotnosti elektrolita poenostavi v Poisson-Boltzmannovo enačbo (28). Ob prisotnosti elektrolita pa sistem pomeni modificirano Poisson-Boltzmannovo enačbo, kjer moramo elektrostatsko polje samousklajeno določiti skupaj z gostoto nabojev v sistemu. Imamo torej sistem četrtega reda z neznanim parametrom  $\mathcal{E}_0$ .

Navedimo robne pogoje. Eden od robnih pogojev bo ponovno zahteval, da odvoda gostotnega in elektrostatskega polja na površini celice izgineta, s tem simuliramo makroionsko heksagonalno mrežo; drugi robni pogoj mora poskrbeti, da je interakcija med polielektrolitno verigo in makroioni sterična in je gostotno polje v na površini makroiona enako nič; tretji robni pogoj pa upošteva, da je elektrostatsko polje  $\phi(\mathbf{r})$  soda funkcija razdalje med makroionoma. Ne glede na to pa mora zanj veljati standardni elektromagnetni robni pogoj (92). Ker moramo hkrati ohranjati število monomerov, lahko k navedenim pogojem dodamo še normalizacijsko zahtevo

za gostotno polje, od koder bomo določili  $\mathcal{E}_0$ . Po vrsti so robni pogoji, ki spadajo k enačbama (96) in (97), torej naslednji

$$(98) \quad \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{n}}(r = r_{WS}) = 0$$

$$(99) \quad \psi(r = a) = 0$$

$$(100) \quad \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{n}}(r = r_{WS}) = 0$$

$$(101) \quad -\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{n}}(r = a) = \sigma$$

$$(102) \quad \int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 = 1.$$

Pri tem je  $a$  radij makroiona DNK,  $r_{WS}$  pa radij Wigner-Seitzeve celice. S temi dodatnimi pogoji je naš sistem (96) in (97) popolnoma določen in se lahko lotimo njegovega reševanja. Preden to storimo, določimo še prosto energijo sistema: določimo jo iz particijske funkcije (82) s pomočjo zveze  $\mathcal{F}(\mathbf{r}) = -(\beta V)^{-1} \ln \Xi$ , torej

$$(103) \quad \mathcal{F}(\mathbf{r}) = -(\beta V)^{-1} \ln \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}) \times \\ \times \exp \left\{ -\beta \mathcal{H}_{PB}[\phi] + \mathcal{N} \ln \left( \iint G_\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \right) \right\}.$$

Ker ne smemo zamenjati logaritma in funkcionalne integracije, smo prisiljeni particijsko funkcijo aproksimirati z nečim, kar bomo znali logaritmirati. Ker v funkcionalnem integralu v enačbi (103) integriramo po vseh možnih funkcijskih oblikah polja  $\phi(\mathbf{r})$ , je običajen trik kar aproksimacija integrala z eksponentom funkcionala akcije  $S_\phi$ , izračunanega v sedelni točki (ang. *saddle-point approximation*), kjer je  $\delta S_\phi / \delta \phi(\mathbf{r}) = 0$ . Torej takole

$$(104) \quad \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}) e^{-\beta S_\phi} \simeq \exp[-\beta S_\phi^{\text{SCF}}],$$

kjer je  $S_\phi$  funkcional, ki deluje na poljubni polji  $\phi(\mathbf{r})$  in  $\psi$ , funkcional  $S_\phi^{\text{SCF}}$  pa je isti funkcional, izračunan v sedelni točki, ki jo določata samousklajeni rešitvi enačb (96) in (97). S tem integracijo po vseh možnih, še tako eksotičnih oblikah polja  $\phi(\mathbf{r})$  nadomestimo z eksponentom akcije tistega polja, ki je rešitev Euler-Lagrangevih enačb (96) in (97). Kaj s tem pridobimo? Ko enkrat numerično rešimo dotični sistem (96) in (97), tj. ko poznamo samousklajeni polji  $\phi(\mathbf{r})$  in  $\psi(\mathbf{r})$ , lahko prosto energijo sistema izračunamo s pomočjo formule (103) takole

$$(105) \quad \mathcal{F}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\beta V} \ln \Xi = k_B T \mathcal{N}(N/S) \mathcal{E}_0(\mathbf{r}) + \mathcal{H}_{PB}(\mathbf{r})/S.$$



Prvi člen v gornji enačbi, ki opisuje polielektrolitni prispevek k prosti energiji sistema, dobimo iz enačbe (104), če Greenovo funkcijo zapišemo v približku osnovnega stanja

$$G_\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) \simeq \psi_0(\mathbf{r})\psi_0(\mathbf{r}')e^{-\varepsilon_0 N}.$$

Drugi člen predstavlja običajno Poisson-Boltzmannovo Hamiltonko

$$(106) \quad \beta\mathcal{H}_{PB}[\phi] = 2n_0 \int d\mathbf{r} \cosh(\beta e_0 \phi(\mathbf{r})) + \beta \oint d\mathbf{s} \sigma \phi(\mathbf{s}) - \frac{\epsilon\epsilon_0\beta}{2} \int d\mathbf{r} (\nabla\phi(\mathbf{r}))^2,$$

ki po vrsti vsebuje prispevke soli, površinskih nabojev in zunanega polja.



## POGLAVJE 6

### Reševanje Euler-Lagrangevih samousklajenih enačb

V razdelku predstavljamo reševanje samousklajenega (v nadaljevanju tudi SCF, iz ang. *self-consistent field*) sistema sklopljenih diferencialnih enačb (96) in (97) pri dodatnih pogojih (98). Omenjeni sistem je bistveno bolj zapleten kot Edwardsova enačba, vendar na ta račun njegove rešitve ponujajo večje bogastvo interpretacij in pojavov.

Prvi korak v reševanju je ponovno transformacija SCF sistema v brezdimenzijsko obliko. Brez izgube splošnosti lahko privzamemo, da je naboj na posameznem monomeru enak osnovnemu naboju  $\tau = e_0$ , ter da je površinska gostota naboja na makroionu negativnega predznaka  $\sigma < 0$ . Zdaj uvedemo i) brezdimenzijski radij

$$w = \lambda_D^{-1} r,$$

kjer je  $\lambda_D$  Debyeov radij senčenja za eno-enovalentni elektrolit, definiran z  $\lambda_D^{-1} = 2n_0\beta e_0/\epsilon\epsilon_0$ ; ii) brezdimenzijsko gostoto naboja  $\beta e_0\lambda_D\sigma/\epsilon\epsilon_0$ ; iii) parameter elektrostatske sklopitve med gostoto polielektrolitnih verig in povprečno gostoto naboja

$$(107) \quad \frac{\lambda_D}{\lambda_1} = (\beta e_0^2/\epsilon\epsilon_0)\mathcal{N}(N/S)\lambda_D.$$

V zgornji enačbi smo numerični prefaktor pred  $\lambda_D$ , ki ima enoto dolžine, poimenovali z  $\lambda_1^{-1} = (\beta e_0^2/\epsilon\epsilon_0)\mathcal{N}(N/S)$ , da bi bilo stalno eksplicitno jasno, da je razmerje  $\frac{\lambda_D}{\lambda_1}$  brezdimenzijsko.

Sedaj navajamo še numerične vrednosti sistemskih konstant, ki se v naših računih pogosto pojavljajo. Brezdimenzijsko gostoto naboja  $\beta e_0\lambda_D\sigma/(\epsilon\epsilon_0)$  v vodi z dielektrično konstanto  $\epsilon = 80$  in pri sobni temperaturi  $k_B T = 25$  meV prepisemo v

$$(108) \quad \frac{\beta e_0\lambda_D}{\epsilon\epsilon_0}\sigma = \frac{\beta e_0^2\lambda_D}{\epsilon\epsilon_0} \frac{\sigma}{e_0} \approx 9 \text{ nm} \cdot \lambda_D \cdot \frac{\sigma}{e_0},$$

pri čemer je  $\sigma/e_0$  obratna ploščina makroionskega valja, na katerem se ob površinski gostoti  $\sigma$  nabere naboj  $e_0$ . Za molekulo DNK velja  $\sigma_{DNK}/e_0 \approx 1 \text{ nm}^{-2}$ . To je vrednost, ki ustreza linearni gostoti naboja na DNK,  $1e_0/1.7 \text{ \AA}$ , če molekulo aproksimiramo s togim valjem s premerom 1 nm. Kuhново dolžino polielektrolita smo na podlagi eksperimentalnih podatkov postavili na 1 nm, kar ustreza  $\sim 3 - 6$  monomerom v polifosfatnih ali poliakrilatnih verigah (gl. [72]). V našem modelu

zanemarimo vplive, ki jih imajo coulombske elektrostatske interakcije na Kuhnovo dolžino. Če nadalje vpeljemo še brezdimenzijsko polje  $\varphi = \beta e_0 \phi$ , lahko na podlagi povedanega samousklajen sistem (96) in (97) zapišemo v brezdimenzijski obliki

$$(109) \quad \begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dw^2} + \frac{1}{w} \frac{d\psi}{dw} + 6(\lambda_D/l)^2(\mathcal{E}_0 - \varphi)\psi &= 0 \\ \frac{d^2\varphi}{dw^2} + \frac{1}{w} \frac{d\varphi}{dw} - \sinh \varphi + (\lambda_D/\lambda_1)^2\psi^2 &= 0 \end{aligned}$$

Elektromagnetni robni pogoj se sedaj glasi

$$(110) \quad \left. \frac{d\varphi}{dw} \right|_{w=a/\lambda_D} = \frac{\beta e_0 \lambda_D}{\epsilon \epsilon_0} \sigma$$

Nepredirnost makroionske površine zapišemo z robnim pogojem

$$(111) \quad \psi|_{w=a/\lambda_D} = 0,$$

medtem ko Wigner-Seitzev robni pogoj zahteva ničlo odvoda polielektrolitnega gostotnega polja na površini Wigner-Seitzeve celice:

$$(112) \quad \left. \frac{d\psi}{dw} \right|_{w_{WS}=r_{WS}/\lambda_D} = 0.$$

Normalizacijski pogoj se sedaj glasi

$$\int_{a/\lambda_D}^{r_{WS}/\lambda_D} \psi^2(w) 2\pi w dw = 1.$$

Pri tem je  $a$  polmer molekule DNK, in predstavlja notranjo površino Wigner-Seitzeve celice,  $r_{WS}$  pa je zunanji celični radij.

Tudi tokrat smo SCF enačbe reševali numerično v okolju Matlab. Ponovno smo uporabili strelsko metodo po vrednostih gostotnega polja  $\psi^2(w_{WS})$  na površini Wigner-Seitzeve celice; šele s tem je sistem dobro določen in ima dovolj dodatnih pogojev za določitev polj  $\varphi$  in  $\psi(\mathbf{r})$  ter energije osnovnega stanja  $\mathcal{E}_0$ . Večina problemov, s katerimi smo se srečali med reševanjem, je podobna tistim iz razdelka 4.3, posebno velike težave pa smo imeli s preskakovanjem v višja stanja, kjer ima  $\psi^2(\mathbf{r})$  znotraj Wigner-Seitzeve celice več kot eno ničlo. Tu se je kompleksnosti ustrezno jasneje pokazala občutljivost reševanja robnih problemov na začetni približek.

### 6.1. Algoritem reševanja

V bližini izhodišča smo rešitve sistema (109) sicer še lahko iskali na podoben način kot pri reševanju Edwardsove enačbe, za večje radije Wigner-Seitzeve celice pa je tisti algoritem prenehal konvergirati in potrebno je bilo izdelati novega.

Novi algoritem začne z inicializacijo sistemskih parametrov  $(\sigma, \lambda_D, (\lambda_D/\lambda_1)^2)$  in  $w_{WS}$ . Nato v prvem koraku postavimo polje  $\varphi$  na nič in začnemo z naslednjo iteracijo. Opišimo prvi cikel iteracije. Najprej rešujemo enačbo

$$(113) \quad \frac{d^2\psi}{dw^2} + \frac{1}{w} \frac{d\psi}{dw} + 6(\lambda_D/l)^2 \mathcal{E}_0 \psi = 0.$$

Gornjo enačbo smo reševali s kombinacijo strelske metode in Matlabovih optimizacijskih algoritmov, s katerimi smo minimizirali količino  $|1 - 2\pi \int dw w \psi^2|$  in tako zadostili normalizacijskemu pogoju. Shema v iteraciji uporabljenih strelskih in optimizacijskih metod je bila naslednja. Pri danih  $(\sigma, \lambda_D, (\lambda_D/\lambda_1)^2)$  in  $w_{WS}$  smo si izmislili robni pogoj  $\psi(w_{WS})$  in z `bvp4c` rešili enačbi (113) ali (115) (pri enačbi (114) strelske metode ne potrebujemo). Nato smo preverili normalizacijski pogoj  $|1 - \int 2\pi w dw \psi^2|$ , in če je bila razlika večja od 0.15, smo povečali  $\psi(w_{WS})$ . Tako smo nadaljevali, dokler razlika ni padla pod 0.15. Tako smo s streljanjem približno določili ustrezno vrednost  $\psi'(w_{WS})$  - za natančno določitev smo nato uporabili že omenjeni algoritem `fminbnd` za omejeno optimizacijo, ki je določil odvod na robu celice dovolj natančno, da je veljalo  $|1 - \int 2\pi w dw \psi^2| < 10^{-6}$ . A vrnimo se nazaj k opisu iteracije.

Iz enačbe (113) dobimo približek  $\tilde{\psi}_{(0)}$  za polielektrolitno gostotno polje  $\psi$ , ki ga potem v naslednjem koraku nesemo v enačbo

$$(114) \quad \frac{d^2\varphi_{(1)}}{dw^2} + \frac{1}{w} \frac{d\varphi_{(1)}}{dw} - \sinh \varphi_{(1)} + (\lambda_D/\lambda_1)^2 \tilde{\psi}_{(0)}^2 = 0.$$

Enačbo (114) rešimo z Matlabovo rutino `bvp4c` - tokrat streljanja ne potrebujemo - ter si tako zagotovimo vektor približkov  $(\tilde{\psi}_{(1)}, \tilde{\varphi}_{(1)})$  za polji  $(\psi, \varphi)$ . Približek nato uporabimo naslednji iteraciji, kjer nam  $\tilde{\psi}_{(1)}$  služi kot začetni približek polja  $\tilde{\psi}_{(2)}$ ,  $\tilde{\varphi}_{(1)}$  pa za funkcijo v enačbi:

$$(115) \quad \frac{d^2\tilde{\psi}_{(2)}}{dw^2} + \frac{1}{w} \frac{d\tilde{\psi}_{(2)}}{dw} + 6(\lambda_D/l)^2 (\mathcal{E}_0 - \tilde{\varphi}_{(1)}) \tilde{\psi}_{(2)} = 0.$$

S tem je prvi cikel iteracije končan. Da bi ugotovili, ali je potrebno iteracijo nadaljevati, smo ob koncu vsakega cikla določili razliko med vektorjema  $\tilde{\psi}_{(k+1)}^2$  in  $\tilde{\psi}_{(k)}^2$ . Ker bi bilo direktno odštevanje  $|\tilde{\psi}_{(k+1)}^2 - \tilde{\psi}_{(k)}^2|$  zaradi odštevanja majhnih vrednosti numerično nestabilno, smo vzpostavili naslednji kriterij. Iteracijo smo prekinili, ko je bilo zadoščeno pogoju

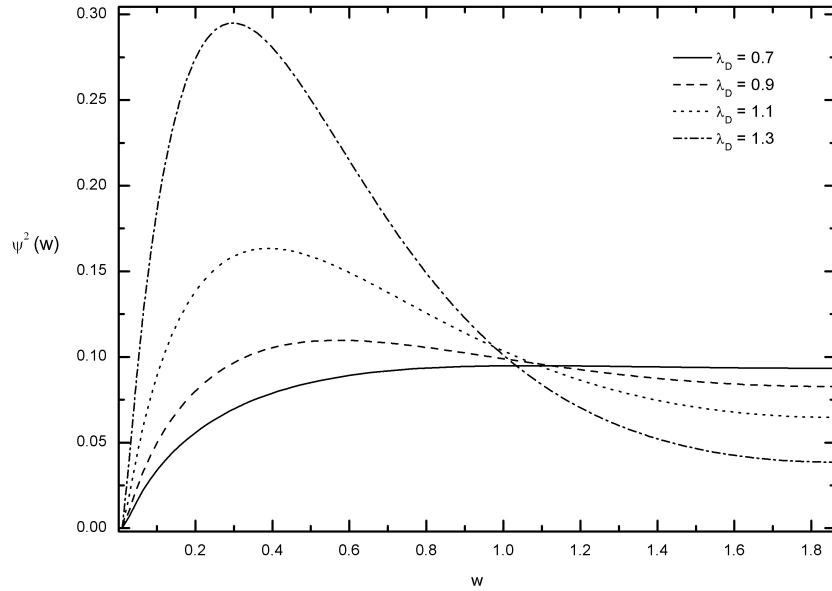
$$(116) \quad \left| 1 - \frac{\tilde{\psi}_{(k+1)} \cdot \tilde{\psi}_{(k)}}{\|\tilde{\psi}_{(k+1)}\| \cdot \|\tilde{\psi}_{(k)}\|} \right| \leq 10^{-7}.$$

Na tej točki reševanja smo si pri *enem* radiju celice zagotovili natančne rešitve sistema (109). Sedaj povečamo radij in celoten iterativni postopek ponovimo - in ga

ponavljamo, dokler nimamo rešitev na reprezentativno širokem intervalu celičnih radijev in to z dovolj veliko resolucijo, da bo kasneje možno računati tlake v sistemu.

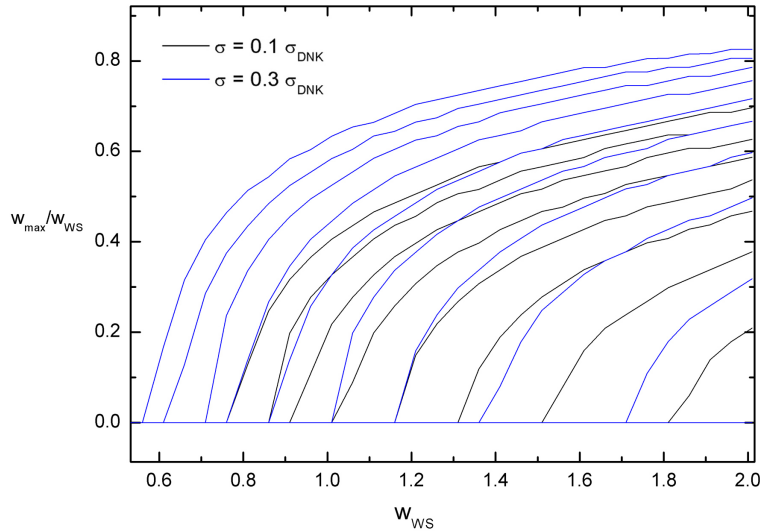
## 6.2. Rešitve samousklajenega sistema enačb

**6.2.1. Polji  $\psi(\mathbf{r})$  in  $\varphi(\mathbf{r})$ .** Tu predstavljamo rešitve sistema enačb (109). Kot v razdelku 4.3 bomo najprej predstavili neposredne rešitve, torej vedenje polielektrolitnih gostotnih profilov  $\psi^2(\mathbf{r})$  ter potencialov  $\varphi(\mathbf{r})$ . V nekaterih pogledih bo vedenje podobno, večinoma pa bodo nelinearne sklopitve med poljema  $\varphi(\mathbf{r})$  in  $\psi(\mathbf{r})$  vzpostavile precejšnje razlike v vedenju sistema. Brezdimenzijske spremenljivke našega faznega prostora so brezdimenzijska gostota naboja  $\frac{\beta e_0 \lambda_D}{\epsilon \epsilon_0} \sigma$ , razmerje med radijem senčenja in med Kuhnovo dolžino polielektrolita  $\lambda_D/b$  (vzeli smo  $b = 1$  nm), ter razmerje  $\lambda_D/\lambda_1$  med radijem senčenja  $\lambda_D$  in med  $\lambda_1^{-1} = (\beta e_0^2 / \epsilon \epsilon_0) \mathcal{N}(N/S)$ , ki je količina z enoto dolžine, njena velikost pa meri celotno gostoto vseh polielektrolitnih verig v sistemu. Višji  $\lambda_1$  pomeni nižjo gostoto polielektrolita in obratno.



