

УДК 541(64+183.1):539.2

АДСОРБЦИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА НА ХИМИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНОЙ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ТЕКСТУРОЙ ИЗ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ ПОЛОС

© 2023 г. А. С. Иванова^{а,*}, А. А. Полоцкий^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: sasinaas@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

Теоретически изучена адсорбция одиночной цепи статистического сополимера, содержащего корреляции в последовательности, на химически неоднородной периодической поверхности с текстурой из чередующихся полос. Исследования проведены в рамках частично направленной модели полимера в трех измерениях с использованием метода производящих функций и приближения размороженного беспорядка для усреднения по ансамблю случайных последовательностей звеньев в сополимере. Получены зависимости точки адсорбционного перехода от состава статистического сополимера и степени корреляции в случайной последовательности звеньев для разных периодических поверхностей. Показано, что для симметричных и слабо асимметричных по составу поверхностей существуют “оптимальный” состав статистического сополимера и степень корреляции в последовательности звеньев, при которых обратная температура, отвечающая точке адсорбционного перехода, имеет локальный минимум. В случае поверхности симметричного состава “оптимальный” случайный сополимер также симметричен по составу. На поверхностях с ярко выраженной асимметрией состава лучше всего адсорбируется гомополимер, комплементарный превалирующим сайтам (центрам) на поверхности. Диапазон степени асимметрии, при которой у зависимости обратной температуры перехода от состава сополимера и параметра корреляции существует локальный минимум, довольно узкий.

DOI: 10.31857/S2308114723700255, EDN: HREGSB

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция полимерных цепей на поверхностях и границах раздела фаз – явление, играющее важную роль в коллоидной химии, физико-химии поверхности, а также имеющее большое прикладное значение в хроматографии, модификации поверхностей, биотехнологии, создании полимерных нанокомпозитов и т.д. [1–8]. Во многих случаях полимер может состоять из мономерных звеньев нескольких типов, т.е. быть гетерополимером, а поверхность может оказаться химически неоднородной, содержащей сайты разной химической природы. Ситуация, когда неоднородны и полимер, и поверхность, является наиболее сложной и интересной – здесь встает вопрос о взаимосогласованности между распределением мономерных звеньев в последовательности гетерополимера и расположением сайтов разного типа на поверхности и их влиянии на адсорбцию гетерополимера. Это имеет большое значение в создании биомиметических и “умных” полимерных систем, а также связано с проблемой молекуляр-

ного узнавания, играющей центральную роль в молекулярной биологии [9–11].

Современное развитие методов синтеза полимеров позволяет получать макромолекулы с заранее определенной последовательностью сомономеров, как регулярной (периодической), так и нерегулярной. Данный класс синтетических макромолекул очень напоминает биополимеры с заданной первичной последовательностью – белки и нуклеиновые кислоты. Синтез полимеров с заданной последовательностью (в английской литературе их называют *sequence-defined polymers*) открывает возможности для дизайна новых материалов и систем – в частности, гетерополимеров, способных избирательно взаимодействовать с поверхностями глобулярных белков, клеток или вирусов [9–13]. Таким образом можно стабилизировать глобулярные белки, помогать сворачиванию белков в нативную биологически активную структуру или инактивировать вирусы. Так, в работе [14] были синтезированы статистические гетерополимеры из мономеров четырех типов,

имитирующие внутренне неупорядоченные белки (т.е. белки, у которых отсутствует фиксированная или упорядоченная трехмерная структура), для сольюбилизации и стабилизации белков в чужеродных средах. Было показано, что гетерополимеры с оптимизированным составом и случайным распределением мономеров обеспечивают внеклеточный синтез мембранных белков и их правильную самосборку в растворе. В работе [15] было проведено крупнозернистое компьютерное моделирование взаимодействий статистических сополимеров с несколькими глобулярными белками. Было показано, что статистические сополимеры эффективно инкапсулируют белки в различных растворителях, что позволяет оптимизировать ферментативную активность белков. Было установлено, что инкапсулирующие белки полимерные цепи имеют очень похожие последовательности мономерных звеньев, что указывает на то, что белки способны “отбирать” определенные последовательности, которые лучше всего снижают воздействие на них растворителя. Таким образом, установление закономерностей связывания гетерополимеров с гетерогенными поверхностями является актуальной задачей, имеющей большое фундаментальное и практическое значение.

Адсорбция гетерополимеров на гетерогенных поверхностях изучалась теоретически в многочисленных работах с помощью различных решеточных и континуальных моделей с использованием методов аналитической теории и компьютерного моделирования. В частности, в цикле работ А.К. Chakraborty с соавторами [16–21] была рассмотрена адсорбция одиночной макромолекулы статистического гетерополимера на случайной неоднородной поверхности с помощью методов аналитической теории и компьютерного моделирования методом Монте-Карло. Было установлено, что адсорбция осуществляется в две стадии: 1) связывание полимера с поверхностью, при котором полимерная цепь может принимать большое число конформаций; 2) “заморозание” (freezing) полимера на поверхности, при котором реализуется лишь небольшое число доминирующих конформаций с наименьшей энергией. Было также показано, что гетерополимеры способны “распознавать” многофункциональные неупорядоченные поверхности, если распределение мономерных звеньев в гетерополимере и распределение сайтов на поверхности определенным образом “соответствуют” друг другу. В работах [22, 23] методом Монте-Карло было выполнено моделирование адсорбции статистического сополимера на случайной поверхности, содержащей сайты двух типов, когда и последовательность сомономеров, и распределение поверхностных сайтов содержали корреляции. Было показано, что статистически случайные, некоррелированные, по-

верхности нечувствительны к корреляциям в последовательности звеньев в гетерополимере. И, напротив, статистически случайные гетерополимеры не могут различать разные типы поверхности. Однако, если соседние участки поверхности имеют статистические корреляции, наблюдается избирательная адсорбция гетерополимеров — на поверхности лучше адсорбируются гетерополимеры со сходным типом корреляции. Эти выводы согласуются с теоретическими результатами для континуальной гауссовой модели гетерополимера [24] и частично направленной двумерной модели полимера [25]. Отметим, что в работе [24] использовался вариационный метод референтной системы, предложенный в работе И.Я. Ерухимовича и Н.А. Денесюк [26] для изучения локализации статистического гетерополимера, содержащего корреляции в случайной последовательности, на границе раздела двух жидкостей.

В то же время адсорбция статистических гетерополимеров на химически неоднородных периодических поверхностях остается практически не исследованной областью. Ранее [27] нами была изучена адсорбция одиночной цепи статистического сополимера на химически неоднородной гетерогенной поверхности с помощью двумерной частично направленной модели полимера, в рамках которой адсорбирующая поверхность представляет собой прямую линию. Такая модель является простейшей, или “минимальной”, для решения данной задачи. Для симметричных и слабо асимметричных по составу поверхностей существуют “оптимальный” состав статистического сополимера и степень корреляции в последовательности звеньев, при которых обратная температура, отвечающая точке адсорбционного перехода, имеет локальный минимум. На поверхностях с ярко выраженной асимметрией состава лучше всего адсорбируется гомополимер, элементарный превалирующим сайтам на поверхности.

