

УДК 541.64:539.21

**РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОСЛОЕВ МАКРОМОЛЕКУЛ,  
ПРИВИТЫХ К НЕПРОНИЦАЕМОЙ ПЛОСКОСТИ,  
МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ**

Горбунов А. А., Павлушкин И. В., Скворцов А. М.

Методом самосогласованного поля рассчитаны средняя высота и флуктуации высоты монослоев, образованных гибкими решеточными цепями, привитыми к плоской инертной поверхности, при различной плотности прививки  $\sigma^{-1}$ . Получено, что в области значений  $\sigma \geq 4$  средняя высота монослоев  $\bar{z}$  хорошо описывается соотношением  $\bar{z} \approx 0,52N\sigma^{-0.38}$ , где  $N$  – число звеньев в цепи, которое близко к предсказаниям теории скейлинга. При плотных прививках, когда расстояние между соседними цепями становится меньше длины двух-трех сегментов, происходят отклонения от этой зависимости. Флуктуации высоты монослоя подчиняются зависимостям  $(\bar{z}^2 - \bar{z}^2)^{1/2} \approx 0,18N\sigma^{-0.325}$  и существенно превосходят флуктуации размеров в отдельной макромолекуле.

В настоящее время большой интерес проявляется к свойствам монослоев, образованных полимерными цепями, один конец которых прочно связан с поверхностью раздела жидкость – твердое тело или жидкость – газ. Такие слои образуют поверхностно-активные вещества, молекулы липидов в мембранных, а также макромолекулы, привитые к поверхности с целью ее модификации и для придания устойчивости против агрегации дисперсных частиц. Хорошей моделью указанных систем могут служить макромолекулы, привитые к непроницаемой плоской поверхности.

В работах [1–4] рассматривали привитые гибкие цепи из  $N$  звеньев (сегментов) с длиной сегмента  $A$  равной или близкой к его толщине  $d_0$  (в дальнейшем  $A = d_0 = 1$ ), окруженные хорошим растворителем. Свободную энергию пришитой изолированной цепи принимали за нуль отсчета. Изменение свободной энергии при переходе в монослой записывали в виде суммы двух членов

$$\Delta F \sim Nc^{3/4} + H^2/\overline{R^2}(c), \quad (1)$$

где первое слагаемое описывало изменение свободной энергии, связанное с переходом цепи из разбавленного в «полуразбавленный» раствор концентрации  $c = N/bH$  ( $H$  – высота слоя,  $b$  – площадь, приходящаяся на одну прививку), а второе слагаемое учитывало растяжение цепи от размеров  $\overline{R}(c) \sim N^{1/2}c^{-1/2}$  до  $H$ .

Минимизация соотношения (1) по  $H$  приводит к выражениям для средней высоты  $\bar{H}$  монослоя и свободной энергии  $\Delta F$  цепи в слое

$$\bar{H} \sim N\sigma^{-1/4} \quad (2)$$

$$\Delta F \sim N\sigma^{-5/4} \quad (3)$$

Обобщение формул (2) и (3) на случай полужестких цепей и растворителей различного термодинамического качества получено в работе [4].

Если пользоваться теорией среднего поля и записать свободную энергию в виде

$$\Delta F \sim Nc + H^2/N,$$

после минимизации получим [4]

$$\bar{H}_{\text{сп}} \sim N\sigma^{-1/4} \quad (4)$$

$$\Delta F_{\text{сп}} \sim N \sigma^{-4} \quad (5)$$

Моделирование монослоев привитых макромолекул методом Монте-Карло проводили в работах [5–9]. В основном в них рассчитывали короткие цепи из нескольких сегментов (исключение составляет работа [8], где число сегментов составляло  $\sim 100$ ) при небольших плотностях прививки.

В настоящей работе предлагается способ расчета характеристик монослоев, основанный на методе самосогласованного поля. Этот метод дает возможность рассчитать длинные цепи (до сотен сегментов) практически при любых степенях прививки, позволяя тем самым проверить теорию скейлинга и установить границы ее применимости. Используя расчеты, проведенные таким методом, можно также определить характер флуктуаций в монослое и их зависимость от  $N$  и  $\sigma$ .