SLIKA 6.1. Prehod iz monomodalnega v površinsko vezano stanje pri parametrih  $\sigma = 6 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.7 : 0.2 : 1.3$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 1$ . Pojav je podoben kot pri Edwardsovi enačbi, gl. sliko (4.4). Površinska vezana stanja so zaradi visoke gostote naboja na makroionu zelo izrazita.

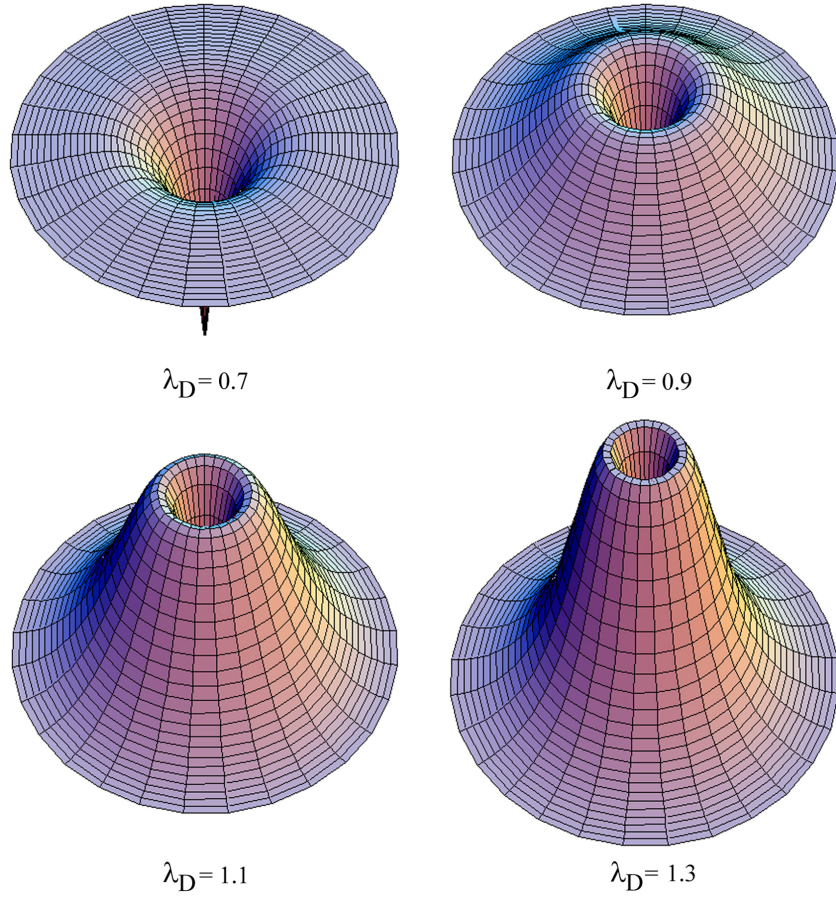
Slika 6.1 kaže prehod iz monomodalnega v površinsko vezano stanje pri parametrih  $\sigma = 6 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.7 : 0.2 : 1.3$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 1$ . Pojav je podoben kot pri Edwardsovi enačbi, gl. sliko (4.6), o tem smo izdatneje pisali v razdelku 4.3, zato



SLIKA 6.2. Premikanje lege maksimumov gostotnih porazdelitev v primerih pri  $\sigma = 0.1 \sigma_{DNK}$  (črne krivulje) in  $\sigma = 0.3 \sigma_{DNK}$  (modre krivulje) zaradi spreminjanja radija senčenja  $\lambda_D = 0.01 : 0.25 : 3.51$  nm.

tu več kot pravkar omenjenega grafa ne bomo navajali. Rešitve so podobne: v zelo ozkih celicah se površinska vezana stanja ne razvijejo pri nobeni, še tako veliki gostoti naboja na makroionu. V tako omejenih razmerah so entropični prispevki k prosti energiji dominantni, zato ne pride do adsorpcije na makroion na račun elektrostatskih interakcij. V širokih celicah se razmere spremenijo na enak način kot pri šibkem polju. Ko pri nespremenjenih parametrih  $\sigma$ ,  $\lambda_D/b$  in  $\lambda_D/\lambda_1$  preidemo nek 'kritični' radij, elektrostatske interakcije prevladajo nad entropijo in veriga se začne zbirati ob makroionu. Gostotna porazdelitev  $\psi^2(\mathbf{r})$  preide iz monomodalne porazdelitve s centrom na površini Wigner-Seitzeve celice v bimodalno. To slika 6.1 jasno prikazuje, površinska vezana stanja pa so zaradi visoke gostote naboja na makroionu še zlasti izrazita. Pri nižjih gostotah naboja so razmere podobne, le manj izrazite, za ilustracijo gl. še sliki 4.5 in 4.6.

Prehod v površinsko vezano stanje je morda bolj nazoren na slikah 6.2 in 6.3, kjer prikazujemo dinamiko maksimumov gostotne porazdelitve monomerov in gostotni profil glede na prerez Wigner-Seitzeve celice. Pri nizkih vrednostih  $\lambda_D$  je makroionski potencial dovolj močno zasenčen, da se polielektrolit zbere na površini Wigner-Seitzeve celice, zato je odmik maksimuma gostotne porazdelitve s površine celice enak nič. Nekje v okolici  $\lambda_D = 0.7$  se začne prehod v bimodalno gostotno distribucijo, kar pomeni odmik maksimuma gostotne porazdelitve s površine celice. Ko  $\lambda_D$  povečamo na 1.3 nm, ionski oblak razredčimo do te mere, da elektrostatska

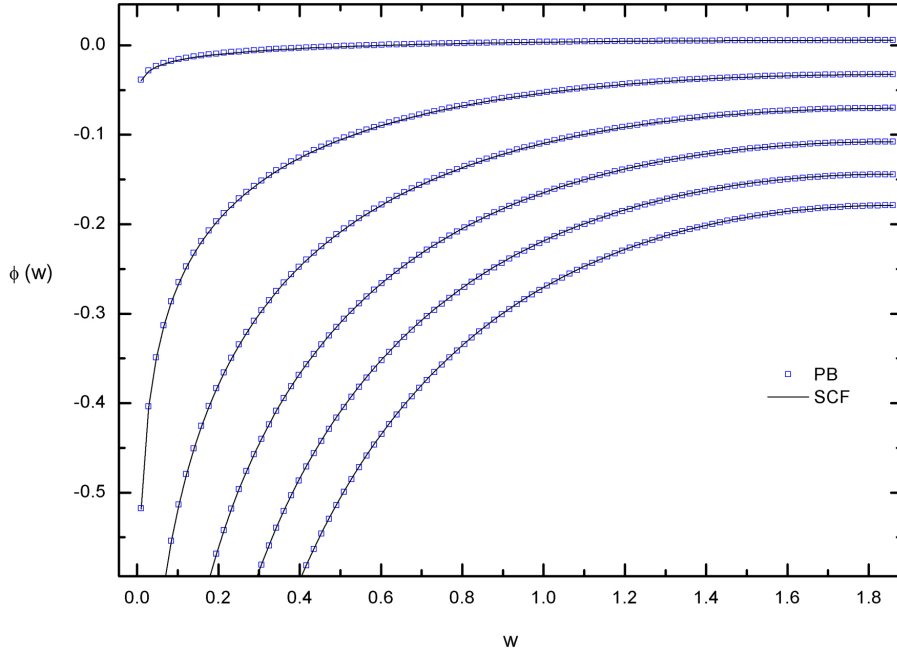


SLIKA 6.3. Gostotni profili v Wigner-Seitzovi celici pri različnih radijih senčenja. Makroion na sliki ni prikazan, nahaja pa se v centru vsakega profila. Opazen je prehod iz monomodalnega v površinsko vezano stanje pri parametrih  $\sigma = 6\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.7 : 0.2 : 1.3$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 1$ . Površinska vezana stanja se pojavijo pri višjih vrednostih  $\lambda_D$  in so zaradi visoke gostote naboja na makroionu zelo izrazita.

interakcija med polielektrolitom in makroionom močno preseže entropijske prispevke k polielektrolitni gostotni distribuciji, veriga pa se nabere ob makroionski površini. Naj ob tem poudarimo: tu ne moremo govoriti o običajni adsorpciji, saj uporabljamo robni pogoj  $\psi|_{w=\kappa a} = 0$ .

**6.2.2. Limita  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 \rightarrow 0$  in Poisson-Boltzmannove rešitve.** Relevanten test delovanja našega programa je primerjava samousklajenih rešitev z rešitvami limitnih primerov našega modela, ki so praviloma lažje dostopne. V limiti nizkih polielektrolitnih gostot samousklajen sistem enačb (96) in (97) preide v osnovno Poisson-Boltzmannovo enačbo (28), torej je smiselno primerjati samousklajene rešitve v tej limiti z rešitvami Poisson-Boltzmannove enačbe. V cilindrični geometriji





SLIKA 6.4. Primerjava rešitev Poisson-Boltzmannove enačbe (28) (modri kvadrati) s samousklajenim poljem  $\varphi(w)$  (zvezni črni grafi) pri parametrih  $\sigma = 0.1 : 1 : 5.1 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 1.1 \text{ nm}$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.1$ .

za Poisson-Boltzmannovo enačbo

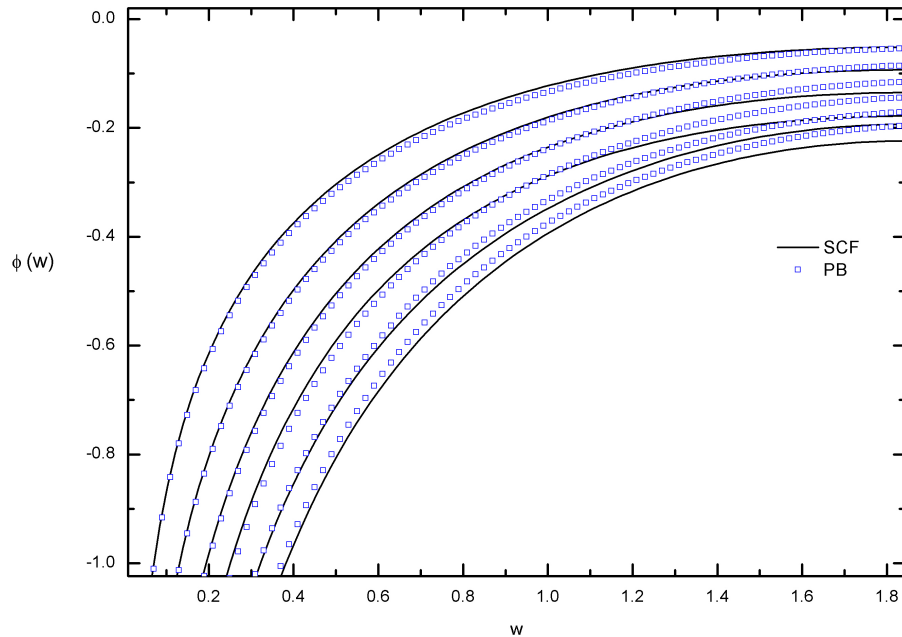
$$(117) \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = \frac{2e_0 n_0}{\epsilon \epsilon_0} \sinh(\varphi(r))$$

ob robnem pogoju  $\frac{d\varphi}{dw} \Big|_{w=a/\lambda_D} = \frac{\beta e_0 \lambda_D}{\epsilon \epsilon_0} \sigma$  sicer obstaja analitična Fuoss-Lifson-Kačalski rešitev, gl. [73], za celotni elektrostatski potencial v sistemu

$$\varphi(r) = \ln \left[ (ar/2z)^2 \cos^2(z \ln(r/b)) \right],$$

kjer so  $a$ ,  $b$  in  $z$  znani sistemski parametri, vendar smo se v disertaciji vseeno odločili za samostojno numerično reševanje. To smo storili zato, da smo hkrati preverili del numeričnega algoritma, ki ga uporabljamo pri obeh primerih.

Rezultati so taki, kakršne smo pričakovali. Na sliki 6.4 primerjamo rešitev Poisson-Boltzmannove enačbe (28) s samousklajenim poljem  $\varphi(w)$  pri parametrih  $\sigma = 0.1 : 1 : 5.1 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 1.1 \text{ nm}$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.1$ . Gostota polielektrolita je v tem primeru nizka, zato mora biti Poisson-Boltzmannova slika veljavna. Kot vidimo, povečevanje gostote naboja na makroionu ni pomemben dejavnik, torej ob nizki gostoti polielektrolitov (in v primeru  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.1$  je temu tako) sklopitev med makroionom in polielektroliti ne more kaj dosti vplivati na sistem. Dominantna tako ostaneta prispevka ionskega oblaka in makroiona, kar pa je seveda natanko



SLIKA 6.5. Primerjava rešitev Poisson-Boltzmannove enačbe (28) (modri kvadratici) s samousklajenim poljem  $\phi(\mathbf{r})$  (zvezni črni grafi) pri parametrih  $\sigma = 6\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.7 : 0.2 : 1.7$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 1$ . makroionska gostota naboja je tu zelo visoka, razmerje  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  pa dovolj nizko, da očitno gostota polielektrolitov še ni dovolj velika, da bi pomenila kaj več kot perturbacijo k Poisson-Boltzmannovi rešitvi za polje  $\varphi(w)$ .

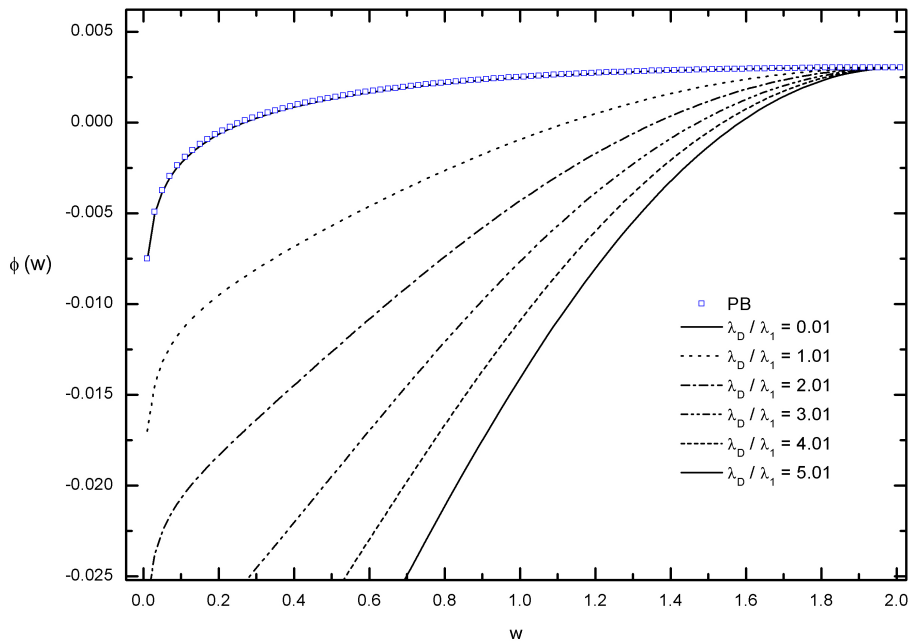
Poisson - Boltzmannova slika - in ujemanje mora biti popolno, kot tudi je: Poisson-Boltzmannove rešitve so prikazane z modrimi kvadratici in lepo sovpadajo s črno črto, ki predstavlja rešitve samousklajenih enačb za primer nizke polielektrolitne gostote.

Slika 6.5 prikazuje situacijo z izredno visoko gostoto naboja na makroionu, vendar je hkrati razmerje  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 1$  očitno dovolj nizko, da sta prispevka ionskega oblaka in makroiona še vedno dominantna. Opazen je sicer rahel odmik Poisson-Boltzmannovih od samousklajenih rešitev. Čeprav torej ujemanje ni več tako popolno kot na sliki 6.4, pa Poisson-Boltzmannova slika še vedno ostaja v najnižjem redu ustrezen opis.

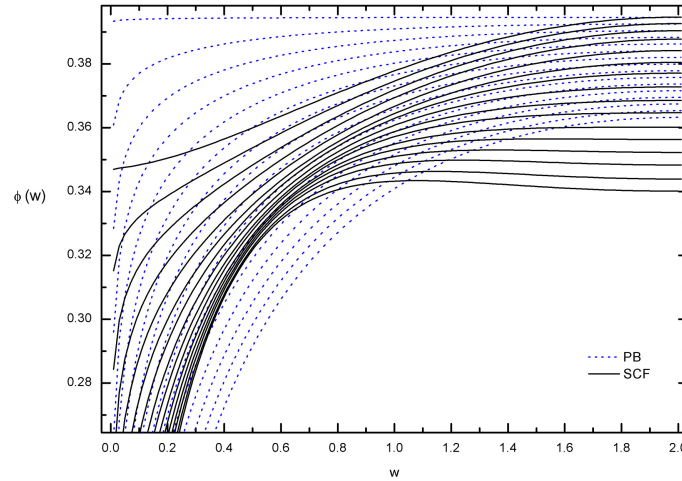
Slika 6.6 kaže primerjavo med Poisson-Boltzmannovo rešitvijo (modri kvadratici) ter SCF rešitvami pri različnih gostotah polielektrolita v celici. Kot je pričakovati, se v primeru majhnih polielektrolitnih gostot Poisson-Boltzmannov opis dobro ujame s samousklajenim (najbolj zgornja krivulja na sliki 6.6). Čim pa povečamo gostoto verig v sistemu, postane ta opis popolnoma neustrezen, kar je na sliki 6.6 lepo vidno .

Slike 6.6, 6.7 in 6.8 zelo nazorno kažejo, kakšen vpliv ima polielektrolit v sistemu na elektrostatski potencial v sistemu. Zanimiva je tudi primerjava med slikama 6.5 in 6.8. Razmerje  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  je pri obeh enako, le da imamo enkrat visoko, drugič pa nizko nabit makroion. Na sliki 6.5 so dolžine senčenja med  $\lambda_D = 0.7 - 1.7$  nm, na sliki 6.8 pa med  $\lambda_D = 0.01 - 3.01$  nm. Rešitve za polja  $\varphi(w)$  pri enakih vrednostih  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  in  $\lambda_D$  so ne glede na razlike v  $\sigma$  v obeh primerih zelo podobne.