Важно отметить, что этот результат получен в приближении так называемого “размороженного беспорядка”, используемого для усреднения по всем реализациям (ансамблю) случайных последовательностей мономерных звеньев в сополимере. Последовательность звеньев в гетерополимере является “замороженной” (quenched), т.е. она задается на стадии синтеза и остается неизменной. Корректное усреднение по всем реализациям случайных последовательностей, или по всем реализациям беспорядка, должно включать усреднение свободной энергии, или логарифма статистической суммы, по беспорядку: $F_q = k_B T \langle \ln Z \rangle$, где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по беспорядку, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Усреднение $\ln Z$ представляет собой довольно сложную (если разреши-

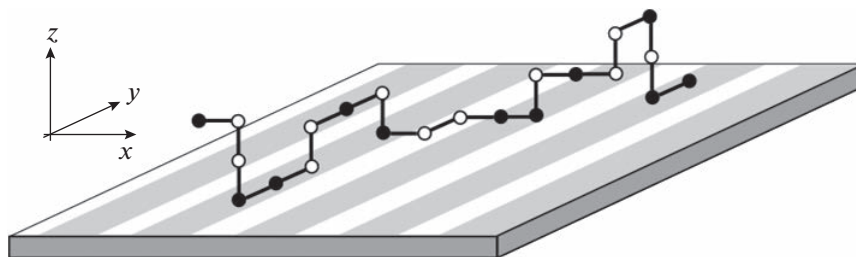


Рис. 1. Трехмерная частично направленная модель адсорбции статистического сополимера из мономерных звеньев А (белого цвета) и В (черного цвета) на периодической плоской поверхности, содержащей чередующиеся полосы двух типов: *a* (полосы белого цвета) и *b* (полосы серого цвета). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

мую в принципе) задачу, поэтому обычно приходится прибегать к различного рода приближениям, таким как метод реплик [28, 29]. Прямое усреднение статистической суммы до ее логарифмирования, $F_a = k_B T \ln \langle Z \rangle$ соответствует принципиально иной физической ситуации, когда усреднение по реализациям случайной последовательности осуществляется одновременно с усреднением по конформациям, т.е. степени свободы системы, связанные с типом мономерного звена, участвуют в тепловом движении наравне с конформационными степенями свободы и таким образом “размораживаются”. Соответственно такое усреднение называют усреднением по “размороженному” (annealed) беспорядку. В результате тип любого мономерного звена в последовательности статистического сополимера и соответственно его сродство к поверхности может меняться при установлении равновесия в системе [30]. Тем не менее приближение “размороженного” беспорядка дает хорошую количественную оценку для точки адсорбционного перехода в случае однородной и регулярной неоднородной поверхности, как было показано в работе [27] путем непосредственного сравнения с результатами, полученными для сополимеров с “замороженной” последовательностью. Хорошее согласие обеспечивается тем, что в точке адсорбционного перехода взаимодействие с поверхностью не изменяет моменты распределения звеньев в мономерной последовательности случайного сополимера [24, 31, 32].

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбции одиночной цепи статистического сополимера на химически неоднородной периодической плоской поверхности, неоднородности которой имеют структуру чередующихся полос конечной ширины и бесконечной длины. В отличие от работы [27] полимер здесь рассматривается не в двух, а в трех измерениях. При этом два направления в плоскости, параллельной поверхности, вдоль и поперек полос, очевидно, неэквивалентны, что дает цепи статистического сополимера существенно больше возможностей найти

наиболее энергетически выгодное для себя состояние.

Как и в работе [27], мы воспользуемся простейшей для такого случая моделью полимера — частично направленной трехмерной моделью [33]. Задача об адсорбции гомополимера на поверхности из чередующихся полос решалась в рамках данной модели ранее [34]. В настоящей работе будут найдены значения обратной температуры адсорбционного перехода для симметричных и асимметричных периодических полосатых поверхностей при варьировании состава статистического сополимера и параметра корреляции и проведено сравнение результатов с данными для двумерной частично направленной модели, полученными в работе [27]. Поскольку речь будет по-прежнему идти исключительно о точке перехода, задача будет решаться в рамках приближения размороженного беспорядка.

МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Постановка задачи

Рассмотрим одиночную цепь статистического сополимера, состоящего из мономерных звеньев типа А и В, взаимодействующую с гетерогенной поверхностью, на которой расположены чередующиеся полосы двух типов, *a* и *b* (рис. 1).

Конформации цепи статистического сополимера задаются как частично направленные блуждания на кубической решетке: вдоль осей Ox и Oy , параллельно поверхности, разрешены шаги только в положительном направлении, а вдоль оси Oz , перпендикулярно поверхности, разрешены шаги в обоих направлениях. Непосредственные возвраты запрещены, поэтому трехмерные направленные блуждания представляют собой подмножество блужданий без самопересечений. Размер ячейки решетки предполагается равным размеру мономерного звена и принимается за единицу длины. Последовательность мономеров задается как последовательность $\chi = \{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n\}$, где χ_i обозначает тип *i*-го звена, А или В. Последовательность полос на поверхности представляет со-

бой последовательность $\sigma = \{\dots, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots\}$ из полос единичной ширины (σ_i обозначает тип i -й полосы, a или b). Последовательность мономерных звеньев статистического сополимера случайна и представляет собой цепь Маркова первого порядка. Она определяется априорными вероятностями нахождения в последовательности звеньев А и В: $P(\chi_m = A) = f_A$, $P(\chi_m = B) = f_B = 1 - f_A$ и вероятностями перехода, т.е. вероятностями того, что за звеном типа i следует звено типа j , $P(\chi_m = j | \chi_{m-1} = i) = p_{ij}$. Вероятности перехода нормированы $\sum_i p_{ij} = 1$. Также предполагается, что марковская цепь обратима, т.е. ее априорные и переходные вероятности удовлетворяют условию детального баланса $f_i p_{ij} = f_j p_{ji}$. Удобно ввести параметр корреляции $c_p = 1 - p_{AB} - p_{BA} = p_{AA} + p_{BB} - 1$, который определяет характер распределения звеньев в цепи: $c_p > 0$ означает тенденцию к группировке сомономеров в блоки, или кластеры, из звеньев А или В, $c_p < 0$ соответствует преимущественному чередованию звеньев А и В в последовательности, а $c_p = 0$ отвечает бернуллиевской последовательности, в которой отсутствуют какие-либо корреляции. Вероятности реализации конкретной последовательности χ задается произведением $P(\chi) = f_{\chi_1} p_{\chi_1 \chi_2} p_{\chi_2 \chi_3} \dots p_{\chi_{n-1} \chi_n}$. Вследствие условий нормировки и обратимости марковская цепь полностью определяется заданием двух независимых параметров, в качестве которых удобно взять f_A и c_p . Тогда вероятности перехода равны $p_{AA} = f_A + c_p(1 - f_A)$, $p_{AB} = (1 - f_A)(1 - c_p)$, $p_{BA} = f_A(1 - c_p)$ и $p_{BB} = 1 - f_A + c_p f_A$. Диапазон допустимых значений f_A зависит от параметра корреляции c_p : для $c_p \geq 0$ f_A может принимать любое значение от 0 до 1, тогда как при $c_p < 0$ диапазон зависит от c_p :

$$-\frac{c_p}{1 - c_p} < f_A < \frac{1}{1 - c_p} \quad (1)$$

Гетерогенная поверхность состоит из чередующихся полос двух типов, a и b , ширины ℓ_a и ℓ_b . Последовательность полос является периодической, благодаря чему ее также можно представлять с помощью марковской цепи из $m_s = \ell_a + \ell_b$ различных состояний S_1, \dots, S_{m_s} с матрицей перехода S размерности $m_s \times m_s$ специального циркулянтного вида [31, 34]:

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Такой марковский процесс порождает регулярную периодическую “замороженную” последовательность вида $(S_1, \dots, S_{m_s})_n$, соответствие между формальной m_s -буквенной и фактической двухбуквенной структурой периода обеспечивается выбором подходящих энергий взаимодействия.

