

УДК 541.64:539.199

## К ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ НА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Поляков М. Л.

Проанализирована адсорбция жесткой макромолекулы на плоской поверхности. Жесткость макромолекулы описана в рамках трехмерной решеточной модели с корреляцией между направлениями соседних мономеров. Вычислены равновесные характеристики макромолекулы и предложена интерпретация выражения для свободной энергии. Увеличение жесткости цепи приводит к кооперативности связывания ее мономеров с поверхностью. Особенностью системы являются большие флуктуации макроскопических величин: длии адсорбированного участка и кольца.

В последнее время достигнуты значительные успехи в изучении равновесных свойств абсолютно гибкой макромолекулы, взаимодействующей с поверхностью. Были получены точные результаты в решеточной модели идеальной цепи с равновероятным распределением соседних мономеров [1]. Качественная интерпретация зависимости свободной энергии макромолекулы от энергии адсорбции [2] позволила установить основные закономерности, а также учесть эффект исключенного объема. Другое естественное обобщение простейшей модели заключается в учете жесткости (в первую очередь это относится к биомакромолекулам), т. е. корреляции между направлениями соседних вдоль цепи мономеров [3].

Тем не менее для более полного понимания свойств и особенностей системы необходимо знание не только средних характеристик, но и их флуктуаций. В большинстве работ, касающихся адсорбции макромолекул, флуктуации не рассматриваются. В то же время вычисление флуктуаций средних величин представляет интерес по крайней мере по двум причинам. Во-первых, притяжение макромолекулы к поверхности при достаточно большой энергии взаимодействия может привести к образованию специфического состояния. Это состояние макромолекулы является в некотором смысле промежуточным между состояниями клубка и глобулы, которые различаются именно флуктуационным режимом [4]. Во-вторых, для сравнения выводов теории с результатами соответствующих экспериментов, например по адсорбционной хроматографии, могут быть использованы только величины, флуктуации которых малы.

В настоящей работе изучены особенности адсорбции жесткой макромолекулы на плоской поверхности. Цель работы — анализ зависимости средних характеристик макромолекулы и их флуктуаций от жесткости цепи. Применение точно решаемой трехмерной решеточной модели с корреляцией между направлениями соседних мономеров позволило не только провести точные вычисления этих величин, но и выразить их через макроскопический параметр — персистентную длину цепи.

**Модель. Статистическая сумма макромолекулы.** Предположим, что длина всех мономерных звеньев в макромолекуле одинакова и равна  $a$ . Жесткость цепи проявляется в том, что конфигурации с различными углами между соседними мономерами обладают разными энергиями. Ограничимся простым случаем, когда конфигурационная энергия равна

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} (|I_i| - I_i \sigma_i \sigma_{i+1}), \quad (1)$$

где  $\sigma_i$  – единичный вектор, направленный вдоль  $i$ -го мономера, а  $I$  – параметр, определяющий изгибную жесткость цепи. В трехмерной решеточной модели  $\sigma_i$  может принимать только шесть значений  $\sigma_i = \pm n_x, \pm n_y, \pm n_z$ , где  $n_x, n_y, n_z$  – орты осей координат. Эта модель совпадает с моделью, принятой в работе [3].

Величина  $I$  определяет важную макроскопическую характеристику макромолекулярного клубка, а именно персистентную длину. Персистентная длина макромолекулы  $l_p$  равна длине вдоль цепи, на которой пропадает (уменьшается в  $e$  раз) корреляция между направлениями мономеров. При  $I \gg T$ , т. е. для жесткой цепи

$$l_p = \alpha a / 4, \quad \alpha = \exp(I/T) \quad (2)$$

Выберем оси координат  $x, y$  лежащими на адсорбирующей поверхности. Тогда взаимодействие мономерных звеньев макромолекулы с ней можно описать при помощи внешнего поля  $V(z) : V(z) = \infty$  при  $z < 0$  (это условие соответствует абсолютно непроницаемой границе, так как вероятность нахождения звена в точке с координатой  $z$  пропорциональна  $\exp(-V(z)/T)$ ),  $V(z) = -V(V > 0)$  при  $z = 0$ ,  $V(z) = 0$  при  $z > 0$ , где координаты плоской поверхности  $z = 0$ , а  $V$  – энергия сорбции (звено энергетически более выгодно находится на адсорбирующей поверхности). Аналогичное внешнее поле для анализа адсорбции использовано в работе [4].