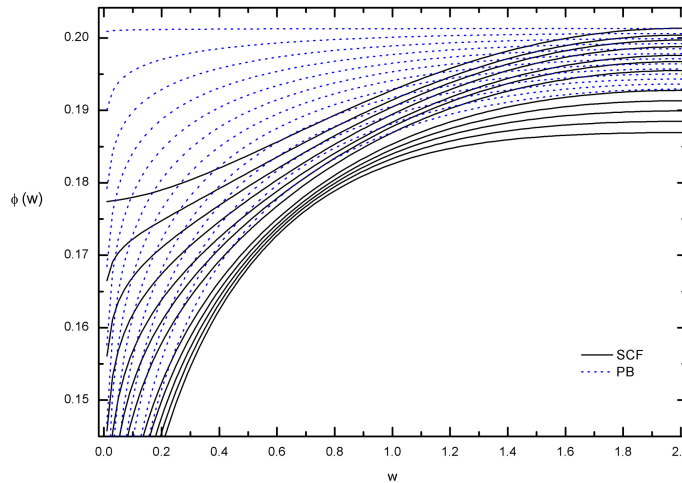
V tem razdelku je bilo predstavljenih zgolj malo rešitev za gostotne porazdelitve in sorazmerno več za elektrostatski potencial  $\varphi$ . Za to smo se odločili, da smo jasneje ilustrirali, da naše samousklajene numerične rešitve konvergirajo k pravi, tj. k nemodificirani Poisson-Boltzmannovi limiti, ko gostoto polielektrolitov limitiramo proti nič. Gostotni profili bodo še dodatno predstavljeni v naslednjem razdelku ter tudi pri analizi vedenja osmotskega tlaka v sistemu.



SLIKA 6.6. Primerjava rešitev Poisson-Boltzmannove enačbe (28) (modri kvadratici) s samousklajenim poljem  $\varphi(w)$  (zvezni črni grafi) pri parametrih  $\sigma = 0.1 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.26$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.01 : 1 : 5.01$ . Variacija razmerja  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  ima, vsaj kar se tiče odmika od Poisson-Boltzmannove teorije brez polielektrolitnih verig, precej večjo težo kot variacije makroionske gostote naboja  $\sigma$ .



SLIKA 6.7. Primerjava rešitev Poisson-Boltzmannove enačbe (28) (modri črtkani grafi) s samousklajenim poljem  $\phi(r)$  (zvezni črni grafi) pri parametrih  $\sigma = 0.3\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.01 : 0.25 : 3.76$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 5$ . Visoko razmerje  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  implicira visoko vsebnost polielektrolita v Wigner-Seitzevi celici, zato postanejo rešitve Poisson-Boltzmannove enačbe popolnoma neustrezne. To se lepo vidi že na sliki 6.6.



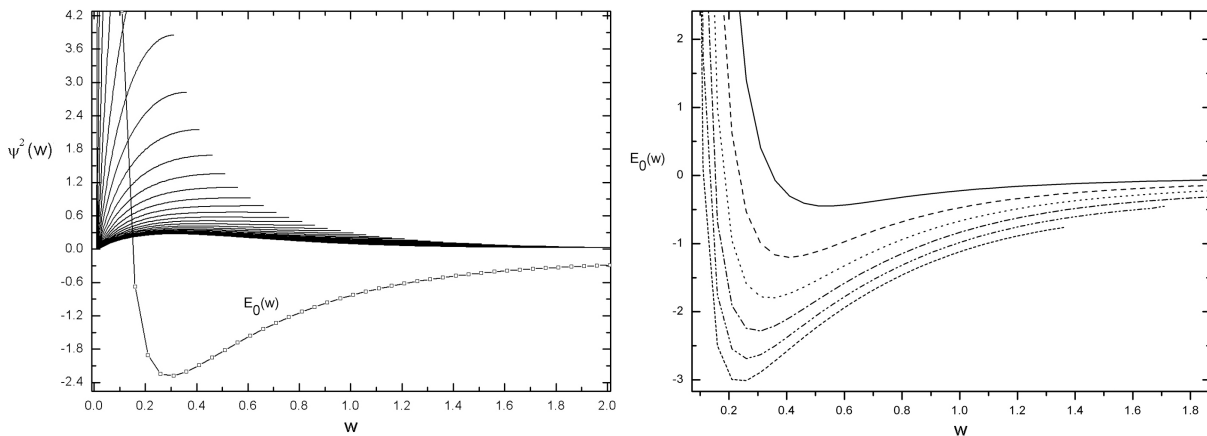
SLIKA 6.8. Primerjava rešitev Poisson-Boltzmannove enačbe (28) (modri črtkani grafi) s samousklajenim poljem  $\phi(r)$  (zvezni črni grafi) pri parametrih  $\sigma = 0.1\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.01 : 0.25 : 3.01$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 1$ .

## POGLAVJE 7

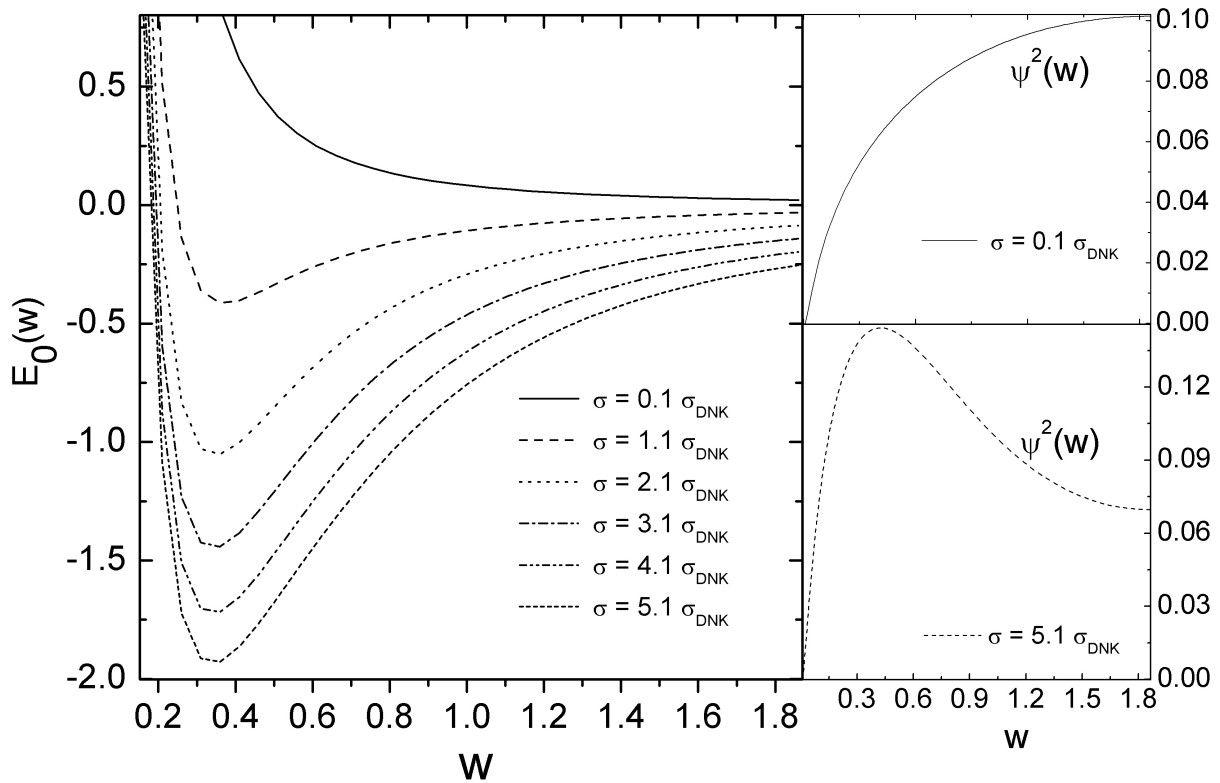
### Lastne in proste energije sistema. Sile med makroioni.

#### 7.1. Lastne energije

V prejšnjem razdelku smo prikazali rešitve za polji  $\psi(w)$  in  $\varphi(w)$ , ki smo ju določali samousklajeno iterativno. Sedaj predstavljamo vedenje najnižje lastne energije  $\mathcal{E}_0$  (delamo v približku dominantnega osnovnega stanja), gostote proste energije  $\mathcal{F}$  ter  $p-V$  fazne diagrame našega sistema. Lastno energijo osnovnega stanja  $\mathcal{E}_0$  smo hkrati z normalizacijo polja  $\psi(w)$  določili s strelesko metodo, gl. razdelek 6. Na ta način polielektroliti vplivajo na interakcijo med makroioni. Dokler smo v limiti ozke celice, je polielektrolit stisnjen med makroione in polielektrolitno posredovana interakcija med njimi je sterična odbojna, kar nakazujejo pozitivne vrednosti lastne energije pri majhnih radijih, še bolj pa divergence tlaka v ozkih celicah. Do steričnih vplivov pride ne glede na vse ostale sistemske parametre - ko celico dovolj zožimo, postanejo vrednosti  $\mathcal{E}_0$  pozitivne. Ta efekt nastane zaradi robnega pogoja  $\psi|_{w=\kappa a} = 0$ , ki zahteva, da je gostota polielektrolita na površini makroiona enaka nič. Ko radij celice povečamo, se začne pri dovolj visokih gostotah naboja in dovolj velikih Debyejevih radijih senčenja polielektrolit gostiti v bližini makroionske

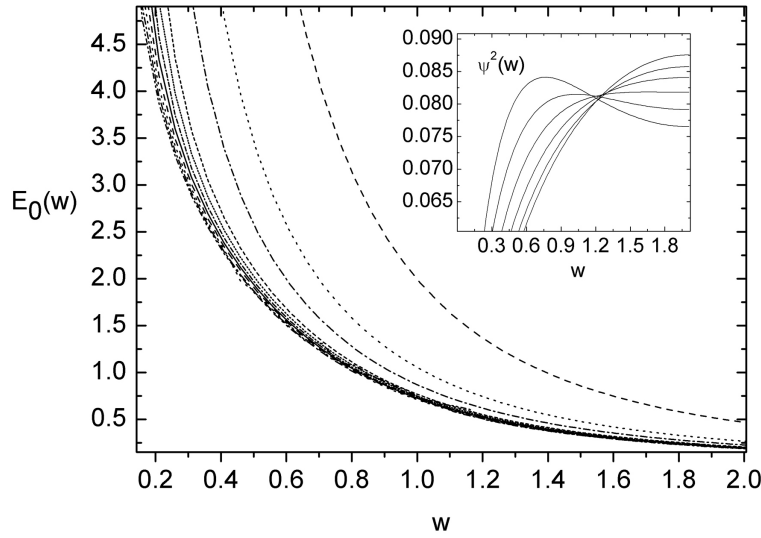


**SLIKA 7.1. Leva slika:** Gostotni profili in lastna energija  $\mathcal{E}_0(w)$  pri različnih celičnih radijih pri parametrih  $\sigma = 6\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 1.3$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 1$ . **Desna slika:** lastne energije  $\mathcal{E}_0(w)$  pri parametrih  $\sigma = 6\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.7 : 1.7$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 1$ .



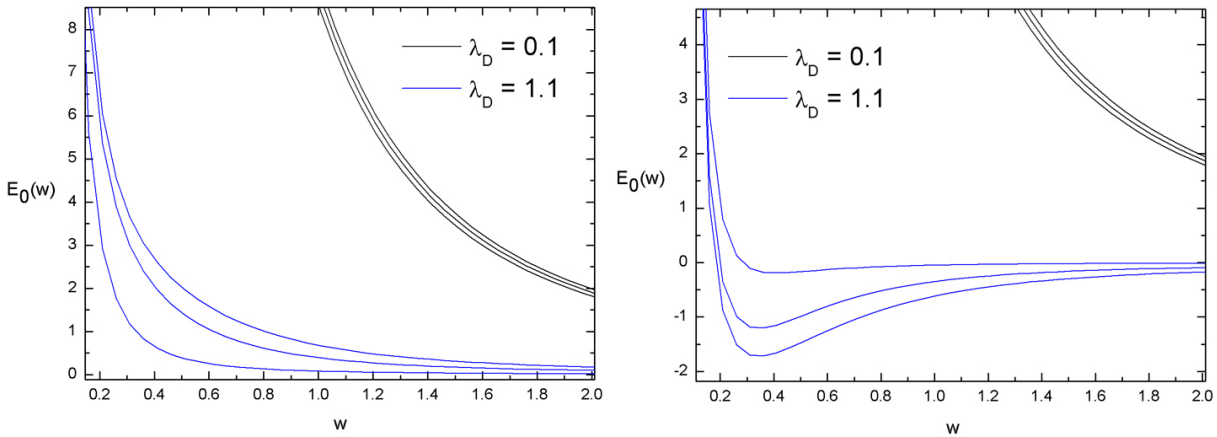
SLIKA 7.2. Krivulje lastne energije in gostote monomerov ob variaciji makroionske gostote naboja pri fiksnih  $\lambda_D$  in  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ , tj. pri parametrih  $\sigma = 0.1 : 1 : 5.1 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 1.1$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.1$ . Variacija  $\sigma$  ne vpliva na pozicijo minimuma lastne energije.

površine, kar implicira vzpostavitev molekularnih mostov med makroioni in vodi v privlačne interakcije med njimi. V razdelku z rešitvami Edwardsove enačbe smo na sliki 4.10 prikazali gostotne profile pri različnih celičnih radijih, kjer je lepo vidno, da je imela lastna energija v točki prehoda iz monomodalne v bimodalno gostotno porazdelitev svoj minimum. V primeru močne sklopitve verige z zunanjim poljem to ne velja več - minimum lastne energije ne sovpada več s prehodom. To je prikazano na levem grafu slike 7.1, kjer na levi strani prikazujemo gostotne profile pri različnih celičnih radijih, na desni strani pa vpliv Debyevega senčenja na vedenje lastne energije. Iz levega grafa je razvidno, da do prehoda v površinsko vezano stanje pride precej zatem, ko je šla lastna energija skozi svoj minimum. To razhajanje z Edwardsovo enačbo utemeljujemo s tem, da v primeru samousklajenega določanja polj  $\varphi(w)$  in  $\psi(w)$  lastne energije ne določa več zgolj polje  $\psi(w)$ . Na sliki 4.10 je bil  $\kappa = \lambda_D^{-1}$  fiksno, torej je bil potencial  $\phi(w)$  pri različnih celičnih



SLIKA 7.3. Krivulje lastne energije pri nizki makroionski gostoti naboja in različnih vrednostih  $\lambda_D$ ; grafi so narisani za parametre  $\sigma = 0.1 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.01 : 0.25 : 3.01$  nm (od zgoraj navzdol),  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 2.5$ . V vložnem grafu nekaj gostotnih porazdelitev pri istih parametrih. Korelacij med funkcijsko odvisnostjo  $\mathcal{E}_0$  in prehodom v površinska vezana stanja ni več.

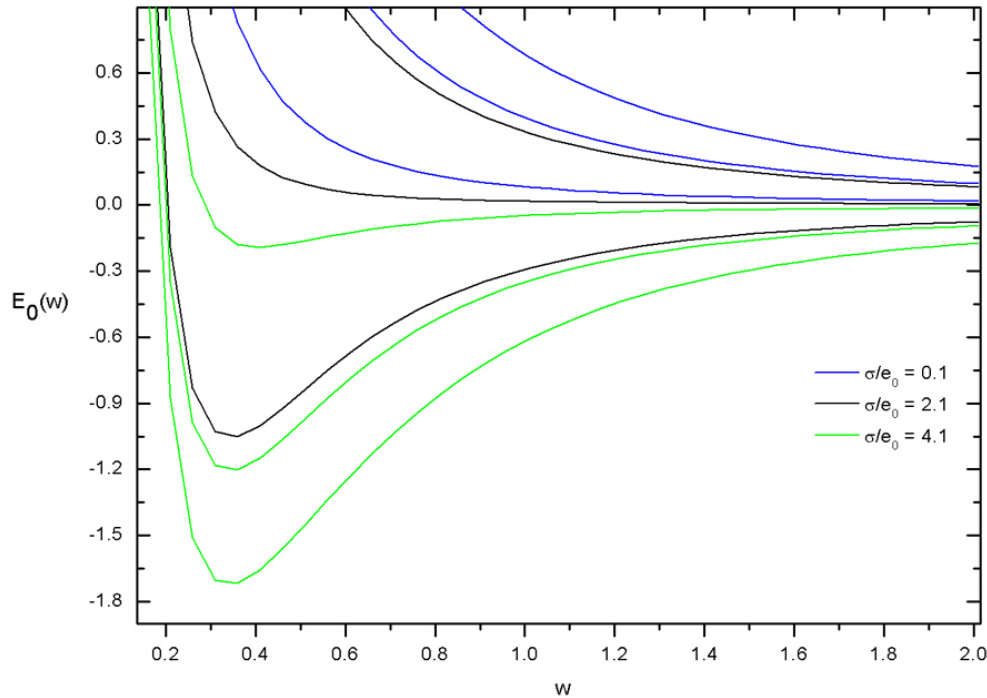
radijih in pri različnih vrednostih sklopitvenega parametra  $w_0$  prav tako fiksen. V SCF primeru pa se polje  $\varphi$  določa hkrati s poljem  $\psi$ , zato vsaka sprememba polja  $\psi$  implicira tudi spremembo polja  $\varphi$ . Lastna energija  $\mathcal{E}_0$  se v Edwardsovem primeru določa skupaj z gostotnim poljem  $\psi$ , v SCF primeru pa skupaj z gostotnim *in* elektrostatskim poljem  $\varphi$ , to pa pripelje do prikazanega zamika med minimumom lastne energije in prehodom v bimodalno distribucijo. Lastna energija ni več ustrezen indikator prehoda, kar se najlepše vidi na sliki 7.3. Čeprav so krivulje lastnih energij monotone in ohranjajo predznak, sistem vseeno preide v - sicer zelo blago, pa vendar - površinsko vezano stanje. To jasno kaže sliki 7.3 vloženi graf, ki prikazuje gostotne profile  $\psi^2(w)$  pri tistih parametrih, pri katerih smo računali tudi prikazane lastne energije. Oglejmo si še sliki 7.4 in 7.5. Prva prikazuje grafe lastnih energij v primerih  $\sigma = 0.1 \sigma_{DNK}$  ter  $\sigma = 4.1 \sigma_{DNK}$  pri različnih vrednostih  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ . Pri nizki vrednosti  $\lambda_D = 1$  je vedenje lastne energije monotono ne glede na  $\sigma$  in  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ . Krivulje  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.1, 1.1, 2.1$  so pri  $\sigma = 0.1$  zelo rahlo razmaknjene, pri  $\sigma = 4.1 \sigma_{DNK}$  pa je njihov vpliv izdatnejši, gl. sliko 7.5. Po pričakovanjih se pri nizki makroionski gostoti naboja (gl. levi graf slike 7.4) energija vede monotono, pri visokih (desni graf iste slike) pa ne. Gostota naboja na makroionu ima torej, kar se tiče splošne funkcijske odvisnosti  $\mathcal{E}_0(w, \sigma, \lambda_D, (\lambda_D/\lambda_1)^2)$ , tu podoben



**SLIKA 7.4. Leva slika:** grafi lastnih energij pri parametrih  $\sigma = 0.1 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.1, 1.1$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.1, 2.1, 4.1$ . **Desna slika:** grafi lastnih energij pri parametrih  $\sigma = 4.1 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 0.1, 1.1$  nm,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.1, 2.1, 4.1$ . Grafi za navedene vrednosti  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  si sledijo pri določenem  $\sigma$  in  $\lambda_D$  od spodaj navzgor.

vpliv kot pri Edwardsovem primeru, hkrati pa ni več jasnih korelacij med minimumom lastne energije in preходом v površinsko vezano stanje. Iz slike 7.2 je moč natančneje sklepati, da variacija makroionske gostote naboja očitno ne vpliva na lego minimuma lastne energije. Podobno kaže tudi slika 7.5, kjer prikazujemo krivulje lastne energije pri fiksni vrednosti Debyevega radija  $\lambda_D = 1.1$  ter pri treh različnih vrednostih makroionske gostote naboja in razmerja  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ , ki meri gostoto polielektrolitov. Kar je zanimivo pri rezultatih, prikazanih na slikah 7.4 in 7.5 - in se tudi nanaša na zgoraj povedano - je dejstvo, da na lego minimuma ne vplivajo niti variacije  $\sigma$  (torej lastnosti makroionov) niti razmerje  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  (torej gostota polielektrolitov). Kot kaže, je edini parameter, ki vpliva na lego minimuma lastne energije, Debyeov radij  $\lambda_D$ . Ta na lego močno vpliva, kar kaže na to, kako pomembno vlogo v sistemu igra sol. Čim večji je Debyeov radij, v tem ožji Wigner-Seitzevi celici energija doseže svoj minimum. To je razumljivo, saj izjemno majhen  $\lambda_D$  pomeni zelo veliko zasenčitev makroionskega potenciala, temu primerno pa v gostotni porazdelitvi začnejo dominirati entropijski prispevki, ki preferirajo zgostitve na površini celice. Podobno, čeprav nekoliko manj izrazito vedenje opazimo tudi v obnašanju rešitev Edwardsove enačbe, gl. sliko 4.11. Tudi tam Debyeov radij narekuje pozicijo minimuma lastne energije.

