

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Кафедра наноелектроніки

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

зі спеціальності 153 – «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему:

«Феноменологічне дослідження процесу самозбирання ДНК- мономерів в полімерні ланцюги»

Грес Віталій Миколайович

Завідувач кафедру

_____ проф. О.Д.Погребняк

Науковий керівник

_____ доц. О.В. Ющенко

«__» _____ 2020 р.

«__» _____ 2020 р.

Суми 2020

РЕФЕРАТ

Робота складається з вступу, огляду теоретичного матеріалу, де розібрані наукові статті зі самозбирання та самоорганізації ДНК сегментів, аналізу грубозернистої моделі, правил техніки безпеки та охорони праці при роботі за комп'ютером, висновків та списку використаних джерел.

Звіт містить 52 сторінки, 19 рисунків та 35 літературних джерел.

Об'єктом дослідження є набір ДНК сегментів, розглянутий в рамках грубозернистої моделі які використовуються не як носії генетичної інформації в живих клітинах, а в якості матеріалу для потреб наноінженерії.

Мета роботи – знайти умови, за яких стає можливим самозбирання ДНК сегментів у ланцюги, тобто умови утворення нематичної фази.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ДНК СЕГМЕНТИ, САМОЗБИРАННЯ, ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ, ІЗОТРОПНА ФАЗА, НЕМАТИЧНА ФАЗА

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1 САМОЗБИРАННЯ ТА САМООРГАНІЗАЦІЯ ДНК СЕГМЕНТІВ	5
1.1 Типи утворення наноструктур	5
1.2 Крупнозерниста модель самозбирання	6
1.3 Теорія ступеневого зростання.....	8
1.4 Програмоване самозбирання	10
1.5 Самозбирання димерних систем.....	11
1.6 Самоорганізація дипольних частинок в моделі Кеезома	12
1.7 Самозбирання наночастинок золота в органічних розчинниках	14
РОЗДІЛ 2. ТЕОРІЯ ЛАНДАУ.....	17
2.1 Приклади фазових переходів	17
2.2 Розклад Ландау	18
2.3 Вплив зовнішнього поля на фазовий перехід	23
2.4 Моделі фазового переходу першого роду	25
Розділ 3. САМОЗБІРКА ТА ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ В ЛАНЦЮГИ.....	28
3.1 Грубозерниста модель	28
3.2 Мікроскопічне наближення	30
3.3 Ізотропна фаза.....	32
3.4 Нематична фаза	34
3.5 Безрозмірні моделі.....	35
РОЗДІЛ 4. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ ЗА КОМП'ЮТЕРОМ	44
ВИСНОВКИ	48
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	50

ВСТУП

Нанотехнології часто асоціюються з вивченням матеріалів і пристроїв, розміри складових яких менше 100 нм [1]-[2]. Нанотехнології на основі ДНК, зокрема, є прикладом висхідного самозбирання молекул, в яких молекулярні компоненти спонтанно організуються в стійкі структури [3]-[7]. Для таких технологій основою є нитки нуклеїнових кислот, що добре підходять для будівництва нанорозмірних об'єктів, оскільки подвійна спіраль з нуклеїнових кислот має діаметр 2 нм і довжину однієї ділянки обороту на 360° – 3,5 нм [3]-[10].

Кріплення між двома нуклеїновими кислотами залежить від простих правил спарених основ, які при цьому утворюють чітко визначені структури. Це дозволяє легко складати та проектувати структури з певною архітектурою. Така особливість відсутня в наночастинках, які не мають можливостей для керованого самозбирання.

Структура молекули нуклеїнової кислоти складається з послідовності нуклеотидів, що розрізняються за азотистими основами. В ДНК є чотири основи а саме: аденін, гуанін, тимін і цитозин. Конструкції, побудовані в рамках нанотехнологій на основі ДНК, використовують топологічно розгалужені структури нуклеїнових кислот. Однією з найпростіших розгалужених збірок є чотири-спрямований вузол, який складається з чотирьох окремих ниток ДНК, частини яких комплементарні за певною схемою.

Нуклеїнові кислоти – це полімери, мономерними ланками яких є нуклеотиди. Існує два різних типи нуклеїнових кислот – ДНК і РНК. ДНК і РНК сегменти можуть збиратися у різних послідовностях [11]-[22].

РОЗДІЛ 1 САМОЗБИРАННЯ ТА САМООРГАНІЗАЦІЯ ДНК СЕГМЕНТІВ

1.1 Типи утворення наноструктур

Існує два основних типи утворення наноструктур та наноматеріалів "знизу вгору" і "зверху вниз".

При підході "зверху вниз" технології отримання нанооб'єктів і властивості можуть реалізовуватися за допомогою дроблення, помелу, стирання, травлення. Основна проблема даного методу полягає в недосконалої структури одержуваної поверхні. У гібридному підході літографія поєднує зростання тонких плівок з травленням.

Ці підходи об'єднуються методами синтезу. Всього чотири основних метода.

Перший метод починається з довільного зростання, потім плавно переходить в процес конденсації, далі зростання буде відбуватися або за механізмом пар-рідина-кристал ПЖК, або РЖК розчин-рідина-кристал. Далі відбувається рекристалізація під дією напруження.

Другий метод бере початок з матричного синтезу, далі відбувається електроосад, заповнення колоїдами і перетворення за допомогою хімічних реакцій.

Третій метод – це електроформування, четвертий – літографія [1].

Підхід "знизу вгору" складається з укладання атома за атомом, побудова з самого низу, при зростанні кристалів атоми, іони, молекули збираються в кристалічні структури. При будівництві буде спостерігатися менша кількість дефектів так як наноструктури формуються в стані близькому до термодинамічної рівноваги.

До групи методів отримання наноструктур також відноситься утворення наноструктур в нанореакторах. Синтез буде обмежуватися стінами нанореактора, як нього можуть бути твердофазні речовини а також рідкі кристали. Головне

перевага даного методу це отримання стабілізованих наночастинок, за допомогою доступних реагентів і простого обладнання. Даний метод також застосовується для виробництва магнітних і оптичних багаточарових покриттів. [2].

1.2 Крупнозерниста модель самозбирання

Можна виділити два головних поняття – самозбирання та самоорганізація. Самозбирання – це спонтанне утворення впорядкованої структури за рахунок мінімізації вільної енергії оборотних агрегатів основних будівельних блоків.

Розмір агрегованих одиниць може бути від декількох ангстрем до мікрон. За допомогою самозбирання можна створювати нові матеріали, які контролюють взаємодію окремих будівельних блоків. Яскравим прикладом самозбирання слугують міцелярні системи.

При самозбиранні коротких ДНК-сегментів взаємодії між їх тупими кінцями сприяють їх агрегації в слабо пов'язані ланцюги. Таке самозбирання забезпечує можливість кількісного визначення коаксіальних взаємодій. Для того, щоб отримати кількісну інформацію з ДНК-ДНК пакетування, потрібно скористатися однією із моделей. Надалі нами буде використана теоретична основа для вивчення фізичних властивостей крупнозернистої моделі ДНК, де нуклеотиди моделюються як тверді тіла, які взаємодіють з потенціалами один одного. Всі взаємодії між нуклеотидами є попарними та враховують зв'язок з основним ланцюгом, виключений об'єм, а також формування моделі нуклеотиду у вигляді накладання один на одного шарів перехресним, коаксіальним і звичайним методом.

Для порівняння чисельного результату з теорією проводилося моделювання броунівської динаміки 400 сегментів ДНК, що складаються з 24 нуклеотидів (Рис.1.1) в кожному, крок інтегрування 0.003, що відповідає $1 \times$

10^{-14} секунд. Для кількісної оцінки процесу агрегації ми визначаємо два ДНК-сегменти як пов'язані, якщо їх енергія парної взаємодії негативна.

Далі відбувається упорядкування квазі-циліндричних частинок – поступове утворення ланцюга з ланок (Рис.1.2, Рис. 1.3).

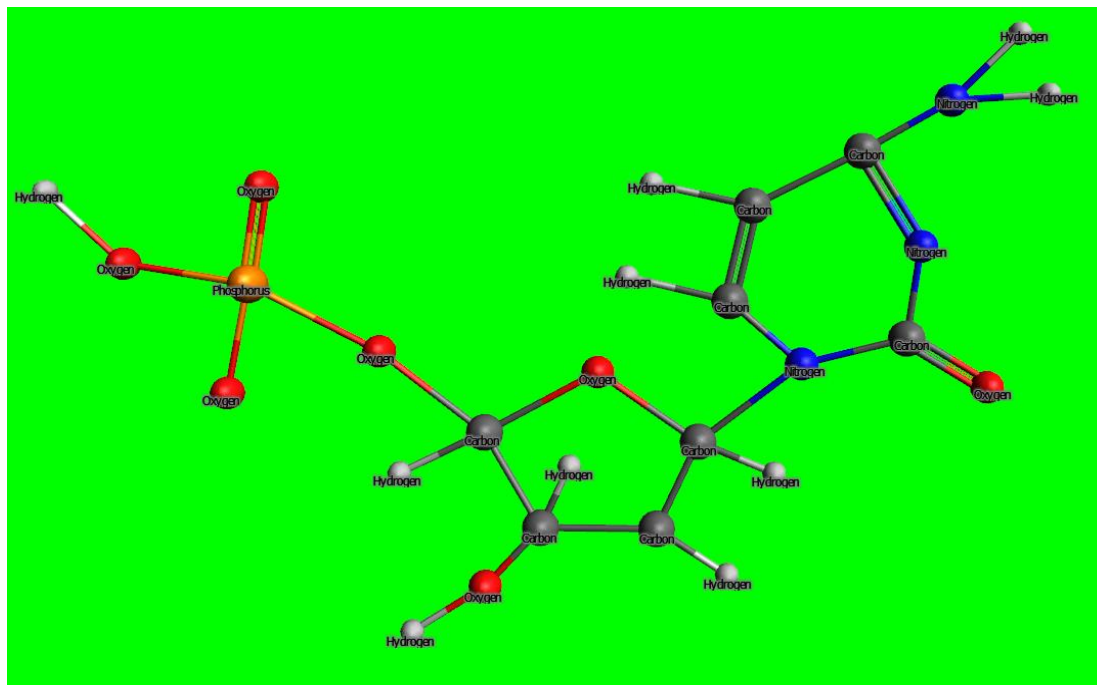


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення одного нуклеотиду (дезоксиідіномонофосфат) для крупнозернистої моделі.

