ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII 1986 № 1

УДК 541.64:539.199

ПРОВЕРКА СКЕЙЛИНГОВОЙ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ НА ПЛОСКОСТИ

Скворцов А. М., Горбунов А. А.

Для проверки скейлинговой теории смоделирована адсорбция на плоскость гибкой макромолекулы из разных растворителей. Рассчитаны характеристики модельных решеточных самонепересекающихся, частично сольватированных и находящихся в θ-растворителе макромолекул и определены их критические энергии адсорбции $-\varepsilon_c$. Для цепей в θ-растворителе полученная величина $-\varepsilon_c \simeq 0{,}2$ почти совпадает с критической энергией гауссовой цепи. Для самонепересекающихся и «сольватированных» цепей критическая энергия одинакова и равна $-\varepsilon_c \simeq 0{,}3$. С использованием различных соотношений теории скейлинга определен критический индекс φ. Для самонепересекающихся и сольватированных молекул $\varphi = 0{,}6 \pm 0{,}03$; для θ-растворителя $\varphi = 0{,}5 \pm 0{,}03$. Показано, что скейлинговые представления в целом подтверждаются машинными расчетами, однако при этом необходимо знание критической энергии $-\varepsilon_c$, полученное независимым образом.

К настоящему времени адсорбция изолированных гауссовых цепей на плоской поверхности изучена достаточно хорошо. Согласно работе [1], переход гауссовых клубков в адсорбированное состояние осуществляется путем фазового перехода второго рода при некоторой критической энергии $-\varepsilon_c$ взаимодействия звено — поверхность (энергетические характеристики будут далее выражаться в единицах kT). В то же время в описании адсорбции макромолекул с объемными взаимодействиями есть ряд неясностей.

В работе [2] Де Женн предложил описывать макромолекулу, адсорбировавшуюся из хорошего растворителя на плоскую поверхность, как цепь, заключенную внутри щели D, ширина которой совпадает с толщиной сорбционного слоя. Записав свободную энергию молекулы в виде

$$\Delta F \sim -\delta \frac{Na}{D} + N\left(\frac{a}{D}\right)^{5/2}, \tag{1}$$

где $\delta \sim (\varepsilon_c - \varepsilon)/\varepsilon_c$ — характеризует удаление от критической энергии адсорбции; N — степень полимеризации (число звеньев); a — размеры звена и проминимизировав ΔF по D, он получил

$$D \sim a\delta^{-3/2} \tag{2}$$

$$\Delta F \sim -N\delta^{5/2} \sim -N(\varepsilon - \varepsilon_c)^{5/2}, \tag{3}$$

что отвечает фазовому переходу ~2,5.

При записи уравнения (1) предполагали, что энтропийные потери адсорбированной цепи, как и для цепи сдавленной в щелевидной поре, выражаются через отношение размеров цепи в объеме $R_F \sim aN^{3/5}$ к ширине щели $\Delta S/k \sim (R_F/D)^{5/2}$, а степень сорбции молекулы (доля адсорбированных звеньев) $\theta \sim a/D$. Использование аналогичных предположений $\theta \sim a/D$ и $\Delta S/k \sim (R_0/D)^2$ для описания адсорбции гауссовой цепи дает [2]

$$\Delta F_\Gamma \sim -N\delta \frac{a}{D} + N\left(\frac{a}{D}\right)^2, \tag{4}$$

что после минимизации приводит к выражениям $D_\Gamma \sim a\delta^{-1}$ и $\Delta F_\Gamma \sim -N\delta^2$, совпадающим с результатами строгой теории адсорбции [1].

С другой стороны, из теории скейлинга [3] следует, что в хорошем растворителе степень сорбции макромолекулы $\theta \sim \delta^{(1-\varphi)/\varphi}$, а толщина сорбционного слоя $D \sim a\delta^{-\nu/\varphi}$, где $\nu = 3/5$ — показатель в зависимости $R_F \sim N^\nu$, а φ — неизвестный критический индекс. Сопоставляя эти выражения, Де Женн и Пинкус [4] записали $\theta \sim$

$\sim(a/D)^{(1-\varphi)/\nu}$, и подставив его в уравнение (1), получили после минимизации

$$\Delta F \sim -N\delta^{1/\varphi} \tag{5}$$

Если положить $\varphi=1-\nu=0{,}4$, как это сделано в работе [2], то выражение (5) совпадает с выражением (3). Однако численный расчет [3], проведенный для самонепересекающейся цепи на тетраэдрической решетке, дает $\varphi\simeq0{,}6$. Следовательно, при адсорбции из хорошего растворителя порядок фазового перехода $1/\varphi\approx5/3=1{,}66$, т. е. приближается к переходу первого рода.