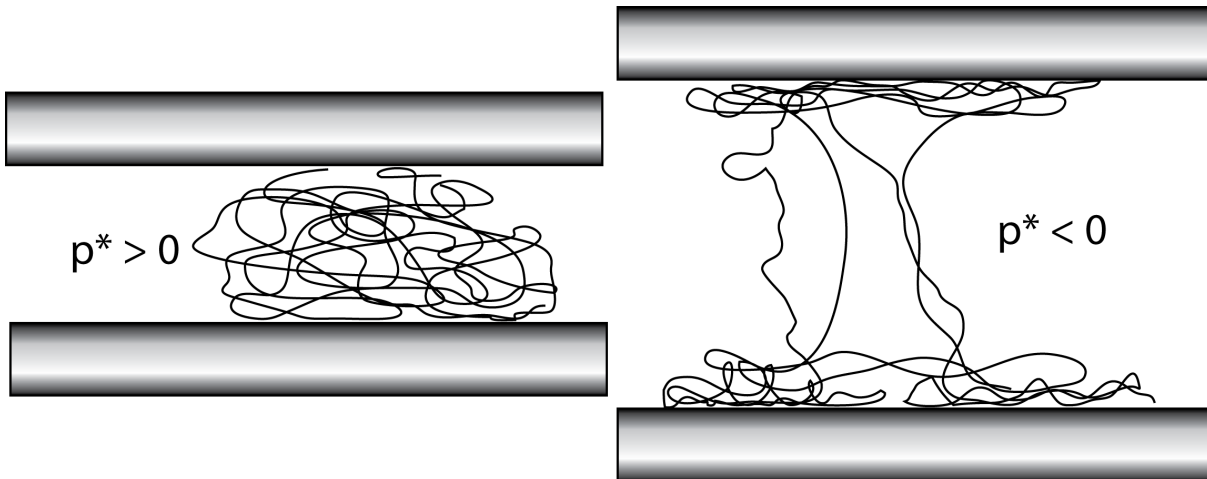




SLIKA 7.5. Grafi lastnih energij pri parametrih  $\sigma = 0.1, 2.1, 4.1 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 1.1$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.1, 1.1, 2.1$  (pri danem  $\sigma$  od spodaj navzgor). Variaciji  $\sigma$  in  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  ne vplivata na pozicijo minimuma lastne energije. To je vidno tudi na sliki 7.4.

## 7.2. Proste energije in sile med makroioni

Interakcijo med enako nabitima makroionoma v prisotnosti polielektrolita narekujejo trije mehanizmi. i) Entropični prispevki k steričnim interakcijam med makroionom in verigo, ki vedno pomenijo odboj makroionskih površin. ii) Senčena elektrostatska interakcija med nabitima površinama, ki prav tako vodi do odbojnih interakcij. iii) Mehka adsorpcija polielektrolita na obe nabiti površini, ki izvira iz direktnih elektrostatskih interakcij med polielektrolitom in nasprotno nabitima makroionskima površinama. Izraz mehka adsorpcija pomeni kvalitativno drugačno fizikalno vsebino kot pri 'običajni' adsorpciji, gl. [40]. Običajno se vzame adsorpcijsko energijo za konstantno in neodvisno od sistemskih parametrov, oz. ona sama je sistemski parameter. To vodi v situacijo, kjer je lastna energija sistema  $\mathcal{E}_0(w)$  monotona funkcija, gl. [40]. V primeru mehke adsorpcije elektrostatskega izvora pa adsorpcijska energija ni konstantna, temveč je odvisna od sistemskih parametrov na netrivialen način, ki ga eksplicitno niti ne poznamo. Boj omenjenih treh mehanizmov za prevlado v sistemu pripelje do nemonotonega vedenja lastne energije, proste energije in tudi sile med makroionskimi površinami.



SLIKA 7.6. Shematski prikaz polielektrolitnega mostičenja, ki vodi v privlake med enako nabitimi makroioni. Veriga je narisana s črno črto, makroioni DNK pa kot sivi vodoravni valji. **Levo:** veriga v ozki celici. Gostotno porazdelitev v največji meri določa robni pogoj  $\psi(a) = 0$ , da veriga ne more prodreti v makroion DNK. V tem režimu je sistem efektivno električno nevtralen in elektrostatika ne pride do izraza. Dominantne sile so sile zaradi izključevanja verige iz makroiona in tlak v sistemu je pozitiven. **Desno:** veriga v široki celici. Sile zaradi izključevanja verige iz makroiona niso več prevladujoče. Do izraza pride elektrostatika: veriga se zgosti v bližini makroionov, ter med njimi vzpostavi molekularne mostove. Zaradi entropične elastičnosti verige molekularni mostovi posredujejo med enako nabitimi makroioni privlačne interakcije - tlak v sistemu postane negativen.

Stalnica vseh spodaj prikazanih rezultatov je sterično izključevanje polielektrolitne verige iz makroiona, ki pri majhnih makroionskih separacijah, tj. v ozkih Wigner-Seitzevih celicah, generira trdo sredico interakcije, ki vedno pomeni močno pozitivne proste energije (pa tudi tlake in lastne energije). Sistem je ob močno dominantnih steričnih interakcijah efektivno električno nevtralen. Ko makroione dovolj približamo, neizogibno prevladajo sterične odbojne interakcije, gl. levo okno na sliki 7.6.

Ko makroione razmikamo, pa lahko ob ustreznih vrednostih sistemskih parametrov  $\sigma$ ,  $\lambda_D$  in  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  zadanemo predele faznega prostora, kjer interakcije med enako nabitimi površinami postanejo privlačne. Ta privlak izvira iz prepleta mehke adsorpcije polielektrolitne verige na makroione ter iz njene entropične elastičnosti, ki smo jo izpeljali na začetku disertacije, v razdelku 2.1.2. Dokler so medpovršinske razdalje majhne, je polielektrolit stisnjen v prostor med makroioni. Ko makroione razmikamo in razmaknemo prek neke mejne razdalje (ki jo lahko

preberemo iz spodnjih grafov tlaka v sistemu), začnemo polielektrolitno verigo, mehko adsorbirano na makroione, prav tako raztegovati. S tem nižamo število možnih verižnih konformacij, nižamo entropijo in opravljamo delo, s tem pa začne njegova prosta energija naraščati. Veriga se globalno vede elastično; ker pa je adsorbirana na makroione, med njimi generira privlačne interakcije, gl. desno okno na sliki 7.6.

Pri velikih makroionskih separacijah lahko makroionska elektrostatska interakcija prevlada nad mostičnimi interakcijami, kar pomeni, da na velikih razdaljah lahko spet pride do odboja. Obstajajo torej deli faznega prostora, kjer z večanjem makroionske razdalje preidemo režime odboja, privlaka in končno spet odboja.

V katerem režimu se sistem nahaja, je moč razbrati iz tlačnih krivulj. Da bi izračunali osmotski tlak v sistemu, tj. silo med makroionskimi površinami, moramo poznati prosto energijo sistema, ki jo, kot že omenjeno v razdelku 5.2.2, določimo iz particijske funkcije  $\Xi$  s pomočjo enačbe  $\mathcal{F}(w) = -(\beta V)^{-1} \ln \Xi$ , gl. enačbo (105):

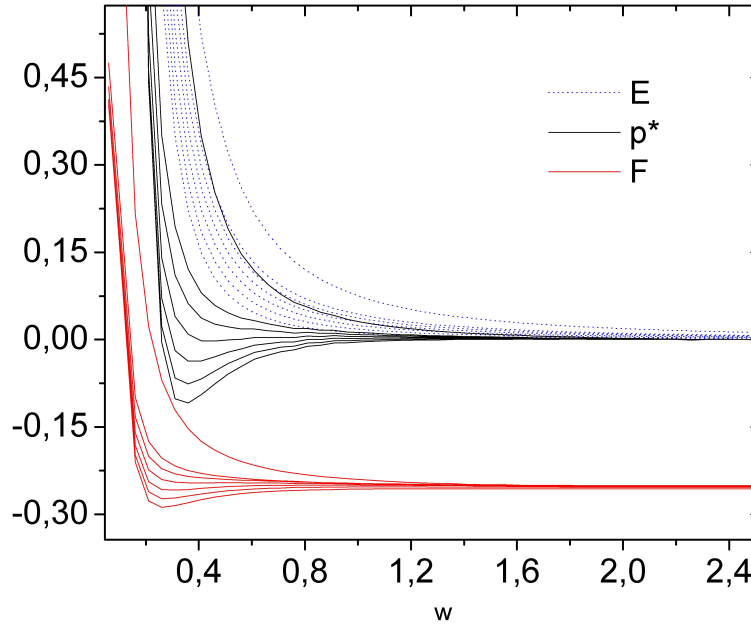
$$(118) \quad \mathcal{F}(w) = -\frac{1}{\beta V} \ln \Xi = k_B T N(N/S) \mathcal{E}_0(w) + 4\pi n_0 \int dw w \cosh(\beta e_0 \varphi(w)) + \\ + \beta \oint ds \sigma \varphi(s) - \frac{2\pi \epsilon \epsilon_0 \beta}{2} \int w dw (\nabla \varphi(w))^2.$$

Ker poznamo polji  $\psi$  in  $\varphi$  ter  $\mathcal{E}_0(w)$ , smo lahko prosto energijo računali direktno z numerično integracijo po gornji formuli. Za izračun osmotskih tlakov smo uporabili definicijo tlaka, ki tlak v sistemu enači z gostoto proste energije na središčni ploskvi med makroionoma, tj. na robu Wigner-Seitzeve celice:

$$(119) \quad p^* = - \left( \frac{\partial \mathcal{F}(w)}{\partial V} \right)_{w=w_{WS}}.$$

V prejšnjem poglavju smo predstavili vedenje lastnih energij na širokem področju faznega prostora (parameter  $\sigma$  je imel vrednosti med  $0.1 \sigma_{DNK}$  in  $6 \sigma_{DNK}$ ,  $(\lambda_D/b)$  pa med  $0.1$  in  $2.1$ ). Tu predstavljamo rezultate, ki smo jih dobili pri površinskih gostotah naboja, ki so blizu  $\sigma_{DNK}$ . Na grafih smo skupaj prikazali lastne energije, proste energije ter osmotske tlake. Pri analizi smo se v tem razdelku osredotočili na lastne in proste energije, medtem ko obravnavo osmotskih tlakov puščamo za naslednji razdelek, kjer bomo skupaj s tlaki analizirali še fazni prehod v sistemu.

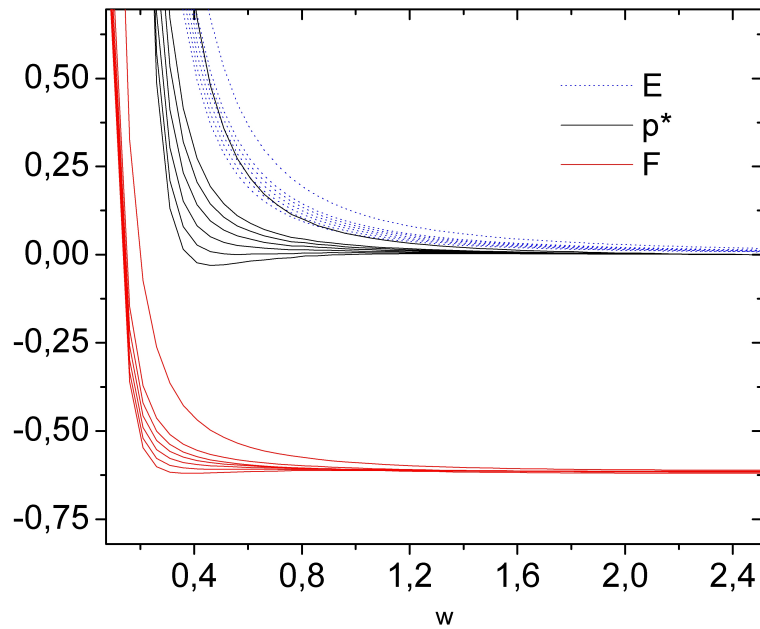
Graf 7.7 kaže vedenje lastne in proste energije ter tlaka pri sistemskih parametrih  $\sigma = 0.9 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.45 : 0.02 : 0.55$  in  $0.65$ . Vrednosti  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  si od  $0.45$  do  $0.65$  sledijo od spodaj navzgor. Če je v šibkem polju, tj. pri rešitvah Edwardsove enačbe, še veljalo, da vedenje proste energije enolično določa



SLIKA 7.7. Lastna energija (črtkana modra črta), prosta energija (rdeča črta) in osmotski tlak (črna črta) pri sistemskih parametrih  $\sigma = 0.9\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.45 : 0.02 : 0.55$  in  $0.65$ . Vrednosti  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  si od  $0.45$  do  $0.65$  sledijo od spodaj navzgor.

lastna energija, tukaj to ni več vsa resnica. Vedenje lastne energije je monotono pri vseh parametrih, medtem ko prispevki soli in zunanjšega polja poskrbijo za nemonotono vedenje proste energije. Slika 7.7 tudi že kaže nemonotono vedenje tlaka  $p^*$  ter prisotnost mostičnih interakcij (kjer je  $p^* < 0$ ), a o tem kasneje.

Naslednja grafa 7.8 in 7.9 prikazujeta sistem, v katerem je površinska gostota naboja na makroionih enaka  $\sigma_{DNK}$ . Graf 7.8 prikazuje  $\mathcal{E}$ ,  $F$  in  $p^*$  pri parametrih  $\sigma = \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.35 : 0.02 : 0.45$  in  $0.55$  (od spodaj navzgor). Graf 7.9 pa prikazuje  $\mathcal{E}$ ,  $F$  in  $p^*$  pri parametrih  $\sigma = \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55 : 0.02 : 0.65$  (od spodaj navzgor). Lastna energija na obeh grafih spet monotono pada s celičnim radijem, prosta energija pa ne. Iz primerjave obeh grafov lahko sklepamo na pomembnost elektrolitnega senčenja: pri manjšem radiju senčenja  $\lambda_D/b = 0.91$  je prosta energija opazno bolj monotona kot pri  $\lambda_D/b = 1.21$ . To je pričakovano, saj večji radiji senčenja omogočajo močnejše sklopitve polielektrolita z zunanjim povprečnim elektrostatskim poljem. Morda bi kdo oporekal, da smo hkrati z Debye-vim radijem spreminjali tudi gostoto polielektrolita  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ , in da torej ne moremo priti do enoznačnih zaključkov glede vloge senčenja, vendar ta očitek ne drži. Iz omenjenih grafov, ter tudi tistih kasneje navedenih, je razvidno, da so pri visokih gostotah polielektrolita (tj. pri visokih vrednostih  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ ) tako energijski kot

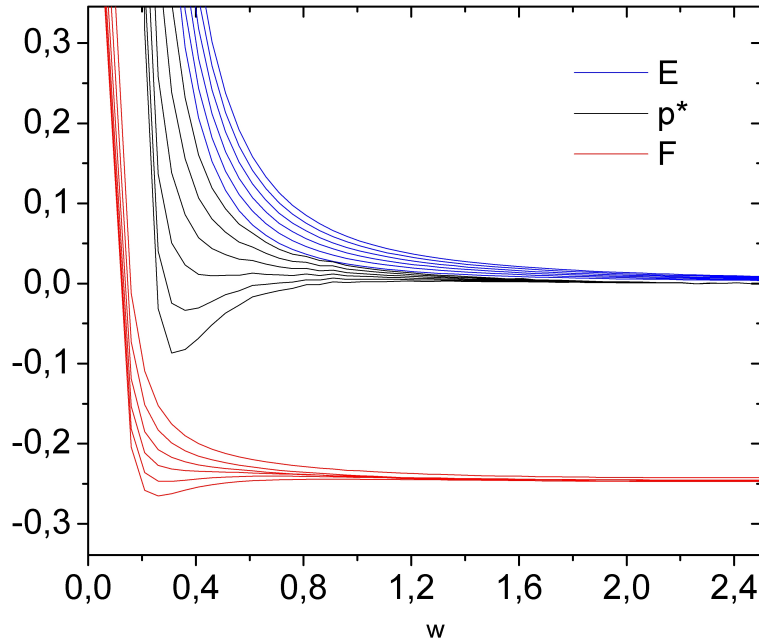


SLIKA 7.8. Energija, prosta energija in tlak pri parametrih  $\sigma = \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.35 : 0.02 : 0.45$  in  $0.55$  (od spodaj navzgor).

tlačni profili monotoni - to pomeni, da je v sistemu nad elektrostatskimi interakcijami prevlada sterika. Kljub temu lahko v zvezi z vlogo radija senčenja pridemo do nekaterih zaključkov, ki so popolnoma enoznačni - in to drži tudi za trditve, ki smo jih o radiju senčenja navedli zgoraj.