**Модель и метод расчета.** Моделью служили гибкие свободносочлененные цепи из  $N$  звеньев (сегментов) на простой кубической решетке (с шагом назад), привитые одним концом к плоской инертной поверхности. Размер звена, равный постоянной решетки, принимали за единицу. Методика расчета состояла в следующем.

Вероятность  $p_n(k)$  попадания  $n$ -го звена цепи в слои с номерами  $k=1, 2, \dots, n$  над плоскостью представляли в виде вектора

$$\mathbf{P}_n = \begin{pmatrix} p_n(1) \\ p_n(2) \\ \vdots \\ p_n(n) \end{pmatrix}$$

Вектор  $\mathbf{P}_n$  удовлетворяет известным рекуррентным уравнениям [10], которые удобно записать в виде [11]

$$\mathbf{P}_{n+1} = A \mathbf{P}_n, \quad (6)$$

где  $A$  – квадратная матрица порядка  $N$

$$A = \begin{pmatrix} \varphi_1 b & \varphi_1 a & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \varphi_2 a & \varphi_2 b & \varphi_2 a & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varphi_3 a & \varphi_3 b & \varphi_3 a & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \varphi_{N-1} a & \varphi_{N-1} b & \varphi_{N-1} a \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \varphi_N a & \varphi_N b \end{pmatrix} \quad (7)$$

Вероятность шага из какого-либо слоя в соседний равна  $\varphi_k a = \varphi_k / 6$ , а вероятность шага внутри данного слоя  $\varphi_k b = \varphi_k 4/6$ , где  $\varphi_k = 1 - c(k)$ , а  $c(k)$  – концентрация звеньев в  $k$ -ом слое.

Расчет начинался с задания  $c(k)$  в виде пробной функции. Поскольку распределение вероятностей для первого звена пришитой цепи известно

$$\mathbf{P}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix},$$

применяя соотношение (6) последовательно к векторам  $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_N$ , получали выражение для вероятности распределения всех звеньев цепи. Далее по известной формуле (9.17) монографии [12] рассчитывали профиль концентрации звеньев и сравнивали его с первоначальным профилем. Если они не совпадали, в матрицу (7) подставляли новые значения  $\varphi_k$  и проводили следующую итерацию. Расчет заканчивали, когда отличие концентраций звеньев в каждом слое, полученных после последней и предыдущей итераций, составляло менее 0,5%. Зная вероятность  $p_n(k)$

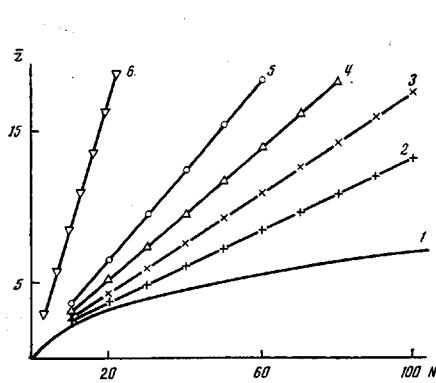


Рис. 1

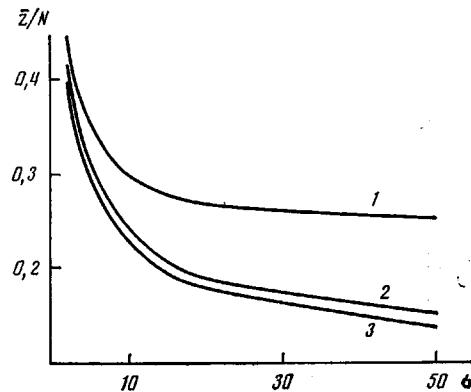


Рис. 2

Рис. 1. Молекулярно-массовые зависимости средней высоты  $\bar{z}$  конца цепи над поверхностью прививки для изолированной гауссовой цепи (1) (формула (8)) и для цепей в монослое (2–6).  $\sigma=50$  (2), 20 (3), 10 (4), 5 (5) и 1,1 (6)

Рис. 2. Зависимость средней высоты  $\bar{z}/N$  конца цепи (в расчете на звено) от площади прививки  $\sigma$  для цепей с  $N=10$  (1),  $N=50$  (2) и  $N=100$  (3)

нахождения последнего звена цепи в каждом слое, рассчитывали среднюю высоту конца цепи над плоскостью

$$\bar{z} = \left[ \sum_{k=1}^N p_N(k) \right]^{-1} \sum_{k=1}^N k p_N(k)$$

и дисперсию средней высоты

$$Dz = (\bar{z}^2 - \bar{z}^2)^{1/2},$$

характеризующую флюктуации поперечных размеров цепи в монослое (перпендикулярно плоскости прививки).