Аналогичные результаты $\Delta F\sim-N\delta^{1{,}7\pm0{,}3}$ получены при использовании метода точного перебора конформаций самонепересекающихся цепей с $N\leqslant14$ на кубической решетке [5].

В работах [3] и [5] моделью макромолекулы в хорошем растворителе служили решеточные цепи, звенья которых обладали только собственным объемом. В настоящей работе мы смоделировали адсорбцию полимерной цепи из растворителей разного термодинамического качества. Моделью служила гибкая самонепересекающаяся цепь на кубической решетке. Качество растворителя задавалось энергией контакта ($-\chi=-0{,}3$; 0; 0,3) пары звеньев, оказавшихся в соседних ячейках решетки в объеме или на плоскости. Значение $\chi=0$ отвечает цепи только с собственным объемом, $\chi=0{,}3$ задает отталкивание между сблизившимися звеньями и соответствует «частично сольватированной» молекуле, $-\chi_\theta=0{,}3$ описывает θ-условия для изолированной цепи в объеме.

Начало цепи прикреплялось к плоскости; любому другому звену, попавшему на поверхность, приписывали энергию $-\varepsilon$. Исследовали область энергий адсорбции $0{,}9\geqslant-\varepsilon\geqslant-0{,}2$. Метод расчета описан ранее [6]; он состоял в построении $\sim10^4$ случайно выбранных конфигураций цепи и усреднении по ним всех интересующих характеристик. Число звеньев в цепи N составляло 10—50.

Локализация критической энергии адсорбции $-\varepsilon_c$. Для самонепересекающихся цепей (при $\chi=0$) на простой кубической решетке критическую энергию определяли в работе [7]. Используя метод точного перебора для $N\leqslant14$ и метод Монте-Карло для $N\leqslant40$, из анализа нулей статистической суммы получили $-\varepsilon_c\approx0{,}3$—$0{,}4$.

В работе [8] предположили, что вид статистической суммы

$$Z_N(\varepsilon)\sim(q(\varepsilon))^N N^{\gamma(\varepsilon)-1}, \tag{6}$$

характерный для самонепересекающейся цепи в объеме, сохранится и для пришитых цепей при любых энергиях адсорбции, и нашли $\mu(\varepsilon)=\ln q(\varepsilon)$, проведя экстраполяцию $N^{-1}\ln Z_N=-F/N$ от $N^{-1}\ln N$ (величину $\ln Z_N$ рассчитывали для $N\leqslant14$ методом точного перебора на кубической решетке). В докритической области (при $-\varepsilon<-\varepsilon_c$) свободная энергия звена пришитой цепи совпала с конформационной свободной энергией звена цепи в объеме $\mu=\mu_0\approx-1{,}54$. При энергиях притяжения, больших $-\varepsilon_c=0{,}31\pm0{,}01$, величина μ зависела от ε.

Показатель $\gamma_c=\gamma(-\varepsilon_c)$ в критической точке рассчитывали в работе [3] для самонепересекающихся цепей на тетраэдрической решетке, получив $\gamma_c\simeq1{,}44$, что несколько отличается от значения $\gamma_c=1{,}31$, вычисленного методом $\in$-разложения.

Для обработки данных по адсорбции цепей из растворителей разного качества использовали формулу (6) и строили зависимость $-F/N=\ln q(\varepsilon)+(\gamma-1)\ln N/N$ от $N^{-1}\ln N$ (рис. 1). Эти зависимости должны представлять прямые линии, отсекающие на оси ординат отрезок, равный $\ln q(\varepsilon)$. Величина $\ln q$ имеет смысл свободной энергии бесконечно длинной цепи, пришитой к плоскости. В случае отталкивания между звеньями цепи и плоской поверхностью (а также при слабом притяжении) $\mu_0=\ln q_0$ будет совпадать со значением свободной энергии звена бесконечно длинной самонепересекающейся цепи в неограниченном объеме и, следовательно, не будет зависеть от ε. С другой стороны, при энергиях ε, достаточных для адсорбции цепи на плоскости, величина $\mu(\varepsilon)=\ln q(\varepsilon)$ станет зависеть от энергии взаимодействия звено — адсорбент. Точка перехода от постоянного значения μ_0 к зависимости $\mu=\mu(\varepsilon)$ является критической энергией адсорбции $-\varepsilon_c$.

