

УДК 541.64:536.7:539.199

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ АДСОРБЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ.
ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ДВУМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

Бирштейн Т. М., Булдырев С. В.

Обсуждены скейлинговые теории адсорбции изолированной макромолекулы на адсорбентах с различным видом сорбирующего потенциала. При наличии отталкивающего потенциального барьера (непроницаемой стени) адсорбция протекает как фазовый переход, порядок которого K удовлетворяет неравенству $K < \frac{1}{1-v}$, т. е. этот переход оказывается

более резким, чем при адсорбции гауссовых цепей. При отсутствии барьера этот переход оказывается значительно более плавным: $K = \frac{1}{1-v} > 2$.

Наличие барьера влияет на конформационную структуру макромолекулы: в критической точке адсорбции вблизи адсорбента возникает избыточная плотность мономеров. Теоретические выводы проверены для двумерной ($d=2$) решеточной модели макромолекулы методом Монте-Карло. Вычислены значения критических индексов адсорбционного перехода при $d=2$. Исследована адсорбция двумерных цепей, находящихся в θ -условиях.

Адсорбция макромолекул из раствора представляет значительный интерес как в прикладном, так и в теоретическом плане. К настоящему времени развита полная теория адсорбции лишь для гауссовых цепей, закономерности адсорбции реальных цепей с объемными взаимодействиями продолжают оставаться предметом теоретических исследований. Цель данной работы — использование метода Монте-Карло для изучения адсорбции в ряду направлению меняющихся моделей полимер — адсорбент. Обработка результатов базируется на скейлинговых соотношениях, что позволяет проверить справедливость скейлинговых представлений, определить значения критических индексов и их зависимость от особенностей системы, установить характеристики фазовых переходов при адсорбции.

Теория адсорбции макромолекул. Начало скейлинговой теории адсорбции макромолекул из раствора на непроницаемую плоскую поверхность («стенку») было положено де Женом [1, 2]. Проведенный им анализ относится также к более общему случаю адсорбции из d -мерного раствора на d_a -мерную стенку ($d_a=d-1$), который рассматривается в этой работе. Разность конформационных свободных энергий адсорбированной и свободной цепи из N мономеров размера a представляется в виде суммы упругой энергии сдавливания цепи в слое толщины D и энергии взаимодействия цепи с поверхностью

$$\Delta F/kT = N(a/D)^{1/v} + N_s \delta \quad (1)$$

Здесь v — индекс размеров d -мерной цепи в растворе; N_s — число адсорбированных мономеров; $\delta kT \leq 0$ — изменение свободной энергии мономера при связывании. В уравнении (1) и далее численные коэффициенты опущены.

Дальнейшая задача состоит в установлении связи между N_s и D . В работах [1, 2] использовали простейшее предположение

$$N_s = aN/D, \quad (2)$$

которое эквивалентно предположению, что зависимость количества N_x мономеров на расстоянии x от поверхности описывается гладкой функцией

$$N_x = N_s f(x/D) \quad (3)$$

при $f(0)=1$ и учете условия нормировки

$$\int N_x dx = N \quad (4)$$

В точке перехода, т. е. при $\delta=0$, очевидно, D совпадает с размером свободной цепи $R \sim N^v$, тогда из уравнения (2) получаем

$$N_{s0} = N^\varphi, \quad (5)$$

где

$$\varphi = 1 - v \quad (6)$$

Подставляя уравнение (2) в формулу (1) и минимизируя ΔF , находим

$$N_s = N |\delta|^{1-\varphi} = N_{s0} N^{1-\varphi} |\delta|^{(1-\varphi)/\varphi} \quad (7)$$

$$\Delta F/kT = N_s \delta = -N |\delta|^{1/\varphi} \quad (8)$$

Поскольку при $\delta > 0$ цепь не связана и $\Delta F = 0$, уравнение (8) показывает, что адсорбция макромолекул из d -мерного раствора на d_a -мерную поверхность есть фазовый переход порядка K

$$K = 1/\varphi \quad (9)$$

Из уравнения (6) следует, что порядок перехода, а также степенные зависимости характеристик перехода определяются в этом случае лишь индексом размеров v .