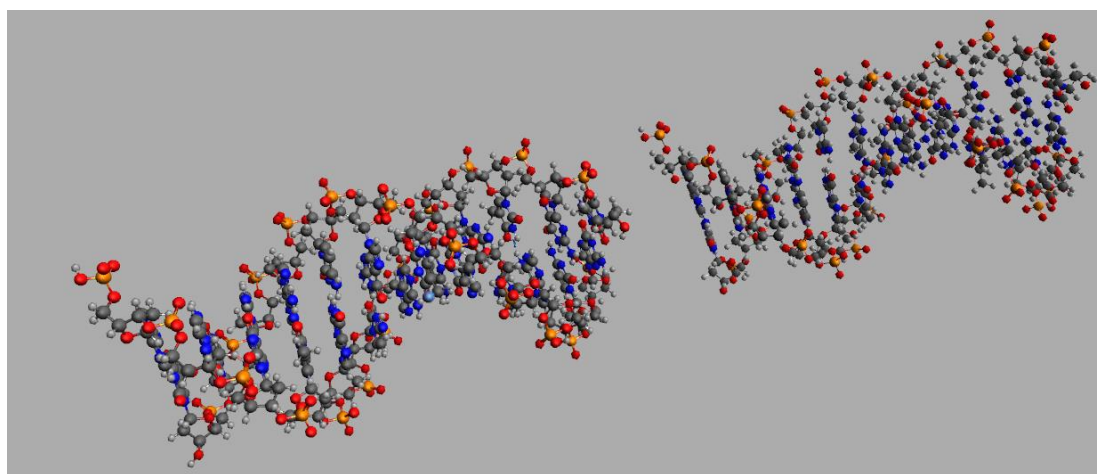


Рисунок 1.2 – Утворення ланцюга з двох ланок

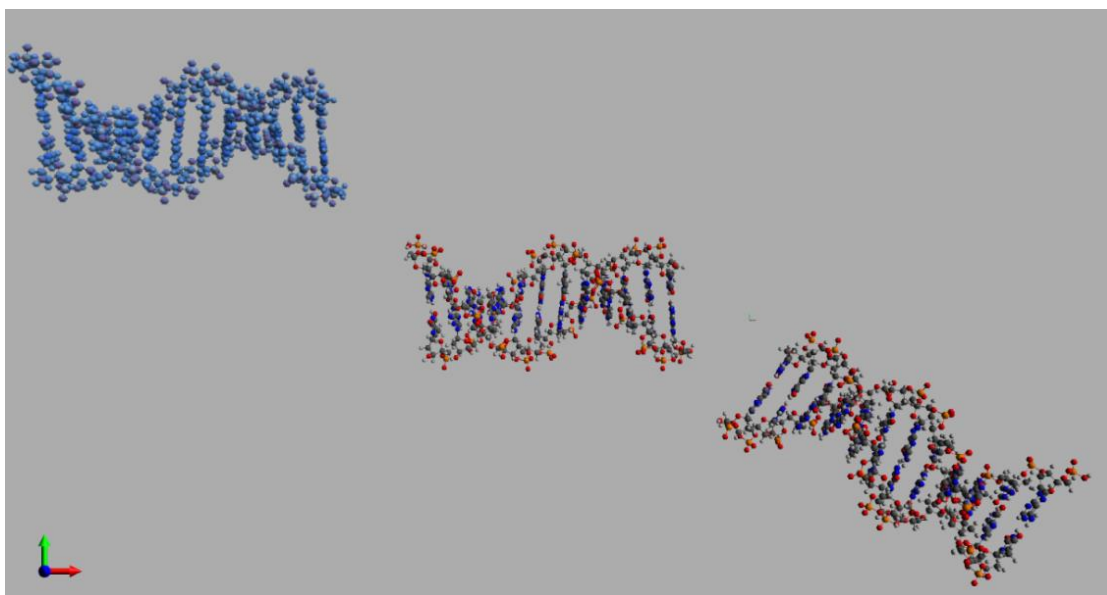


Рисунок 1.3 – Утворення ланцюга з трьох ланок

1.3 Теорія ступеневого зростання

Існує безліч методів для формування ниток і нанострижнів. Найбільш простий метод це теорія ступеневого зростання. У класичній теорії ступеневого зростання поверхня кристала не плоска і неоднорідна, кожен атом представляється у вигляді кубика з координаційним числом шість, який адсорбується на поверхні.

Якщо наблизитися до енергетично сприятливої ділянки, то він вбудовується в кристалічну структуру і поверхня збільшується в розмірах. Атом адсорбується на плоскій ділянці і буде утворювати один хімічний зв'язок (див. Рис.1.4-1.6).

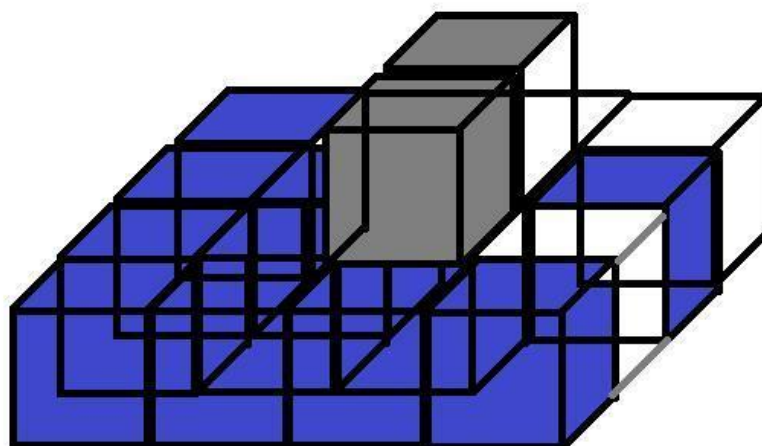


Рисунок 1.4 – Атом в невідгідному термодинамічному стані утворює два хімічні зв'язки і стає стійким.

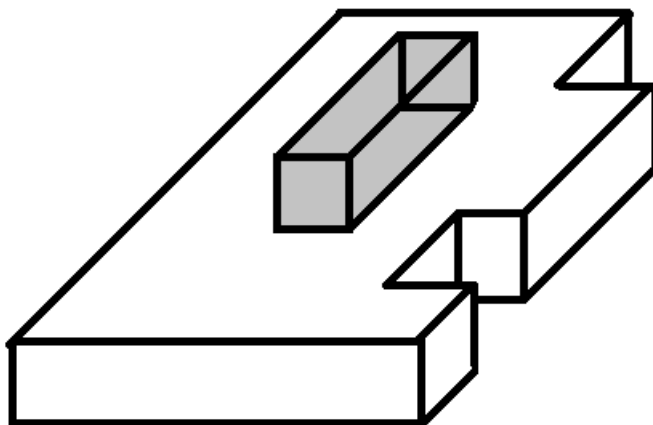


Рисунок 1.5 – Якщо атом дифундує до ступені він утворює дві хімічні зв'язки і стає стійким.

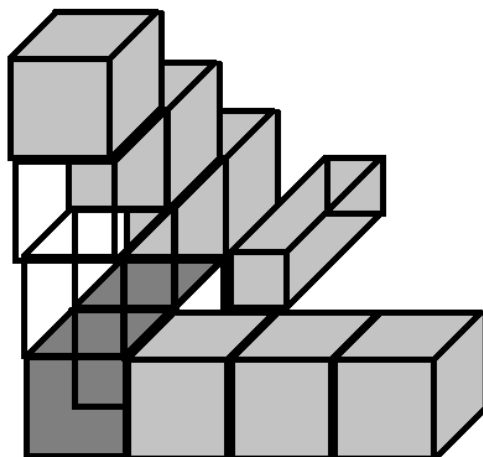


Рисунок 1.6 – Атом який вбудовується в уступ має три хімічних зв'язки. Зв'язків у зламі – чотири. Уступи і злами – це ділянки зростання.

1.4 Програмоване самозбирання

Найважливіші інструменти в нанотехнологіях засновані на механізмі самозбирання. Електростатично спрямоване самозбирання наночастинок і нанодротів з утворенням пристроїв на їх основі. Збирання було спрямоване на накопичення наночастинок і компонентів на підкладку матеріалу. При цьому використовується електростатично спрямований процес, який є нематеріальним і далекодіючим. При подачі напруження зовнішнього зміщення на поверхневі електроди електричні поля і області будуть програмуватися.

Програмоване самозбирання від наночастинок засноване на інтегральних схемах. У цій статті [3] розповідається про два методи, що дозволяють виробляти гібридні системи нано- та мікро- розмірів. Перший метод – це електростатично спрямоване самозбирання наночастинок у нанодроти та утворення пристроїв на їх основі. Другий метод – це самозбирання мікроструктур на основі поверхневого натягу. Другий підхід спрямований на інтеграцію нанорозмірних і мікромасштабних пристроїв у великі системи.

Ці методи самозбирання можна перепрограмувати та змінювати застосування зовнішніх напружень до поверхневих електродів. Спрямоване самозбирання можна використовувати для позиціонування наночастинок розміром 5-100 нм з розширенням 50 нм.

1.5 Самозбирання димерних систем

У процесі самозбірки, що сприяє утворенню клітинних мембран, міцел, тощо, набір відокремлених субодиниць мимовільно зв'язується між собою, утворюючи функціональні та впорядковані структури. Формування димерів із системи мономерів можна представити за допомогою законів статистичної фізики. Властивості статистичної моделі дозволяють обрахувати мікростани системи як комбінаторну задачу, вирішення якої приводить до точної функції розподілу. Використовуючи оцінки біофізичних величин в системах одноланцюгової димеризації ДНК, фактор транскрипції та взаємодії ДНК, а також взаємодії білок-білок, виявлено, що такі системи обмежені здатністю мономерів знаходити один одного в об'ємі.

Для вирішення даної проблеми було проведено фокусування на феноменологічних властивостях самозбирання. Так як всі одноланцюгові фрагменти ДНК здатні до самозбирання потрібно знайти і зв'язати взаємодію мономерів коректно. У даній роботі [3] аналітична статистична механіка має припущення про утворення правильних і неправильних димерів з мономерів.

Можна виділити три основних метода:

- негендерне розбиття,
- просте розбиття,
- проблема данс-холла.

Для випадку негендерного розбиття кожен мономер може зв'язуватися з іншим, але існує тільки один тип мономера. Якщо система містить $2N$ кількість

мономерів, що відрізняються позначкою $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{2N}$. Кожен мономер має масу m_0 і знаходиться в стані теплової рівноваги при температурі T в об'ємі V . Кожен мономер може зв'язуватися з будь-яким іншим мономером, і коли мономер α_k пов'язується з мономером α_l , два утворюють димер (α_k, α_l) , де впорядкування всередині пари не важливо.

Модель данс-холла визначається як абстрактна проблема і формулюється наступним чином: до данс-холлу входять N пар людей, які відокремлюються, потім змішуються один з одним так, що через певний час деякі люди утворюють пари, а інші залишаються самотніми. Скільки способів утворення оригінальних пар, можна визначити за допомогою методів комбінаторики.

1.6 Самоорганізація дипольних частинок в моделі Кеезома

Даний метод сфокусований на самоорганізації твердих сферичних частинок з диполями при низьких температурах методом Монте-Карло. В системі за певних умов можуть утворюватися структурні домени різної симетрії. Їх розмір приблизно дорівнює об'єму системи. Дипольний момент доменів значно перевершує дипольний момент всієї системи. У моделях дипольних сфер враховується наявність далекодіючих сил, а також взаємодія кожної пари частинок залежить від їх орієнтації. Наявність далекодіючих сил викликає труднощі аналітичного розгляду, тому чисельні методи мають більший пріоритет через більш доступний спосіб дослідження систем з далекодіючими зв'язками. При цьому концентрація частинок задається виразом

$$\rho = \frac{Na^3}{v},$$

де N – кількість частинок, a – їх діаметр, V – повний об'єм

Для моделювання статистичного ансамблю використовується метод Монте-Карло. При малих концентраціях дипольні частки шикуються в ланцюжки, конфігурація при середніх концентраціях вивчена недостатньо, при великих концентраціях утворюються кристалічні решітки.

За допомогою алгоритму Метрополіса [6] проводився розрахунок великої кількості ідентичних сферичних частинок. Була записана внутрішня енергія частинок, що використовує конфігурацію частинок та відстань між центрами сфер, що більше діаметра частинок. При цьому обирався осередок кубічної форми, у якого обчислюється ребро l , конфігурація з випадковим розташуванням і орієнтацією частинок, а також висока енергія флуктуацій. Температура тут виступає в якості параметра моделювання.

Після вибору температури було зроблено $(2-5) \cdot 10^7$ ітерацій, конфігурація на останньому кроці запам'ятовувалася. Також далекодіючі сили були враховані.

Коли система в рідкому стані, то на великих відстанях вона буде невпорядкованою. При малих концентраціях утворюються ланцюжки та кільця (Рис.1.7, 1.8).

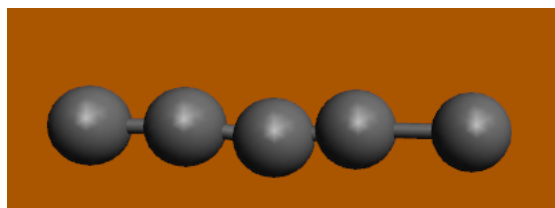


Рисунок 1.7 – Ланцюжки

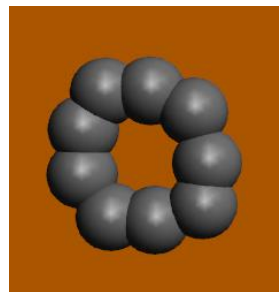


Рисунок 1.8 – При замиканні ланцюга утворюється кільце

При збільшенні концентрації ймовірність взаємодії вище тому з'являються нові структури. Конфігурація буде складатися з ланцюжків які мають більшу довжину ніж при малих концентраціях. Також ланцюжки можуть "злипатися" і утворювати гексагональну структуру, коли торкаються один до одного сильніше, або коли диполі протилежно спрямовані.

При подальшому збільшенні концентрації відбуватиметься ускладнення структур, ланцюжки зростуть в розмірах і зможуть об'єднуватися.