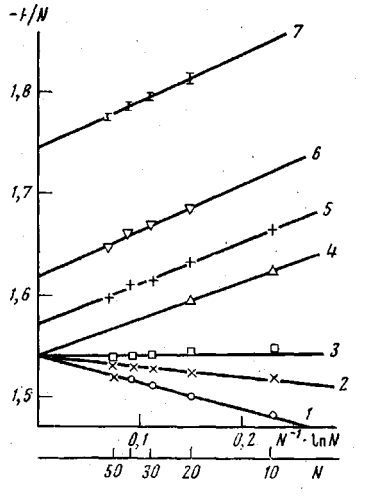

Рис. 1

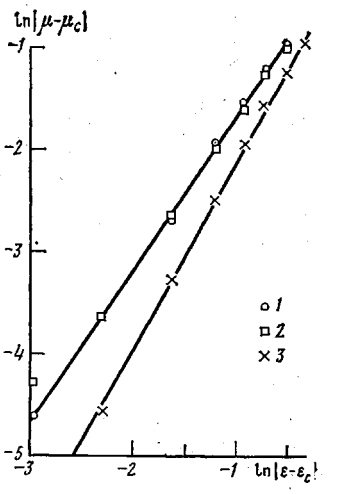

Рис. 2

Рис. 1. Молекулярно-массовая зависимость свободной энергии, приходящейся на звено модельной решеточной цепи при адсорбции из хорошего растворителя ($\chi=0$). Энергия адсорбции $-\varepsilon=-0{,}2$ (*1*); 0 (*2*); 0,1 (*3*); 0,3 (*4*); 0,4 (*5*); 0,5 (*6*) и 0,7 (*7*)

Рис. 2. Зависимость $\ln|\mu(\varepsilon)-\mu_c|$ от $\ln|\varepsilon-\varepsilon_c|$. *1* – решеточные самонепересекающиеся цепи при $\chi=0$; $-\varepsilon_c=0{,}3$; $-\mu_c=1{,}538$; *2* – сольватированные цепи при $\chi=0{,}3$; $-\varepsilon_c=0{,}3$; $-\mu_c=1{,}486$; *3* – цепи в θ-растворителе при $\chi_\theta=-0{,}3$; $-\varepsilon_c=0{,}2$; $-\mu_c=1{,}622$

Пользуясь этим методом, для цепей с собственным объемом ($\chi=0$) мы получили $-\varepsilon_c=0{,}3\pm0{,}025$; $-\mu_c=1{,}538\pm0{,}003$; $\gamma_c=1{,}35\pm0{,}05$, что совпадает с результатами работ [3] и [8].

Для сольватированной молекулы ($\chi=0{,}3$) $-\varepsilon_c=0{,}3\pm0{,}025$, $\gamma_c=1{,}42\pm\pm0{,}05$, $-\mu_c=1{,}486\pm0{,}003$.

Для макромолекулы, адсорбирующейся из θ-растворителя ($-\chi_\theta=0{,}3$) $-\varepsilon_c=0{,}2\pm0{,}025$, $\gamma_c=1{,}00\pm0{,}05$, $-\mu_c=1{,}622\pm0{,}003$.

Таким образом, в хорошем растворителе наличие дополнительного отталкивания между звеньями (сольватация) не приводит к изменению критической энергии адсорбции. В то же время критическая энергия адсорбции из θ-растворителя оказывается меньше и совпадает в пределах ошибок с критической энергией гауссовой (самопересекающейся) пятиходовой цепи [1]: $-\varepsilon_c^{\Gamma}=5/4\simeq0{,}223$; $\gamma_c^{\Gamma}=1{,}0$; $-\mu_c^{\Gamma}=\ln 5\simeq1{,}609$.