В используемом методе расчета концентрация звеньев в любой точке данного слоя, т. е. в плоскости параллельной поверхности прививки, полагалась одинаковой. Однако при переходе от слоя к слою концентрация менялась и ее профиль не задавался заранее, а рассчитывался в процессе самосогласования.

**Размеры монослоя.** На рис. 1 представлена средняя высота конца цепи над плоскостью прививки в зависимости от степени полимеризации  $N$  при нескольких значениях плотности  $\sigma$ , приходящейся на одну прививку, а на рис. 2 — зависимость  $\bar{z}/N$  от  $\sigma$  при нескольких  $N$ .

Для изолированной привитой гауссовой цепи [13]

$$\bar{z}_n = \sqrt{\pi} R = \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} N^{1/2} \quad (8)$$

( $R$  — средний радиус инерции свободной гауссовой цепи). Зависимость (8) приведена на рис. 1, кривая 1.

Из рис. 1 видно, что средняя высота цепей в монослое растет пропорционально  $N$ . При данном  $N$  высота увеличивается с повышением плотности прививки, т. е. с уменьшением  $\sigma$  (рис. 2).

Чтобы выяснить зависимость высоты монослоя от  $\sigma$  для предельно длинных цепей, проводилась следующая процедура. Сначала экстраполировали  $\bar{z}/N$  на бесконечно большие  $N$  (в зависимости от  $1/N$  это были прямые линии), а затем строили зависимости

$$(\bar{z}/N)_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} (\bar{z}/N) \quad (9)$$

от  $\sigma$  в логарифмических координатах (рис. 3). Согласно рис. 3, при  $\ln \sigma > 2$

$$\bar{z} \approx 0,52 N \sigma^{-0,38}, \quad (10)$$

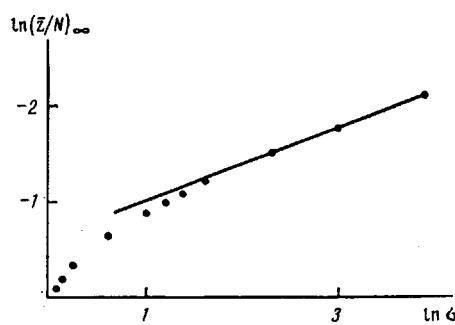


Рис. 3

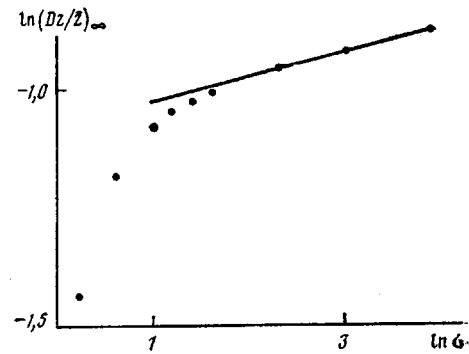


Рис. 5

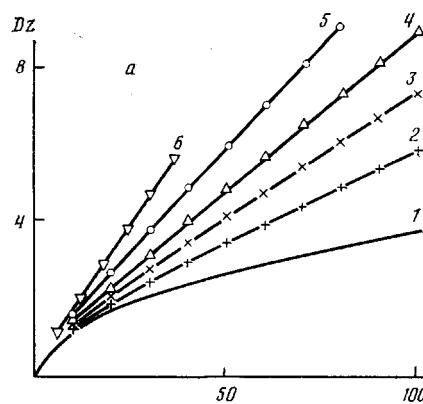


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость средней (в расчете на звено) высоты монослоя из предельно длинных цепей от площади прививки  $\sigma$  в логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует универсальной зависимости (формула (2))

Рис. 4. Молекулярно-массовые зависимости флюктуаций (а) и относительных флюктуаций продольных размеров (б) для изолированной гауссовой привитой цепи (1) (формула (13)) и для цепей в монослое при  $\sigma=50$  (2), 20 (3), 10 (4), 5 (5) и 1,1 (6).