Используя метод, предложенный в работе [5], можно найти явное выражение для статистической суммы цепи из  $N$  мономерных звеньев с фиксированными координатами  $z$  и  $z'$  и направлениями  $\sigma$  и  $\sigma'$  начального и конечного звеньев

$$Z_N \left( \begin{array}{cc} z' & z \\ \sigma' & \sigma \end{array} \right) = \gamma^{N-1} \sum_j e^{-\lambda_j(N-1)} \psi_j(z, \sigma) \psi_j(z' - a\sigma' n_z, -\sigma') B_j, \quad (3)$$

$$\text{где } \gamma = 1 + 4/\alpha + 1/\alpha^2, \quad B_j^{-1} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{\sigma} \exp\{V(am)/T + V(am - a\sigma n_z)/T\} \psi_j$$

$(am, \sigma) \psi_j(am - a\sigma n_z, -\sigma); \lambda_j$  и  $\psi_j(z, \sigma)$  – собственные значения и соответствующие им собственные функции уравнения

$$\psi_j(z, \sigma) \exp\{-\lambda_j + V(z)/T\} = \sum_s g(\sigma s) \psi_j(z - a\sigma n_z, s) \quad (4)$$

$$g(\sigma s) = \alpha g_0 \exp(I\sigma s/T), \quad g_0^{-1} = \alpha^2 + 4\alpha + 1$$

Таким образом, задача определения статистической суммы сведена к задаче решения уравнения (4).

**Химический потенциал и размер эффективного слоя.** Для анализа равновесных свойств жесткой макромолекулы необходимо решить систему уравнений (4) для величин  $\psi(z, \sigma)$ , где  $\sigma = \pm n_x, \pm n_y, \pm n_z$ . Особый интерес привлекает минимальное  $\lambda$ , которому соответствуют функции  $\psi_0(z, \sigma)$ , экспоненциально убывающие по мере удаления от адсорбирующей поверхности  $\psi_0(z, \sigma) = A(\sigma) \exp(-kz)$  при  $z \geq a$ . Величины  $\lambda_0$  и  $k$  можно найти, анализируя поведение  $\psi_0(z, \sigma)$  на границе из уравнений (4) при  $z = 0, a$ . Потребовав  $\psi_0(z, \sigma) = 0$  при  $z < 0$ , нетрудно получить такую систему уравнений

$$2(\ch ka - 1) = \frac{1}{\alpha^2 g_0} \frac{(\Lambda - 1)[\Lambda - (\alpha^2 - 1)g_0][\Lambda - (\alpha - 1)^2 g_0]}{\Lambda[\Lambda - (\alpha - 1)(\alpha + 3)g_0]} \quad (5)$$

$$\frac{\Lambda \exp(-ka) - (\alpha^2 - 1)g_0}{\Lambda - (\alpha^2 - 1)g_0 \exp(-ka)} = \frac{\Lambda t}{g_0} \frac{\Lambda t - (\alpha + 1)^2 g_0}{\Lambda t + (3\alpha + 1)(\alpha - 1)g_0}$$

где  $\Lambda = \exp(-\lambda_0)$ ,  $t = \exp(-V/T)$ .