Статистическая сумма цепи может быть записана следующим образом:

$$Z_n(\beta | \chi, \sigma) = \sum_{\mathbf{r}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^n \delta_{z_i, 0} \epsilon_{\chi_i \sigma_{z_i}} \right], \quad (3)$$

где координаты положения мономерных звеньев на трехмерной кубической решетке $\mathbf{r}_i = \{x_i, y_i, z_i\}$, $i = 1, \dots, n$ определяют конформацию цепи, $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура, δ_{ij} – символ Кронекера, ϵ_{ij} – энергия контакта мономерного звена типа i ($i \in \{A, B\}$) с полосой типа j ($j \in \{a, b\}$).

Взаимодействия мономерных звеньев и сайтов на поверхности происходят в первом решеточном слое, непосредственно примыкающем к поверхности, и описываются четырьмя энергиями контактов ϵ_{Aa} , ϵ_{Ab} , ϵ_{Ba} , ϵ_{Bb} . “Одноименные” контакты Aa и Bb будем считать энергетически выгодными, или “хорошими”: приняв $\epsilon_{Aa} = \epsilon_{Bb} = -1$, а “разноименные” Ab и Ba – невыгодными, или “плохими”. В простейшем случае можно задать разноименные контакты нейтральными: $\epsilon_{Ab} = \epsilon_{Ba} = 0$. Поскольку статистические веса контактов w_{ij} определяются не только их энергией, но и температурой

$$w_{ij} = \exp(-\epsilon_{ij}/k_B T), \quad (4)$$

то в качестве управляющего параметра выбрана обратная температура $\beta = 1/k_B T$.

Метод производящих функций

Для решения задачи воспользуемся приближением “размороженного” беспорядка. В его рамках свободная энергия системы с “замороженной” последовательностью звеньев, получаемая усреднением по всем возможным реализациям такой последовательности: $F_q = k_B T \langle \ln Z_n(\beta | \chi, \sigma) \rangle$, аппроксимируется свободной энергией системы с “размороженной” последовательностью звеньев: $F_a = k_B T \ln \langle Z_n(\beta | \chi, \sigma) \rangle$, при вычислении которой проводится усреднение по реализациям случайной последовательности непосредственно статсуммы перед ее логарифмированием.

Для вычисления усредненной по беспорядку статсуммы $Z_n(\beta | \chi, \sigma)$ применим метод производящих функций. Он состоит в вычислении производящей функции – степенного ряда

$$G(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \langle Z_n(\beta | \chi, \sigma) \rangle z^n, \quad (5)$$

где z – вспомогательная переменная, сопряженная с длиной цепи n . Если известно выражение для производящей функции, его наименьшая сингулярность z_c , т.е., радиус сходимости ряда (5), дает асимптотику для статсуммы в пределе больших n :

$$\langle Z_n(\beta | \chi, \sigma) \rangle \cong z_c^{-n}. \quad (6)$$

Для задачи об адсорбции на поверхности с чередующимися полосами, необходимо учитывать мономер-мономерные связи (шаги на решетке), направленные перпендикулярно и параллельно полосам на поверхности. Поэтому необходимо вычислить следующую производящую функцию:

$$G(z, s, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\ell, m} \langle Z_{n, \ell, m}(\beta | \chi, \sigma) \rangle z^n s^\ell t^m \quad (7)$$

Здесь $\langle Z_{n, \ell, m}(\beta | \chi, \sigma) \rangle$ – ограниченная статсумма цепи, у которой ℓ связей направлены параллельно полосам, а m связей направлены перпендикулярно полосам, s и t – вспомогательные переменные, сопряженные ℓ и m соответственно. Очевидно, что при $s = t = 1$ получается производящая функция $G(z)$, определенная в уравнении (5). Наименьшая сингулярность производящей функции $G(z, s, t)$, вычисленная при $s = t = 1$, дает асимптотическое выражение для статсуммы (6):

$$\langle Z_n(\beta | \chi, \sigma) \rangle \cong z_c^{-n} (s = t = 1).$$

По аналогии с двумерным случаем [27] наименьшая сингулярность производящей функции, отвечающая адсорбированному состоянию цепи статистического сополимера, находится из решения детерминантного уравнения

$$\det[\mathbf{E} - \mathbf{G}_L(z, s, t) \mathbf{G}_S(z, s, t)] = 0, \quad (8)$$

в котором $\mathbf{G}_L(z, s, t)$ и $\mathbf{G}_S(z, s, t)$ – матричные производящие функции петель и адсорбированных участков. Матричная производящая функция петель определяется как

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_L(z, s, t) &= \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{\ell, m} \Omega_L(n, \ell, m) (z^n \mathbf{P}^n) \otimes (s^\ell \mathbf{E}^\ell t^m \mathbf{S}^m) \\ &= \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{\ell, m} \Omega_L(n, \ell, m) z^n s^\ell t^m (\mathbf{P}^n \otimes \mathbf{S}^m), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Omega_L(n, \ell, m)$ – число петель из n мономерных звеньев, у которых ℓ связей направлены параллельно полосам, а m – перпендикулярно полосам. Суммирование по n в выражении (9) начинается с 2, поскольку минимально возможная длина петли в трехмерной направленной модели полимера равна двум. В уравнение (9) входит произведение

Кронекера (обозначенное знаком \otimes) степеней матриц \mathbf{P} и \mathbf{S} размера 2×2 и $m_s \times m_s$ соответственно, поэтому производящая функция $\mathbf{G}_L(z, s, t)$ представляет собой матрицу размерности $(2m_s) \times (2m_s)$. Такую же размерность имеет и единичная матрица \mathbf{E} , входящая в детерминантное уравнение (8).