1.7 Самозбирання наночастинок золота в органічних розчинниках

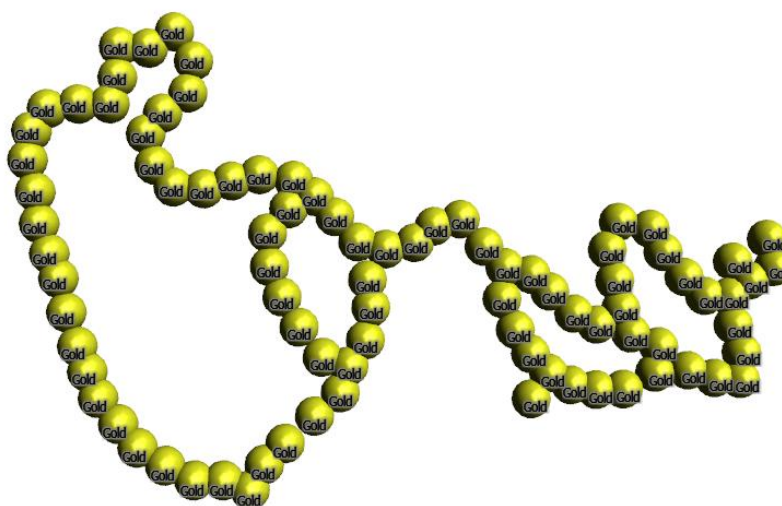
При зростаючій мінімізації електронних девайсів критичні довжини нанометрового масштабу будуть виходити за можливості традиційних методів літографії. Одним з перспективних маршрутів виготовлення нанодевайсів – використання напівпровідникових наночастинок або металу в якості "будівельних блоків". Наночастинки можуть збиратися різним чином, а саме в одно-, дво-, трьох вимірній структурі.

Одновимірне розташування наночастинок використовується для тунелювання електронів через тунельні вузли. Для формування одномірних масивів в статті [8] було проведено трансформування субмоношару колоїдних частинок золота, які були нанесені за допомогою аміносилану, у ланцюги, що складаються з кількох колоїдних частинок золота шляхом нанесення дитолу.

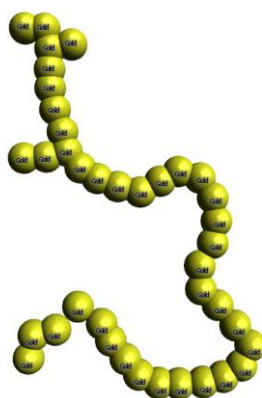
Під час експерименту використовувалася ультрачиста вода та розчин $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Приготування водних колоїдних частинок здійснювалося за методом Слота та Гези, використовуючи пропорцію наведену у статті [8]. Змішаний розчин нагрівали близько 10 хвилин, після цього він був охолоджений до кімнатної температури. Середній розмір синтезованих таким чином частинок

золота складає 10 нм в діаметрі. Для перенесення колоїдних частинок золота у вентиляований отвір частинки були скинуті відцентрованою силою та поміщені в центрифугу.

На Рис 1.9 показані типові фотографії ТЕМ морфології коагуляції колоїдних частинок золота, нанесених на аморфну вугільну плівку. Слід зазначити, що існує лише дві морфології для згортання колоїдних частинок золота – зшиті золоті ланцюги наночастинок (Рис 1.9,а), та окремі ланцюги золотих наночастинок (Рис. 1.9, б).



(a)



(б)

Рисунок 1.9 – Зшиті золоті ланцюги (а) та окремі ланцюги золотих наночастинок (б)

Результати показують, що довжина ланцюгів наночастинок регулюється зміною концентрації розчину. Подальше дослідження показує, що ланцюги наночастинок утворюються внаслідок електростатичної взаємодії в розчині, а не за рахунок впливу летючого розчинника на субстрат поверхні. При цьому, чим вище концентрація розчину, тим довші ланцюги наночастинок утворюються.

РОЗДІЛ 2. ТЕОРІЯ ЛАНДАУ

2.1 Приклади фазових переходів

Для поняття фазового переходу характерна наявність двох станів, або фаз, які в загальному випадку можна назвати впорядкованим та неупорядкованим станами. Найпростішим прикладом фазового переходу є перехід між станами рідина-пар. При такому переході рідина буде впорядкованим станом.

Їх основна відмінність у густині речовини, яка знаходиться в певному стані (індекс «р» відноситься до рідини, «п» – до пару)

$$\rho_p \gg \rho_n. \quad (2.1)$$

В результаті густину можна обрати у якості параметра порядку, який відрізняє впорядкований стан від неупорядкованого. Але для різних рідин значення цього показника будуть відрізнятися.

Ландау запропонував у якості параметра порядку обрати універсальну величину η що змінюється від 0 до 1.

$$0 \leq \eta \leq 1. \quad (2.2)$$

В неупорядкованому стані параметр порядку повинен чітко дорівнювати 0, а у впорядкованому менше або дорівнювати 1.

$$0 \leq \eta \leq 1$$

У випадку переходу рідина-пар, параметр що пов'язаний з густиною та задовольняє нерівність (1.2) можна записати наступним чином :

$$\eta = \frac{\rho - \rho_n^{min}}{\rho_p^{max} - \rho_n^{min}}, \quad (2.3)$$

де ρ - поточне значення густини.

2.2 Розклад Ландау

Для опису термодинамічних процесів використовують чотири термодинамічні потенціали. Зазвичай із чотирьох потенціалів обирають той, що найлегше реалізується (має можливість бути вимірним) в експерименті. Оскільки найпростіше фіксувати температуру T та об'єм V , то Ландау зупинився саме на вільній енергії $F(T, V)$.

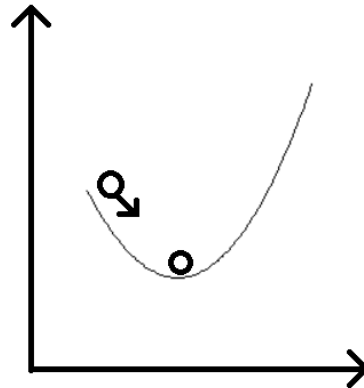


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення мінімуму енергії.

Ландау запропонував до T та V додати ще й параметр порядку, але при цьому вільна енергія стає нерівноважною.

$$F(T, V) \rightarrow F_L(T, V, \eta) \quad (2.4)$$

Очевидно параметр порядку змінюється таким чином, щоб при деякому стаціонарному значенні потенціали F_L був рівноважним.

$$F_L(T, V, \eta_0) = F(T, V) \quad (2.5)$$

Стаціонарне значення η_0 визначається умовою екстремуму

$$\left. \frac{\partial F_L}{\partial \eta} \right|_{T, V} = 0 \quad (2.6)$$

В рамках мікроскопічного підходу F_L , можна знайти на основі законів статистичної фізики, але для феноменологічного підходу F_L визначається із загальних уявлень $F_L(T, V, \eta)$.

Легко знайти залежність F_L від V , тут слід скористатися умовою адитивності: якщо розбити систему з енергією F на 2 складові частини з F_1 та F_2 , то відбувається залежність :

$$F = F_1 + F_2$$

Розбиваючи систему на нескінченне число частин, отримаємо залежність від об'єму :

$$F_L(T, V, \eta) = V f_L(T, \eta), \quad (2.7)$$

де f_L - вільна енергія Ландау, одиниці V або густина вільної енергії.

Оскільки залежність від параметра порядку невідома і параметр порядку великих значень не набуває $\eta \leq 1$ то можна розкласти відповідну функцію в ряд Макларена поблизу точки $\eta = 0$.

$$f_L(\eta) = f_L(0) + \frac{1}{1!} (\partial f_L) / \partial \eta |_{\eta=0} \eta + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f_L}{\partial \eta^2} |_{\eta=0} \eta^2 +$$

$$+ \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 f_L}{\partial \eta^3} \Big|_{\eta=0} \eta^3 + \dots \quad (2.8)$$

Перший доданок у правій частині – густина вільної енергії неупорядкованого стану, яку можна обрати за початок відліку.

Для фазових переходів зазвичай також виконується умова парності .

$$f_L(\eta) = f_L(-\eta) \quad (2.9)$$

Фізично на прикладі феромагнетиків ця умова означає рівність вільних енергій зразків, де намагніченість однакова, але має протилежні напрямки.

Якщо умову (2.9) підставити до (2.8), то отримаємо вираз

$$\begin{aligned} \frac{1}{1!} \frac{\partial f_L}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} \eta + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f_L}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=0} \eta^2 + \dots = \\ = \frac{1}{1!} \frac{\partial f_L}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} (-\eta) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f_L}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=0} \eta^2 + \dots \end{aligned}$$

В результаті коефіцієнти попереду непарних степенів η дорівнюють нулю.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_L}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} &= 0 \\ \frac{\partial^3 f_L}{\partial \eta^3} \Big|_{\eta=0} &= 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$f_L(\eta) = \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f_L}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=0} \eta^2 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f_L}{\partial \eta^4} \Big|_{\eta=0} \eta^4 \dots \quad (2.11)$$

Оскільки параметр порядку $\eta \leq 1$, то асимптотичний ряд (2.11) можна обмежити доданком 4-ї степені :

$$\frac{\partial^2 f_L}{\partial \eta^2} \Big|_{\eta=0} = A$$

$$\frac{1}{3!} \frac{\partial^4 f_L}{\partial \eta^4} \Big|_{\eta=0} = B \quad (2.12)$$

Тоді остаточний розклад Ландау має вигляд

$$f_L = \frac{A}{2} \eta^2 + \frac{B}{4} \eta^4 \quad (2.13)$$

Ландау запропонував залежність від температури задати за допомогою коефіцієнтів A і B . Схематичне зображення розкладу Ландау (2.13) для фазового переходу другого роду представлено на рисунку 2.2.

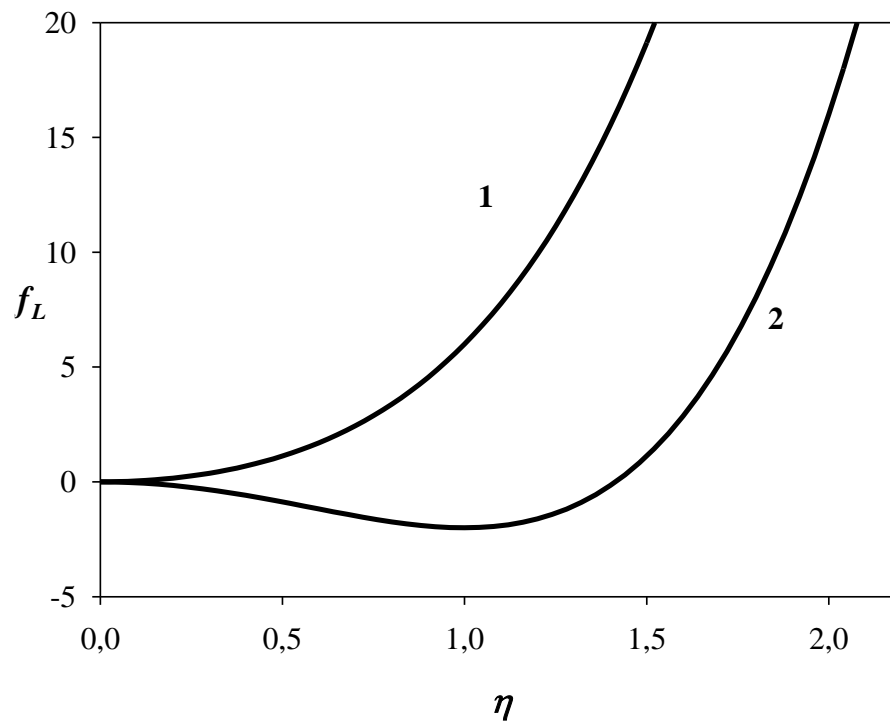


Рисунок 2.2 – Залежність густини вільної енергії Ландау для фазового переходу другого роду. Крива 1 характеризує температури, вище критичної, а 2 - нижче критичної T_c .

Залежність коефіцієнтів теж було представлено у вигляді розкладання в ряд.

$$A(T) \approx A(0) + \frac{1}{1!} \frac{dA}{dT} \Big|_{T=0} T + \dots, \quad (2.14)$$

$$B(T) \approx B(0) \equiv B. \quad (2.15)$$

У розкладі (2.14) Ландау обмежився лінійним доданком по температурі, а у (2.15), оскільки η^4 набагато менше ніж η^2 , він обмежився нульовим доданком.

$$\eta^4 \leq \eta^2 \quad (2.16)$$

Ландау замість (2.14) ввів наступні позначення (2.17).

$$A(T) = \alpha (T - T_c) \quad (2.17)$$

де T_c – температура переходу (або критична температура).

Порівняємо рівняння (2.14) і (2.17).

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{dA}{dT} \Big|_{T=0} \\ \alpha T_c &= A(0) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Формули (2.14) – (2.18) – основа феноменологічної теорії Ландау. При цьому обов'язковою є умова

$$B > 0. \quad (2.19)$$

Враховуючи рівняння (2.17), видно, що точка в якій коефіцієнт A змінює знак відповідає температурі T_c , тому фізичний зміст T_c – температура переходу.

Очевидно, що α повинна бути більше 0, оскільки при високих температурах система неупорядкована.

2.3 Вплив зовнішнього поля на фазовий перехід

Раніше ми розглядали фазові переходи, які відбуваються лише зі змінною температури. Наприклад: при охолодженні парамагнітного матеріалу до точки Кюрі (T_c) він стає феромагнітним, при цьому елементарні магнітні моменти розташовуються в одному напрямку. Очевидно, що такого розташування можна досягти, якщо ввімкнути зовнішнє магнітне поле.