Нетрудно убедиться, что величины  $\lambda_0$  и  $k$  определяют соответственно химический потенциал мономерного звена и размер эффективного слоя, в котором сосредоточена практически вся цепь. Действительно, из выражения (3) следует, что в приближении доминирующего состояния цепи [2] свободная энергия макромолекулы, отсчитанная от энергии макромолекулярного клубка  $F_0 = -NT \ln \gamma$ , при  $N \gg 1$  равна

$$\Delta F = F - F_0 = \mu N = T \lambda_0 N, \quad (6)$$

где  $\mu$  — химический потенциал звена. Равновесная плотность мономерных звеньев макромолекулы в этом случае составляет

$$\rho(z, \sigma) = NB_0 \phi_0(z - a\sigma n_z, -\sigma) \phi_0(z, \sigma) \exp\left\{\frac{V(z) + V(z - a\sigma n_z)}{T}\right\} \quad (7)$$

Из формулы (7) следует, что вдали от адсорбирующей поверхности  $\rho(z, \sigma) \sim \exp(-2kz)$ . Так как на расстоянии  $h_{\text{ад}}$

$$h_{\text{ад}} = (2k)^{-1} \quad (8)$$

плотность звеньев уменьшается в  $e$  раз, естественно считать его равным размеру эффективного слоя, в котором сосредоточена практически вся макромолекула. В работе [2] аналогичная величина введена для абсолютно гибкой цепи.

**Функция распределения адсорбированного участка и кольца.** При наличии адсорбирующей поверхности макромолекула состоит из чередующихся адсорбированных (контактирующих с поверхностью) участков и колец, соединяющих соседние адсорбированные участки. Притяжение мономерных звеньев к поверхности приводит к тому, что при нулевой температуре наиболее выгодно образование адсорбированного монослоя. При увеличении температуры образуются участки макромолекулы, не контактирующие (а значит, не взаимодействующие) с поверхностью — кольца. Причиной является то, что энтропия адсорбированного участка меньше энтропии кольца той же длины.

Для определения равновесных характеристик адсорбированного участка и кольца удобно воспользоваться методом большого канонического ансамбля [6]. Большую статистическую сумму макромолекулы представим в виде

$$Z(\mu) = \{[Z^I(\mu)]^{-1} - Z^{II}(\mu)\}^{-1}, \quad (9)$$

где  $Z^I$  — большая статистическая сумма адсорбированного участка

$$Z^I = g_0 \exp\{(\mu + V)/T\} \frac{1 + (\alpha - 1)(3\alpha + 1)g_0 \exp\{(\mu + V)/T\}}{1 - (\alpha + 1)^2 g_0 \exp\{(\mu + V)/T\}}, \quad (10)$$

а  $Z^{II}$  — большая статистическая сумма кольца

$$Z^{II} = \sum_{n=1}^{\infty} W(n) \exp\{\mu n/T\}, \quad (11)$$

где  $W(n)$  — вероятность того, что цепь, состоящая из  $n$  мономерных звеньев, начало которой находится в плоскости  $z=a$ , только один раз ( $n+1$ )-м сочленением коснется адсорбирующей поверхности. Из выражения (11) следует, что в результате учета образования колец в макромолекуле появляется энтропийное дальнодействие. Это дальнодействие не ограничено конечными  $n$  и для макромолекулы бесконечной длины приводит к фазовому переходу [7].

Величина  $W(n)$  определяет сходимость ряда (11) и его производных по  $\mu$ . В свою очередь от сходимости данных рядов зависит гладкость термодинамических характеристик системы и, следовательно, существование и вид фазовых переходов. К сожалению прямое вычисление функции  $W(n)$  связано с большими математическими трудностями и не проведено даже в решеточной модели абсолютно гибкого полимера.