Матричную производящую функцию петель можно вычислить, зная соответствующую скалярную производящую функцию петель и диагонализуя матрицы \mathbf{P} и \mathbf{S} . Выражение для скалярной производящей функции петель имеет вид [34]

$$\begin{aligned} G_L(z, s, t) &= \frac{1}{2(s+t)z^2} \{1 - (s+t)z - z^2 - (s+t)z^3 - \\ &\quad - \sqrt{[1 - (s+t)z - z^2 - (s+t)z^3]^2 - 4(s+t)^2 z^4}\} \end{aligned} \quad (10)$$

Переменные s и t входят в функцию (10) в комбинации $(s+t)$, поэтому можно ввести обозначение $G_L(z, s, t) = \hat{G}_L(z, s+t)$. Матричная производящая функция петель получается формальной подстановкой в скалярную производящую функцию матричных аргументов $z \rightarrow z\mathbf{P}$ и $(s+t) \rightarrow s\mathbf{I} + t\mathbf{S} = \mathbf{Q}$, где \mathbf{I} – единичная матрица размера $m_s \times m_s$. Тогда, если матрицы \mathbf{P} и \mathbf{Q} диагонализуются и представимы в виде $\mathbf{P} = \mathbf{T}_P \mathbf{\Lambda}_P \mathbf{T}_P^{-1}$ и $\mathbf{Q} = \mathbf{T}_Q \mathbf{\Lambda}_Q \mathbf{T}_Q^{-1}$, где $\mathbf{\Lambda}_P$ и $\mathbf{\Lambda}_Q$ – диагональные матрицы собственных значений матриц \mathbf{P} и \mathbf{Q} , а столбцы матриц преобразований \mathbf{T}_P и \mathbf{T}_Q – собственные векторы матриц \mathbf{P} и \mathbf{Q} , то матричная производящая функция петель выражается следующим образом:

$$\mathbf{G}_L(z, s, t) = (\mathbf{T}_P \otimes \mathbf{T}_Q) \mathbf{U} (\mathbf{T}_P \otimes \mathbf{T}_Q)^{-1}, \quad (11)$$

здесь \mathbf{U} – диагональная матрица размера $(2m_s) \times (2m_s)$

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} u_{11} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & u_{12} & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & u_{1m_s} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & u_{21} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & u_{22} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & u_{2m_s} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

с ненулевыми диагональными элементами $u_{ij} = \hat{G}_L(\lambda_P^{(i)} z, \lambda_Q^{(j)})$, $i = 1, 2$; $j = 1, 2, \dots, m_s$; $\lambda_P^{(i)}$ и $\lambda_Q^{(j)}$ – собственные значения матриц \mathbf{P} и \mathbf{Q} соответственно.

Матричную производящую функцию адсорбированных участков можно вычислить непосредственно, поскольку каждый адсорбированный участок представляет собой полностью направленное блуждание на плоскости, в котором

разрешены шаги только в положительном направлении осей Ox и Oy . Поэтому

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_S(z, s, t) &= \sum_{n=2}^{\infty} z^n \mathbf{W} \{ [s(\mathbf{P} \otimes \mathbf{I}) + t(\mathbf{P} \otimes \mathbf{S})] \mathbf{W} \}^{n-1} = \\ &= \sum_{n=2}^{\infty} z^n \mathbf{W} \{ [\mathbf{P} \otimes (s\mathbf{I} + t\mathbf{S})] \mathbf{W} \}^{n-1} = \\ &= z^n \mathbf{W} \{ \mathbf{E} - [\mathbf{P} \otimes \mathbf{Q}] \mathbf{W} \}^{-1} \end{aligned} \quad (13)$$

Матрица \mathbf{W} в уравнении (13) — диагональная матрица размера $(2m_s) \times (2m_s)$, содержащая статистические веса контактов мономер—поверхность, определяемые уравнением (4)

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} w_{11} & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & w_{12} & \cdot & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & w_{1m_s} & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & w_{21} & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & w_{22} & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & \cdot & w_{2m_s} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Решение уравнения (8) с матричными производящими функциями $\mathbf{G}_L(z, s, t)$ и $\mathbf{G}_S(z, s, t)$, определяемыми уравнениями (11) и (13), дает наименьшую сингулярность z_c производящей функции $G(z, s, t)$. В точке адсорбционного перехода z_c совпадает с наименьшей сингулярностью производящей функции полностью десорбированной цепи, т.е. цепи в растворе, которая равна $z_V = (\sqrt{17} - 3)/4$ [33, 34]. Таким образом, уравнение

$$\det[\mathbf{E} - \mathbf{G}_L(z_V, s, t) \mathbf{G}_S(z_V, s, t)]_{s=t=1} = 0, \quad (15)$$

решаемое относительно β , есть уравнение для нахождения точки перехода $\beta = \beta_r$. Данное уравнение решалось численно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Симметричный статистический сополимер и поверхность симметричного состава

Начнем рассмотрение с симметричного случая, когда появление мономерных звеньев типа А и В в цепи одинаково вероятно ($f_A = 0.5$), а поверхность состоит из чередующихся полос a и b одинаковой ширины ($\ell_a = \ell_b = \ell$). На рис. 2 представлены зависимости обратной температуры адсорбционного перехода β_r от параметра корреляции c_p в последовательности мономерных звеньев при различной ширине полос на поверхности ℓ . Как и в двумерном случае [27], при $\ell > 1$ на зависимостях имеется локальный минимум. Это означает, что для каждого $\ell > 1$ существует “опти-

мальный” параметр корреляции в статистическом сополимере, при котором полимер лучше адсорбируется на поверхность. С ростом величины периода ℓ положение локального минимума смещается в сторону больших c_p , а сам он становится глубже. Предел $\ell \rightarrow \infty$ будет фактически отвечать адсорбции на однородной поверхности, состоящей только из сайтов типа a (или b , в силу симметрии поверхности), а линия точек перехода с увеличением ℓ будет асимптотически приближаться к зависимости для однородной поверхности, показанной на рис. 2 штриховой линией. В таком случае обратная температура перехода монотонно уменьшается с ростом параметра корреляции и имеет крайний минимум при $c_p = 1$, т.е. на однородной поверхности лучше всего будут адсорбироваться диблок-сополимеры. Данный результат полностью согласуется со сделанным ранее [24, 35] выводом о том, что увеличение степени блочности сомономеров в цепи усиливает адсорбцию макромолекул.

Интересная особенность наблюдается для поверхности с полосами единичной ширины ($\ell = 1$). Для такой поверхности обратная температура перехода не зависит от случайной последовательности звеньев и в точности равна обратной температуре перехода гомополимера на такой же поверхности [34]. Причина в том, что в рамках трехмерной частично направленной модели в адсорбированном участке возможны два шага по поверхности, и один из них всегда будет энергетически выгодным, а другой невыгодным. В связи с этим каждой полностью адсорбированной конформации цепи статистического сополимера можно однозначно сопоставить уникальную конформацию гомополимера.

Следует также отметить, что на зависимостях $\beta_r(c_p)$ отсутствуют крайние минимумы и имеются только локальные минимумы. Отсутствие крайних минимумов является важным отличием трехмерного случая от двумерного, когда при нечетных значениях ширины полосы имелся дополнительный крайний минимум при $c_p = -1$. Его наличие в случае двумерной модели было связано с немонотонной зависимостью обратной температуры перехода от ширины полос на поверхности для строго альтернирующего сополимера АВАВ АВ... [27]. Появление “дополнительного” направления, параллельного полосам на поверхности, при движении вдоль которого не меняется тип сайта на поверхности, привело к исчезновению этого эффекта.