Розглянемо вплив такого поля на фазовий перехід. Знайдемо додатковий внесок поля до вільної енергії Ландау.

$$f_L = \frac{A}{2}\eta^2 + \frac{B}{4}\eta^4 \quad (2.20)$$

$$A = \alpha (T - T_c) \quad (2.21)$$

Із загальної фізики відомо, що якщо розмістити дипольний момент $\bar{\rho}$, в електричному полі з напруженістю \bar{E} , то енергія такої системи отримає внесок – $(-\bar{\rho} \bar{E})$.

Аналогічно, якщо в магнітне поле з індукцією \bar{B} внести магнітний момент \bar{M} , то енергія зміниться на величину – $(-\bar{M} \bar{B})$. Враховуючи, що в магнітному матеріалі параметр порядку визначається намагніченістю.

$$M \propto \eta \quad (2.22)$$

а в діелектрику дипольним моментом

$$\eta \propto \rho, \quad (2.23)$$

то в результаті Ландау зробив висновок, що при ввімкненні зовнішнього поля v , енергія змінюється за величиною:

$$\Delta f_L = -h \cdot \eta \quad (2.24)$$

де h – напруженість зовнішнього поля, спряженого параметру порядку.

Якщо задати (2.20) та (2.24) отримаємо густину вільної енергії Ландау у зовнішньому полі (див. Рис. 2.3).

$$f_L = \frac{A}{2}\eta^2 + \frac{B}{4}\eta^4 - h\eta \quad (2.25)$$

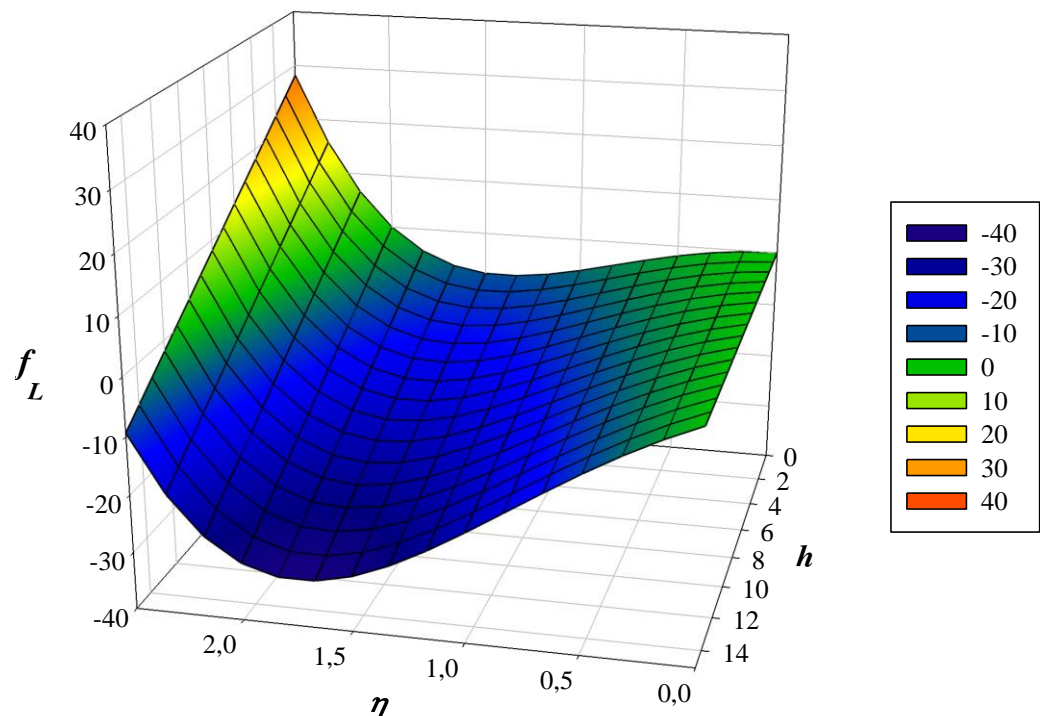


Рисунок 2.3 – Залежність густини вільної енергії Ландау для фазового переходу другого роду з урахуванням впливу зовнішнього поля для температур, нижче критичної T_c .

2.4 Моделі фазового переходу першого роду

Але згідно з експериментальними даними (див. Рис. 2.4) деякі переходи, наприклад до нематичної фази рідкого кристалу, відбувається не стрибком, а за механізмом фазового переходу першого роду (аналогічно переходу рідина-пар, коли ці дві фази можуть співіснувати). Аналогічна ситуація характерна при утворенні ланцюгів у розчині, що містить ансамбль ДНК сегментів.

Для опису такого випадку слід скористатися розкладом Ландау, який містить не два доданки а три.

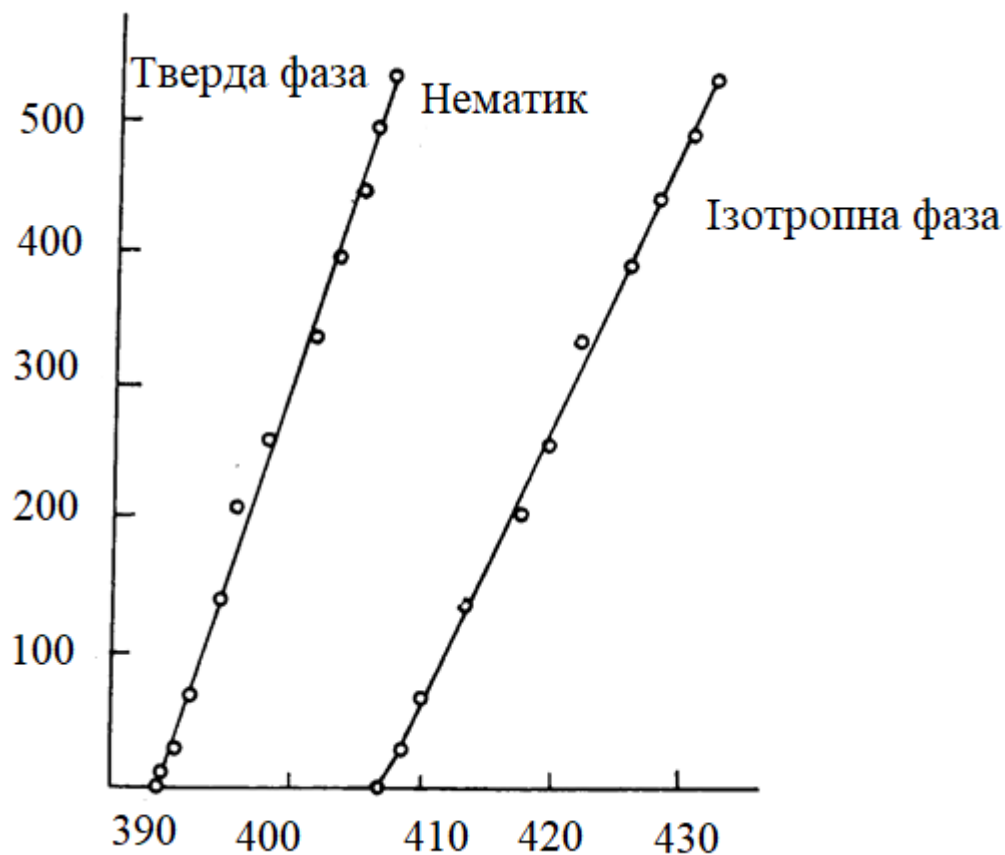


Рисунок 2.4 - Експериментальна фазова діаграма [7]

Існує дві моделі:

1. η^3 – модель.
2. η^6 – модель.

Розглянемо першу модель η^3 .

Вона використовується коли порушується умова парності. Така модель використовується при описі переходів рідина – скло, при переходах у полімерах, тощо.

Розклад Ландау при цьому містить непарну степінь параметру порядку:

$$f_L = \frac{\tau}{2!} \eta^2 - \frac{\mu}{3!} \eta^3 + \frac{\lambda}{4!} \eta^4 \quad (2.26)$$

Тут використані позначення, розповсюджені в квантовій теорії поля

$$A < \tau = \delta(T - T_c),$$

тобто $B \rightarrow \lambda > 0$.

Розглянемо модель η^6 вона застосовується коли умова парності виконується.

$$f_L(\eta) = f_L(-\eta) \quad (2.27)$$

Оскільки обмеження четвертої степені параметру порядку не може пояснити фазовий перехід першого роду то Ландау запропонував врахувати доданок в 6 степені.

В результаті замість попереднього розкладу маємо:

$$f_L = \frac{A}{2} \eta^2 + \frac{B}{4} \eta^4 + \frac{D}{6} \eta^6 . \quad (2.28)$$

Як і раніше коефіцієнт

$$A = \alpha (T - T_c) . \quad (2.29)$$

Знаки коефіцієнтів B і D повинні бути такими, щоб при застосуванні умов екстремуму до розкладу (2.28) ми отримали картину, аналогічну експериментальній.

Крім того для фазового переходу першого роду, повинна виконуватись умова

$$B < 0, D > 0 \quad (2.30)$$

Таким чином за допомогою простих моделей заснованих на розкладі вільної енергії Ландау можна описати основні особливості переходів між різними станами набору ДНК сегментів, що нагадують переходи в рідких кристалах.

РОЗДІЛ 3. САМОЗБИРАННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ В ЛАНЦЮГИ.

3.1 Грубозерниста модель

Самозбирання- спонтанна організація матерії в зворотно пов'язані агрегати. Дуже цікавий та особливий випадок самозбирання відбувається, коли притягувальна взаємодія між мономерами сприяє утворенню лінійних ланцюгів. Нещодавно серія експериментів [23-25] надала докази того, що розчин коротких сегментів ДНК довжиною від 6 до 20 пар основ також може утворювати рідкі кристали вище критичної концентрації, що призводить до утворення нематиків і стовпчастих фаз LC(рідких кристалів).

У LC-фазах порядок нуклеїнових кислот актуальний з різних причин. По-перше, він надає нову модель двосторонньої агрегації приводячи до макроскопічного впорядкування, в якому силу тяжіння інтермономера можна змінити, модифікувавши з'єднання матеріалів. По-друге, він забезпечує новий доступ до взаємодій ДНК-ДНК сегментів і зокрема, для стекових взаємодій, природа яких досі досліджується і обговорюється [26-27].

Отже, укладання та самостійне збирання часто використовуються, як шлях до пояснення розриву між випадковим синтезом молекул на основі вуглецю та першими складними молекулами, можливо, олігомерами РНК, які здатні каталізувати власний синтез.

Представимо детально грубозернисту модель ДНК. У цій моделі частинки (ДНК сегменти) асимілюються до супер-квадриків (SQ) з квазіциліндричною формою, та з двома реактивними ділянками, що визначають їх взаємодію, де SQ-пряме узагальнення твердих еліпсоїдів, поверхня яких визначається за формулою (3.1)

$$f(x, y, z) = \left| \frac{x}{a} \right|^p + \left| \frac{y}{b} \right|^m + \left| \frac{z}{c} \right|^n - 1 = 0 \quad (3.1)$$

Параметри p, m, n - дійсні числа, a, b, c - напіввісі SQ.

Кожна частинка має дві притягувальні ділянки, які розташовані вздовж осі симетрії на відстані $d/b = X_0 - 0,46$ від центру мас ДНК сегменту, щоб моделювати гідрофобні сили між ДНК сегментами ($X_0 = \frac{a}{b}$). Притягувальні ділянки, що належать до різних частинок, взаємодіють через наступний потенціал:

$$\beta u_{sw} = \begin{cases} -\beta \Delta E_s & r < \delta \\ 0 & r > \delta \end{cases} \quad (3.2)$$

де, r - відстань між взаємодіючими основами, $\delta/b = 1.22$ -область взаємодії.

Тоді вільна енергія системи визначається сумою

$$\begin{aligned} \frac{\beta F}{V} = & \sum_{l=1}^{\infty} v(l) \{ \ln[v_d v(l)] - 1 \} + \frac{\eta(\varphi)}{2} \\ & \sum_{\substack{l=1 \\ l'=1}}^{\infty} v(l) v(l') v_{excl}(l, l') - (\beta \Delta E_s + \sigma_b) \\ & \sum_{l=1}^{\infty} (l-1) v(l) + \sum_{l=1}^{\infty} v(l) \sigma_o(l) \end{aligned} \quad (3.3)$$

де - $v(l)$ – щільність чисел ланцюгів довжиною l , v_d - об'єм мономеру, $\beta \Delta E_s$ - позитивна енергія укладання, $v_{excl}(l, l')$ - виключений об'єм двох ланцюгів довжиною l та l' , σ_b – внесок до внутрішньої енергії за рахунок ентропії, яка втрачається при формуванні одиночного зв'язку [4].