Более простой метод изучения равновесных характеристик кольца заключается в вычислении суммы (11), т. е. производящей функции для  $W(n)$ . Для этого воспользуемся некоторыми свойствами рассматриваемой системы. Во-первых, функция распределения  $Z^{\text{II}}$  не зависит явно от энергии сорбции  $V$ . Во-вторых, химический потенциал звена бесконечной цепи  $N=\infty$  может быть найден из уравнения  $Z^{\text{I}}-Z^{\text{II}}=1$  [6]. Данный химический потенциал, естественно, должен быть равен ранее найденному химическому потенциалу  $\mu$ , выражаемому формулой (6). Поэтому для определения  $Z^{\text{II}}$  необходимо при помощи уравнения (5) найти зависимость величины  $V$  от  $\alpha$  и  $\mu$ , а затем подставить ее в  $\{Z^{\text{I}}\}^{-1}$ . Опуская громоздкие, но не сложные преобразования, приведем окончательный результат

$$Z^{\text{II}} = \frac{\exp(-ka) - (\alpha^2 - 1) g_0 \exp(\mu/T)}{1 - (\alpha^2 - 1) g_0 \exp(-ka + \mu/T)} \quad (12)$$

Здесь величина  $k$  является функцией  $\mu$  (система уравнений (5)).

Зная функции распределения адсорбированного участка и кольца, можно найти их средние длины, а также флуктуации этих величин

$$l_i = aT \frac{d}{d\mu} \ln Z^i(\mu), \quad w_i = aT \left\{ \frac{d^2}{d\mu^2} \ln Z^i(\mu) \right\}^{1/2} / l_i, \quad (13)$$

где  $i=\text{I}, \text{II}$  соответственно для адсорбированного участка и кольца.

В дальнейшем ограничимся анализом зависимостей от жесткости и энергии сорбции следующих величин: химического потенциала  $\mu$ , размера эффективного слоя  $h_{\text{эфф}}$ , средних длин адсорбированного участка  $l_{\text{I}}$  и кольца  $l_{\text{II}}$ , относительных флуктуаций этих средних  $w_{\text{I}}$  и  $w_{\text{II}}$ , а также количества границ между адсорбированными участками и кольцами

$$N_{\text{рр}} = N \left\{ T \frac{d}{d\mu} [Z^{\text{I}}(\mu) + Z^{\text{II}}(\mu)] \right\}^{-1} \quad (14)$$

**Анализ полученных результатов.** Для термодинамического описания свойств макромолекулы необходимо решить систему уравнений (5), т. е. найти минимальное собственное значение  $\lambda_0$  и параметр  $k$ , от которого зависит плотность мономеров. Прежде всего выделим важную особенность этих уравнений — при критической энергии сорбции (или критической температуре)

$$V_c = -T \ln \frac{\alpha^2 + 2\alpha + 2 + \alpha(\alpha^2 + 4\alpha + 20)^{1/2}}{2(\alpha^2 + 4\alpha + 1)} \quad (15)$$

$\lambda_0$  и  $k$  обращаются в нуль. При этом энергия макромолекулы равна энергии макромолекулярного клубка в свободном пространстве. Отметим, что в указанных критических условиях сорбции приближение доминирующего состояния цепи оправдано только для  $N \rightarrow \infty$ . При  $V > V_c$  более выгодно такое состояние макромолекулы, в котором количество контактов с поверхностью  $N_{\text{ад}}$  пропорционально  $N$

$$N_{\text{ад}} = \theta N = -N \frac{d\mu}{dV}, \quad (16)$$

где  $\theta$  — степень сорбции. В случае же  $V < V_c$  цепь располагается в основном вдали от поверхности ( $N_{\text{ад}}/N \rightarrow 0$  при  $N \rightarrow \infty$ ).

Из-за сложности системы уравнений (5) удалось найти зависимость равновесных характеристик макромолекулы только в некоторых предельных случаях. В таблице приведена зависимость их от жесткости и энергии сорбции в случае большой жесткости цепи  $\alpha \gg 1$ , когда  $V_c = 2T/\alpha$ .