Oglejmo si namreč omenjena grafa. Sistem, katerega vedenje prikazujemo na grafu 7.8, ima manjšo vrednost  $\lambda_D/b$  in manjšo vrednost  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  od sistema z grafa 7.9. Majhen radij senčenja ( $\lambda_D/b = 0.91$ ) za sistem na sliki 7.8 pomeni, da je makroion učinkoviteje senčen kot v primeru  $\lambda_D/b = 1.21$  na sliki 7.9. Hkrati pa ne pozabimo, da so gostote polielektrolitov na grafu 7.8 nižje od gostot na grafu 7.9. Prvi sistem je torej močnejše senčen, in z nižjimi gostotami polielektrolita. Drugi sistem je šibkeje senčen in z višjimi gostotami polielektrolita. Če bi imela oba enaki gostoti polielektrolita, bi lahko nesporno trdili, da ima radij senčenja takšno vlogo, kot smo jo zgoraj opisali. Ker pa smo hkrati spremenili še gostoto polielektrolita, lahko to trdimo še toliko *bolj*, ne manj. Gostoto polielektrolita smo namreč v drugem primeru povečali v primerjavi s prvim, pa sta vendar tlak in prosta energija opazno bolj nemonotona.

Če še nekoliko povečamo gostoto naboja na površini makroiona, kot smo to storili na sliki 7.10, je prehod iz sterično dominiranega v elektrostatsko dominiran sistem še toliko lepše viden. Slika 7.10 prikazuje  $\mathcal{E}$ ,  $F$  in  $p^*$  pri parametrih

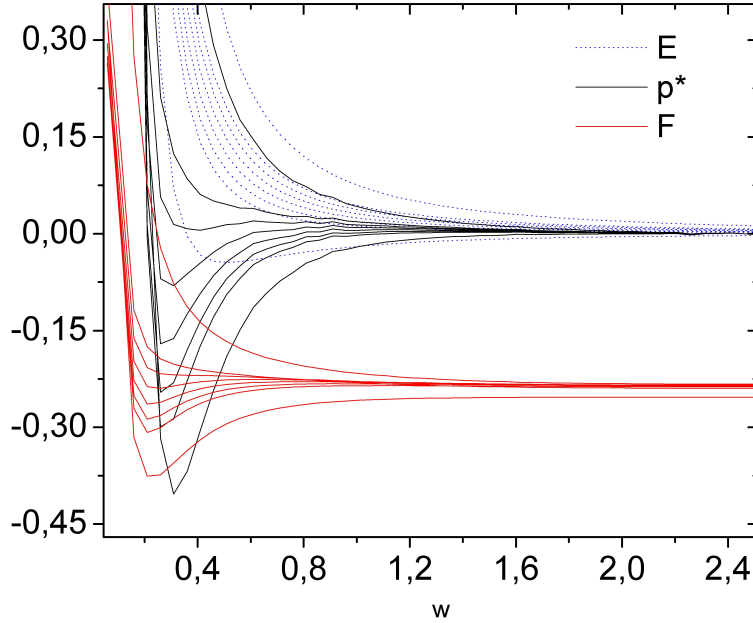


SLIKA 7.9. Energija, prosta energija in tlak pri parametrih  $\sigma = \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55 : 0.02 : 0.65$  (od spodaj navzgor).

$\sigma = 1.2\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55, 0.65 : 0.02 : 0.75$  in  $0.85$  (od spodaj navzgor). Pri majhnih gostotah polielektrolita je sta tako  $\mathcal{E}$  kot  $F$  nemonotona; tlak pa -kot odvod  $F$  - še toliko bolj.

Za dodatno ponazoritev vpliva soli si oglejmo graf 7.11, ki prikazuje  $\mathcal{E}$ ,  $F$  in  $p^*$  pri fiksni gostoti naboja  $\sigma = 1.3\sigma_{DNK}$  in fiksni gostoti polielektrolita  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.65$ , ter pri različnih vrednostih  $\lambda_D/b = 0.91 : 0.05 : 1.21$  (na sliki od zgoraj navzdol). Ta graf onkraj vsakega dvoma kaže, kako pomemben dejavnik je pri določanju dominacije steričnih oz. elektrostatskih interakcij količina soli, tj. radij senčenja, v sistemu. Pri močnejšem senčenju  $\lambda_D/b = 0.91$  so grafi vseh dotičnih količin monotoni, nato pa z večanjem radija senčenja, tj. z manjšanjem gostote soli, preidejo v izrazito elektrostatsko dominirano področje. Edino v zelo ozkih celicah sterične interakcije neizogibno dominirajo.

Naše teoretične rezultate želimo primerjati z eksperimentalnimi. Članka, ki bi poročal o eksperimentalni določitvi tlakov v sistemu, kot je naš (DNK v kolumnarni fazi + polielektrolit + sol) žal nismo zasledili. Obstaja pa nekaj člankov, ki poročajo o faznih diagramih DNK brez polielektrolita ter tudi o pojavljanju kolumnarnih faz in tlakov v njih, gl. npr. [15], [16] in [14]. Iz citiranih člankov lahko izvemo velikostne rede tlakov v kolumnarnih fazah DNK: gibljejo se med  $0.1 - 10$  pN/nm<sup>2</sup> gl. [16], [15]. Za izračun fizikalnih vrednosti prikazanih tlakov je potrebno



SLIKA 7.10. Količine  $\mathcal{E}$ ,  $F$  in  $p^*$  pri parametrih  $\sigma = 1.2\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55, 0.65 : 0.02 : 0.75, 0.85$  (od spodaj navzgor). Povečana gostota naboja na makroionu vodi skupaj z razmeroma velikim Debyevim radijem vodi v pri dovolj nizkih gostotah polielektrolita v nemonotono vedenje lastne energije.

brezdimenzijski tlak  $p^*$  preračunati v dimenzijsko obliko

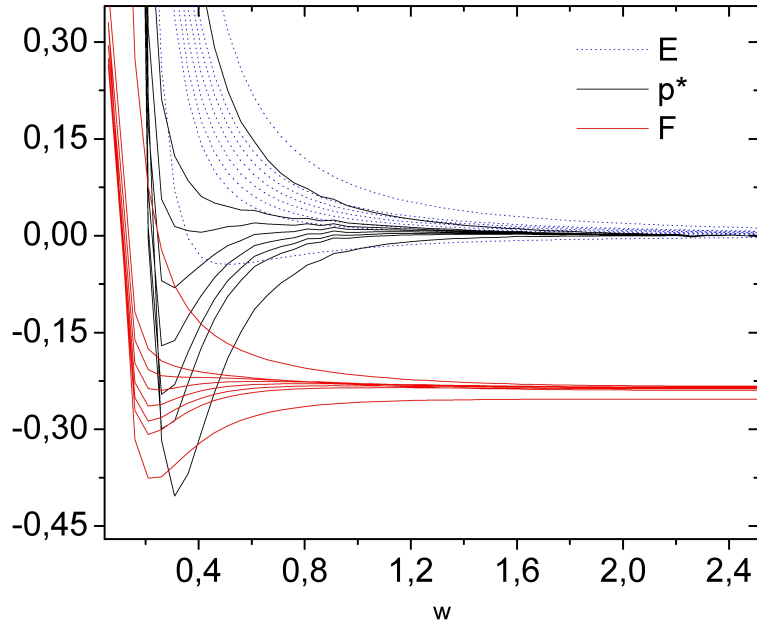
$$(120) \quad p = \frac{\epsilon\epsilon_0(k_B T)^2}{(e_0\lambda_D)^2} p^*,$$

pri čemer je  $\epsilon = 80$  dielektričnost vode,  $k_B T = 25$  meV termična energija pri sobni temperaturi,  $e_0$  osnovni naboj,  $\lambda_D$  pa Debyeov radij solne raztopine. Pri teh vrednostih konstant se izračunani tlaki v sistemu gibljejo med  $-0.15 - 10$  pN/nm<sup>2</sup>, kar je v okviru velikostnega reda skladno z vrednostmi, ki so jih v kolumnarnih (kristalnih in heksatičnih) fazah izmerili v [15] in [16]. Naš sistem se od merjenih v [15] in [16] razlikuje po vsebnosti polielektrolitne verige, ki lahko med makroioni posreduje privlačne interakcije, tj. povzroči negativne tlake. Ker se tlak  $p$  skalira kot

$$p \sim \lambda_D^{-2} p^*,$$

na spodnjih grafih raje prikazujemo brezdimenzijsko različico  $p^*$ , smo pa na vseh grafih navedli fizikalne vrednosti osmotskih tlakov za značilne točke krivulj.

**7.2.1. Mostične interakcije med makroioni in fazni prehod.** Kot je razvidno iz mnogih v disertaciji predstavljenih tlačnih odvisnosti, lahko polielektrolit



SLIKA 7.11. Količine  $\mathcal{E}$ ,  $F$  in  $p^*$  pri fiksni gostoti naboja  $\sigma = 1.3\sigma_{DNK}$  in fiksni gostoti polielektrolita  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.65$ , ter pri različnih vrednostih  $\lambda_D/b = 0.91 : 0.05 : 1.21$  (na sliki od zgoraj navzdol).

prek mehke adsorpcije med enako nabitima makroionoma posreduje privlačne interakcije. Te izvirajo iz entropične elastičnosti verige, ki je vzpostavila molekularne mostove med makroionoma in se zgostila v njuni bližini [64]. Dokler obnašanje sistema dominira entropija, je veriga zbrana na površini celice (na sredini med makroioni) in vse interakcije so odbojne. Z razmikom makroionov ali povečanjem radija senčenja ipd. postane energijsko ugodnejša mehka adsorpcija na makroion. V tem primeru imamo opravka s površinsko vezanim stanjem in ko razmikamo makroione, hkrati raztegujemo tudi verigo, ki je na njih adsorbirana. Z raztegovanjem verige nižamo število njenih možnih konformacij, zato entropija pada, prosta energija verige pa raste s kvadratom razdalje med koncema verige,

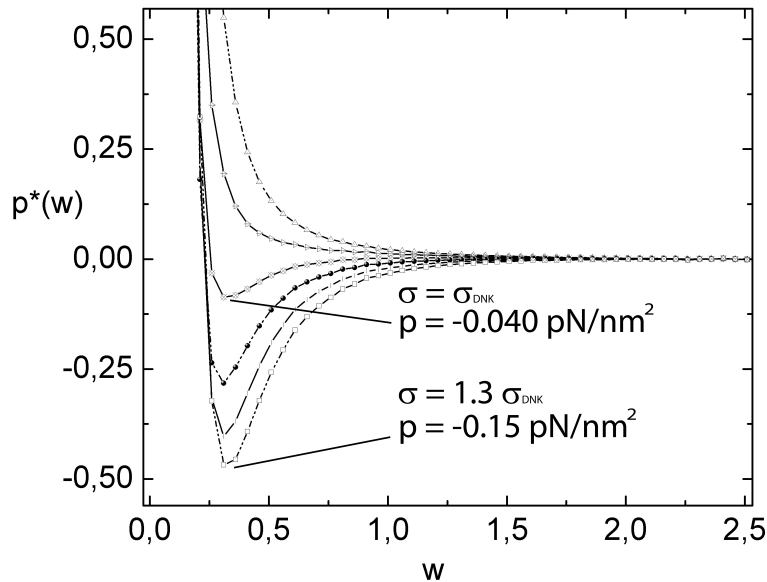
$$F(\mathbf{R}_{ee}) = F_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{3k_B T}{N b^2} \right) R_{ee}^2$$

kar smo pokazali v uvodu, gl. formulo (6); smo torej v elastičnem režimu.

Oglejmo si sedaj izračunane sile med makroioni v solni kopeli ob prisotnosti polielektrolitnih verig. Samousklajeni sistem (109) smo reševali na širokem področju faznega prostora. Kot bomo videli, je sistem ob majhnih radijih senčenja predvidljivo sterično dominiran, pri večjih radijih senčenja in nizkih gostotah polielektrolita pa je elektrostatično dominiran. Pokazali smo, da na zamejenem področju faznega prostora  $(\sigma, \lambda_D/b, (\lambda_D/\lambda_1)^2, w_{WS})$  pride do faznega prehoda ter do



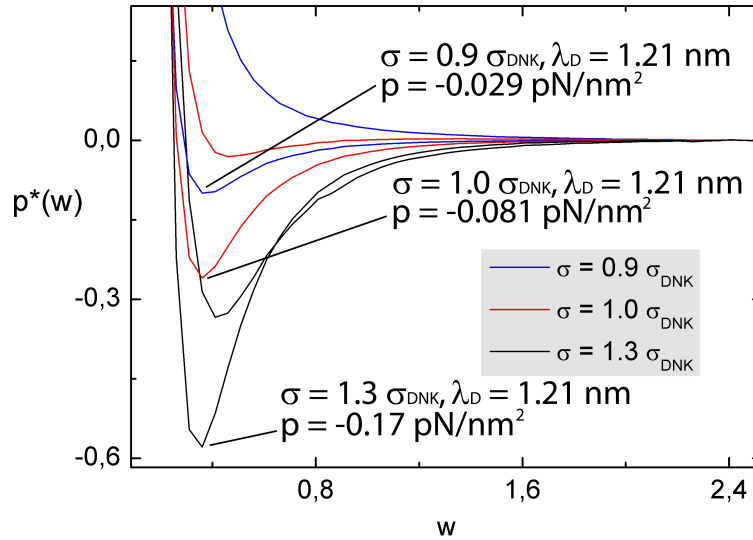
koeksistence dveh faz. Kar nas je v disertaciji še zlasti zanimalo, pa je prehod med tema dvema režimoma. To se najlepše vidi iz grafov osmotskega tlaka, ki imajo pri določenih vrednostih ( $\sigma$ ,  $\lambda_D/b$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ ,  $w_{WS}$ ) van der Waalsovsko odvisnost od celičnega radija.



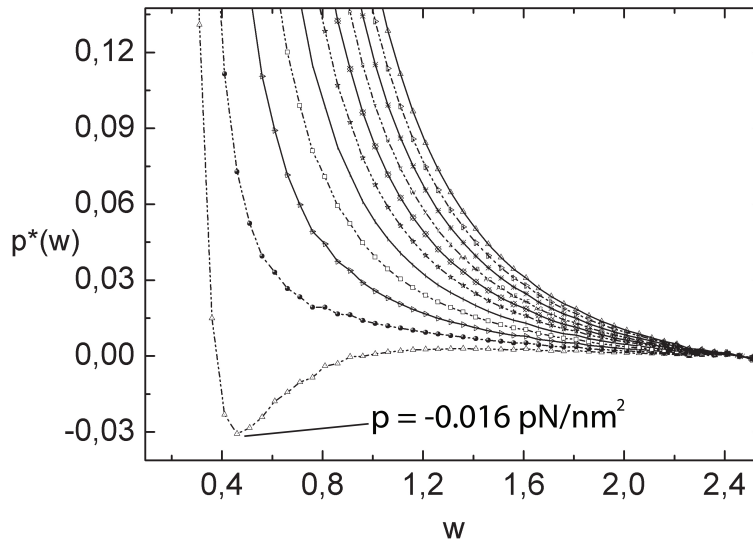
SLIKA 7.12. Brezdimenzijski osmotski tlak  $p^*$  v sistemu pri parametrih  $\sigma = 0.8 : 0.1 : 1.3 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55$ . Grafi si za  $\sigma = 0.8 : 0.1 : 1.3$  sledijo od zgoraj navzdol. Vložene vrednosti dimenzijskega tlaka  $p = \epsilon\epsilon_0(k_B T)^2 p^*/(e_0 \lambda_D)^2$  tako tu kot na kasnejših grafih predstavljajo iz brezdimenzijskih vrednosti izračunane maksimalne vrednosti privlačne interakcije med makroioni.

Graf 7.12 prikazuje tlačne odvisnosti v sistemu pri fiksni količini soli in pri fiksni gostoti polielektrolita. Variirali smo površinsko gostoto naboja in rezultati niso presenetljivi. Za primera  $\sigma = \sigma_{DNK}$  in  $\sigma = 1.3 \sigma_{DNK}$  navajamo tudi maksimalno vrednost  $p = \epsilon\epsilon_0(k_B T)^2 p^*/(e_0 \lambda_D)^2$  privlačne interakcije med makroioni. Tako je  $p_{\min}(\sigma_{DNK}) = -0.04 \text{ pN/nm}^2$  in  $p_{\min}(1.3\sigma_{DNK}) = -0.15 \text{ pN/nm}^2$ . Pri razmeroma nizkih gostotah naboja  $\sigma = 0.8\sigma_{DNK}$  tlak monotono pada s celičnim radijem (kar implicira dominacijo izključitvenega robnega pogoja  $\psi(a) = 0$ ), pri višjih gostotah pa začnejo prevladovati elektrostatske interakcije. Tu prosta energija ni več monotona in veriga se v ravnovesnem stanju zgošča v bližini makroionov. Pri teh vrednostih sistemskih parametrov se to zgodi brez faznega prehoda.

Podobno sporočilo dobimo iz grafa 7.13, ki kaže tlačne izoionske krivulje (krivulje  $p^*(w)$  pri fiksnih vrednostih  $\lambda_D/b$ ) pri treh različnih gostotah naboja, dveh radijih



SLIKA 7.13. Osmotski tlak pri treh različnih gostotah naboja ( $\sigma = 0.9, 1, 1.3\sigma_{DNK}$ ), dveh radijih senčenja ( $\lambda_D/b = 0.91, 1.21$  od zgoraj navzdol) in fiksni gostoti polielektrolita ( $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.35$ ).