Тут $\eta(\varphi)$ - коефіцієнт Парсонса-Лі

$$\eta(\varphi) = \frac{1}{4} \frac{4-3\varphi}{(1-\varphi)^2} \quad (3.4)$$

Згідно до [28,29] для $v_{excl}(l, l')$ можна вважати, що це поліном другого порядку від l і l' .

$$v_{excl}[l, l'; f(\theta)] = 2 \int f(\theta) f(\theta') D^3 [\psi_1(\gamma, X_0) + \frac{l+l'}{2} \psi_2(\gamma, X_0) X_0 + \psi_3(\gamma, X_0) X_0^2 l l'] d\Omega d\Omega' \quad (3.5)$$

де $f(\theta)$ - ймовірність для даного мономера, що має орієнтацію u в межах тілесного кута Ω і $\Omega + d\Omega$ і $\Psi\alpha$ описує кутову залежність виключеного об'єму.

3.2 Мікроскопічне наближення

Орієнтаційна ймовірність $f(\theta)$ задається функцією розподілу орієнтації квазіциліндрів (сегментів ДНК за грубозернистою моделлю) або у спрощеному варіанті твердих стрижнів. Тверді стрижні - це найпростіший тип об'єктів, для яких можлива нематична поведінка (коли стає можливим утворення ланцюгів). Впорядкування довгих осей стрижнів можна описати функцією розподілу $f(\theta, \Phi) d\Omega$, що дає ймовірність знаходження стрижня в малому тілесному куті $d\Omega = \sin \theta d\theta d\Phi$ навколо напрямку θ, Φ .

Для опису цієї функції перейдемо до мультиполей. Перший мультиполь, що дає нетривіальний результат, це квадруполь. Він визначається як

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d\theta \quad (3.6)$$

Наприклад, якщо $f(\theta)$ має різкі піки близько $\theta = 0$ і $\theta = \pi$ маємо паралельне розташування сегментів, і $\cos \theta = \pm 1$ і $S = 1$. Якщо, з іншого боку, $f(\theta)$ має пік близько $\theta = \pi/2$ (перпендикулярне розташування), то $S = -1/2$. Нарешті, якщо орієнтація повністю безладна $f(\theta)$ не залежить від θ .

Таким чином, S служить мірою упорядкування довжин-довгих осей.

Тоді для двох жорстких ланцюгів довжиною (l, l') , які складаються з жорстких циліндрів діаметром D і довжиною $X_0 D$, $v_{excl}(l, l')$ була обчислена Онсангером:

$$v_{excl}(l, l') = \int f(\theta)f(\theta')D^3 \left[\frac{\pi}{2} \sin\gamma + \frac{\pi}{2} X_0 (1 + |\cos\gamma| + \frac{4}{\pi} E(\sin\gamma)) \frac{l+l'}{2} + 2X_0^2 \sin\gamma l l' \right] d\Omega d\Omega' \quad (3.7)$$

де $\cos\gamma = \theta \cdot \theta'$ і $E(\sin\gamma)$ - повний еліптичний інтеграл

$$E(\sin\gamma) = \frac{1}{4} \int_0^{2\pi} (1 - \sin^2\gamma \sin^2\psi)^{1/2} d\psi \quad (3.8)$$

Порівнюємо рівняння 3.7 та 3.5:

$$\begin{aligned} \psi_1(\gamma, X_0) &= \frac{\pi}{4} \sin\gamma \\ \psi_2(\gamma, X_0) &= \frac{\pi}{4} \left(1 + |\cos\gamma| + \frac{4}{\pi} E(\sin\gamma) \right) \\ \psi_3(\gamma, X_0) &= \sin\gamma \end{aligned} \quad (3.9)$$

Наступні межі були обчислені за [30-32]

$$\begin{aligned} \sigma_0(l) &= \frac{l}{8l_p} \int \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right) f^{-1} d\Omega - 2 \ln \left[\int f^{\frac{1}{2}} d\Omega \right] \\ &\quad + \ln(4\pi) \quad (l_p \ll l) \\ \sigma_0(l) &= \int f \ln(4\pi f) d\Omega + \frac{l}{12l_p} \int \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right) f^{-1} d\Omega \quad (l_p \gg l) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Нарешті, зазначимо, що в наближенні жорстких стрижнів з $f_l(\theta) = f(\theta)v(l)$, вільна енергія зводиться до:

$$\begin{aligned}
\frac{\beta F}{V} = & \frac{2}{3l_p} \sum_{l=1}^{\infty} l \int [f_l(\theta)]^{1/2} \nabla^2 [f_l(\theta)]^{1/2} d\Omega + \sum_{l=1}^{\infty} \int f_l(\theta) \{ \ln[4\pi v_d f_l(\theta)] - 1 \} + \\
& + \frac{\eta(\varphi)}{2} \sum_{l=1, l'=1}^{\infty} \int f_l(\theta) f_{l'}(\theta') v_{excl}(l, l') \\
& d\Omega d\Omega' - (\beta \Delta E_s + \sigma_b) \\
& \sum_{l=1}^{\infty} \int (l-1) f_l(\theta) d\Omega
\end{aligned} \tag{3.11}$$

3.3 Ізотропна фаза.

У ізотропній фазі всі орієнтації є рівноімовірними, а значить:

$$f(\theta) = \frac{1}{4\pi} \tag{3.12}$$

Підставимо рівняння (3.12) до (3.3) та обчислимо інтеграли:

$$\begin{aligned}
\frac{\beta F}{V} = & \sum_{l=1}^{\infty} v(l) \{ \ln[v_d v(l)] - 1 \} + \frac{\eta(\varphi)}{2} \\
& \sum_{l=1, l'=1}^{\infty} v(l) v(l') v_{excl}(l, l') - (\beta \Delta E_s + \sigma_b) \\
& \sum_{l=1}^{\infty} (l-1) v(l)
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Для твердих циліндрів виключений об'єм можна чітко обчислити:

$$v_{excl}(l, l') = \frac{\pi^2}{8} D^3 + \left(\frac{3\pi}{8} + \frac{\pi^2}{8} \right) [l + l'] X_o D^3 + \frac{\pi}{2} l l' X_o^2 D^3 \tag{3.14}$$

В ізотропній фазі:

$$v_{excl}(l, l') = 2[A_I(X_0) + k_I(X_0)v_d \frac{l+l'}{2} + B_I(X_0)X_0^2 ll'] \quad (3.15)$$

Будемо вважати, що розподіл довжини ланцюга $v(l)$ є експоненціальним із середньою довжиною ланцюга M

$$v(l) = \rho M^{-(l+1)}(M-1)^{l-1} = \frac{\rho}{M(M-1)} e^{-l[\ln M - \ln(M-1)]} \quad (3.16)$$

$$\text{де, } M = \frac{\sum_1^{\infty} lv(l)}{\sum_1^{\infty} v(l)} \quad (3.17)$$

З цим вибором для $v(l)$ вільна енергія у (3.13) стає:

$$\begin{aligned} \frac{\beta F}{V} = & -\rho(\beta \Delta E_s + \sigma_b)(1 - M^{-1}) \\ & + \eta(\varphi) \left[B_I X_0^2 + \frac{v_d k_I}{M} + \frac{A_I}{M^2} \right] \rho^2 \\ & + \frac{\rho}{M} \left[\ln \left(\frac{v_d \rho}{M} \right) - 1 \right] + \rho \frac{M-1}{M} \ln(M-1) - \rho \ln M \end{aligned} \quad (3.18)$$

Тоді мінімізація вільної енергії по відношенню до M :

$$M = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + 4\omega\varphi e^{k_I\varphi\eta + \beta\Delta E_s}} \right) \quad (3.19)$$

де $\omega \equiv e^{\sigma_b}$. Тоді в теорії Віртейма [33-35]

$$M_W = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + 8 \frac{\varphi}{v_d} \Delta}, \quad (3.20)$$

де $\Delta = V_b(e^{\beta\Delta E_s} - 1)$ та V_b - об'єм зв'язку

$$M_W = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + 8 \frac{V_b}{v_d} \varphi e^{\beta\Delta E_s}} \quad (3.21)$$

Еквівалентність між двома виразами дає точне визначення ω як

$$\omega = 2 \frac{V_b}{v_d} \quad (3.22)$$

3.4 Нематична фаза

В нематичній фазі

$$f(\theta) = f_o(\theta) = \frac{\alpha}{4\pi \sinh \alpha} \cosh(\alpha \cos \theta) \quad (3.23)$$

$$v_{excl}(l, l' \alpha) = 2[A_N(\alpha) + v_d k_N(\alpha) \frac{l+l'}{2} + B_N(\alpha) X \sigma^2 l l'] \quad (3.24)$$

Якщо вставити рівняння (3.24) і (3.16) в рівняння (3.3), отримаємо результат

$$\begin{aligned} \frac{\beta F}{V} = & \sigma_o - \rho(\beta \Delta E_s + \sigma_b)(1 - M^{-1}) \\ & + \eta(\varphi) \left[B_N(\alpha) X \sigma^2 + \frac{k_N(\alpha)}{M} v_d + \frac{A_N(\alpha)}{M^2} \right] \rho^2 + \frac{\rho}{M} \left(\ln \left[\frac{v_d \rho}{M} \right] - 1 \right) - \rho \ln M + \\ & + \rho \ln(M - 1) \frac{M-1}{M} \end{aligned} \quad (3.25)$$

де, $\sigma_o \equiv \sum l \sigma_o(l) v(l)$.

Таким чином, знаходячи мінімуми густини вільної енергії можна описати можливі стаціонарні стани системи стрижнів (наборів ДНК сегментів). Але складність вказаних моделей, великий набір параметрів та можливість тільки чисельного, а не аналітичного аналізу, призводить до певних складнощів при дослідженні. Тому, користуючись моделями, наведеними у розділі 2, позначенням параметра порядку за допомогою формули (3.6) та принципом мінімізації густини вільної енергії розглянемо самозбирання ДНК сегментів у ланцюги за аналогією фазового переходу до нематичної фази за підходом Ландау.

3.5 Безрозмірні моделі

Спершу розглянемо модель η^6

$$\Delta f = \frac{A}{2}\eta^2 - \frac{B}{4}\eta^4 + \frac{D}{6}\eta^6 \quad (3.26)$$

Проведемо обезрозмірювання системи, обираючи масштаби:

для Δf – масштаб f_0 ;

для η – масштаб η_0

При цьому слід мати на увазі, що параметр порядку η буде визначатися функцією (3.6), а з величин A,B,D тільки A залежить від температури.

Тоді безрозмірна вільна енергія

$$\Delta \tilde{f} = \frac{\Delta f}{f_0} \quad (3.27)$$

а безрозмірний параметр порядку

$$\tilde{\eta} \equiv \frac{\eta}{\eta_0}, \text{ де } \eta = \tilde{\eta} * \eta_0 \quad (3.28)$$

Підставимо (3.27) та (3.28) до (3.26)

$$\Delta \tilde{f} * f_0 = \frac{A}{2} \tilde{\eta}^2 * \eta_0^2 - \frac{B}{4} \tilde{\eta}^4 * \eta_0^4 + \frac{D}{6} \tilde{\eta}^6 * \eta_0^6; (* \frac{1}{f_0}) \quad (3.29)$$

Звідси

$$\Delta \tilde{f} = \frac{A * \eta_0^2}{2f_0} * \tilde{\eta}^2 - \frac{B * \eta_0^4}{4f_0} * \tilde{\eta}^4 + \frac{D * \eta_0^6}{6f_0} * \tilde{\eta}^6 \quad (3.30)$$

Отже, маючи два масштаби ми можемо використати дві умови

$$\frac{B * \eta_0^4}{4f_0} = 1 \quad (3.31)$$

$$\frac{D * \eta_0^6}{6f_0} = 1 \quad (3.32)$$

Або

$$\frac{3.32}{3.31} = \frac{D * \eta_0^6}{6f_0} * \frac{4f_0}{B \eta_0^4} = 1; \frac{D 2 \eta_0^2}{3B} = 1 \quad (3.33)$$

Звідки

$$\eta_0^2 = \frac{3B}{2D}, \eta_0 = \sqrt{\frac{3B}{2D}} \quad (3.34)$$

Підставимо (3.34) до (3.31)

$$f_0 = \frac{9B^3}{16D^2} \quad (3.35)$$

Оскільки коефіцієнт $A = \alpha (T - T_c)$ залежить від температури, то

$$\Delta \tilde{f} = \frac{A * \eta_0^2}{2f_0} * \widetilde{\eta^2} - \widetilde{\eta^4} + \widetilde{\eta^6};$$