Статистический сополимер произвольного состава и симметричная поверхность

Рассмотрим влияние асимметрии состава статистического сополимера на положение точки

адсорбционного перехода, когда поверхность остается симметричной ($\ell_a = \ell_b$). Состав статистического сополимера определяется вероятностью f_A появления звена А в последовательности мономерных звеньев. Мы рассматриваем все возможные составы статистического сополимера, $0 < f_A < 1$. Область возможных значений параметра корреляции зависит от состава сополимера и ограничена со стороны отрицательных значений:

$$\max\left(-\frac{f_A}{1-f_A}, -\frac{1-f_A}{f_A}\right) < c_p < 1 \quad (16)$$

Для каждой пары значений (c_p, f_A) была рассчитана обратная температура перехода β_{tr} . Зависимость β_{tr} от c_p и f_A удобно представлять в виде карты плотности на плоскости (c_p, f_A) . Такие карты плотности показаны на рис. 3. На них имеется область недопустимых значений параметра корреляции (белого цвета), границы которой определяются формулами

$$f_A = -\frac{c_p}{1-c_p} \quad \text{и} \quad f_A = \frac{1}{1-c_p}, \quad -1 \leq c_p \leq 0 \quad (17)$$

Видно, что наименьшая обратная температура перехода наблюдается при $f_A = 0.5$, т.е. на симметричных поверхностях лучше всего адсорбируются статистические сополимеры с симметричным составом. Увеличение асимметрии состава статистического сополимера смещает точку перехода в сторону больших значений β .

Таким образом, переход от двумерной модели к трехмерной качественно не меняет картину поведения системы – для симметричной поверхности минимум обратной температуры перехода отвечает симметричному сополимеру, а оптимальная степень корреляции определяется длиной периода на поверхности.

Статистический сополимер произвольного состава и асимметричная поверхность

Рассмотрим влияние асимметрии периодической поверхности на точку адсорбционного перехода статистического сополимера. На рис. 4 представлен случай, когда ширина полосы a фиксирована и равна $\ell_a = 6$, а ширина полосы b варьируется ($\ell_b = 4, 5, 7$ и 8). Локальный минимум можно наблюдать только для симметричной поверхности $\ell_a = \ell_b = 6$ и слабо асимметричной поверхности, когда $\ell_a < \ell_b$, $\ell_b = 7$. В последнем случае локальный минимум смещается в сторону меньшего значения f_A , увеличивая количество возможностей для формирования энергетически выгодных контактов Aa и Bb . Для других из представленных на рис. 4 поверхностей локальный минимум становится краевым, что соответствует

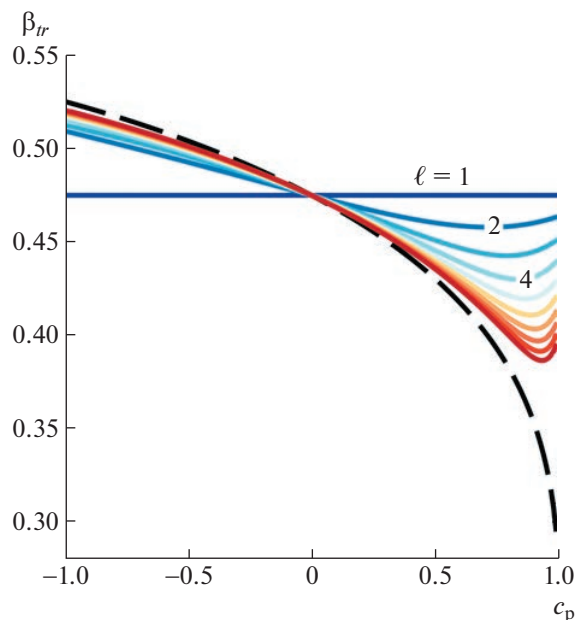


Рис. 2. Зависимость обратной температуры перехода от параметра корреляции для симметричного статистического сополимера ($f_A = 0.5$), адсорбированного на периодической симметричной поверхности с $\ell_a = \ell_b = \ell = 1, 2, \dots, 10$. Черная штриховая линия – зависимость для симметричного статистического сополимера ($f_A = 0.5$), адсорбированного на гомогенной поверхности.

гомополимеру, состоящему из звеньев комплементарных превалирующим на поверхности сайтам.

Проанализируем положение точек локального минимума обратной температуры перехода в широком диапазоне изменения ширины полос ℓ_a и ℓ_b (рис. 5). Видно, что диапазон ℓ_a и ℓ_b , при котором существует локальный минимум, оказывается очень узким. Так, для $2 \leq \ell_a \leq 5$ локальный минимум наблюдается только для симметричной поверхности $\ell_a = \ell_b$, “асимметричные” локальные минимумы появляются при $\ell_b \geq 6$. Отметим, что для двумерной модели увеличение диапазона ℓ_b , где существует несколько локальных минимумов (симметричный и несимметричные), происходило уже при $\ell_a \geq 3$ [27].

Зависимости обратной температуры перехода в локальном минимуме от ширины полосы ℓ_b при фиксированной ширине полосы ℓ_a показаны на рис. 6. Для $2 \leq \ell_b \leq 5$ каждая из зависимостей сводится к одной-единственной точке, при $\ell_a = 6$ таких точек две, а при $\ell_a \geq 7$ их три и более. Зависимость $\beta_{tr}^{(мин)}(\ell_b)$ для $\ell_a \geq 7$ имеет максимум при

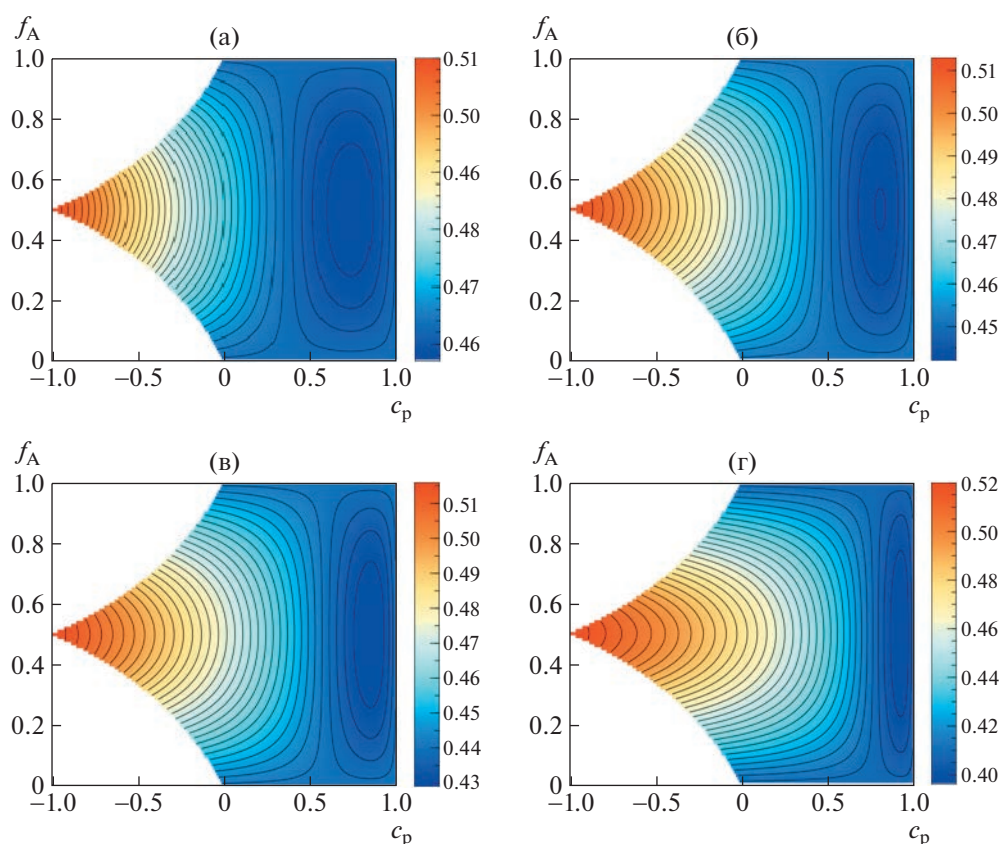


Рис. 3. Зависимости обратной температуры перехода от параметра корреляции c_p и вероятности f_A появления в последовательности звеньев типа А для статистического сополимера, адсорбированного на периодической симметричной поверхности с $\ell_a = \ell_b = 2$ (а), 3 (б), 4 (в) и 8 (г).