Рис. 5. Зависимость относительных флюктуаций высоты монослоя из предельно длинных цепей от площади прививки  $\sigma$  в логарифмических координатах. Сплошная линия – эмпирическая формула (14)

что близко к теоретической зависимости (2) или (4). Поэтому область  $\ln \sigma > 2$  естественно назвать «режимом универсальности». При  $\ln \sigma < 2$  зависимость  $\bar{z}$  от  $\sigma$  оказывается существенно иной, и эту область условимся называть «режимом плотного монослоя». Как видно из рис. 3, переход от одного режима к другому происходит при расстояниях  $\sqrt{\sigma} \sim 2,5$  между соседними прививками.

**Флюктуации размеров монослоя.** Рассмотрим флюктуацию высоты монослоя. На рис. 4, а представлена зависимость  $Dz$  от  $N$ . Видно, что флюктуации высоты монослоя, т. е. размеров цепей перпендикулярно плоскости прививки, растут как и средняя высота монослоя пропорционально степени полимеризации. В области универсальности они хорошо описываются зависимостью

$$Dz \approx 0,182 N \sigma^{-0,325} \quad (11)$$

Для привитой изолированной гауссовой цепи величину  $(Dz)_u$  можно рассчитать аналитически. Как известно [13], вероятность найти конец гауссовой цепи на высоте  $z$  над плоскостью прививки равна

$$G(z) = (2V\pi R^3)^{-1} z \exp\left(-\frac{z^2}{4R^2}\right) \quad (12)$$

Используя формулу (12), легко получить, что

$$(Dz)_n = 2 \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)^{1/2} R \approx 0,378 N^{1/2} \quad (13)$$

Зависимость (13) изображена на рис. 4, а, кривая 1.

Таким образом, флюктуации продольных размеров цепей в монослое существенно превосходят аналогичные флюктуации в отдельной пришитой макромолекуле.

С другой стороны, относительные флюктуации высоты монослоя  $Dz/\bar{z}$  слабо зависят от  $N$  (рис. 4, б). Они меньше, чем относительные флюктуации высоты в изолированной гауссовой цепи

$$(Dz/\bar{z})_n = \left(\frac{4}{\pi} - 1\right)^{1/2} \approx 0,523,$$

изображенные на рис. 4, б линией 1, и стремятся к нулю по мере увеличения плотности прививки (при уменьшении  $\sigma$ ).

На рис. 5 в логарифмических координатах представлена зависимость от  $\sigma$  относительных флюктуаций  $(Dz/\bar{z})_\infty$  высоты монослоя, образованного бесконечно длинными цепями. В области универсальности (при  $\ln \sigma > 2$ ) эту зависимость можно описать эмпирическим соотношением

$$(Dz/\bar{z})_\infty \approx 0,36\sigma^{0.05}, \quad (14)$$

что позволяет с достаточной степенью точности считать относительную флюктуацию постоянной величиной.

Обсудим кратко соответствие между цепью в монослое и самонепересекающейся макромолекулой, заключенной внутри трубы цилиндрической поры диаметра  $d$ . Согласно скейлинговой теории [12], свободная энергия  $F$  и размеры  $R$  макромолекулы, находящейся в хорошем растворителе внутри трубы, являются универсальными функциями отношения  $R_F/d$  ( $R_F \sim N^v$  — размеры макромолекулы в растворе,  $v \approx 3/5$ )

$$F \sim (R_F/d)^{5/3} \sim N d^{-5/3} \quad (15)$$

$$R \sim R_F (R_F/d)^{2/3} \sim N d^{-2/3} \quad (16)$$

Показатели  $5/3$  и  $2/3$  в формулах (15), (16) выбраны из условия пропорциональности  $F$  и  $R$  степени полимеризации  $N$ .