Для безрозмірної температури θ маємо співвідношення

$$\frac{A * \eta_0^2}{2f_0} = \frac{A3B16D^2}{2D29B^3} = \frac{4AD}{3B^2} = \frac{4D\alpha (T - T_c)}{3B^2} = \theta \quad (3.36)$$

А в кінцевому вигляді безрозмірна модель η^6 буде

$$\Delta \tilde{f} = \theta \widetilde{\eta^2} - \widetilde{\eta^4} + \widetilde{\eta^6} \quad (3.37)$$

Знайдемо екстремуми функції (3.37), яка залежить тепер тільки від безрозмірної температури. Для цього знайдемо розв'язки рівняння

$$2\theta \widetilde{\eta} - 4\widetilde{\eta^3} + 6\widetilde{\eta^5} = 0; \text{ або}$$

$$2\widetilde{\eta}(\theta - 2\widetilde{\eta^2} + 3\widetilde{\eta^4}) = 0;$$

Звідки 1 – й екстремум

$$\widetilde{\eta} = 0$$

Інші знайдемо, дорівнюючи нулю вираз в дужках

$$\theta - 2\widetilde{\eta^2} + 3\widetilde{\eta^4} = 0; \quad \widetilde{\eta^2} = x; \quad (3.38)$$

Побудуємо рівняння та обчислимо дискримінант:

$$\theta - 2x + 3x^2 = 0;$$

$$3x^2 - 2x + \theta = 0;$$

Звідки знайдемо вираз для наступних чотирьох екстремумів

$$\widetilde{\eta} = \pm \sqrt{\frac{+1 \pm \sqrt{1-3\theta}}{3}} \quad (3.39)$$

Отже, умовою існування екстремумів (3.39) є

$$1 - 3\theta > 0 \quad \text{або} \quad \theta < \frac{1}{3}.$$

Залежність безрозмірної вільної енергії $\Delta\tilde{f}$ від параметра порядку $\tilde{\eta}$ при безрозмірній температурі $\theta = 0.2$ буде проаналізовано далі.

Аналогічно розглянемо модель η^3

$$\Delta f = \frac{\tau}{2!} \eta^2 - \frac{\mu}{3!} \eta^3 + \frac{\lambda}{4!} \eta^4 \quad (3.40)$$

Масштаб для $\Delta f - f_{00}$

$$\eta - \eta_{00},$$

при цьому

$$\tau = \delta(T - T_c)$$

тоді безрозмірні величини визначаються як

$$\Delta\tilde{f} = \frac{\Delta f}{f_{00}} = \Delta f = \Delta\tilde{f} * f_{00} \quad (3.41)$$

$$\tilde{\eta} = \frac{\eta}{\eta_{00}} = \eta = \tilde{\eta} * \eta_{00} \quad (3.42)$$

Підставимо (3.41) та (3.42) у (3.40)

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{f} * f_{00} &= \frac{\tau}{2} \tilde{\eta}^2 * \eta_{00}^2 - \frac{\mu}{6} \tilde{\eta}^3 * \eta_{00}^3 + \frac{\lambda}{24} \tilde{\eta}^4 \eta_{00}^4 \\ \Delta\tilde{f} &= \frac{\tau \eta_{00}^2}{2f_{00}} * \tilde{\eta}^2 - \frac{\mu \eta_{00}^3}{6f_{00}} \tilde{\eta}^3 + \frac{\lambda \eta_{00}^4}{24f_{00}} * \tilde{\eta}^4 \end{aligned} \quad (3.43)$$

Тоді аналогічно маємо

$$\frac{\mu \eta_{00}^3}{6f_{00}} = 1 \quad (3.44)$$

$$\frac{\lambda \eta_{00}^4}{24f_{00}} = 1 \quad (3.45)$$

$$\frac{3.45}{3.44} = \frac{\lambda \eta_{00}^4}{24f_{00}} * \frac{6f_{00}}{\mu \eta_{00}^3} = \frac{\lambda \eta_{00}}{\mu} = 1, \eta_{00} = \frac{4}{\lambda} \quad (3.46)$$

Підставимо (3.46) до (3.44)

$$\frac{\mu * 64}{6f_{00} * \lambda} = 1, f_{00} = \frac{32\mu}{3\lambda} \quad (3.47)$$

та введемо безрозмірну температуру

$$\frac{\tau\eta_{00}^2}{2f_0} = \frac{\tau*16}{\lambda^2*2f_0} = \frac{\delta(T-T_c)*16}{2\lambda^2 f_0} = \frac{8\delta(T-T_c)}{\lambda^2 f_0} = \phi \quad (3.48)$$

де ϕ – безрозмірна температура

Модель в результаті набуває вигляду

$$\Delta\tilde{f} = \phi\tilde{\eta}^2 - \tilde{\eta}^3 + \tilde{\eta}^4 \quad (3.49)$$

Аналізуючи умову екстремуму $\frac{\partial\Delta\tilde{f}}{\partial\tilde{\eta}} = 0$ маємо

$$\frac{\partial\Delta\tilde{f}}{\partial\tilde{\eta}} = 2\phi\tilde{\eta} - 3\tilde{\eta}^2 + 4\tilde{\eta}^3 = 0$$

$$2\phi\tilde{\eta} - 3\tilde{\eta}^2 + 4\tilde{\eta}^3 = 0;$$

$$\tilde{\eta}(2\phi - 3\tilde{\eta} + 4\tilde{\eta}^2) = 0;$$

звідки $\tilde{\eta} = 0$ – перший екстремум; а інші знайдемо, розв’язуючи рівняння

$$4\tilde{\eta}^2 - 3\tilde{\eta} + 2\phi = 0;$$

$$D=9-32\phi;$$

$D > 0$ при $\phi < \frac{9}{32}$, тому 2-й і 3-й екстремуми

$$\tilde{\eta} = \frac{3 \mp \sqrt{D}}{2*4} = \frac{3 \mp \sqrt{9-32\phi}}{8} \quad (3.50)$$

Проаналізуємо вказані моделі, побудувавши графіки вільної енергії. При цьому ми не переходили до безрозмірної форми моделі (2.20), оскільки, по-перше, дана модель параметризується тільки двома величинами A та B , по-друге, як видно з рис. 3.1 представляє фазовий перехід за механізмом другого роду. В цьому випадку реалізується або тільки ізотропна фаза (чорна крива на Рис 3.1), або тільки нематична (червона крива на рис.3.1), а змішаного стану не існує. Але як відомо з експериментальних досліджень [4] саме змішана фаза частіше за все спостерігається.

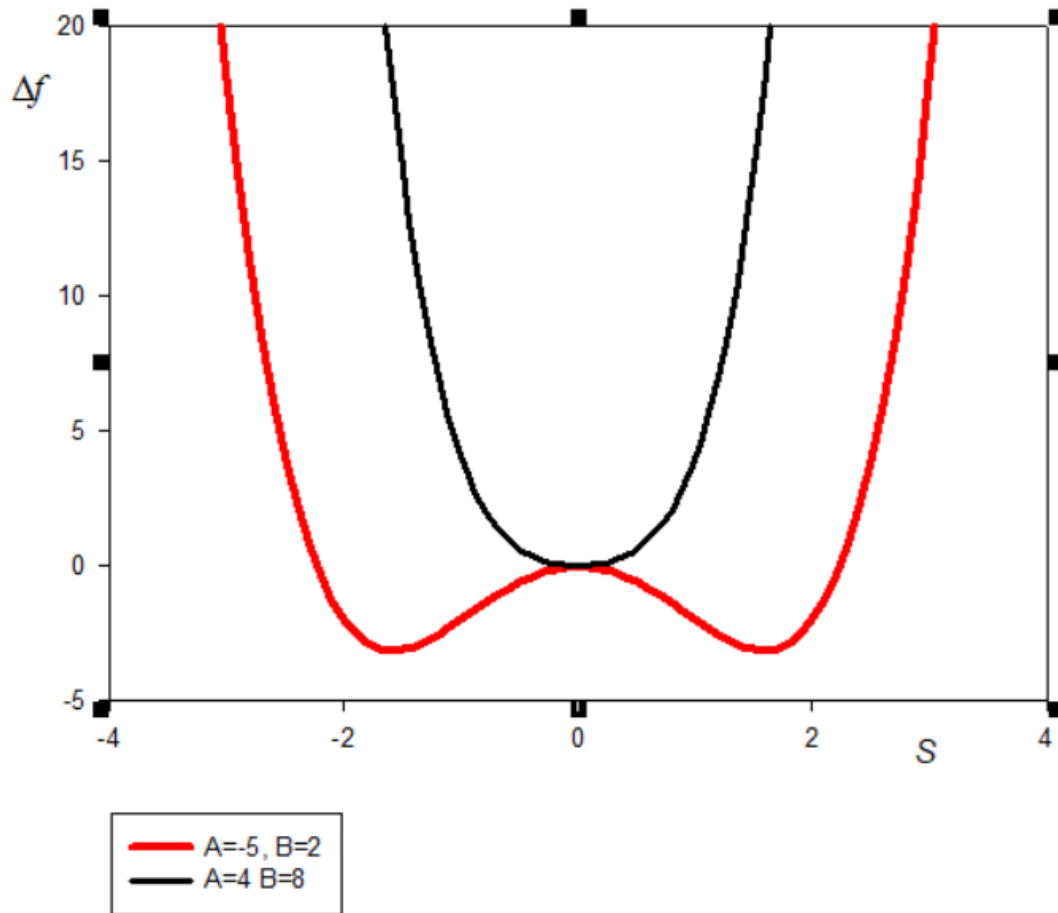
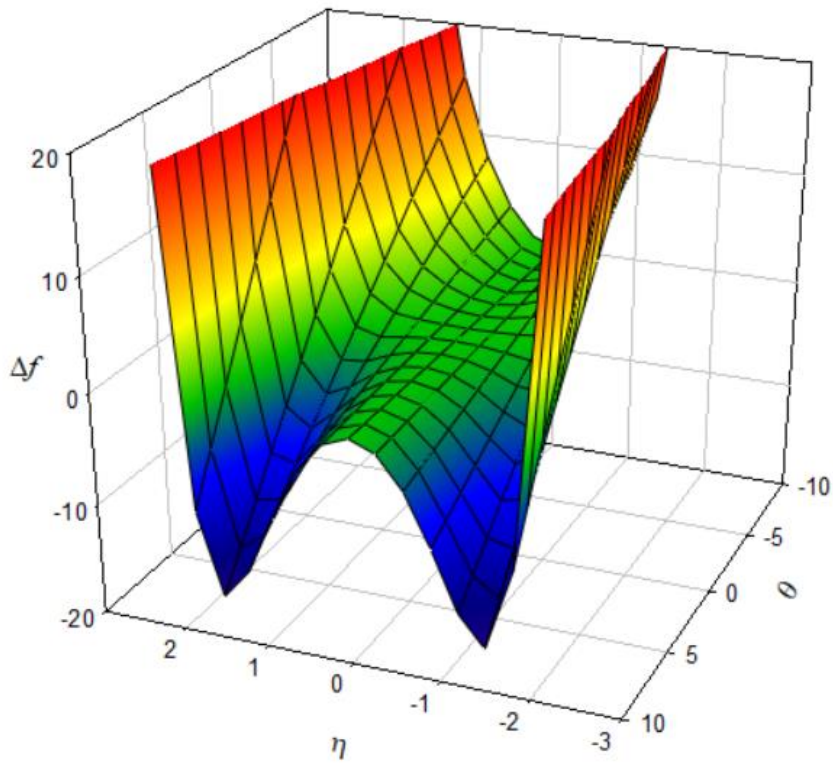
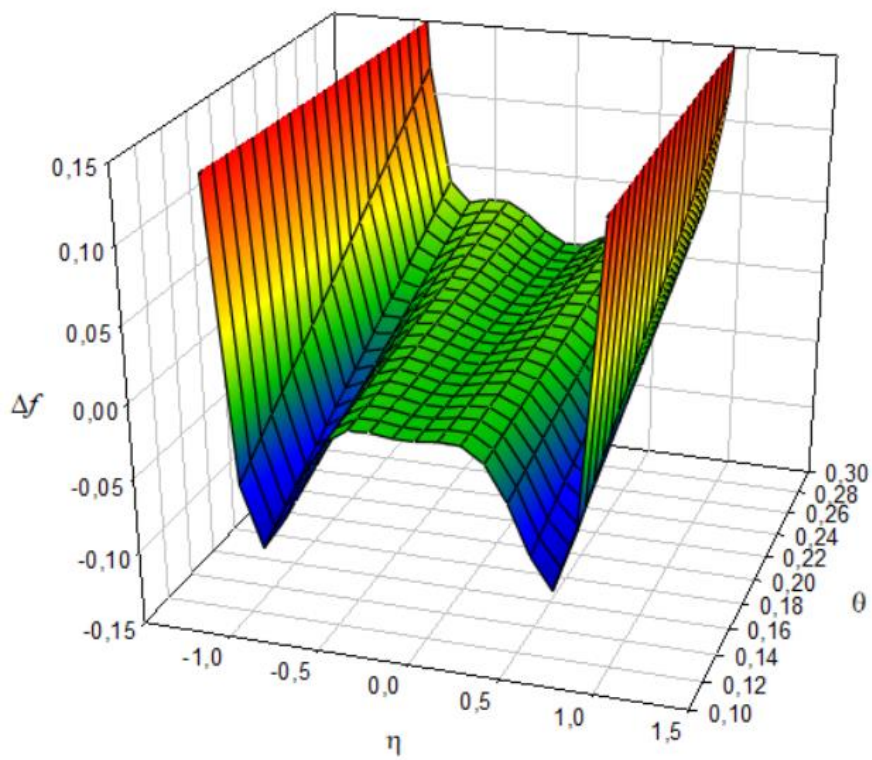


Рис 3.1- Залежність вільної енергії від параметра порядку для моделі (2.20)

Тому більшої уваги слід при ділити моделям, що можуть описати появу змішаного стану. Як видно з рисунку 3.2, 3.3 на залежності безрозмірної вільної енергії для моделі (3.37) при певних умов (коли безрозмірна температура $\theta < \frac{1}{3}$) з'являється два максимуми, що розділяють нульовий та ненульові (відносно значення параметра порядку) мінімуми. Це свідчить про співіснування ізотропної фази (мінімум при нульовому значенні параметра порядку) та нематичної фази (ненульові мінімуми).



