ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXIX 1987 № 7

УДК 541.64:539.199

# РАЗМЕРЫ И ПЛОТНОСТЬ КЛУБКА ПРИВИТОЙ ЦЕПИ

Сальников В. А.

В рамках модели гауссовой цепи, расположенной в решетках различной мерности и привитой к плоской непроницаемой поверхности, проведен расчет средних размеров и плотности клубка макромолекулы. Даны аналитические соотношения характеристик клубка в зависимости от длины цепи и проведена оценка максимальной энтропии сжатия двух привитых слоев.

Теоретическому рассмотрению поведения цепей, привитых к непроницаемой подложке или находящихся вблизи ее, посвящены работы [1—10]. Однако некоторые характеристики привитых цепей, например средние значения радиуса инерции привитого клубка и плотности сегментов в нем, остались вне поля зрения авторов указанных работ. Между тем из общих соображений ясно, что наличие непроницаемой плоскости в большей мере отразится на числе компактных конформаций цепи, группирующихся в окрестности точки прививки, нежели на числе более развернутых. Отсюда следует, что присутствие подложки должно приводить к возрастанию размеров клубка, в частности среднего радиуса инерции, и к падению плотности сегментов в клубке. Этот факт может кардинальным образом сказаться на термодинамике взаимодействия цепи с окружающей средой даже без учета того обстоятельства, что при закреплении цепей на подложке значение трансляционной энтропии становится равным нулю.

В настоящей работе определено влияние непроницаемой подложки на размеры и плотность клубка привитой гауссовой цепи. Полученные результаты, справедливые при $N \gg 1$ ($N$ — число сегментов цепи), подкреплены соответствующими расчетами для относительно коротких ($N \sim 10^1 - 10^2$) самопересекающихся цепей, расположенных в решетках, исходя из начальных комбинаторных выражений, «невозмущенных» применением преобразования по Стирлингу и естественным образом пригодных для компьютерного анализа. В качестве пробных решеток выбраны квадратная и простая кубическая решетки с постоянной, равной единице.

**Среднеквадратичная длина цепи.** Если учесть [1, 2], что для самопересекающейся цепи компонент вектора среднего квадрата длины цепи, перпендикулярный плоскости прививки, вдвое больше этого же компонента, но в свободном (непривитом) варианте, а компоненты по другим осям не зависят от наличия прививки, то средний квадрат длины привитой цепи составит

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^{d} \langle r_i^2 \rangle = (d-1)\frac{Nl^2}{d} + \frac{2Nl^2}{d} = \frac{d+1}{d} Nl^2, \qquad (1)$$

где $\langle r_i^2 \rangle$ — компонент $\langle R^2 \rangle$ по $i$-й оси; $d$ — число осей (размерность пространства); $N$ — число сегментов цепи; $l$ — длина одного сегмента. Во всех последующих выражениях $l$ принимается равной единице и опускается.

Комбинаторным аналогом уравнения (1) является выражение

$$\langle R^2 \rangle = N + 2\left(\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{i}{2}\right]N_i\right) \Big/ \sum_{i=1}^{N} N_i, \qquad (2)$$

*Таблица 1*

**Сходимость характеристических показателей привитой цепи к гауссовым асимптотам**

| Количество сегментов $N$ | Размерность пространства $d$ | $\langle R^2\rangle/N$ | $\langle S^2\rangle/N$ | $\langle S^2\rangle/\langle S_0^2\rangle$ | $\langle\rho\rangle/\langle\rho_0\rangle$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 2 | 1,487 | 0,216 | 1,300 | 0,796 |
| 40 | | 1,494 | 0,221 | 1,326 | 0,780 |
| 60 | | 1,496 | 0,223 | 1,335 | 0,775 |
| 100 | | 1,498 | 0,224 | 1,343 | 0,771 |
| ∞ * | | 1,5 | 0,225 | 1,349 | 0,767 |
| 20 | 3 | 1,324 | 0,199 | 1,196 | 0,803 |
| 40 | | 1,329 | 0,202 | 1,216 | 0,783 |
| 60 | | 1,331 | 0,204 | 1,222 | 0,778 |
| 100 | | 1,332 | 0,204 | 1,226 | 0,774 |
| ∞ * | | 1,333 | 0,205 | 1,233 | 0,767 |

* Гауссово приближение.