Полученные соотношения приводят к следующим выводам: для гауссовых цепей $v = 1/2$ и их адсорбции из d -мерного раствора на $d-1$ -мерную поверхность осуществляется как фазовый переход порядка $K=2$; объемные эффекты в полимерных цепях при $d < 4$ приводят к росту $v = v_F = \frac{3}{d+2}$

и, следовательно, должны увеличить порядок фазового перехода при адсорбции

$$K = \frac{d+2}{d-1}, \quad (10)$$

т. е. сделать переход более плавным. Эффект усиливается с уменьшением d : при $d=3$ и 2 имеем, по уравнению (10), $K = 5/2$ и 4 соответственно.

Результаты для гауссовых цепей подтверждены на основе целого ряда различных теоретических подходов [3]. Предсказание (10) для реальных цепей, напротив, оказалось опровергнуто работами [4] (методом точного перечисления для $d=2$ и 3) и [5] (методом Монте-Карло $d=3$), которые исследовали адсорбцию на стенке и показали, что для несамопересекающихся цепей $K < 2$, т. е. переход острее, чем для гауссовых цепей. Это побудило де Жена и Пинкуса [6] пересмотреть исходные посылки и допустить, что плотность звеньев имеет сингулярность у поверхности, характеризующуюся пристеночным показателем m

$$N_x = N_s \left(\frac{x}{a} \right)^{-m} f \left(\frac{x}{D} \right) \quad (11)$$

Наличие показателя m для аналогичной системы — ансамбля спинов, взаимодействующих друг с другом и со стенкой, следует из результатов ренормгрупповой теории [7].

Из условия нормировки (4) получаем вместо уравнения (2)

$$N_s = N / (D/a)^{1-m} \quad (12)$$

Так что по-прежнему N_{s0} определяется уравнением (5), минимизация ΔF приводит к уравнениям (7), (8), и порядок фазового перехода при адсорбции определяется уравнением (9), где, однако, вместо уравнения (6) выполняется более общее соотношение, переходящее в уравнение (6) при $m=0$,

$$\varphi = 1 - v(1-m) \quad (13)$$

Уравнения (5), (7), (8) представляют собой частные случаи скейлинговых зависимостей [5]

$$Q(N, \tau) = N^{\mu_q} f_q(N^\varphi \tau), \quad (14)$$

связывающих поведение некоторой крупномасштабной характеристики Q системы в критической точке T_c , где $\tau=0$, и в двух режимах $\tau \gtrless 0$, разделяемых этой точкой. При этом φ играет в уравнении (14) роль показателя кроссовера, а $\tau = (T-T_c)/T_c$ – роль относительного отклонения от T_c , которое можно отождествить с δ . При $\tau \gtrless 0$ функция $f_q(y)$ имеет различные асимптотики $f_q(\pm|y|) \rightarrow |y|^{\beta_q^\pm}$, так что

$$Q_\pm = N^{\mu_q^0 + \beta_q^\pm \varphi} |\tau|^{\beta_q^\pm} = N^{\mu_q^\pm} |\tau|^{(\mu_q^\pm - \mu_q^0)/\varphi} \quad (15)$$

Сопоставление уравнений (5), (7), (8) с уравнением (15) при $\tau=\delta$ показывает, что они представляют собой скейлинговые зависимости функций N_s и ΔF для условий адсорбции (ветви уравнения (15) при $\tau < 0$, индекс «–») при значениях показателей $\mu_{Ns}^0 = \varphi$, $\mu_{Ns}^- = 1$, $\beta_{Ns}^- = \frac{1}{\varphi} - 1$,

$\mu_{\Delta F}^0 = 0$, $\mu_{\Delta F}^- = 1$, $\beta_{\Delta F}^- = \frac{1}{\varphi}$. В табл. 1 суммированы значения индексов

в уравнении (15) для ряда рассматриваемых в дальнейшем характеристик адсорбирующейся цепи с объемными взаимодействиями, для которых индекс φ не связан однозначно с индексом размеров: $\varphi > 1-v$, и можно рассматривать φ или m как независимый показатель. Численное определение φ (и m) для случая $d=2$ будет проведено в данной работе.