а



б

Рис 3.2- Залежність безрозмірної вільної енергії від параметра порядку та температури для моделі (3.37)

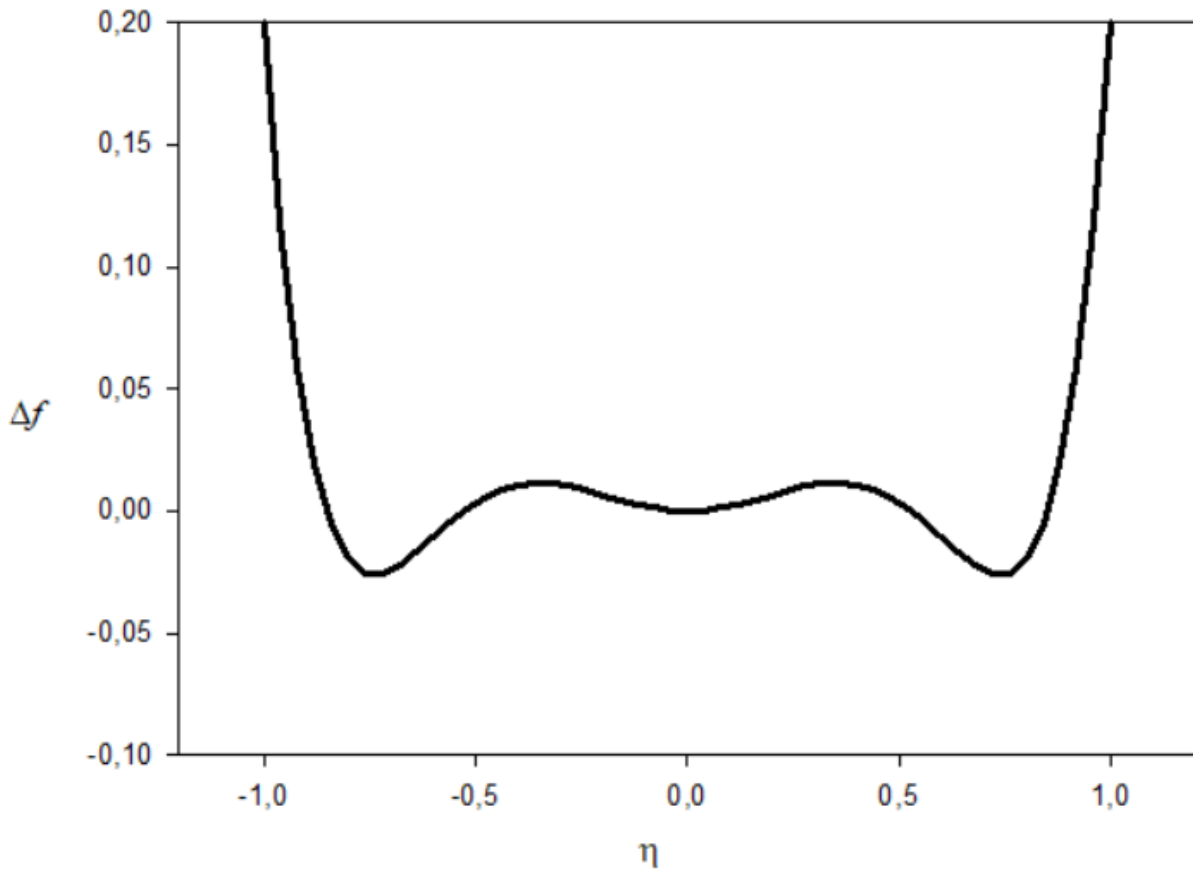


Рис 3.3- Залежність безрозмірної вільної енергії від параметра порядку для моделі (3.37) при $\theta = 0,2$

На відміну від попередньої залежність безрозмірної вільної енергії від параметра порядку для моделі (3.49) на рисунках 3.5-3.6 має несиметричний характер. Але співіснування ізотропної та нематичної фаз чітко прослідковується на рис.3.5 за умови, що безрозмірна температура $\phi < \frac{9}{32}$. Як видно з рисунку 3.4 при малих значення безрозмірної температури реалізується тільки нематична фаза, яка зі збільшенням температури трансформується через змішану фазу до ізотропної.

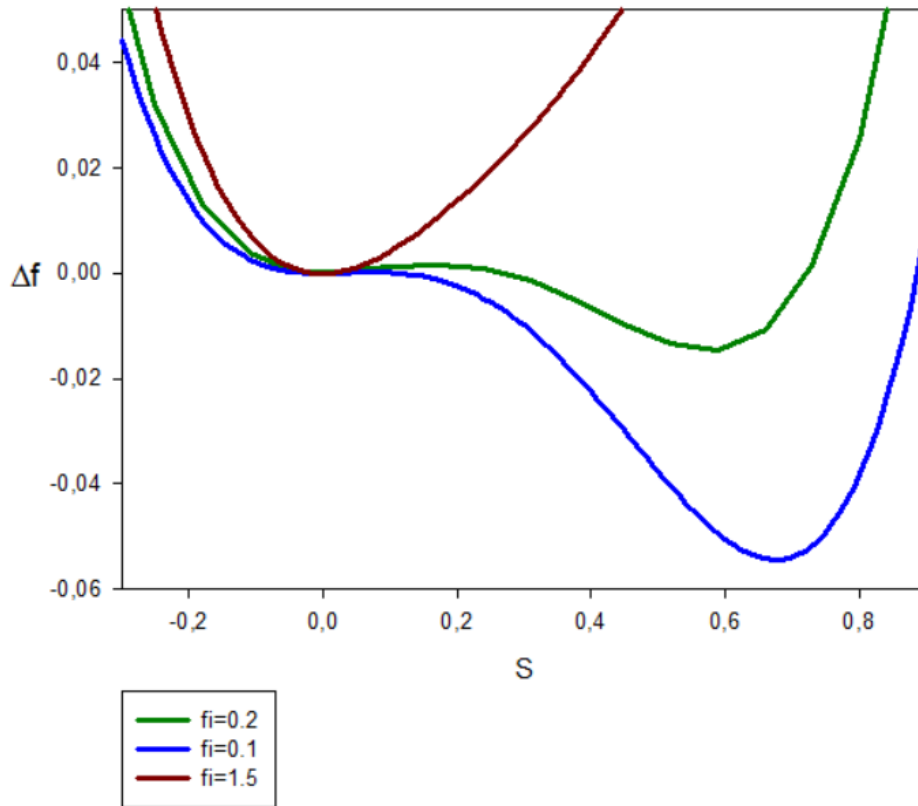


Рис 3.4 Залежність безрозмірної вільної енергії від параметра порядку для моделі (3.49) при $\phi = 0,1;0,2;1.5$.

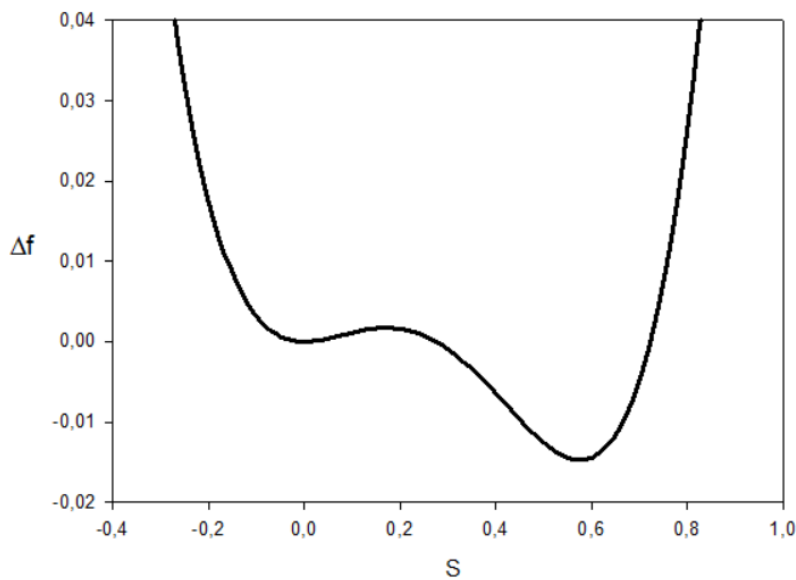


Рис 3.5- Залежність безрозмірної вільної енергії від параметра порядку для моделі (3.49) при $\phi = 0,2$

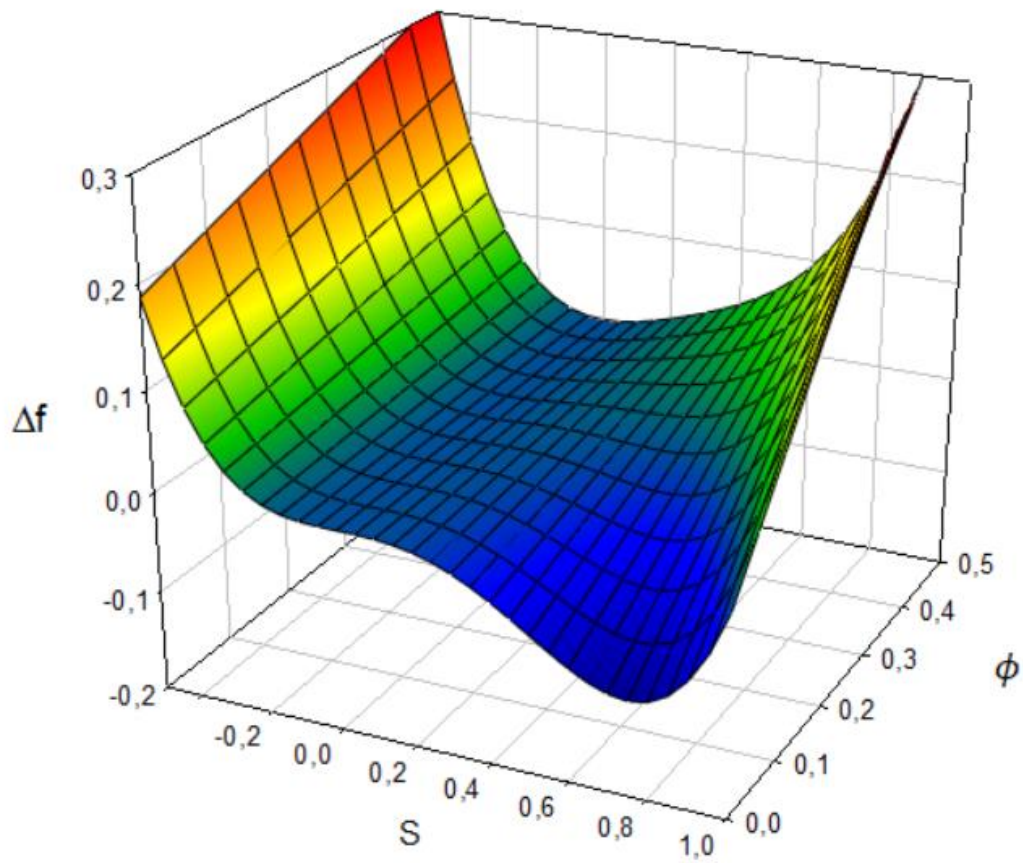


Рис 3.6- Залежність безрозмірної вільної енергії від параметра порядку для моделі (3.49).