Совпадение формул (15), (16) с зависимостями (2), (3) для цепи в монослое позволяет считать, что при  $d \sim \sigma^{1/2}$  поведение цепи в трубке аналогично ее свойствам в монослое. В работе [4] отмечалось, что такая аналогия не означает, что каждая цепь монослоя располагается внутри прямого цилиндра с основанием  $\sigma$ . Вдоль поверхности прививки каждая цепь сохраняет свойства гауссового клубка (размеры молекулы в этих направлениях отличаются от размеров гауссовой цепи только множителем). Поэтому о вытягивании цепи в трубке можно говорить, имея в виду лишь направление, нормальное к поверхности прививки.

Наличие описанной аналогии позволяет предположить, что результаты, полученные для флюктуации высоты монослоя, можно перенести на макромолекулу внутри цилиндрической поры. Было бы интересно проверить это предположение, используя, например, численные методы Монте-Карло.

В заключение отметим различие между цепью в монослое и изолированной привитой гауссовой молекулой, растягиваемой за свободный конец с постоянной силой  $f$ . Вероятность удаления конца такой цепи на расстояние  $z$  от поверхности прививки равна

$$G_f(z) = G(z) \exp(fz) = (2\sqrt{\pi}R^3)^{-1} \exp(u^2) \exp[-(\xi - u)^2], \quad (17)$$

где  $\xi = z/2R$ ,  $u = fR$ .

Используя формулу (17), нетрудно получить, что свободная энергия растягиваемой цепи имеет вид  $F \sim -u^2 \sim -Nf^2$ , а средняя высота конца над плоскостью равна  $(\bar{z})_f = -\frac{\partial F}{\partial f} \sim Nf$ . Прямая пропорциональность между

$(\bar{z})_f$  и  $N$  в растягиваемой молекуле может привести к мысли об ее аналогии с цепью в монослое (или в трубке), где также  $\bar{z} \sim N$ . Если, однако, рассмотреть флуктуации размеров растягиваемой макромолекулы

$$(Dz)_f \sim \left( \frac{\partial^2 F}{\partial f^2} \right)^{1/2} \sim N^{1/2},$$

легко убедиться, что такая цепь является «слабофлуктуирующей системой», в отличие от «сильнофлуктуирующей» цепи в монослое, где  $Dz \sim N$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander S. // J. phys. 1977. V. 38. № 8. P. 983.
2. De Gennes P. G. // J. phys. 1976. V. 37. № 11. P. 1445.
3. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
4. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
5. Clark A. T., Lal M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. V. 74. № 10. P. 1857.
6. Халатур П. Г. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 3. С. 602.
7. Халатур П. Г. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 6. С. 1171.
8. Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2061.
9. Халатур П. Г. // Биофизика. 1983. Т. 28. № 3. С. 418.
10. Rubin R. J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 7. P. 2392.
11. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1137.
12. Де Жен П. Идеи склейкинга в физике полимеров. Гл. 9. М., 1982.
13. Скворцов А. М., Горбунов А. А., Прямычин В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 182.

Ленинградский химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
10.IX 1986

#### SELFCONSISTENT FIELD CALCULATION OF CHARACTERISTICS OF MONOLAYERS OF MACROMOLECULES GRAFTED TO UNPERMEABLE PLANE

Gorbunov A. A., Pavlushkov I. V., Skvortsov A. M.

#### S u m m a r y

The average height  $\bar{z}$  and its fluctuations for monolayers formed by flexible lattice chains grafted to plane inert surface have been calculated by the selfconsistent field method for various densities of grafting  $\sigma^{-1}$ . For  $\sigma \geq 4$   $\bar{z}$  is well described by  $\bar{z} \approx 0.52 N \sigma^{-0.38}$  expression ( $N$  is a number of units in the chain) being close to scaling theory predictions. For higher grafting densities, when the distance between adjacent chains is lesser than the length of 2-3 segments the deviations from this dependence are observed. The fluctuations of  $\bar{z}$  obey to  $(\bar{z}^2 - \bar{z}^2)^{1/2} \approx 0.18 N \sigma^{-0.325}$  dependence and are essentially more than dimensions fluctuations in the particular macromolecule.