Скейлинговые соотношения содержат меру отклонения τ или $\delta = \varepsilon - \varepsilon_c$ от точки фазового перехода $\tau=\delta=0$, $\varepsilon = \varepsilon_c$, где εkT – энергия пристеночной потенциальной ямы. Как было показано в работе [8], для d -мерных гауссовых цепей, адсорбирующихся на $d_a \geq d - 2$ -мерном адсорбенте, величина ε_c удовлетворяет уравнению

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{Z_s(n)}{Z_v(n)} e^{-n\varepsilon_c} = 1, \quad (16)$$

где $Z_s(n)$ и $Z_v(n)$ – конформационные статистические суммы адсорбированного участка цепи из n -звеньев и участка в объеме. Для цепей на квадратной решетке с запретом шага назад при условии, что ширина пристеночной потенциальной ямы равна постоянной решетки, после несложных выкладок имеем $\varepsilon_c = -\ln \frac{3}{2} = 0,405$. Для цепей с объемными взаимодействиями уравнение (16) несправедливо, их наличие должно, по-видимому, приводить к росту $|\varepsilon_c|$.

Таблица 1

Показатели скейлинговых уравнений (14) и (15) для различных характеристик цепи

Показатель	$\sqrt{S_x^2}, D$	$\sqrt{S_y^2}$	N_s	ΔF	φ
μ^0	v	v	φ	0	$\varphi - 1$
μ^+	v	v	0	0	-1
μ^-	0	1	1	1	0
β^+	0	0	-1	0	-1
β^-	$-v/\varphi$	$(-v+1)/\varphi$	$1/\varphi - 1$	$1/\varphi$	$1/\varphi - 1$

Представляет интерес сопоставить случай адсорбции на стенке со случаем адсорбции на симметричной безбарьерной потенциальной яме «канавке» такой же размерности $d_a=d=1$. Для гауссовых цепей такое изменение потенциала (от полупространства к полному пространству) никак не должно сказываться на общих закономерностях адсорбции, в частности, порядок фазового перехода K по-прежнему равен $K = \frac{1}{1-v} = 2$. Единственное отличие состоит в положении фазового перехода. В случае безбарьерной канавки уравнение (16) дает $\epsilon_c=0$, т. е. связывание осуществляется при сколь угодно малом отношении глубины канавки к температуре ($T_c \rightarrow \infty$). Доадсорбционный режим реализуется в этой модели при $\epsilon > 0$, т. е. при замене потенциальной ямы сколь угодно низким потенциальным барьером (замена «канавки» «валом»).

Для цепей с объемным взаимодействием из достаточно общих соображений следует, что при адсорбции на канавке $\varphi=1-v$, $m=0$, $\epsilon_c=0$, т. е. изменение формы потенциала влияет не только на положение, но и на порядок перехода. Действительно, количество контактов цепи с фантомной канавкой при $\epsilon=0$ определяется очевидным соотношением $N_s = \frac{NR^{d_a}}{R^d} = N^{1-v}$. Согласно скейлинговым соотношениям (5), (7)

и (14), степенная зависимость N_s от N , не соответствующая ни адсорбционному ($N_s \sim N$), ни доадсорбционному ($N_s \sim N^0$) режимам, может наблюдаться лишь в точке адсорбции, где выполняется уравнение (5). Следовательно, порядок фазового перехода описывается уравнением (10). К аналогичным выводам приводит также ренормгрупповое исследование адсорбции на канавке [9, 10]. Отметим, что в случае $d=3$ эти соотношения были подтверждены методом Монте-Карло [11]. Таким образом, в отличие от гауссовых цепей реальные цепи должны притерпевать при адсорбции на стенке более острый ($K < 2$), а при адсорбции на канавке менее острый ($K > 2$) фазовый переход. Эти выводы будут проанализированы методом Монте-Карло для случая $d=2$, $d_a=1$.