При больших энергиях адсорбции, когда структура макромолекулы приобретала характер двумерного клубка, величина показателя $\gamma(\varepsilon)$ в уравнении (6) стремилась к значению $\gamma_2=1{,}35\pm0{,}05$ при всех рассчитанных χ. Это соответствует представлениям скейлинга [3], согласно которым для двумерных цепей в хорошем растворителе $\gamma_2=4/3$. Для двумерных цепей на квадратной решетке θ-условиям отвечает $-\tilde{\chi}_\theta\approx0{,}7$ [9], поэтому условия θ-растворителя в объеме $-\chi_\theta=0{,}3$ также соответствовали положительному второму вириальному коэффициенту на плоскости.

Определение критического индекса. Согласно теории скейлинга [3], статистическая сумма макромолекулы вблизи поверхности имеет вид

$$Z\sim q^N N^\sigma f(\delta N^\varphi)$$

Известно предельное поведение этой функции в случае отсутствия адсорбции

$$Z_0\sim q^N N^{\gamma_0-1}\delta^{(\gamma_0-\gamma_c)/\varphi},$$

в критических условиях

$$Z_c\sim q^N N^{\gamma_c}(c_0+c_1\delta N^\varphi)$$

и в адсорбционной области

$$Z_a\sim q^N N^{\gamma_2-1}\delta^{(\gamma_2-\gamma_c)/\varphi}$$

Три значения показателей γ_0, γ_c и γ_2 и критический индекс φ получают, используя ренормгрупповые методы или численные расчеты.

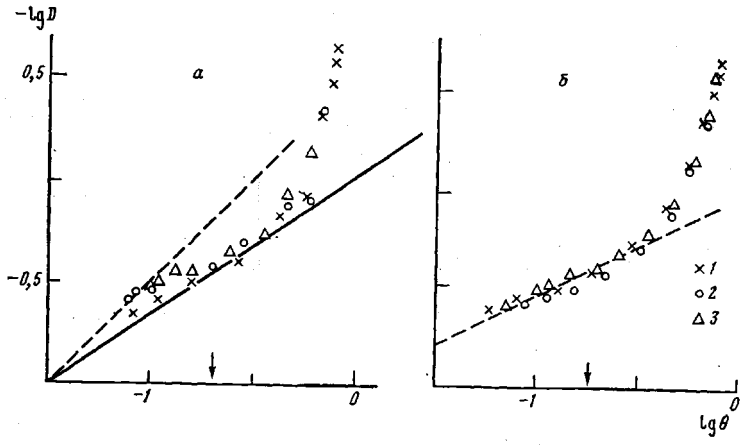

Рис. 3. Зависимость между средней толщиной сорбционного слоя D и долей адсорбированных звеньев θ (в логарифмических координатах) для модельных цепей различной длины в хорошем растворителе (*а*) и в θ-условиях (*б*). Штриховая линия отвечает предположению Де Женна (критический индекс $\varphi=0{,}4$); сплошная линия в случае *а* соответствует $\varphi=0{,}6$. Стрелками на оси абсцисс отмечена область критической энергии адсорбции. Различным точкам отвечает разная энергия адсорбции – ε. $N=50$ (*1*), 40 (*2*) и 30 (*3*)

Мы использовали несколько способов для того, чтобы найти из машинных экспериментов значение критического индекса φ, определяющего, в частности, характер фазового перехода. Во-первых, мы воспользовались формулой (5) и построили зависимость $\ln|\mu-\mu_c|=\ln\frac{\Delta F}{N}$ от $\ln|\delta|\sim$ $\sim\ln|\varepsilon-\varepsilon_c|$ (рис. 2) (при этом мы использовали значения $-\varepsilon_c$ и μ_c, найденные из рис. 1). Наклон этой зависимости дает величину $1/\varphi$. Оказалось, что для макромолекул, адсорбирующихся из хороших растворителей, данные машинного эксперимента хорошо ложатся на зависимость $\mu-\mu_c\sim\delta^{1,5}$, откуда следует, что $\varphi=0{,}67$. Для цепей в θ-растворителе $\mu-\mu_c\sim\delta^{1,85}$ и, следовательно, $\varphi\simeq0{,}54$. Описанный способ определения φ требует знания критической энергии $-\varepsilon_c$ и величины μ_c — свободной энергии звена бесконечно длинной цепи, находящейся в критических условиях.