$\ell_b = \ell_a$. Это свидетельствует о том, что “узнавание” асимметричной поверхности асимметричными статистическими сополимерами происходит при более низких обратных температурах перехода, чем в симметричном случае.

О корректности применения приближения размороженного беспорядка

Результаты настоящей работы получены в приближении размороженного беспорядка. Как показано ранее [27], использование данного приближения вполне обоснованно при оценке точки адсорбционного перехода, поскольку в точке перехода адсорбция осуществляется благодаря формированию относительно небольшого числа контактов звеньев с поверхностными сайтами, в результате чего взаимодействия полимер–поверхность не “портят” первичную последовательность звеньев в сополимере. Для проверки этого мы рассчитали температурные зависимости доли v_A звеньев типа А в цепи статистического сополимера и параметра кластеризации $\lambda_p = 1 -$

$-v_{AB}/v_A - v_{BA}/v_B$, где v_{AB} и v_{BA} – доли диад АВ и ВА, а $v_B = 1 - v_A$ – доля звеньев В в последовательности сополимера. Данные параметры являются апостериорными аналогами априорной вероятности f_A и параметра корреляции соответственно, процедура их вычисления подробно описана в работе [32]. Так, для симметричного и асимметричного статистического сополимера с $f_A = 0.5$ и 0.25 соответственно, адсорбирующегося на симметричной поверхности с $\ell_a = \ell_b$, было установлено, что в процессе адсорбции доля звеньев А сохраняется равной f_A вне зависимости от температуры. Этот замечательный факт связан с анизотропией полосатой поверхности, благодаря которой “размороженной” цепи статистического сополимера оказывается легче подстроиться под поверхность, не изменяя свой состав. В самом деле, располагая участком цепи вдоль полос, можно сохранять тип полосы сколь угодно долго, а при необходимости поменять тип полосы, можно перейти на другую полосу, располагая участок цепи в направлении, перпендикулярном полосам. В то же время параметр кластеризации увеличивается

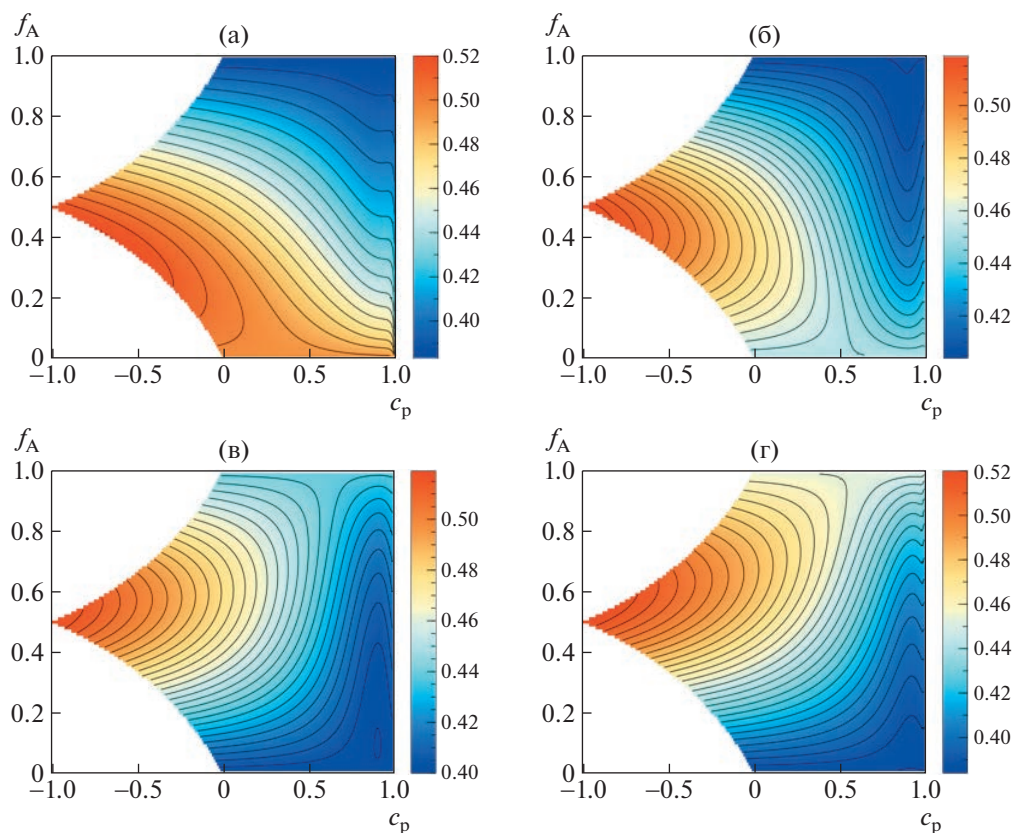


Рис. 4. Зависимости обратной температуры перехода от параметра корреляции c_p и вероятности f_A появления в последовательности звеньев типа А для статистического сополимера, адсорбированного на периодической асимметричной поверхности с $\ell_a = 6$ и $\ell_b = 4$ (а), 5 (б), 7 (в) и 8 (г).

с повышением обратной температуры — тем сильнее, чем больше ширина полос на поверхности. Таким образом, периодическая поверхность “навязывает” свой “рисунок” последовательности звеньев в статистическом сополимере, за исключением случая поверхности с полосами единичной ширины $\ell_a = \ell_b = 1$, когда параметр кластеризации сохраняется постоянным и равным параметру корреляции c_p (рис. 7). Тем не менее, в точке адсорбционного перехода доля звеньев А и параметр кластеризации остаются равными соответствующим априорным величинам, и распределение мономерных звеньев в статистическом сополимере отвечает изначально заданной статистике во всех рассмотренных случаях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучена адсорбция одиночной цепи статистического сополимера на химически неоднородной периодической поверхности, состоящей из чередующихся полос конечной ширины. Исследования проводились с использованием трехмерной частично направленной мо-

дели полимера, задача решалась методом производящих функций. Были получены зависимости обратной температуры адсорбционного перехода от состава и параметра корреляции статистического сополимера, а также характеристик периодической поверхности.