где

$$N_i = C_{i-1}^{[i/2]}(2d-2)^{N-i}C_{N-1}^{i-1}$$

($C_a^b$ — число сочетаний из $a$ по $b$, а квадратные скобки означают взятие целой части). В табл. 1 показан характер сходимости величины $\langle R^2\rangle$, рассчитанной по уравнению (2) к гауссовой асимптоте.

**Конформационная энтропия.** Для конформационной энтропии привитой цепи в $d$-мерном пространстве справедливо следующее выражение, обобщающее результат Хесселинка [5] для одномерной решетки

$$S_к/k = N\ln(2d) - \frac{1}{2}\ln(2\pi dN) \tag{3}$$

и соответствующий комбинаторный аналог

$$S_к/k = \ln\left(\sum_{i=1}^{N} N_i\right), \tag{4}$$

где $k$ — постоянная Больцмана. Отличие в результатах, полученных по уравнениям (3) и (4), при $N=20$ не превышает 0,1% и быстро убывает с ростом $N$.

**Средний квадрат радиуса инерции и плотность сегментов.** Для вычисления $\langle S^2\rangle$ (среднего квадрата радиуса инерции привитой цепи) воспользуемся выражением, полученным в работе [5] для вероятности $P_3(h)$ расположения сегмента привитой цепи на расстоянии $h$ от плоскости прививки (подстрочный индекс — размерность пространства)

$$P_3(h) = 6N^{-1}\int_h^{2h}\exp(-3x^2/2N)\,dx \tag{5}$$

Для $d$-мерного пространства уравнение (5) имеет вид

$$P_d(h) = 2dN^{-1}\int_h^{2h}\exp(-dx^2/2N)\,dx \tag{6}$$

Соответствующий комбинаторный вид уравнения (6)

$$P_d(h) = \frac{\sum_{i=h}^{N}(2d-2)^{N-i}C_N{}^i\sum_{j=h}^{i}\frac{h}{j}C_j^{\frac{j+h}{2}}(2^{i-j}-N_-)}{\sum_{i=1}^{N}N_i}, \tag{7}$$

где $$N_- = 2\sum_{l=1}^{i-j-h} C_{i-j}^{\frac{i-j+h+l}{2}} + C_{i-j}^{\frac{i-j+h}{2}}$$

при четных значениях сумм $(j+h)$ и $(i-j+h+l)$.

Используя функцию $P_d(h)$, можно вычислить среднее расстояние центра масс клубка от плоскости прививки

$$\langle h\rangle = \int_0^\infty hP_d(h)\,dh, \tag{8}$$

проекцию среднего момента инерции клубка относительно точки прививки на нормаль к плоскости прививки

$$\langle h^2\rangle = \int_0^\infty h^2P_d(h)\,dh \tag{9}$$

Применяя теорему о переносе и уравнения (8) и (9), получаем значение компонента среднего квадрата радиуса инерции, перпендикулярного плоскости прививки

$$\langle x^2\rangle = \langle h^2\rangle - \langle h\rangle^2 \tag{10}$$

Компоненты среднего квадрата радиуса инерции по другим осям равны соответствующим значениям для свободной цепи

$$\langle r^2\rangle = \langle S_0^2\rangle/d = N/6d, \tag{11}$$

где $\langle S_0^2\rangle = N/6$ — средний квадрат радиуса инерции свободной гауссовой цепи.