С другой стороны, можно оценить φ, воспользовавшись соотношением Де Женна и Пинкуса [4]

$$\theta\sim(a/D)^{(1-\varphi)/\nu}, \tag{7}$$

записав его в виде

$$-\ln\frac{D}{a}\sim\frac{\nu}{(1-\varphi)}\ln\theta \tag{8}$$

Тогда, построив зависимость D от θ в двойных логарифмических координатах, можно из наклона определить величину $\nu/(1-\varphi)$. На рис. 3 представлена связь между толщиной сорбированного слоя D и степенью сорбции для цепи из $N=50$ звеньев, находящейся в хорошем растворителе ($\chi=0$) и в θ-условиях ($-\chi_\theta=0{,}3$); величину D рассчитывали, как среднюю высоту звеньев цепи над плоскостью. Штриховые линии отвечают предположению Де Женна: $\varphi=1-\nu=0{,}4$ [2]. Видно, что это предположение выполняется скорее для молекул, адсорбирующихся из идеального растворителя. В хорошем растворителе полученным данным лучше удовлетворяет значение $\varphi\simeq0{,}6$.

Формула (8) справедлива только для слабо адсорбированной цепи в окрестности критической точки, отмеченной на рис. 3 стрелкой на оси абсцисс. Поэтому при больших энергиях адсорбции (правая часть рис. 3) и в докритической области (левая часть) рассчитанные значения заметно отклоняются от линейной зависимости.

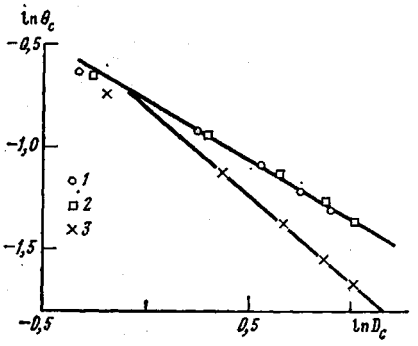

Рис. 4

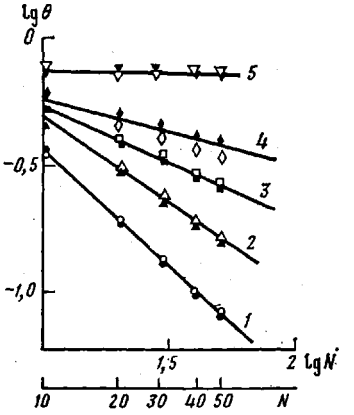

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость между долей адсорбированных звеньев и средней толщиной сорбционного слоя (в логарифмических координатах) в критических условиях для модельных самонепересекающихся цепей (*1*), частично сольватированных цепей (*2*) и цепей в θ-растворителе (*3*). Различным точкам отвечают разные длины цепей: $N=10$, 20, 30, 40 и 50.

Рис. 5. Зависимость доли адсорбированных звеньев от длины цепи (в логарифмических координатах) для самонепересекающихся (светлые точки) и сольватированных (темные) модельных решеточных цепей. Энергия адсорбции — $\varepsilon=0$ (*1*); 0,2 (*2*); 0,3 (*3*); 0,4 (*4*) и 0,5 (*5*)

Для определения φ можно использовать также тот факт, что в коротких цепях при фиксированном значении энергии ε доля сорбированных звеньев θ и толщина сорбционного слоя D зависят от длины цепи. Построив зависимости $\ln\theta(N)$ от $\ln D(N)$ для цепей разной длины в критической точке (рис. 4), мы получили, что в идеальном растворителе ($-\chi=0{,}3$; $-\varepsilon_c=0{,}2$) $\theta_c(N)\sim D_c^{-0,9}$. Это близко к зависимости, характерной для гауссовой молекулы $\theta_г\sim D_г^{-1}$. В хороших растворителях ($\chi=0$ и $\chi=0{,}3$) оказалось $\theta_c(N)\sim D_c^{-0,61}$. Используя формулу (7), имеем $\varphi\simeq 0{,}63$.