Данная работа — это продолжение исследования [27], выполненного для двумерной системы с помощью аналогичной частично направленной модели полимера. Такая модель является “минимальной”, и переход к трехмерному случаю с сохранением частичной направленности полимера — естественный шаг в развитии данных исследований. Принципиальный момент, отличающий эти два случая, состоит в анизотропии “полосатой” поверхности: при движении вдоль полос тип сайта, над которым (или на котором) находится полимерная цепь, остается неизменным, и тип сайта может изменяться только при движении в направлении, перпендикулярном полосам.

Сравнение результатов, полученных в настоящей работе, с результатами для двумерной модели показывает их сходство на качественном уровне (понятно, что конкретные числовые значения,

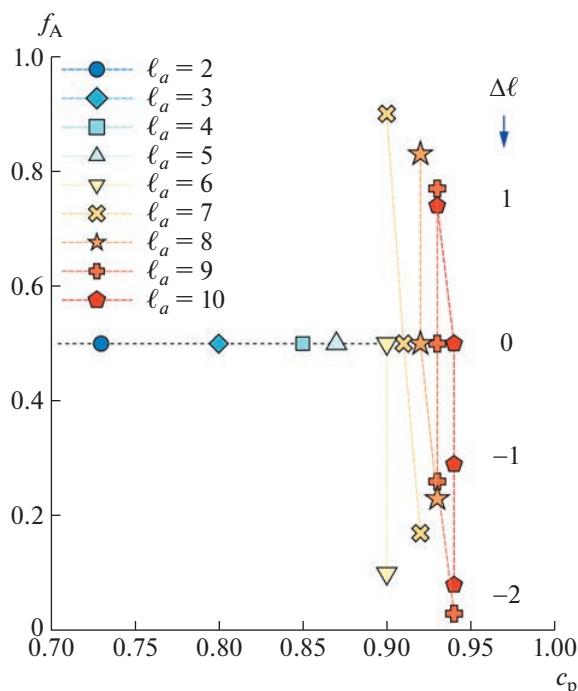


Рис. 5. Положение локального минимума обратной температуры перехода на плоскости параметр корреляции c_p –вероятность f_A появления в последовательности звеньев типа А для статистического сополимера, адсорбированного на периодической асимметричной поверхности с $l_a = 2, 3, \dots, 10$ и разностью $\Delta l = l_a - l_b$, указанной на рисунке.

относящиеся к задаче, например, наименьшая сингулярность производящей функции в точке перехода, обратные температуры перехода и т.д. будут отличаться от того, что получается в двумерной системе). Как и в двумерном случае, установлено наличие локального минимума зависимости обратной температуры перехода от параметров, характеризующих распределение звеньев в статистическом сополимере (априорной вероятности появления в последовательности звена типа А и параметра корреляции), для симметричных и “слабо асимметричных” по составу поверхностей. Диапазон степени асимметрии состава поверхности, при которой существует локальный минимум, оказывается очень узким, особенно в трехмерном случае. Если же поверхность сильно асимметрична, т.е. на ней преобладают сайты одного типа, лучшим адсорбатом является гомополимер, состоящий из мономерных звеньев, комплементарных преобладающим на поверхности сайтам.

Несомненный интерес представляет дальнейшее изучение этой системы и расчет температурных зависимостей конформационных и термодинамических характеристик, таких как доли

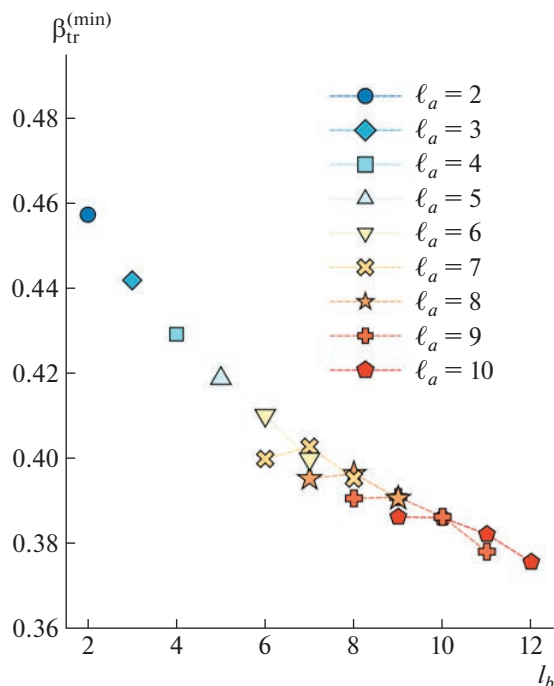


Рис. 6. Зависимость обратной температуры перехода в локальном минимуме от ширины неадсорбирующей полосы l_b для статистического сополимера, адсорбированного на периодической асимметричной поверхности с $l_a = 2, 3, \dots, 10$.

контактов разного типа (“хороших” – Aa и Bb , и “плохих” – Ab и Va), степени растяжения цепи вдоль и поперек полос (т.е. ориентация цепи относительно полос), энергия, энтропия, удельная теплоемкость. Понятно, что при изучении температурных характеристик приближение замороженного беспорядка перестает быть пригодным, о чем свидетельствуют данные рис. 7, а значит, требуются другие подходы. В частности, могут быть применены приближение частично замороженного беспорядка, известное как приближение Мориты, или метод равновесной системы [31, 36], либо проведение расчетов для ограниченного набора реализаций “замороженной” случайной последовательности конечной длины с последующим усреднением по реализациям.

Для подтверждения и уточнения результатов теоретических исследований по изучению адсорбции гетерополимеров на гетерогенных поверхностях можно использовать экспериментальные методы, такие как АСМ [37–41] и поверхностный плазмонный резонанс [39]. Метод АСМ позволяет напрямую визуализировать адсорбцию сополимера на поверхности, что дает возможность получить информацию о морфологии, толщине и распределении адсорбированного сополимера. Метод поверхностного плазмонного резонанса отслеживает изменения показателя