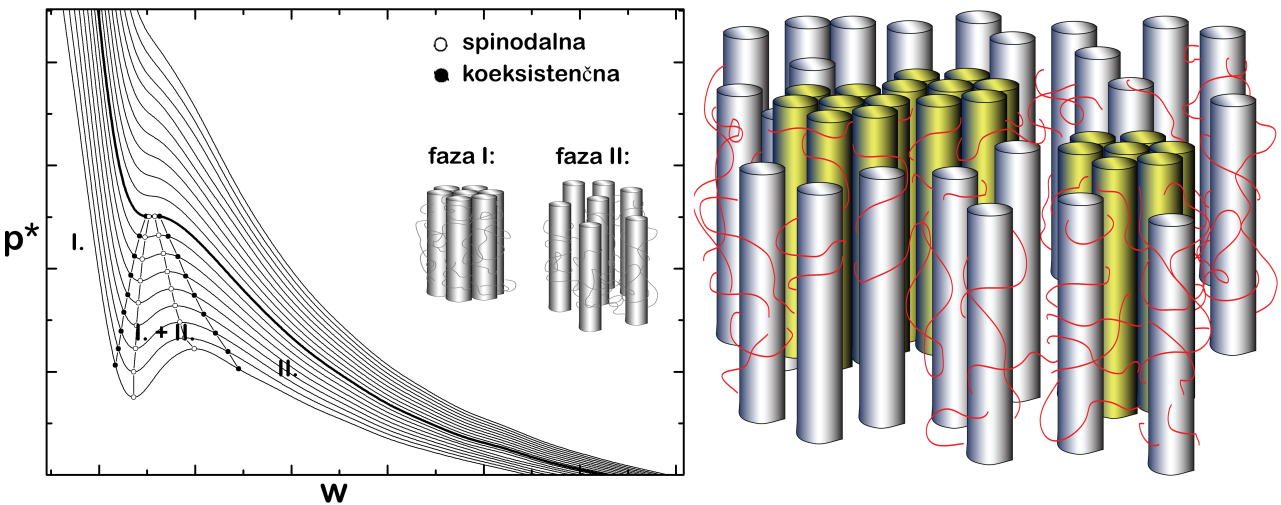


SLIKA 7.14. Osmotski tlak pri parametrih  $\sigma = \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.35 : 0.05 : 0.85$  (od spodaj navzgor). Vložena vrednost  $p = -0.016 \text{ pN/nm}^2$  označuje maksimalno velikost privlačne interakcije med makroioni v primeru  $\sigma = \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.35$ .

senčenja in fiksni gostoti polielektrolita. Tu lahko hkrati opazujemo vpliv gostote naboja na makroionu in vpliv variacije radija senčenja pri dotični gostoti. Pri  $\sigma = 0.9 \sigma_{DNK}$  pri majhnem radiju senčenja dominira sterika (še enkrat opozarjamo,

da za monotone profile tlaka tu ni odgovorna sterika v smislu izključitvenih volumnov, temveč robni pogoj  $\psi(a) = 0$ , ki verigi ne pusti prodreti v makroion), pri večjem pa elektrostatika. Pri radiju senčenja  $\lambda_D = 1.21$  nm navajamo še največje vrednosti polielektrolitno posredovanih privlačnih interakcij  $p = \epsilon\epsilon_0(k_B T)^2 p^*/(e_0 \lambda_D)^2$  pri vseh treh gostotah naboja na makroionih. Velikost privlačnih interakcij je močno odvisna od površinskega naboja na makroionu in z večanjem  $\sigma$  strmo narašča. Pri višjih gostotah naboja elektrostatika dominira ne glede na radij senčenja, vseeno pa je pri večjih radijih senčenja dominacija izdatnejša.

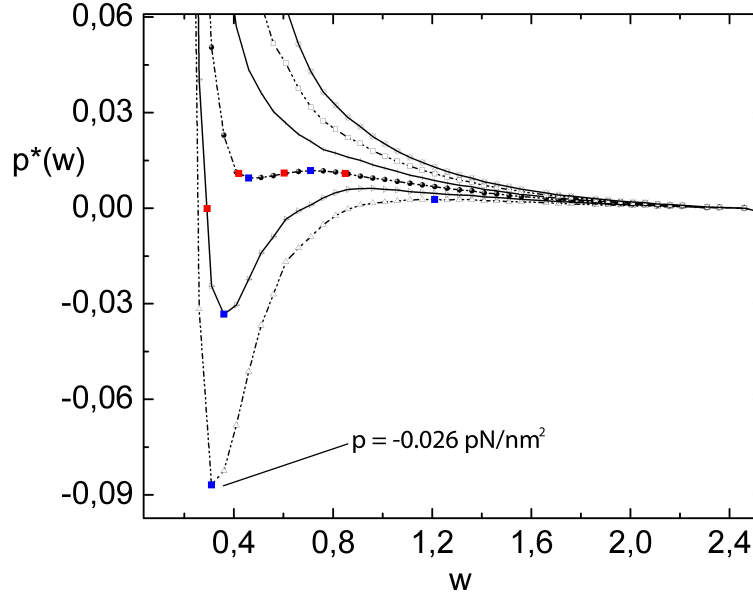
Na grafu 7.14 so prikazane tlačne krivulje za molekulo DNK pri  $\lambda_D/b = 0.91$  in  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.35 : 0.05 : 0.85$  (od spodaj navzgor). Pri  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.35$  pri dovolj velikih celicah prevladajo elektrostatski vplivi, pri ostalih primerih pa povsod dominira sterika. Faznega prehoda med različnimi fazami tu ni opaziti, najdemo pa ga, če povečamo radij senčenja na  $\lambda_D/b = 1.21$ , gl. še sliko 7.16.



SLIKA 7.15. **Levo:** Shematski prikaz koeksistenčne in spinodalne krivulje. Na področju med koeksistenčno krivuljo (črne točke) in spinodalno krivuljo (bele točke), obstajajo metastabilna stanja sistema. **Desno:** Shematski prikaz soobstoja dveh faz s heksagonalno simetrijo. Znotraj manj urejene faze (sivi valji) se nahajajo otoki bolj kristalizirane faze (rumeni valji). Molekularno verigo predstavlja rdeča nit.

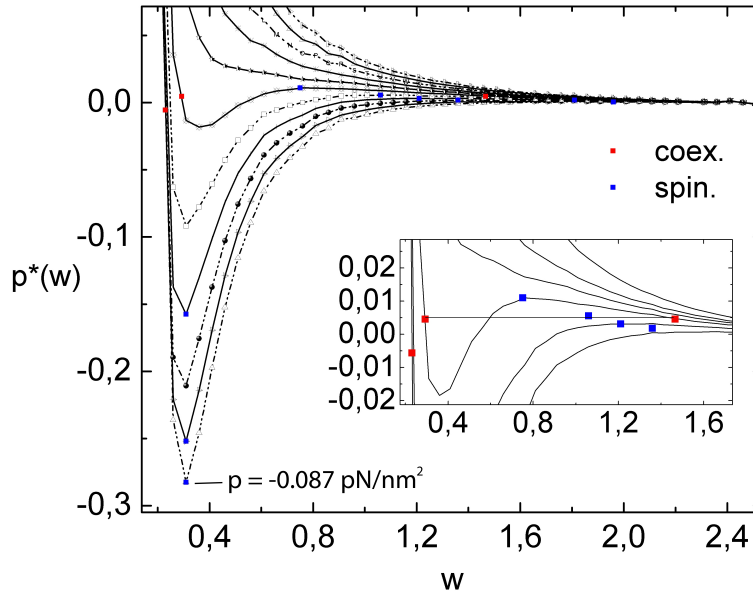
Levo okno slike 7.15 prikazuje van der Waalsovske izoterme ter spinodalno in koeksistenčno krivuljo. Spinodalna krivulja zamejuje področje z negativno stisljivostjo. Taka stanja so nestabilna in v naravi ne morejo obstajati. Med koeksistenčno in spinodalno krivuljo je področje metastabilnih stanj, izven koeksistenčne krivulje pa - dokler smo pod kritično izotermo - ena ali druga faza, kot kaže levo

okno. Na desnem oknu slike 7.15 je skica sistema med faznim preходом. Če začnemo iz stanja s široko celico ter potujemo po izotermi k ožjim celicam, se med faznim preходом začnejo v manj urejeni fazi (faza I, sivi valji) pojavljati otoki druge faze (faza II, rumeni valji), ki na točki, ko preidemo koeksistenčno krivuljo na levi strani, napolnijo celoten sistem.



SLIKA 7.16. Osmotski tlak v bližini faznega prehoda pri parametrih  $\sigma = \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55 : 0.02 : 0.65$  (od spodaj navzgor). Z rdečimi točkami so označene točke koeksistenčne krivulje, z modrimi pa točke spinodalne krivulje.

Na sliki 7.16 prikazujemo izračunane tlake pri parametrih  $\sigma = \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55 : 0.02 : 0.65$  (od spodaj navzgor). Z rdečimi točkami so označene točke koeksistenčne krivulje, z modrimi pa točke spinodalne krivulje. Na področju med koeksistenčno in spinodalno krivuljo obstajajo metastabilna stanja sistema, pod spinodalno krivuljo pa so stanja nestabilna in v naravi ne morejo obstajati. Edina točka na spinodalni krivulji, ki ustreza možnemu fizikalnemu stanju sistema, je kritična točka. Vložena vrednost  $p = -0.016$  pN/nm<sup>2</sup> označuje maksimalno velikost privlačne interakcije  $p = \epsilon\epsilon_0(k_B T)^2 p^*/(e_0 \lambda_D)^2$  med makroioni v primeru  $\sigma = \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55$ . Izoionske krivulje so tukaj van der Waalsove oblike, zato smo jih analizirali z Maxwellovimi konstrukcijami, izračunali koeksistenčne in spinodalne krivulje ter poiskali kritične točke. Kritična točka lahko obstaja le v sistemih, kjer je razlika med fazami zgolj kvantitativna, tj. kjer se fazi razlikujeta zgolj v stopnji interakcije med molekulami, sicer pa imata enako simetrijo, gl. desno okno na sliki 7.15.

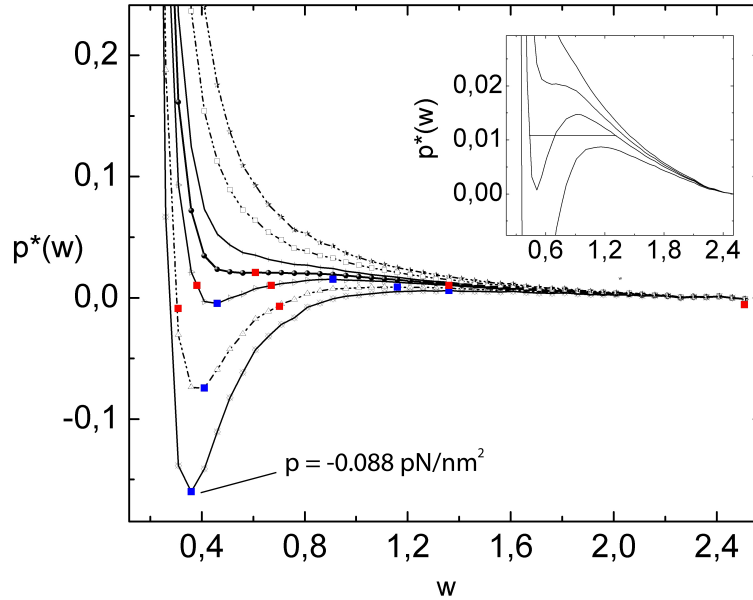


SLIKA 7.17. Osmotski tlak v sistemu pri parametrih  $\sigma = 1.1\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55 : 0.02 : 0.75$  (od spodaj navzgor). Na grafih je lepo viden fazni prehod, z rdečimi točkami so označene točke koeksistenčne krivulje, z modrimi pa točke spinodalne krivulje. Vloženi graf prikazuje eno od Maxwellovih konstrukcij, vložena vrednost  $p = -0.087 \text{ pN/nm}^2$  označuje maksimalno velikost privlačne interakcije med makroioni v primeru  $\sigma = 1.1\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55$ .

Na slikah 7.17 in 7.18 prikazujemo osmotske tlake v sistemu pri parametrih  $\sigma = 1.1\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.55 : 0.02 : 0.75$  (od spodaj navzgor) ter pri parametrih  $\sigma = 1.3\sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.50 : 0.02 : 0.60$  (od spodaj navzgor). Fazni prehod je v obeh primerih jasno viden, primera Maxwellovih konstrukcij pa sta v vloženi grafih. Ponovno so z rdečimi točkami so označene točke koeksistenčne krivulje, z modrimi pa točke spinodalne krivulje. Na grafu 7.17 ocenjujemo maksimalni polielektrolitno posredovani privlak na  $p = -0.087 \text{ pN/nm}^2$ , na grafu 7.18 pa na  $p = -0.088 \text{ pN/nm}^2$ .

### 7.3. Koeksistenčne krivulje in odvisnost $p_c^*(\sigma/\sigma_{DNK})$

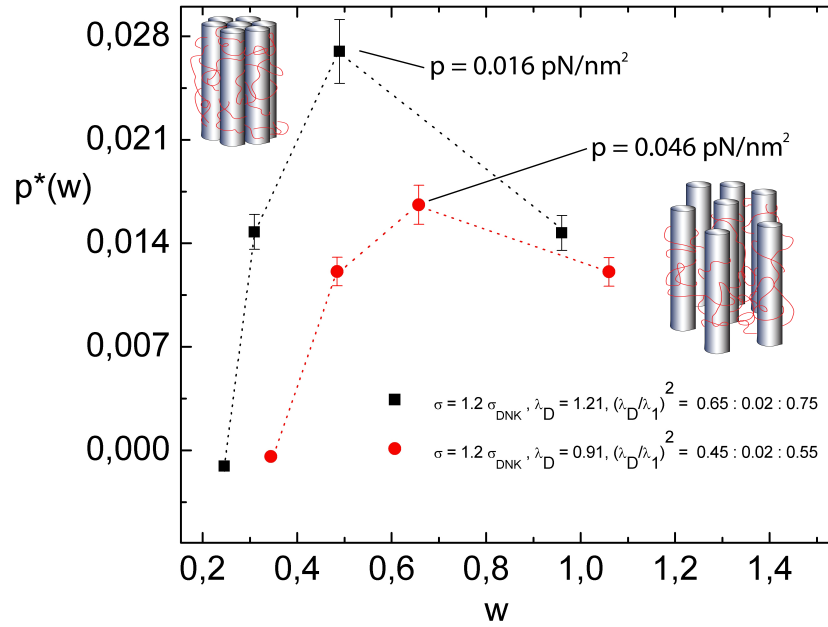
V prejšnjih sekcijah smo pokazali rešitve sistema (109). Začeli smo z gostotnimi polji in elektrostatskim poljem v sistemu, nato prikazali lastne energije, proste energije in nazadnje še tlačne odvisnosti. Pri določenih vrednostih sistemskih parametrov smo pokazali, da so tlačne krivulje  $p^*(w_{WS})$  van der Waalsove oblike, kar pomeni, da imamo v sistemu zvezni fazni prehod brez parametra urejenosti med fazama z isto simetrijo. V sistemu se ob prehodu simetrija ne zlomi, le mrežna



SLIKA 7.18. Osmotski tlak v sistemu pri parametrih  $\sigma = 1.3 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.50 : 0.02 : 0.60$ . Na grafih je lepo viden fazni prehod, z rdečimi točkami so označene točke koeksistenčne krivulje, z modrimi pa točke spinodalne krivulje. Vloženi graf prikazuje eno od Maxwellovih konstrukcij, vložena vrednost  $p = -0.088 \text{ pN/nm}^2$  označuje maksimalno velikost privlačne interakcije med makroioni v primeru  $\sigma = 1.3 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.50$ .

konstanta kolumnarne faze pade in pride do zveznega prehajanja med bolj (faza I) in manj (faza II) kondenzirano fazo. Razlika med fazama I in II je izključno kvantitativna, razlikujeta se zgolj v stopnji interakcij med molekulami gl. npr. [84], str. 258, ter desno okno slike 7.15.

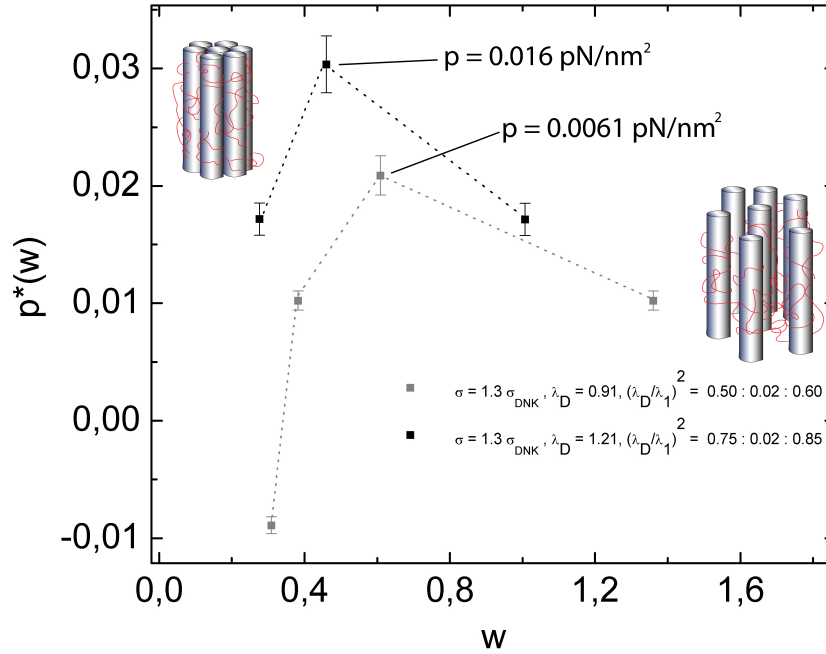
Povejmo nekaj splošnih opazk glede vpliva gostote polielektrolitnih verig na vedenje sistema. Pri visokih vrednostih parametra  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ , tj. pri visokih gostotah polielektrolita, je sistem stalno v fazi z nižjo povprečno mrežno konstanto: tu DNK makroionov ni mogoče zblíževati brez izdatnih vložkov dela. Stisljivost  $\chi = -V^{-1}(\partial V/\partial p)$  je stalno pozitivna in v limiti majhnih celic pada proti nič, gl. npr. sliko 7.17. Ta padec k ničli se pojavi bistveno bolj na račun steričnega robnega pogoja  $\psi^2(a) = 0$  kot na račun elektrostatskega odboja med makroioni. To utemeljujemo s tem, da lahko z rahlimi variacijami  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  bistveno bolj vplivamo na  $p - V$  profile kot z variacijami površinske gostote naboja na makroionu. Pri dovolj visoki vrednosti  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  je bilo nemogoče povečati makroionsko gostoto naboja do te mere, da bi izsilili površinska vezana stanja. Gostotni profili  $\psi^2$  so ostali monomodalni za vse vrednosti  $\sigma$ .



SLIKA 7.19. Koeksistenčni krivulji pri parametrih  $\sigma = 1.2 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.65 : 0.02 : 0.75$  (črne točke), ter pri  $\sigma = 1.2 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.45 : 0.02 : 0.55$  (rdeče točke). Vrisane so točke, izračunane iz Maxwellove konstrukcije, ter v ustreznih režimih tudi skici faz, med katerima pride do prehoda. Črtkane črte so tu in na spodnjih grafih zgolj za vizualno oporo.