Наконец, можно найти φ, используя скейлинговое соотношение для доли адсорбированных звеньев [3]

$$\theta N^{1-\varphi}\sim f(\delta N^{\varphi})\sim\begin{cases}\delta^{-1}N^{-\varphi} & \text{при } -\varepsilon<-\varepsilon_c\\ \text{const} & \text{при } -\varepsilon=-\varepsilon_c\\ \delta^{1/\varphi-1}N^{1-\varphi} & \text{при } -\varepsilon>-\varepsilon_c\end{cases}$$

В адсорбированном состоянии величина θ стремится к постоянному значению, а в докритической области $\theta\sim N^{-1}$. В критической точке $\theta_c\sim N^{(\varphi-1)}$, поэтому из зависимости $\lg\theta_c$ от $\lg N$ (рис. 5) удается получить

Критические индексы φ, определенные из наклона зависимостей рис. 5 для решеточных модельных цепей

Энергия адсорбции ε	Критический индекс φ	
	хорошие растворители ($\chi=0$) и ($\chi=0{,}3$)	θ-растворитель ($\chi_\theta=-0{,}3$)
0	0,05±0,05	0,14±0,05
0,10	0,07	0,14
0,20	0,29	0,42
0,25	0,45	0,54
0,30	0,55	0,60
0,35	0,65	Стремится к единице
0,40	0,75	
0,50	~1,0	
0,60		

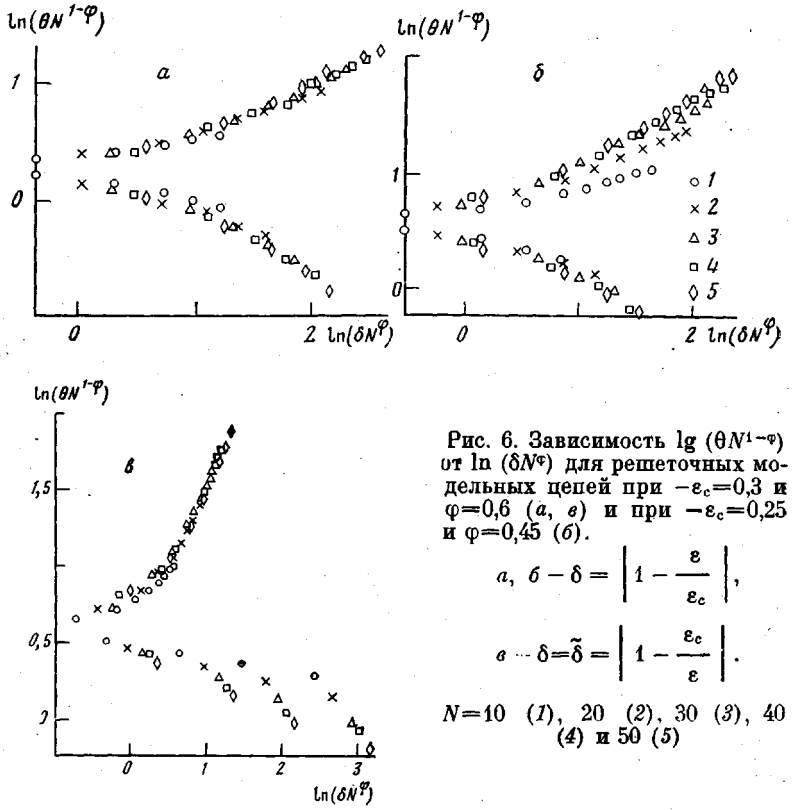

Рис. 6. Зависимость lg $(\theta N^{1-\varphi})$ от ln (δN^{φ}) для решеточных модельных цепей при $-\varepsilon_c=0{,}3$ и $\varphi=0{,}6$ (*а*, *в*) и при $-\varepsilon_c=0{,}25$ и $\varphi=0{,}45$ (*б*).

а, *б* — $\delta = \left|1-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right|$,

в — $\delta=\tilde{\delta} = \left|1-\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon}\right|$.

$N=10$ (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*), 40 (*4*) и 50 (*5*)

$\varphi\simeq0{,}6\pm0{,}03$ в хороших растворителях ($\chi=0{,}3$ и 0) и $\varphi\simeq0{,}4$ в θ-условиях ($-\chi_\theta=0{,}3$). При этом положение критической точки (величину $-\varepsilon_c$) мы считали известной (см. выше).

Из рис. 5 видно, что при энергиях, меньших критических ($-\varepsilon=0$ и 0,1) $\theta\sim N^{-1}$, как и для гауссовых молекул в докритической области [1]. С другой стороны, при больших энергиях адсорбции $-\varepsilon>0{,}5$ доля адсорбированных звеньев стремится к постоянной величине.