РОЗДІЛ 4. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ ЗА КОМП'ЮТЕРОМ

Грамотна та кваліфікована організації праці, яка пов'язана з використанням візуального дисплею терміналу (ВДТ), електронно-обчислювальної машини (ЕОМ) і персональної ЕОМ (ПЕОМ), потрібна для збереження здоров'я працюючих, створення умов для зменшення професійних захворювань та підтримки працездатності працівників слід використовувати наступні вимоги до організації роботи при користуванні персональним комп'ютером.

Перед початком праці необхідно ретельно перевіряти цілісність обладнання та дотримуватись вимог охорони праці:

- відсутність механічних пошкоджень системного блоку, клавіатури, дисплея, цілісність кабелів живлення та заземлення обладнання, справність оргтехніки.

- при виявленні несправності в роботі пристроях ПК або запаху горілого потрібно негайно вимкнути всі електричні прилади та повідомити підрозділ, який проводить технічне обслуговування та ремонт ПК.

- приміщення потрібно ретельно провітрювати.

- мікроклімат в місці скупчення комп'ютерної техніки повинен бути: в холодний період в межах 22 -24 °С, в теплий період 23-25 °С, відносна вологість повітря 40-60%.

- проводити вимірювання допустимого рівня звукового шуму та вібрації.

Конструкція робочого місця при користуванні ПК:

- робочі місця з ВДТ потрібно розташовувати відносно світових прорізів так, щоб природне світло падало збоку переважно зліва, розташування ПК від джерела тепла повинно бути на менш 1м.

- розміщення робочих столів з ВДТ потрібно на відстані 1,2 м між бічними поверхнями ВДТ, відстань від одного ВДТ до екрана іншого ВДТ-2,5м.

- робочий стіл повинен відповідати прогресивним вимогам ергономіки і гарантувати найкраще розміщення на робочій поверхні застосованого в робочому процесі обладнання.

- висота столу з ВДТ потрібна бути в межах 680...800мм, ширина і глибина має бути необхідною для виконання дій у зоні досяжності моторного поля.

- робочий стілець має бути підйомно-поворотним, мати пристрій для регулювання його висоти та кута нахилу спинки, поверхня сидіння та спинка має бути плоскими з заокругленими краями, зроблені з нековзним, повітронепроникним покриттям, яке добре миється та чиститься, і не електризується.

- робочий стіл повинен бути обладнаний підставкою для ніг завширшки не менше ніж 300 мм, завглибшки не менше ніж 400 мм

- екран ВДТ потрібно розташовувати на оптимальній відстані від очей користувача ПК, що становить 600...700 мм, розмір літеро-цифрових знаків і символів повинно бути чітким та не ускладнювати працю.

- розташування екрана ВДТ повинне забезпечувати практичність візуального спостереження у вертикальній площині під кутом +30 градусів до нормальної лінії погляду працюючого.

- розташовувати клавіатуру на поверхні столу потрібно на відстані 100...300 мм від краю столу, звернутого до працюючого, конструкція клавіатури має передбачати опорний пристрій для покращення праці.

Вимоги безпеки під час роботи на ПК:

Щодня перед початком роботи необхідно вживати мери для запобігання виходу з ладу електронних приладів, а саме очищати візуальний дисплей терміналу (ВДТ) від залишків пилу та інших забруднень. Після закінчення роботи всі електронні пристрої повинні бути відключені від електричної мережі. Уразі

виникнення аварійної ситуації необхідно негайно відключити ЕОМ з ВДТ і ПП від електричної мережі.

Вимоги до освітлення приміщень з ПК:

В приміщеннях для роботи з ВДТ слід застосовувати природне та штучне освітлення. Природне освітлення має здійснюватися через вікна, які орієнтовані переважно на північ чи північний схід та можуть забезпечити коефіцієнт природного освітлення не нижче ніж 1,5%.

Один з ресурсів штучного освітлення може бути переважно люмінесцентні лампи типу ЛБ. У разі влаштування відбитого освітлення допускається застосування металогалогенних ламп потужністю 250 Вт.

Система освітлення в приміщеннях з ПК повинна відповідати таким вимогам: освітленість на робочому місці повинна відповідати характеру зорової роботи; потрібно забезпечити в достатньої мірі рівномірність розподілення яскравості на робочій поверхні монітору, а також в межах навколишнього простору працівника; на робочій поверхні повинні бути відсутні різкі тіні; в полі зору не повинно бути прямих і відбитих відблисків (підвищеної яскравості поверхонь, які світяться та викликають осліплення очей); величина освітлення повинна бути постійною у часі; слід обирати оптимальну спрямованість світлового потоку і необхідний склад світла. Зазначення освітленості на поверхні робочого столу в зоні розміщення документів має становити 300-500 лк. Якщо ці значення освітленості неможливо забезпечити системою загального освітлення, допускається використовувати місцеве освітлення.

Режим праці та відпочинок.

- при постійній роботі с ПК потрібно робити перерву 10-15 хвилин через кожну годину, безперервна робота на ПК не повинна перевищувати 2 години бо може призвести до перенапруження зору.

- в період перерви можна виконати комплекс вправ для очей та невелику розминку тіла для зняття м'язової напруги, зробити прогулянку на свіжому повітрі або інший вид роботи.

Профілактичні заходи.

- проведення щорічного медичного обстеження у терапевта, окуліста, невролога.

ВИСНОВКИ

Дана робота присвячена одній із найбільш актуальних тем сьогодення – розвитку нанотехнологій. Практичне значення досліджень у цій галузі не викликає сумнівів, адже створення нових матеріалів та покриттів з новими унікальними властивостями, розробка мікросхем та мініатюрних пристроїв з різними функціональними можливостями, тощо, є найбільш перспективними дослідженнями у наш час.

Особливо при цьому слід відмітити нанотехнології на основі полімерів та біологічних макромолекул. Всім відомо, наприклад, що ДНК або РНК сегменти можуть спонтанно організовуватися в стійкі структури. Така самоорганізація або самозбирання дозволяє утворювати структури із заданою архітектурою при цьому з мінімальними затратами (порівняно з іншими методами утворення наноструктур). В нашому дослідженні були проаналізовані моделі та підходи для опису процесів самозбирання та самоорганізації нанооб'єктів, ми зупинилися на розробці теоретичного опису самозбирання саме ДНК сегментів. Беручи за основу грубозернисту модель, де кожен ДНК сегмент представлений, як квазіциліндр, можна описати утворення полімерних ланцюгів, що асоціюються з нанодротами. Така поведінка нагадує процеси у рідких кристалах, де можливо існування ізотропної та нематичної фаз. Перша асоціюється з розчином окремих сегментів ДНК, а друга – зі станом утворення полімерних ланцюгів.

В результаті для аналітичного опису переходів між ізотропним та нематичним станами набору ДНК сегментів було застосовано підхід Ландау для трьох типів моделей. У якості параметра порядку було використано функцію розподілу орієнтації жорстких циліндрів аналогічно опису переходів між станами рідких кристалів. При цьому показано, що для найпростішої моделі фазового

переходу другого роду реалізується або тільки ізотропна фаза, або тільки нематична, а змішаного стану не існує. Знайдено, що змішаний стан, який частіше за все спостерігається в експерименті, можливий лише при використанні моделей η^3 та η^6 . При цьому були знайдені умови існування змішаного стану.

Дане дослідження дозволяє якісно описати основні експериментальні дані, а саме діаграму трьох основних станів системи (ізотропного, нематичного та змішаного) та переходи між ними. Але для більш детального аналізу досліджені моделі потребують подальшого ускладнення та введення додаткових параметрів, пов'язаних з експериментальними даними.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Гочжун Ц. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Ц. Гочжун, В. Ин. – Москва: Роснано, 2012. – 520 с. – (Научный мир).

[2] Методы получения и свойства нанообъектов / Н. И. Минько, В. В. Строкова, И. В. Жерновский, В. М. Нарцев. – Москва: Флинта, Наука, 2009. – 168 с. – (Флинта, Наука).

[3] Self-assembly of a dimer system [Электронный ресурс] // Department of Physics, Harvard University, Cambridge, MA 02138 USA. – 2019.

[4] Self-assembly of short DNA duplexes: from a coarse-grained model to experiments through a theoretical link [Электронный ресурс] / D. M. Cristiano, R. Lorenzo, B. Tommaso, S. Francesco // Dipartimento di Fisica, "Sapienza" Università di Roma. – 2018.

[5] Approaching programmable self-assembly from nanoparticle-based devices to integrated circuits [Электронный ресурс] / C. R. Barry, C. J. Hoon, H. O. Jakobs // Department of Electrical and Computer Engineering University of Minnesota, Minneapolis, USA. – 2004.

[6] Самоорганизация системы дипольных частиц в модели Кеезома [Электронный ресурс] / В. Н. Блинов, В. Н. Буравцев, Т. И. Макарова, А. И. Полетаев // МГУ им Ломоносова. – 2013.

[7]. Madhusudana N. V. Chandrasekhar S., Proceedings of the International Liquid Crystal Conference / N. V. Madhusudana, P. P. Karat, S. Chandrasekhar. // Bangalore. – 1973. – С. 225.)

[8] Self-assembly of length-tunable gold nanoparticle chains in organic solvents [Электронный ресурс] / [J. H. Liao, K. J. Chen, L. N. Xu та ін.] // Applied Physics A. – 2002.

- [9] B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, O. Onitsuka, M.F. Rubner: *Appl. Phys. Lett.* 66, 1316 (1995)
- [10] D.M. Kuntz, L.M. Walker, *Soft Matter* 4, 286 (2008).
- [11] R. Mezzenga, J. Jung, J. Adamcik, *Langmuir* 26, 10401(2010).
- [12] C. De Michele, *J. Comput. Phys.* 229, 3276 (2010).
- [13] J. Lydon, *Liq. Cryst.* 38, 1663 (2011).
- [14] O.D. Velev, S. Gupta, *Adv. Mater.* 21, 1897 (2009)
- [15] A.B. Pawar, I. Kretzschmar, *Macromol. Rapid Commun.* 31, 150 (2010)
- [16] T. Vissers, Ph.D. thesis, Utrecht University, www.colloid.nl (2010)
- [17] L. Di Michele, B.M. Mognetti, T. Yanagishima, P. Varilly, Z. Ruff, D. Frenkel, E. Eiser, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 6538 (2014).
- [18] J. Colombo, A. Widmer-Cooper, E. Del Gado, *Phys. Rev. Lett.* 110, 198301 (2013).
- [19] K. Merchant, R.L. Rill, *Biophys. J.* 73, 3154 (1997).
- [20] J. He et al., *Small* 3, 7 (2007).
- [21] J. He et al., *Langmuir* 25, 9 (2009).
- [22] Z. Sun, T. Feng, T.P. Russell, *Langmuir* 29, 44 (2013).
- [23] Nakata, M.; Zanchetta, G.; Chapman, B. D.; Jones, C. D.; Cross, J. O.; Pindak, R.; Bellini, T.; Clark, N. A. *Science* 2007, 318, 1276.
- [24] Zanchetta, G.; Nakata, M.; Buscaglia, M.; Clark, N. A.; Bellini, T. *J. Phys.: Condens. Matter* 2008, 20, 494214.
- [25] Zanchetta, G.; Giavazzi, F.; Nakata, M.; Buscaglia, M.; Cerbino, R.; Clark, N. A.; Bellini, T. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2010, 107, 17497.
- [26] Guckian, K. M.; Schweitzer, B. A.; Ren, R. X.-F.; Sheils, C. J.;

- Tahmassebi, D. C.; Kool, E. T. J. *Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 2213.
- [27] Bellini, T.; Cerbino, R.; Zanchetta, G. *Top. Curr. Chem.* 2011, 1–55.
- [28] van der Schoot, P.; Cates, M. *Langmuir* 1994, 10, 670
- [29] van der Schoot, P.; Cates, M. *Europhys. Lett.* 1994, 25, 515.
- [30] Vroege, G. J.; Lekkerkerker, H. N. W. *Rep. Prog. Phys.* 1992, 55, 1241.
- [31] Khokhlov, A.; Semenov, A. *Physica* 1982, 112A, 605.
- [32] Odijk, T. *Macromolecules* 1986, 19, 2313
- [33] Wertheim, M. J. *Stat. Phys.* 1984, 35, 19.
- [34] Wertheim, M. J. *Stat. Phys.* 1984, 35, 35.
- [35] Wertheim, M. J. *Stat. Phys.* 1986, 42, 459.