Pri nizkih vrednostih  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$  je situacija drugačna: tu je gostota polielektrolita dovolj nizka, da sterični prispevek polielektrolita ni dominanten. Tu pride do izraza polielektrolitno premoščanje, ki med enako nabitimi makroioni posreduje privlačne interakcije. O tem pričajo negativne vrednosti tlaka in stisljivosti. Na določenih intervalih faznega prostora je sistem podvržen faznemu prehodu. Kje natanko se to zgodi, je odvisno od vseh sistemskih parametrov - kot je tudi razvidno iz grafov v tem poglavju. Ko sledimo tlačni krivulji  $p(V)_{(\lambda_D/\lambda_1)^2}$  pri konstantni gostoti polielektrolita, preidemo iz področja z eno fazo prek področja, kjer sta fazi v ravnovesju, v področje z drugo fazo. Pri velikih celičnih radijih se sistem nahaja v fazi I in ima veliko pozitivno stisljivost. Ko Wigner-Seitzov radij manjšamo do te mere, da vstopimo na področje znotraj koeksistenčne krivulje, preidemo na področje faznega prehoda, kjer stisljivost divergira: tlak se z ožanjem celice ne spreminja. Med procesom stiskanja se v dvofaznem sistemu, kjer sta fazi I in II v ravnovesju, več delež faze I. Ko celični radij zmanjšamo dovolj, da 'zadenemo' ob koeksistenčno krivuljo, je ves sistem v fazi I. Tu stisljivost močno pade in tlak

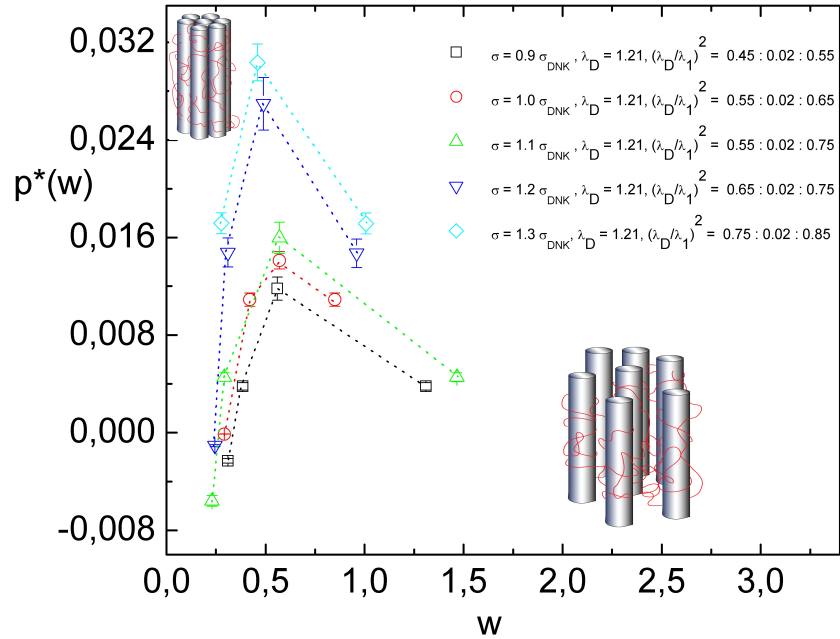




SLIKA 7.20. Koeksistenčni krivulji pri parametrih  $\sigma = 1.3 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.65 : 0.02 : 0.75$  (črne točke), ter pri  $\sigma = 1.2 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.45 : 0.02 : 0.55$  (sive točke). Vrisane so točke, izračunane iz Maxwellove konstrukcije, ter v ustreznih režimih tudi skici faz, med katerima pride do prehoda.

začne z nadaljnim manjšanjem celičnega radija divergirati. V zvezi z grafi koeksistenčnih krivulj v tem poglavju dodajamo opozorilo, da so črtkane krivulje, ki na grafih povezujejo točke, tu zgolj v vizualno oporo in nimajo fizikalne vrednosti. Slika 7.19 prikazuje koeksistenčni krivulji pri parametrih  $\sigma = 1.2 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.65 : 0.02 : 0.75$  (črne točke), ter pri  $\sigma = 1.2 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.45 : 0.02 : 0.55$  (rdeče točke). V grafu prikazane točke smo izračunali prek Maxwellove konstrukcije za dvofazni sistem v faznem ravnovesju. Graf nakazuje vpliv radija senčenja, tj. gostote elektrolita v sistemu. Pri višjih radijih senčenja, tj. pri izdatnejšem makroionskem elektrostatskem vplivu, se kritična točka nahaja pri višjem tlaku in manjšem celičnem radiju. (Mimogrede, nad kritično točko ne moremo govoriti o razliki v fazah, sistem tam postane homogen [84].) Podoben vpliv variacij radija senčenja kaže slika 7.21, ki prikazuje koeksistenčni krivulji pri parametrih  $\sigma = 1.3 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 1.21$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.65 : 0.02 : 0.75$  (črne točke), ter pri  $\sigma = 1.2 \sigma_{DNK}$ ,  $\lambda_D/b = 0.91$ ,  $(\lambda_D/\lambda_1)^2 = 0.45 : 0.02 : 0.55$  (sive točke). Obe sliki kažeta, da z višanjem radija  $\lambda_D/b$  senčenja dosežemo, da ima sistem van der Waalsovski tlačni profil tudi tam, kjer pri nižjih  $\lambda_D/b$  že dominira sterika in so tlačni profili monotoni.

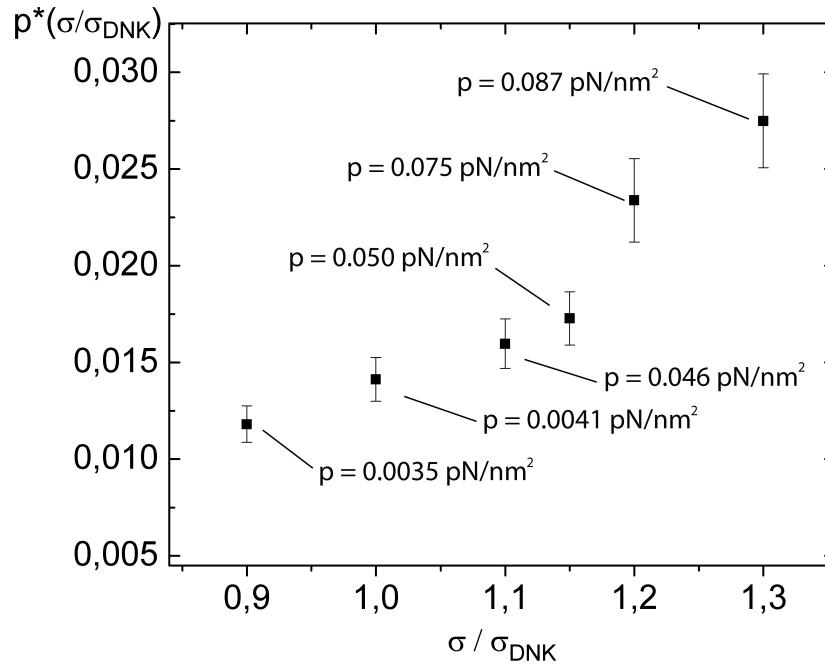




SLIKA 7.21. Niz koeksistenčnih krivulj pri različnih vrednostih makroionske gostote naboja  $\sigma = 0.9 : 0.1 : 1.3 \sigma_{DNK}$ , ter pri  $\lambda_D/b = 1.21$ . Vrednosti  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ , pri katerih je v posameznem primeru prišlo do faznega prehoda, so navedene na grafu. Vrisane so točke, izračunane iz Maxwelllove konstrukcije, ter v ustreznih režimih tudi skici faz, med katerima pride do prehoda.

Soroden nauk lahko potegnemo iz slike 7.21, ki prikazuje niz koeksistenčnih krivulj pri različnih vrednostih makroionske gostote naboja  $\sigma = 0.9 : 0.1 : 1.3 \sigma_{DNK}$ , ter pri  $\lambda_D/b = 1.21$ . Vrednosti  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ , pri katerih je v posameznem primeru prišlo do faznega prehoda, so navedene na grafu. Pri nižjih gostotah naboja se tudi kritične točke nahajajo pri nižjih tlakih, kar pomeni, da pri nižjih gostotah naboja ob višanju tlaka v sistemu hitreje prevladajo sterične interakcije nad premostitvenimi. Sile elektrostatskega premoščanja so pri višjih gostotah naboja na makroionu dlje časa enakovredne ali močnejše od steričnih. Poleg tega se tudi kritična točka ob večanju gostote naboja na makroionu zlagoma seli na krivulje  $p(V)_{(\lambda_D/\lambda_1)^2}$  z vedno višjimi vrednostmi  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ . To pomeni, da pri višjih makroionskih gostotah naboja sterika izgubi premoč nad premoščanjem pri relativno višjih vrednostih  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ . Z drugimi besedami, pri višjih gostotah naboja sterika preneha dominirati že pri tistih vrednostih  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ , ki pri nižjih gostotah naboja še zadostujejo za sterično dominacijo in monotone tlačne profile.

Naraščanje kritičnega tlaka z gostoto naboja prikazujemo na sliki 7.22. Gostoto naboja smo spreminjali od  $\sigma = 0.9 \sigma_{DNK}$  do  $\sigma = 1.3 \sigma_{DNK}$  s korakom 0.1. Vrednosti



SLIKA 7.22. Tlak kritične točke  $p_c^*(\sigma/\sigma_{DNK})$  pri različnih površinskih gostotah naboja  $\sigma$  ter pri  $\lambda_D/b = 1.21$ . Gostoto naboja smo spreminjali od  $\sigma = 0.9\sigma_{DNK}$  do  $\sigma = 1.3\sigma_{DNK}$  s korakom 0.1.

na sliki 7.22 so vzete iz rezultatov, na podlagi katerih je narisana tudi slika 7.21, le vrednost pri  $\sigma = 1.15\sigma_{DNK}$  smo naknadno izračunali in dodali v graf. Stolpci napake izvirajo iz dejstva, da pri numeričnem reševanju Euler-Lagrangevih enačb s parametri nismo nikoli popolnoma natančno zadeli kritične izoionske krivulje, zato smo napako v izračunanem kritičnem osmotskem tlaku ocenili iz parametrsko sosednjih rešitev.

## POGLAVJE 8

### Zaključek

V disertaciji smo razvili teorijo povprečnega polja za nabite verige ob prisotnosti nabitih površin v limitah šibke in močne sklopitve z zunanjim poljem. Teorijo smo uporabili na sistemu polielektrolitov na heksagonalni mreži DNK makroionov ob prisotnosti ionov soli. Tovrstni problemi so bili v planarni geometriji že obravnavani, v cilindrični pa še ne, zato smo namesto planarne vpeljali cilindrično Wigner-Seitzevo celico, v kateri smo z robnimi pogoji ustrezne simetrije simulirali kolumnarno fazo DNK. Sistem smo opisali z Greenovo funkcijo, za katero velja Edwards-ova enačba, ki je formalno identična Schrödingerjevi.

V Edwardsovi sliki polielektrolitno verigo modeliramo s potekom prostorskega Brownovega gibanja, kar pomeni, da verižno konfiguracijo dobimo kot rezultat difuzijskega procesa v prostoru, podobno kot Schrödingerjeva enačba opisuje difuzijo kvantnega delca v verjetnostnem prostoru. Zaradi te formalne sorodnosti so v polimerno fiziko vstopile funkcionalne metode kvantne teorije polja, ki so bile v osemdesetih letih prejšnjega stoletja že dobro razvite. Kondenzirani sistemi polielektrolitov, makroionov in soli so v bioloških tkivih sicer pogosti, pa tudi kolumnarne faze so danes precej raziskovane, vendar je treba rešitve Edwardsove teorije šibke sklopitve brati s pridržkom. Glavni problem teorije je, da ne upošteva povratne zveze med polielektrolitno gostoto in elektrostatskim poljem v sistemu. Ti dve količini sta v Edwardsovi sliki efektivno razklopljeni in monomer verige čuti zgolj povprečno elektrostatsko polje soli in površinskih makroionov. V sistemu pride do tekmovanja med steričnimi prispevki, ki smo jih vpeljali v model z robnim pogojem  $\psi(a) = 0$  ter elektrostatskimi prispevki zaradi senčenega coulombskega potenciala.

Kot podrobno razložimo v razdelku 4, razmerje teh dveh mehanizmov določa mono ali bimodalnost gostotne porazdelitve monomerov. Prehod v bimodalnost lahko med povečevanjem celičnega radija dosežemo na dva načina, i) pri konstantni interakcijski jakosti  $w_0$  variiramo koncentracijo elektrolita oz. inverzni radij senčenja  $\kappa$ . ii) pri konstantnem Debyeovem radiju  $\kappa^{-1}$  variiramo interakcijsko jakost  $w_0$ . Prehod v površinsko vezano stanje smo povezali z lastno energijo

sistema, s katero je v Edwardsovem primeru sorazmerna tudi celotna prosta energija, saj v približku osnovnega stanja velja, gl. enačbo (57)

$$(121) \quad \mathcal{F} \simeq k_B T N N \mathcal{E}_0.$$

Pokazali smo, da ima prosta energija na točki prehoda iz monomodalne v bimodalno porazdelitev svoj minimum, sila med makroionoma bi bila v tem približku tedaj torej enaka nič in bi se na tej točki prevesila iz odbojne v privlačno. Prehod je seveda močno pogojen s celičnim radijem - v limiti majhnih radijev do prehoda za nobeno testno vrednost ni prišlo, ker je bil polielektrolit stisnjen med makroiona in kot tak posredoval zgolj sterične odbojne interakcije. Pri velikih radijih pa smo našli zelo izrazito mostičenje, gl. npr. sliko 4.6.

Naše delo predstavlja razširitev objavljenih raziskav v zvezi z Edwardsovo enačbo, saj njenih direktnih numeričnih rešitev v literaturi še nismo zasledili. Enačba je bila že rešena z analitičnimi aproksimacijami, konkretnije z WKB metodo v asimptotskem režimu nizke gostote makroionov, izpeljani pa so bili tudi nekateri analitični limitni zakoni, gl. [68]. Pričujoča disertacija je, kolikor nam je znano, prva celovita numerična obravnava Edwardsove enačbe. Kot smo opisali v razdelku 4.2, smo problem reševali s strelsko metodo po vrednostih gostotnega polja na površini celice in s tem algoritmu dali dodatni robni pogoj, ki ga je sicer moral zagotoviti sam. To je algoritem naredil z variacijo odvodov gostotnega polja v izhodišču, kar je vodilo v hude nestabilnosti in nam sprva povzročalo precej težav.

Kot smo že večkrat navedli, ima Edwardsova enačba omejeno področje veljavnosti, zato smo teorijo v poglavju 5 reformulirali za primer močnih sklopitev med poljema  $\psi^2(\mathbf{r})$  in  $\phi(\mathbf{r})$ . Zapisali smo Hamiltonko sistema, ki vsebuje entropične člene z energijo verige v Wienerjevi obliki, coulombsko interakcijo med vsemi naboji v sistemu, ter prispevek nabitih površin. Hamiltonko smo transformirali v skladu s Hubbard-Stratonovičevo transformacijo. Na ta način smo nelokalne coulombske parske interakcije prevedli v interakcijo enega naboja s povprečnim lokalnim zunanjim poljem. Zatem smo s to Hamiltonko konstruirali particijsko funkcijo, ki je v prispevkih soli velekanonična, v polielektrolitnem delu pa ne - s tem smo se odpovedali možnosti, da bi polielektrolit lahko zapustil celico in tako zanemarili efekte končne velikosti celice. Particijsko funkcijo smo faktorizirali na polielektrolitni del, ki ga predstavlja Greenova funkcija  $G_\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N)$ , ter na Poisson-Boltzmannov del, ki ga določa standardni Poisson-Boltzmannov Hamiltonian  $\beta\mathcal{H}_{PB}$ . Particijska funkcija tako dobi obliko:

$$(122) \quad \Xi = \Delta(\beta) \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}) e^{-\beta S_\phi} = \Delta(\beta) \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{r}) e^{-\beta\mathcal{H}_{PB}[\phi] + \mathcal{N} \ln(\iint G_\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}') }.$$

Z minimizacijo funkcionala akcije  $S_\phi$  smo v približku osnovnega stanja prispeli do Euler-Lagrangevih enačb za naš sistem. To sta enačbi (109), njuni rešitvi pa sta polielektrolitno gostotno polje  $\psi(\mathbf{r})$  in sistemsko elektrostatsko polje  $\phi(\mathbf{r})$ . Skupaj z njima smo morali določiti še lastno energijo  $\mathcal{E}_0$ . Ko enkrat poznamo tako obe samousklajeni polji kot tudi lastno energijo, je naš sistem popolnoma določen - vse fizikalne količine, prosta energija ter polielektrolitno posredovane interakcije med makroionoma so izrazljive s temi parametri.

V disertaciji smo pokazali, da ni mogoče več enoznačno zatrditi, katera količina je odločujoča pri prehodu verige v površinska vezana stanja, tj. v režim mostičnih interakcij. Imamo veliko modelskih prispevkov in preplet vseh njih je tisti, ki je odločilen. Vsi ti faktorji narekujejo vedenje v sistemu ter silo med makroionoma. Naši rezultati kažejo, da tudi tu obstajajo področja izrazitega mostičenja, pa tudi področja entropijsko dominiranih zgostitev na površini celice. Mostičenje smo opisali z elektrostatsko mehko adsorpcijo, ki je plod prepleta steričnega robnega pogoja  $\psi(a) = 0$  ter elektrostatskih privlakov med makroionom in nasprotno nabito verigo. Negativni predznak mostičnih interakcij ob razmikanju makroionov izvira iz entropične elastičnosti polielektrolitne verige, ki ji z raztezanjem nižamo število možnih konformacij, s tem nižamo entropijo in večamo prosto energijo. Ta elastični odziv entropijskega izvora (veriga je iz *togih* monomerov) poskrbi za privlačno interakcijo, ki jo med enako nabitimi makroioni posreduje polielektrolit.

Pokazali smo, da lahko naš sistem obstaja v (vsaj) dveh fazah, vendar se v prehodu med njima simetrija sistema ne zlomi. Pri določenih vrednostih sistemskih parametrov začnejo v sistemu nastajati kondenzati faze z nižjo mrežno konstanto. Na izoionskih jakostih van der Waalsove oblike smo izračunali Maxwellovo konstrukcijo, določili kritično izoionsko jakost, kritično točko, pri danih parametrih pa tudi tlake prehoda ter spinodalne in koeksistenčne krivulje. Iz omenjenih krivulj je razvidno, da se pri nižjih gostotah naboja tudi kritične točke nahajajo pri nižjih tlakih, kar pomeni, da pri nižjih gostotah naboja ob višanju tlaka v sistemu hitreje prevladajo sterične interakcije nad premostitvenimi. Pokazali smo, da pri višjih gostotah naboja sterika preneha dominirati že pri tistih vrednostih  $(\lambda_D/\lambda_1)^2$ , ki pri nižjih gostotah naboja še zadostujejo za sterično dominacijo in monotone tlačne profile.

Zaključiti velja s predlogi za nadaljnje delo. Prva korekcija in razširitev disertacije, ki se ponuja sama od sebe, je rešitev polnega samousklajenega sistema, ki so ga vpeljali Borukhov, Andelman in Orland v [56]. Ta sistem poleg tistih, ki jih uporabimo tudi mi, vsebuje še sterični prispevek  $\nu(\psi^3 - \psi_b\psi)$ , kjer je  $\nu$  drugi virialni koeficient,  $\psi_b$  pa gostota polielektrolita v rezervoarju, ki smo jo mi postavili na

nič in velekanoničnost upoštevali le v prispevku anionov in kationov v sistemu. Ta naloga bi skoraj gotovo zahtevala popolnoma nov numerični algoritem - verjetno bi se splačalo iskati v smeri specializiranih algoritmov za Sturm-Liouvillove probleme, s katerimi določamo natančno določeno lastno vrednost. Ker naš problem ni neposredno zvedljiv na Sturm-Liouvillovega, smo bili z našo metodo prisiljeni v iskanje tiste lastne vrednosti, ki je bila blizu začetnega približka, zato smo korekcije programske kode lahko izvajali šele naknadno, tj. potem, ko smo videli, koliko vozlov ima gostotno polje. Kakorkoli, končna različica algoritmske kode, ki je predstavljena v disertaciji, se je za reševanje našega sistema dobro obnesla na širokem področju faznega prostora. Poleg povedanega bi bila gotovo zanimiva numerična analiza sistema večih delcev in njihovih interakcij, vendar se bi morali tu odpovedati metodam povprečnega polja, to pa je že druga zgodba.