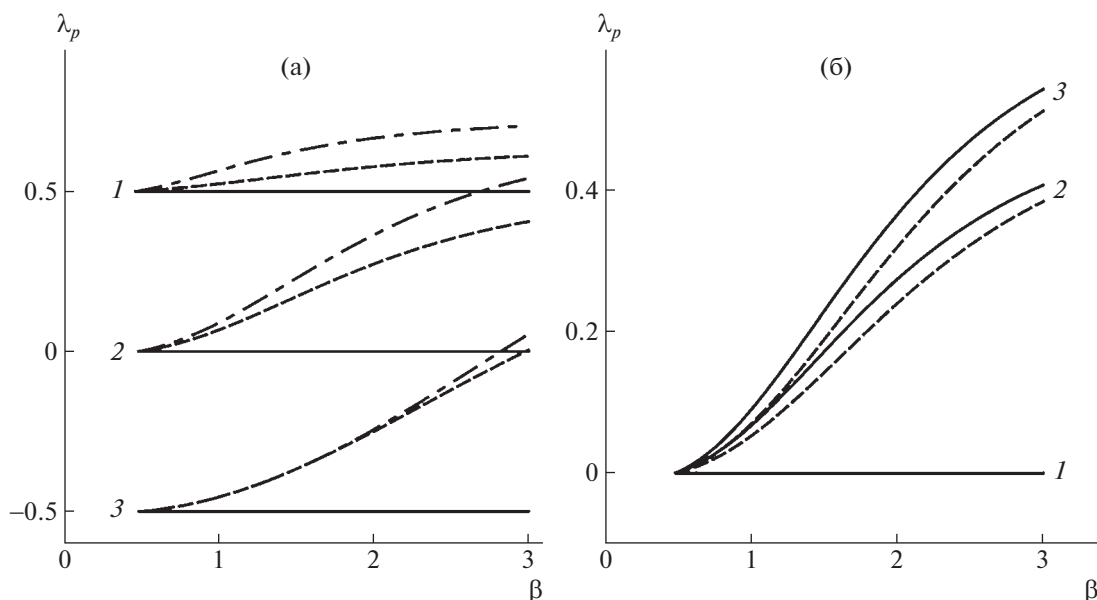


Рис. 7. Зависимости параметра кластеризации от обратной температуры для статистического сополимера, адсорбирующегося на периодической симметричной поверхности с $\ell_a = \ell_b = \ell$. а: $f_A = 0.5$, $c_p = 0.5$ (1), 0 (2) и -0.5 (3), $\ell = 1$ (сплошные линии), 2 (штриховые), 3 (штрихпунктир); б: $c_p = 0$, $f_A = 0.5$ (сплошные линии), 0.25 (штриховые), $\ell = 1$ (1), 2 (2) и 3 (3).

преломления поверхности из-за адсорбции сополимера. Его можно использовать для оценки количества адсорбированного сополимера, а также силы и кинетики взаимодействия. В ряду экспериментальных исследований мы бы хотели отметить работы [40, 41], в которых методом АСМ изучена адсорбция коллагена и глобулярного белка петрактина Р.69 соответственно на субстратах, состоящих из чередующихся полос, обладающих разной степенью сродства к полимеру. Одним из важных выводов этих исследований является демонстрация ориентирующего влияния такой анизотропной подложки на адсорбирующийся полимер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00531).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fleer G.J., Cohen-Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B.* Polymers at Interfaces. London: Chapman and Hall, 1993.
2. *Eisenriegler E.* Polymers Near Surfaces. Singapore: World Scientific, 1993.
3. *Daoud M.* // C. R. Acad. Sci. Paris Ser. IV. 2000. V. 1. № 9. P. 1125.
4. Encyclopedia of Colloid and Interface Science / Ed. by *T. Tadros*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
5. *González García A., Nagelkerke M.M.B., Tuinier R., Vis M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 275. P. 102077.
6. *Bellmann C.* Surface Modification by Adsorption of Polymers and Surfactants. Berlin: Springer, 2008. P. 235.
7. *Brun Y., Rasmussen C.J.* // Liquid Chromatography/ Ed by *S. Fanali, P.R. Haddad, C.F. Poole, M.-L. Riekola*. Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 275.
8. *Kim S., Oh S.M., Kim S.Y., Park J.D.* // Polymers. 2021. V. 13. № 17. P. 2960.
9. *Russell A.J., Baker S.L., Colina C.M., Figg C.A., Kaar J.L., Matyjaszewski K., Simakova A., Sumerlin B.S.* // AIChE J. 2018. V. 64. № 9. P. 3230.
10. *Kapelner R.A., Yeong V., Obermeyer A.C.* // COCIS. 2021. V. 52. P. 101407.
11. *Clegg J.R., Peppas N.A.* // Soft Matter. 2020. V. 16. № 4. P. 856.
12. *Hilburg S.L., Ruan Z., Xu T., Alexander-Katz A.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 21. P. 9187.
13. *Jayapurna I., Ruan Z., Eres M., Jalagam P., Jenkins S., Xu T.* // Biomacromolecules. 2023. V. 24. № 2. P. 652.
14. *Panganiban B., Qiao B., Jiang T., DelRe C., Obadia M.M., Nguyen T.D., Smith A.A.A., Hall A., Sit I., Crosby M.G., Dennis P.B., Drockenmuller E., Olvera de la Cruz M., Xu T.* // Science. 2018. V. 359. № 6381. P. 1239.
15. *Nguyen T.D., Qiao B., Olvera de la Cruz M.* // PNAS. 2018. V. 115. № 26. P. 6578.
16. *Srebnik S., Chakraborty A.K., Shakhnovich E.I.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 15. P. 3157.
17. *Bratko D., Chakraborty A.K., Shakhnovich E.I.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 280. № 1–2. P. 46.
18. *Bratko D., Chakraborty A.K., Shakhnovich E.I.* // Comput. Theor. Polym. Sci. 1998. V. 8. № 1–2. P. 113.

19. *Golumbskie A.J., Pande V.S., Chakraborty A.K.* // Proc. Natl Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. № 21. P. 11707.
20. *Chakraborty A., Golumbskie A.J.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2001. V. 52. P. 537.
21. *Chakraborty A.* // Phys. Rep. 2001. V. 342. P. 1.
22. *Ziebarth J.D., Williams J., Wang Y.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 13. P. 4929.
23. *Patel B., Ziebarth J.D., Wang Y.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 4. P. 2069.
24. *Polotsky A., Degenhard A., Schmid F.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 10. P. 4853
25. *Polotsky A.A.* // J. Phys. A. 2012. V. 45. № 42. P. 425004.
26. *Denesyuk N.A., Erukhimovich I.Ya.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 9. P. 3894.
27. *Ivanova A.S., Polotsky A.A.* // Phys. Rev. E. 2022. V. 106. № 3. P. 034501.
28. *Mezard M., Parisi G., Virasoro M.* // Spin Glass Theory and Beyond. Singapore: World Scientific, 1986.
29. *Доценко В.С.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 6. С. 1.
30. *Yoshinaga N., Kats E., Halperin A.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 20. P. 7744.
31. *Polotsky A.A.* // Polymer Science C. 2018. V. 60. № 2. P. 3.
32. *Polotsky A.* // Cond. Matt. Phys. 2015. V. 18. № 2. P. 23802.
33. *Privman V., Švrakić N. M.* // Directed Models of Interfaces and Clusters: Scaling and Finite-Size Properties (Lecture Notes in Physics). Berlin: Springer, 1989.
34. *Polotsky A.A.* // J. Phys., Math. Theor. 2016. V. 49. № 1. P. 015001.
35. *Jhon Y.K., Semler J.J., Genzer J., Beevers M., Gus'kova O.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 7. P. 2843.
36. *Kühn R.* // Markov Processes Relat Fields. 2004. V. 10. № 3. P. 523.
37. *Gunning A.P., Kirby A.R., Mackie A.R., Kroon P., Williamson G., Morris V.J.* // J. Microscopy. 2004. V. 216. P. 52.
38. *Dudchenko A.V., Bengani-Lutz P., Asatekin A., Mauter M.S.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 11. P. 4709.
39. *Huang Y.-W., Gupta V.K.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 2264.
40. *Denis F.A., Pallandre A., Nysten B., Jonas A.M., Dupont-Gillain C.C.* // Small. 2005. V. 1. № 10. P. 984.
41. *Pallandre A., De Meersman B., Blondeau F., Nysten B., Jonas A.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 12. P. 4320.