Представленные в таблице значения равновесных характеристик макромолекулы позволяют выделить интересную особенность рассмотренной системы. Флуктуации некоторых макроскопических величин, например количества адсорбированных мономеров  $N_{\text{ад}}$  ( $N_{\text{ад}} \gg 1$ ) и границ между адсорбированным участком и кольцом  $N_{\text{рр}}$  ( $N_{\text{рр}} \gg 1$ ) малы  $w \sim 1/\sqrt{N}$ , где  $N$  равно соответственно  $N_{\text{ад}}$  или  $N_{\text{рр}}$ . Т. е. поведение этих величин такое

**Результаты расчетов равновесных характеристик макромолекулы**

Области изменения энергии адсорбции	$\frac{\mu}{T}$	$h_{\text{эф}}$	$l_I$	$w_I$	$l_{II}$	$w_{II}$	$\frac{N_{\text{р}}}{N}$	$\theta$
$\frac{V - V_c}{T} \ll \frac{1}{\alpha^3}$ $h_{\text{эф}} \gg \frac{l_p^2}{a}$	$-\frac{al_p}{12h_{\text{эф}}^2}$	$\frac{a^2 T}{4l_p(V - V_c)}$	$4 \frac{l_p^2}{a}$	1	$6h_{\text{эф}}$	$\left(\frac{h_{\text{эф}}}{l_p}\right)^{1/3}$	$\frac{a}{6h_{\text{эф}}}$	$\frac{2l_p^2}{3ah_{\text{эф}}}$
$\frac{1}{\alpha^3} \ll \frac{V - V_c}{T} \ll \frac{1}{\alpha}$ $l_p \ll h_{\text{эф}} \ll \frac{l_p^2}{a}$	$-\frac{al_p}{12h_{\text{эф}}^2} + \frac{a^2}{4l_p h_{\text{эф}}}$	$\left\{ \frac{al_p T}{12(V - V_c)} \right\}^{1/2}$	$4 \frac{l_p^2}{a}$	1	$6h_{\text{эф}}$	$\left(\frac{h_{\text{эф}}}{l_p}\right)^{1/2}$	$\frac{a^2}{4l_p^2}$	$1 - \frac{3}{2} \frac{ah_{\text{эф}}}{l_p^2}$
$\frac{1}{\alpha} \ll \frac{V}{T} \ll 1$ $a \ll h_{\text{эф}} \ll l_p$	$-\frac{a}{2h_{\text{эф}}} + \frac{a^2}{4l_p^2} - \frac{a^2 h_{\text{эф}}^2}{8l_p^4}$	$\frac{aT}{2(V - V_c)}$	$8 \frac{l_p^4}{ah_{\text{эф}}^2}$	1	$4h_{\text{эф}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{a^2 h_{\text{эф}}^2}{8l_p^4}$	$1 - \frac{1}{2} \frac{ah_{\text{эф}}^3}{l_p^4}$

же как и в большинстве макроскопических систем [8]. В то же время, хотя адсорбированный участок и кольцо тоже являются макроскопическими  $l_1 \gg a$ ,  $l_{\Pi} \gg a$ , флуктуации их велики даже вдали от критического условия фазового перехода (15). Большие относительные флуктуации в первую очередь должны проявиться, по-видимому, в кинетике установления фазового равновесия в системе. В работе [9] показано, что аналогичная ситуация возникает и при плавлении полимера.

Свободную энергию макромолекулы при наличии адсорбирующей поверхности в случае слабой сорбции  $(V - V_c)/T \ll 1/\alpha^3$  можно представить в виде

$$\Delta F = -\frac{1}{6} N \frac{l_1}{h_{\text{эфф}}} (V - V_c) + \frac{T}{24} \frac{R^2}{h_{\text{эфф}}^2}, \quad (17)$$

где  $R$  — размер клубка,  $R^2 = N\alpha a^2/2$ ,  $h_{\text{эфф}} = aT/\alpha(V - V_c)$ ,  $l_1 = \alpha^2 a/4$ .