При не очень больших $N$ комбинаторный аналог уравнения (11) имеет вид

$$\langle r^2\rangle = \left(\frac{N^2-1}{6N}\right)\Big/ d \tag{21}$$

Отсюда средний квадрат радиуса инерции

$$\langle S^2\rangle = \langle x^2\rangle + \langle r^2\rangle(d-1) \tag{13}$$

В случае гауссовой цепи уравнение (13) необходимо комбинировать с уравнениями (6), (8)—(11), для короткой цепи в решетке — с уравнениями (7)—(10), (12), заменяя интегрирование от 0 до $\infty$ в уравнениях (8), (9) на суммирование от 1 до $N$.

Для нахождения средней плотности сегментов в клубке воспользуемся следующим приближением. Вычислим площадь эллипса (при $d=2$) или объем эллипсоида вращения ($d=3$) в предположении, что сегменты цепи равномерно заполняют данное тело, отношение между осями его соответствует $(\langle x^2\rangle/\langle r^2\rangle)^{0,5}$, а средний квадрат радиуса инерции тела равен вычисленному по уравнению (13). Относя число сегментов цепи к полученным площади или объему, вычисляем среднюю плотность сегментов в клубке.

Квадрат радиуса инерции однородного эллипса

$$S^2 = \frac{a^2}{4} + \frac{b^2}{4},$$

где $a$ и $b$ — полуоси эллипса, откуда $a^2 = 4\langle x^2\rangle$, $b^2 = 4\langle r^2\rangle$ и плотность двумерного привитого клубка

$$\langle\rho\rangle = N/\pi ab \tag{14}$$

Аналогично, при $d=3$, квадрат радиуса инерции однородного эллипсоида вращения

$$S^2 = a^2/5 + 2b^2/5,$$

*Таблица 2*

**Характеристические соотношения привитой гауссовой цепи**

| Показатель * | Численные значения показателей при размерности пространства $d$ | |
|---|---|---|
| | 2 | 3 |
| $\langle R^2\rangle$ | $\frac{3}{2}N$ | $\frac{4}{3}N$ |
| $\langle R\rangle$ | $\frac{3\sqrt{\pi}}{8}N^{0,5}$ | $\left(\frac{3\pi}{32}N\right)^{0,5}$ |
| $\langle h^2\rangle$ | $\frac{7}{12}N$ | $\frac{7}{18}N$ |
| $\langle r^2\rangle$ | $\frac{1}{12}N$ | $\frac{1}{18}N$ |
| $\langle S^2\rangle$ | $\left(\frac{2}{3}-\frac{9\pi}{64}\right)N\approx\frac{N}{4,45}$ | $\left(\frac{1}{2}-\frac{3\pi}{32}\right)N\approx\frac{N}{4,87}$ |
| $\frac{\langle R^2\rangle}{\langle S^2\rangle}$ | $\left(\frac{4}{9}-\frac{3\pi}{32}\right)^{-1}\approx 6,67$ | $\frac{4}{3}\left(\frac{1}{2}-\frac{3\pi}{32}\right)^{-1}\approx 6,49$ |
| $\frac{\langle S^2\rangle}{\langle S_0^2\rangle}$ | $4-\frac{27}{32}\pi\approx 1,35$ | $3-\frac{9}{16}\pi\approx 1,23$ |
| $\langle\rho\rangle$ | $\left(\pi^2\left(\frac{7}{9}-\frac{3\pi}{16}\right)\right)^{-0,5}\approx 0,733$ | $\frac{27N^{-0,5}}{10\pi\sqrt{5\left(\frac{7}{18}-\frac{3\pi}{32}\right)}}\approx 1,25N^{-0,5}$ |
| $\frac{\langle\rho\rangle}{\langle\rho_0\rangle}$ | $\left(7-\frac{27}{16}\pi\right)^{-0,5}\approx 0,767$ | $\left(7-\frac{27}{16}\pi\right)^{-0,5}\approx 0,767$ |

* Подстрочный индекс 0 относится к показателям непривитого клубка.