Степенная зависимость $\theta_c\sim N^{\varphi-1}$ использована в работе [3] в качестве основного критерия для нахождения критической энергии адсорбции. Появление кривизны на зависимостях, аналогичных рис. 5, рассматривали как отклонение от критической точки. Для рассчитанных нами цепей такой способ не позволяет локализовать величину $-\varepsilon_c$. Можно сказать лишь, что в области $0{,}5>-\varepsilon>0{,}2$ численные данные описываются зависимостью $\theta\sim N^{\varphi(\varepsilon)-1}$ и указать значения $\varphi(\varepsilon)$ (таблица).

В заключение рассмотрим зависимость $\theta N^{1-\varphi}$ от δN^{φ} (рис. 6, *а*, *б*). Согласно теории скейлинга (см. выше), такая зависимость должна быть универсальной (по крайней мере, для достаточно длинных цепей). Как видно из рис. 6, *а* для самонепересекающихся решеточных цепей из 10—50 звеньев при $-\varepsilon_c=0{,}3$ и $\varphi=0{,}6$ результаты расчета в целом действительно можно описать единой кривой. Такая универсальность рассмотрена в работе [3], как подтверждение правильности найденного значения критической энергии $-\varepsilon_c$. Если, однако, выбрать другое значение $-\varepsilon_c=0{,}25$ из таблицы вместе с соответствующим значением индекса $\varphi=0{,}45$, то, как видно из рис. 6, *б*, универсальный характер зависимости в целом сохраняется.

В качестве характеристики отклонения от критической точки на рис. 6, *а*, *б* использовали параметр $\delta = \left|1-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right| \sim \frac{T-T_c}{T}$. С другой стороны, таким параметром может служить величина $\tilde{\delta} = \left|1-\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon}\right| \sim \frac{T-T_c}{T_c}$

Для сравнения на рис. 6, *в* представлены данные рис. 6, *а* (вместо δ использован параметр $\bar{\delta}$). Из рис. 6, *в* видно, что верхняя ветвь, отвечающая $-\varepsilon > -\varepsilon_c$, ложится на универсальную зависимость, в то время как при $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ (нижняя ветвь), такая универсальность проявляется значительно хуже.

Таким образом, скейлинговые соотношения, описывающие адсорбцию изолированной макромолекулы на плоскую поверхность в целом подтверждаются машинными расчетами. Однако локализация критической энергии адсорбции требует дополнительных независимых критериев.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rubin R. J.* J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 7, p. 2392.
2. *De Gennes P. G.* J. Phys., 1976, v. 37, № 12, p. 1445.
3. *Eisenriegler E., Kremer K., Binder K.* J. Chem. Phys., 1982, v. 77, № 12, p. 6296.
4. *De Gennes P. G., Pincus P.* J. Phys. Letters, 1983, v. 44, № 7, p. L241.
5. *Ishinabe T.* J. Chem. Phys., 1982, v. 76, № 11, p. 5589.
6. *Скворцов А. М., Горбунов А. А.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2521.
7. *Ma L., Middlemiss K. M., Torie G. M., Whittington S. G.* J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1978, v. 74, № 4, p. 721.
8. *Whittington S. G.* J. Chem. Phys., 1975, v. 63, № 2, p. 779.
9. *Baumgartner A.* J. Phys., 1982, v. 43, № 9, p. 1407.

Ленинградский химико-фармацевтический институт

Поступила в редакцию 18.V.1984

CHECKING OF THE SCALING THEORY OF ADSORPTION OF A MACROMOLECULE ONTO THE PLANAR SURFACE

Skvortsov A. M., Gorbunov A. A.

Summary

To check the scaling theory the adsorption of the flexible macromolecule from various solvents onto the planar surface has been simulated. The characteristics of model lattice non-selfintersecting macromolecules partially solvated and being in θ-solvent are calculated as well as their critical energies of adsorption $-\varepsilon_c$. For θ-solvent the obtained value $-\varepsilon_c \approx 0.2$ is close to the critical energy of the Gaussian chain. For non-selfintersecting and «solvated» chains $-\varepsilon_c$ is the same and is equal to ≈ 0.3. Using various ratios of the scaling theory the critical index φ has been determined being equal to 0.6±0.03 for non-selfintersecting and «solvated» molecules and 0.5±0.03 for the θ-solvent. The scaling concepts are shown generally to be confirmed by computer calculation, but the $-\varepsilon_c$ value should be determined by the independent method.