## Literatura

- [1] Grozema F, Berlin Y, Siebbeles L, *Mechanism of charge migration through DNA: Molecular wire behavior, single-step tunneling or hopping?*. J Am Chem Soc, 122, 10903-10909, 2000
- [2] Berlin Y, Burin A, Ratner M, *Charge hopping in DNA*. J Am Chem Soc, 123, 260-268, 2001
- [3] Wan C et al., *Femtosecond dynamics of DNA mediated electron transfer*. Proc Natl Acad Sci USA, Vol. 96, May 1999
- [4] Fiebig T. et al., *Femtosecond dynamics of the DNA intercalator ethidium and electron transfer with mononucleotides in water*. Proc Natl Acad Sci USA, Vol. 96, February 1999
- [5] Porath, D. et al., *Direct measurement of electrical transport through DNA molecules*. Nature, Vol. 403, 10 February 2000
- [6] Yoo, KH et al., *Electrical conduction through Poly(dA)-Poly(dT) and Poly(dG)-Poly(dC) DNA molecules*. Phys Rew Lett, Vol. 87, No. 19, 5. November, 2001
- [7] Fink H, Schoenenberger C, *Electrical Conduction through DNA molecules*. Nature, Vol. 398, April 1999
- [8] Jortner J. et al., *Charge Transfer and Transport in DNA*. Proc Natl Acad Sci USA, Vol. 95, 12759-12765 (1998).
- [9] Bruinsma R. et al., *Fluctuation-facilitated charge migration along DNA*, Phys Rew Lett, Vol. 85, No. 20, 13. November, 2000
- [10] Omerzu A, Licer M, Mertelj T, Kabanov V, Mihailovic D. *Hole Interactions with Molecular Vibrations on DNA*. Phys Rew Lett, Vol. 93, No. 21, 19 Nov 2004
- [11] Koltover I, Salditt T, Rädler J, Safinya CR. *An Inverted Hexagonal Phase of Cationic Liposome-DNA Complexes Related to DNA Release and Delivery*, Science, 3 July, Vol. 281, 1998
- [12] Koltover I, Salditt T, Safinya CR. *Phase Diagram, Stability, and Overcharging of Lamellar Cationic Lipid-DNA Self-Assembled Complexes*, Biophys J, Vol. 77: 915-924, August 1999
- [13] Ewert K et al. *A Columnar Phase of Dendritic Lipid-Based Cationic Liposome-DNA Complexes for Gene Delivery: Hexagonally Ordered Cylindrical Micelles Embedded in a DNA Honeycomb Lattice*, J Am Chem Soc, Vol. 128: 3998-4006, 2006
- [14] Podgornik R, Strey HH, Gawrisch K, Rau DC, Rupprecht A, Parsegian VA. *Bond Orientational Order, Molecular Motion and Free Energy of High Density DNA Mesophases*. Proc Natl Acad Sci USA, Vol. 93, 4261-4266 (1996)
- [15] Strey HH, Parsegian VA, Podgornik R. *Equation of State for DNA Liquid Crystals: Fluctuation Enhanced Electrostatic Double Layer Repulsion*, Phys Rev Lett, Vol. 78., No. 5, 3. February 1997
- [16] Podgornik R, Strey HH, Parsegian VA, *Colloidal DNA*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 3:534-539, 1998

- [17] DeRouchey J, Netz RR, Rädler JO. *Structural investigations of DNA polycation complexes*. Eur Phys J E Soft Matter 2005;16:17-28.
- [18] Turesson MPC, Forsman J, Akesson T. *Surface forces mediated by charged polymers: effects of intrinsic chain stiffness*. Langmuir 2006;22: 5734-41.
- [19] Petukhov AV, Aarts DG, Dolbnya IP, de Hoog EH; Kassapidou K, Vroege GJ, Bras W, Lekkerkerker HN. *High-Resolution Small-Angle X-Ray Diffraction Study of Long-Range Order in Hard-Sphere Colloidal Crystals*. Phys Rev Lett, vol. 88, Issue 20, id. 208301, 2002
- [20] Durand D, Doucet J, Livolant F. *A study of the structure of highly concentrated phases of DNA by X-ray diffraction*. J de Physique II, Vol. 2, 9, pp.1769-1783, 1992
- [21] Jönsson B, Broukhno A, Forsman J, Akesson T. *Depletion and structural forces in confined polyelectrolyte solutions*. Langmuir 2003;19: 9914-22.
- [22] Forsman J, Woodward CE. *An improved density functional description of hard sphere polymer fluids at low density*. J Chem Phys 2003;119: 1889-92.
- [23] Belloni L, Ferreira PG. *Interactions between charged colloids in semidilute polyelectrolyte*. Philos Trans R Soc Lond Ser A Math Phys Sci 2001;359(1782): 867-77.
- [24] Jimenez J, de Joannis J, Bitsanis I, Rajagopalan R. *Bridging of an isolated polymer chain*. Macromolecules 2000;33(19):7157-64.
- [25] Dahlgren MAG, Walthermo A, Blomberg E, Claesson PM, Sjöström L, Akesson T, et al. *Salt effects on the interaction between adsorbed cationic polyelectrolyte layers - theory and experiment*. J Phys Chem 1993;97 (45):11769 -75.
- [26] Svensson A, Piculell L, Karlsson L, Cabane B, Jönsson B. *Phase behavior of an ionic surfactant with mixed monovalent /polymeric counterions*. J Phys Chem B 2003;107(32):8119-30.
- [27] Luckham PF, Klein J. *Forces between mica surfaces bearing adsorbed poly-electrolyte, poly-L-lysine, in aqueous-media*. J Chem Soc Faraday Trans 1984;1(80):865-78.
- [28] Abraham T, Kumpulainen A, Xu Z, Rutland M, Claesson PM, Masliyah J. *Polyelectrolyte-mediated interaction between similarly charged surfaces: role of divalent counter ions in tuning surface forces*. Langmuir 2001; 17:8321-7.
- [29] Abraham T, Christendat D, Xu Z, Masliyah J, Gohy JF, Jerome R. *Role of polyelectrolyte charge density in tuning colloidal forces*. AIChE J 2004;50:2613-26.
- [30] Bele M, Kocevar K, Pejovnik S, Besenhard JO, Musevic I. *Molecular bridging between water-dispersed particles and gelatin-coated surfaces*. Langmuir 2000;16(22):8334-42.
- [31] Abraham T, Giasson S, Gohy JF, Jerome R. *Direct measurements of interactions between hydrophobically anchored strongly charged polyelectrolyte brushes*. Langmuir 2000;16:4286-92.
- [32] Poptoshev E, Claesson PM. *Forces between glass surfaces in aqueous polyethyleneimine solutions*. Langmuir 2002;18:2590-4.
- [33] Goubault C, Leal-Calderon F, Viovy J-L, Bibette J. *Self-assembled magnetic nanowires made irreversible by polymer bridging*. Langmuir 2005;21:3725-9.
- [34] Von Berlepsch H, Burger C, Dautzenberg H. *Polyelectrolyte-mediated undulation of surfactant bilayers*. Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics 1998;58(6):7549-52.
- [35] Boroudjerdi H, Netz RR. *Interactions between polyelectrolyte-macroion complexes*. Europhys Lett 2003;64:413.
- [36] Dzubiella J, Moreira AG, Pincus PA. *Polyelectrolyte-colloid complexes: polarizability and effective interaction*, Macromolecules 2003;36 (5):1741-52.



- 
- [37] de Gennes PG. *Polymer solutions near an interface. Adsorption and depletion layers*. *Macromolecules*; 1981; 14(6); 1637-1644.
- [38] de Gennes PG. *Polymers at an interface. 2. Interaction between two plates carrying adsorbed polymer layers*. *Macromolecules*; 1982; 15(2); 492-500.
- [39] Podgornik R, Claesson PM, Poptoshev E, Blomberg E, Dedinaite A. *Polyelectrolyte-mediated surface interactions*. *Adv Colloid Interface Sci* 2005, 114:173 - 87.
- [40] Podgornik R. *Self-consistent-field theory for confined polyelectrolyte chains*. *J Phys Chem* 1992;96:884 - 901.
- [41] Akesson T, Woodward C, Jönsson B. *Electric double layer forces in the presence of polyelectrolytes*. *J Chem Phys* 1989;91:2461-9.
- [42] Podgornik R, Jönsson B. *Stretching of polyelectrolyte chains by oppositely charged aggregates*. *Europhys Lett* 1993;24:501-6.
- [43] Borukhov I, Andelman D, Orland H. *Polyelectrolyte solutions between charged surfaces*. *Europhys Lett* 1995;32(6):499-504.
- [44] Skau KI, Blokhuis EM. *Polymer Adsorption on Curved Surfaces: Finite Chain Length Corrections*. *Macromolecules*, 36 (12), 4637 -4645, 2003
- [45] Châtellier X, Joanny J-F. *Adsorption of polyelectrolyte solutions on surfaces: a Debye-Hückel Theory*. *J Phys II France* 1996;6:1669-86.
- [46] Podgornik R. *Polyelectrolyte-mediated bridging interactions*. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2004;42:3539-56.
- [47] Fredrickson G, Orland H, *Field Theory of Polymers: Escaping the Sign Problem*, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0310486>
- [48] Muthukumar M. *Adsorption of a polyelectrolyte chain to a charged surface*. *J Chem Phys II* 1987;86:7230-5.
- [49] van Opheusden JHJ. *Polyelectrolytes between two membranes or colloidal particles*. *J Phys A Math Gen* 1988;21:2739-51.
- [50] Deserno M, Holm C. *Cell model and Poisson-Boltzmann theory: A brief introduction*, v *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*, ur. Holm C, K'ekicheff P, Podgornik R., NATO Science Series II - Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 46, Kluwer, Dordrecht 2001
- [51] Naji A, Netz RR. *Attraction of like-charged macroions in the strong-coupling limit*. *Eur Phys J E* 13 (2003), 43-59.
- [52] Ennis J, Sjoström L, Akesson T, Jönsson B. *Surface interactions in the presence of polyelectrolytes. A simple theory*. *Langmuir* 2000;16 (18):7116-25.
- [53] Boroudjerdi H, Netz RR. *Strongly coupled polyelectrolyte - macroion complexes*. *J Phys: Condens. Matter* 17 (2005) 1137-1151.
- [54] Odijk T. *Statics and dynamics of condensed DNA within phages and globules*. *Roy Soc Lon Transac Ser A*, vol. 362, Issue 1820, 1497-1517
- [55] Borukhov I, Andelman D, Orland H. *Steric effects in electrolytes: a modified Poisson - Boltzmann equation*. *Phys Rev Lett* 1997;79(3): 435-8.
- [56] Borukhov I, Andelman D, Orland H. *Effect of polyelectrolyte adsorption on intercolloidal forces*. *J Phys Chem* 1999;103:5042-57.
- [57] Biesheuvel PM. *Volume exclusion effects in the ground-state dominance approximation for polyelectrolyte adsorption on charged interfaces*. *Eur Phys J E Soft Matter* 2005;16:353-9.

- [58] Huang H, Ruckenstein E. *The bridging force between two plates by polyelectrolyte chains*. Adv Colloid Interface Sci 2004;112:37-47.
- [59] Huang H, Ruckenstein E. *Steric and bridging interactions between two plates induced by grafted polyelectrolytes*. Langmuir 2006;22(7): 3174-9.
- [60] Podgornik R, Dobnikar J. *Casimir and pseudo-Casimir interactions in confined polyelectrolytes*. J Chem Phys 2001;115:1951-9.
- [61] Podgornik R. *Contact Theorem for Confined Polymeric Chains*, J Phys Chem, 1993, 97: 3927-3929.
- [62] Gurovitch E, Sens P. *Adsorption of polyelectrolyte onto a colloid of opposite charge*. Phys Rev Lett 1999;82(82):339-42.
- [63] Podgornik R. *A variational approach to configurational statistics of charged polymeric chains*. J Chem Phys 1993;99:7221-31.
- [64] Podgornik R, Akesson T, Jönsson B. *Colloidal interactions mediated via polyelectrolytes*. J Chem Phys 1995;102:9423-34.
- [65] Podgornik R. *Two-body polyelectrolyte mediated bridging interactions*. J Chem Phys 2003;118:11286-96.
- [66] Podgornik R. *Conformational transition of a charged polymer chain between two oppositely charged surfaces, non-equilibrium states in molecular aggregation*. Croat Chem Acta 1992;65:285-95.
- [67] Podgornik R, Ličer M. *Polyelectrolyte bridging interactions between charged macromolecules*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 11 (5), p.273-279, Nov 2006
- [68] Podgornik R, Saslow WM. *Long-range many-body polyelectrolyte bridging interactions*. J Chem Phys 2005;122:204902.
- [69] Harries D, Podgornik R, Parsegian VA, Mar-Or E, Andelman D, *Ion induced lamellar-lamellar phase transition in charged surfactant systems*. J Chem Phys, 124, 224702(2006).
- [70] Wynveen A, Lee DJ, Kornyshev AA. *Statistical Mechanics of columnar DNA assemblies*, Eur Phys J E 2005; 16, 303-318.
- [71] Podgornik R, Žekš B, *Inhomogenous Coulomb fluid - A functional integral approach*, J Chem Soc, Faraday Trans 2, 1988, 84(6), 611-631.
- [72] Manning GS. *The Persistence Length of DNA Is Reached from the Persistence Length of Its Null Isomer through an Internal Electrostatic Stretching Force*. Biophys J 2006 November 15; 91(10): 3607-3616.
- [73] Fuoss R, Katchalski A, Lifson S, *The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter ions*, Proc Natl Acad Sci 1951, 37: 579.
- [74] Stanley C. *Preferential Hydration of DNA: The Magnitude and Distance Dependence of Alcohol and Polyol Interactions*, Biophys J 2006, Aug 1.
- [75] Deserno M, Arnold A, Holm C. *Attraction and ionic correlations between charged stiff polyelectrolytes*. Macromolecules, 36 (1), 249 -259, 2003
- [76] Deserno M, Holm C, May S. *The fraction of condensed counterions around a charged rod: Comparison of Poisson-Boltzmann theory and computer simulations*. Macromolecules, 33, 199, 2000

- 
- [77] Granfeldt MK, Jönsson B, Woodward CE. *A Monte Carlo simulation study of the interaction between charged colloids carrying adsorbed polyelectrolytes*. J Phys Chem 1991;95(12):4819-26
- [78] Jeon J, Dobrynin AV. *Molecular dynamics simulations of polyampholyte - polyelectrolyte complexes in solutions*. Macromolecules 2005;38: 5300-12.
- [79] Broukhno A, Khan OM, Akesson T, Jönsson B. *Polyampholyte-induced repulsion between charged surfaces: Monte Carlo simulation studies*. Langmuir 2002;18:6429-36.
- [80] Carlsson F, Malmsten M, Linse P. *Protein-polyelectrolyte cluster formation and redissolution: a Monte Carlo study*. J Am Chem Soc 2003;125 (10):3140-9.
- [81] Edwards SF, Doi M. *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford 1986
- [82] Dobnikar J, *Psevd-Casimirjeve sile v anizotropnih polielektrolitih*, Disertacija, Ljubljana 2000.
- [83] Zinn-Justin J., *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*, Oxford Science Publications, Clarendon Press 1990.
- [84] Lifshitz EM, Pitaevski LP, *Statistical Physics I, Landau and Lifshitz Course of Theoretical Physics*, Vol. 5., 3rd Ed., Pergamon Press, Oxford 1980
- [85] Landau LD, Lifshitz EM, *Theory of Elasticity, Landau and Lifshitz Course of Theoretical Physics*, Vol. 7., 3rd Ed., Butterworth-Heinemann, 1998.
- [86] Landau LD, Lifshitz EM, *Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory), Landau and Lifshitz Course of Theoretical Physics*, Vol. 3., 3rd Ed., Butterworth-Heinemann 1997.
- [87] Landau LD, Lifshitz EM, *Electrodynamics of continuous media, Landau and Lifshitz Course of Theoretical Physics*, Vol. 8., 2nd Ed., Butterworth-Heinemann 1984.
- [88] Berestetskii VB, Lifshitz EM, Pitaevski LP, *Quantum Electrodynamics, Landau and Lifshitz Course of Theoretical Physics*, Vol. 4., 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford 1980
- [89] Plischke M, Bergersen M. *Equilibrium Statistical Physics*, 2nd Ed., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London 1994
- [90] Podgornik R. *Anton Peterlin and DNA, v Anton Peterlin (1908-1993) - his life and work*, Slovenian Academy of Sciences and J. Stefan Institute publications, Ljubljana 2008
- [91] de Gennes PG. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca 1988
- [92] Kamien, RD. *The Geometry of Soft Materials*, Rev Mod Phys 2002; 74: 953.
- [93] Kawakatsu T. *Statistical Physics of Polymers*, Springer, Berlin 2001
- [94] Papon P, Leblond J, Meijer PHE, *The physics of phase transitions, concepts and applications*, Springer, 1999
- [95] Daoud M, Williams CE. (ur.), *Soft Matter Physics*, Springer, Berlin, 1995
- [96] Tanaka T. (ur.), *Experimental Methods in Polymer Science*, Academic Press, San Diego 2000
- [97] Cotteril R, *Biophysics*, John Wiley & Sons, Chichester 2002
- [98] Rudin A. *Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed. Academic Press, San Diego 1999
- [99] Murty KN, Sivasundaram S. *Generalized two point boundary value problems. existence and uniqueness*. J App Math Stoch Anal, vol. 5, no. 2, pp. 147-156, 1992.
- [100] Vidav I, *Višja matematika I-III*, DZS, Ljubljana 1976.
- [101] Kreyszig E, *Advanced Engineering Mathematics*, 7th Ed., John Wiley & Sons 1993.
- [102] Bronštein IN, Semendjajev KA, Musiol G, Mühlig H, *Matematični priročnik*, TZS, Ljubljana 1997.

- [103] Kierzenka J, *Solving boundary value problems with BVP4C. Tutorial and Examples*, <http://www.mathworks.com>
- [104] NAG, *Numerical Algorithm Group Libraries*, <http://www.nag.co.uk/index.asp>
- [105] Wolfram S, *The Mathematica Book*, 4th Ed., Wolfram Media & Cambridge University Press 1999.
- [106] The MathWorks Inc, *Matlab, the language of technical computing*, v7/r14, The Mathworks Inc 2002.

## **Izjava**

v Ljubljani, 4. junij 2009

Spodaj podpisani Matjaž Ličer, univ. dipl. fiz., izjavljam, da sem samostojno izdelal pričujočo doktorsko disertacijo in sem njen avtor.

Matjaž Ličer