откуда $a^2=5\langle x^2\rangle$ и $b^2=5\langle r^2\rangle$, а средняя плотность

$$\langle\rho\rangle=3N/4\pi ab^2, \tag{15}$$

где $a$ и $b$ — большая и малая полуоси эллипсоида.

Точно так же можно определить среднюю плотность $\langle\rho_0\rangle$ свободного клубка, при этом эллипс и эллипсоид заменяются на круг и шар соответственно.

Аналитический вид различных характеристик привитого клубка гауссовой цепи приведен в табл. 2, сходимость к гауссовым асимптотам для некоторых из них в случае коротких цепей в решетке представлена в табл. 1.

**Сжатие привитой цепи.** Используя уравнения (3), можно сделать в дополнение к анализу Мейера [4] несложную, но показательную оценку влияния привитого слоя на устойчивость коллоидных систем. Если в работе коагуляции выделить $\Delta S_к$ — изменение энтропии системы, связанное с ограничением числа возможных конформаций привитых цепей из-за наличия противолежащей плоскости, то максимальной величине изменения конформационной энтропии $\Delta S_к=\Delta S_к^{макс}$ соответствует сжатие привитого клубка до единичного слоя у поверхности подложки. Нетрудно убедиться, что такому состоянию соответствует конформационная энтропия свободного клубка $(N-1)$-мера (так как первый сегмент занят на прививку) в пространстве размерности $d-1$. Отсюда, используя уравнение (3) можно

получить

$$\Delta S_{\text{к}}^{\text{макс}}/k = (N-1)\ln(2d-2) - N\ln(2d) + \frac{1}{2}\ln(2\pi dN),$$

или при $N \gg 1$

$$\Delta S_{\text{к}}^{\text{макс}}/kN \approx \ln(1-1/d) \tag{16}$$

Постоянство отношения $\Delta S_{\text{к}}^{\text{макс}}$ к длине цепи по уравнению (16) при больших ММ означает, что в этом случае энтропия сжатия двух плоскостей, покрытых привитыми цепями, не зависит от числа сегментов в цепях, а обусловлена лишь массой привитого полимера на единицу площади. Например, если $\sigma$ — число прививок на единицу площади, то энтропия сжатия на единицу площади

$$\Delta S_{\text{уд}}^{\text{сж}} = 2\sigma\Delta S_{\text{к}}^{\text{макс}} = 2k\sigma N\ln\left(1-\frac{1}{d}\right) = 2kQ\ln\left(1-\frac{1}{d}\right),$$

где $Q=\sigma N$ — коэффициент, равный массе привитого полимера на единицу площади с точностью до массы сегмента.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Чандрасекар С.* Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., 1947. С. 168.
2. *DiMarzio E. A.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 6. P. 2101.
3. *Hoeve G. A. J.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 9. P. 3007.
4. *Meier D. J.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 6. P. 1861.
5. *Hesselink F. Th.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 10. P. 3489.
6. *Dolan A. K., Edwards F. R. S.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1974. V. 337. № 4. P. 509.
7. *Gaylord R. J., Lohse D. J.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 7. P. 2779.
8. *Халатур П. Г.* // Высокомолек. соед. А, 1982. Т. 24. № 10. С. 2061.
9. *Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.* Конформации макромолекул, связанных с поверхностями раздела. Пущино, 1983. С. 16.
10. *Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.



Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова



Поступила в редакцию 25.II.1986


## DIMENSIONS AND DENSITY OF THE GRAFTED CHAIN COLL


**Sal'nikov V. A.**



Summary

Average dimensions and density of the macromolecule coil have been calculated for the model of the Gaussian chain disposed in lattices of various orders and grafted to flat unpermeable surface. The analytic relations between coil characteristics as functions of the chain length are presented. The maximal entropy of compressing of two grafted layers is evaluated.