Первое слагаемое в выражении (17) описывает контактное взаимодействие мономерных звеньев с поверхностью:  $Nl_1/h_{\text{эфф}}$  — количество звеньев, лежащих на адсорбирующей поверхности,  $(V - V_c)$  — эффективное притяжение, испытываемое адсорбированным звеном (оно зависит от конкуренции между энергией притяжения и энтропией). Увеличение жесткости приводит к тому, что появляется дополнительный макроскопический параметр  $l_1$ , описывающий кооперативность связывания мономеров с поверхностью при фазовом переходе клубок — промежуточное состояние макромолекулы.

Второе слагаемое в уравнении (17) описывает эффективное ограничение на возможные конфигурации цепи, поскольку макромолекула находится в эффективном слое  $h_{\text{эфф}}$ . Его можно получить из аналогичного выражения для абсолютно гибкого полимера [2], если перейти к эффективным звеньям, длина которых равна  $l_p$ . При этом нужно учесть, что увеличение жесткости вызывает не только уменьшение количества эффективных мономерных звеньев  $N_{\text{эфф}} = Na/l_p$ , но и уменьшение  $h_{\text{эфф}}$ . Вторая перенормировка связана с тем обстоятельством, что эффективное звено имеет не два, а  $(l_p/a)$  контактов с поверхностью.

Такая простая интерпретация полученной ранее формулы для свободной энергии жесткой цепи, подтвержденная точным анализом решеточной модели, очень похожа на предложенную в работе [2] для гибких цепей. Сравнение равновесных свойств гибких и жестких цепей дает возможность выяснить влияние жесткости на макроскопические характеристики макромолекулы: размер слоя, в котором находится практически вся цепь, уменьшается с ростом жесткости  $h_{\text{эфф}} \sim \alpha^{-1}$ , а степень сорбции растет  $\theta \sim \alpha^3$ .

Формулу (17) можно переписать в другом виде

$$\Delta F = -\frac{1}{12} \frac{l_1^2}{l_p a} \frac{(V - V_c)^2}{T} N \quad (18)$$

Уравнение (18) совпадает с аналогичным выражением, полученным в работе [6].

Отметим, что формулы (17) и (18) справедливы только в случае слабой сорбции  $(V - V_c)/T \ll 1/\alpha^3$ . Только в данном случае свободная энергия макромолекулы зависит в равной мере от ее энтропии и от контактного взаимодействия мономерных звеньев с поверхностью. При увеличении энергии сорбции свободная энергия макромолекулы в основном определяется только адсорбированными мономерными звеньями.

Автор благодарит А. М. Косевича, В. Л. Галкина, А. С. Ковалева и Т. М. Бирштейн за обсуждение результатов и полезные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rubin R. J. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 9. P. 4318.
2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 386 с.
3. Birshtein T. M., Zhylina E. B., Skvortsov A. M. // Biopolymers. 1979. V. 18. № 5. P. 1171.
4. Гросберг А. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1194.

5. Косевич А. М., Ковалев А. С., Поляков М. Л. Свойства жестких макромолекул в адсорбирующих порах. Препринт ИТФ-84-4Р. Киев, 1984. 24 с.
6. Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1828.
7. Jacobson H., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 12. P. 1600.
8. Ландau Л. Д., Лишинц Е. М. Статистическая физика. М., 1976. 584 с.
9. Galkin V. L. // Studia biophys. 1982. V. 87. № 2/3. P. 89.

\*Физико-технический институт  
низких температур АН УССР

Поступила в редакцию  
12.V.1986

## ON THE THEORY OF ADSORPTION OF A MACROMOLECULE ON THE PLANE SURFACE

**Polyakov M. L.**

### S u m m a r y

Adsorption of a rigid macromolecule on the plane surface is analysed. The rigidity of a macromolecule is described in the framework of three-dimensional lattice model with correlation between directions of adjacent monomers. The equilibrium characteristics of a macromolecule are calculated and the expression for the free energy is derived. An increase of rigidity results in cooperative character of binding of units with a surface. The feature of a system are the large fluctuations of macroscopic values: lengths of adsorbed fragments and rings.