Модель и метод. Применим вариант метода Монте-Карло, аналогичный рассмотренному в работах [12, 13]. Макромолекулы с объемными взаимодействиями моделировались случайными блужданиями без самопрересечений на квадратной решетке: полуплоскости $x \geq 0$ (стенка W) или полной плоскости (канавка C). Блуждания исходили из узла $x=0$. Каждому блужданию, занимавшему N узлов решетки, сопоставлялся статистический вес $f_i = \exp(-\epsilon N_{s,i} - \Phi N_{k,i}) / (3^{N-1} P_i(\Psi, \Omega))$, где $N_{s,i}$ — количество мономеров (узлов), попавших на ось $x=0$; ΦkT — энергия взаимодействия мономеров, попавших в соседние узлы решетки; $N_{k,i}$ — количество пар таких узлов; $P_i(\Psi, \Omega)$ — вероятность построения i -го блуждания, зависящая от потенциалов построения Ψ и Ω .

Алгоритм построения блуждания: перед j -м шагом исследовали свободные соседние узлы, количество которых $\sigma_j \leq 3$. При $\sigma_j=0$ блуждание прерывалось и для ансамблей с $N > j$ учитывалось со статистическим весом равным нулю. При $\sigma_j > 0$ переход в k -й из этих узлов совершался с веро-

ятностью $P_{jk} = \rho_k / \sum_{k=1}^{\sigma_j} \rho_k$, где $\rho_k = \exp(-\Delta |x|_k \Omega + \Delta \eta_k \Psi)$, $\Delta |x|_k$ — приращение расстояния от оси $x=0$; $\Delta \eta_k$ — количество дополнительных внутрицепных контактов, возникающих при переходе в k -й узел. При $\Omega > 0$ с большей вероятностью генерируются вытянутые вдоль $x=0$ конформации, при $\Psi < 0$ — набухшие конформации. О представительности ансамбля судили по так называемому эффективному количеству цепей

$M_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^M f_i / \max_i f_i$, где M — полное количество цепей в ансамбле. Подбором Ψ и Ω добивались, чтобы при $M \sim (1-3) \cdot 10^5$ выполнялось условие

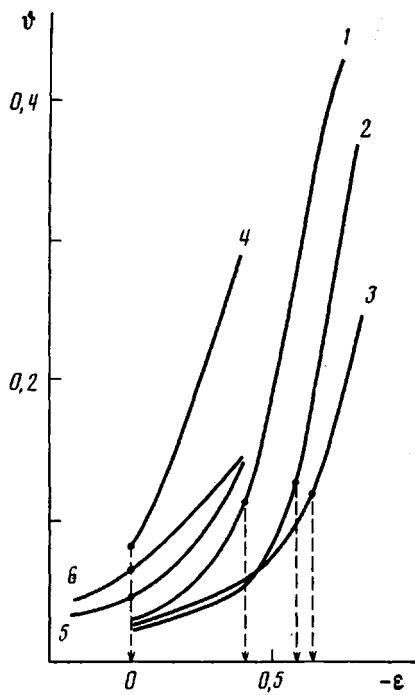


Рис. 1

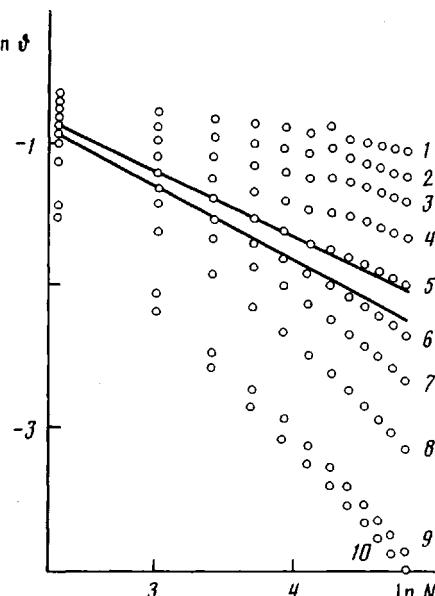


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ϑ от $-e$ при $N=100$ для моделей WG (1), WA (2), $W\theta$ (3), CG (4), CA (5) и $C\theta$ (6). Стрелками показаны точки адсорбционных переходов для каждой модели

Рис. 2. Зависимость $\ln \vartheta$ от $\ln N$ для различных энергий адсорбции e для модели WA . $e=-0,8$ (1); $-0,75$ (2); $-0,7$ (3); $-0,65$ (4); $-0,6$ (5); $-0,55$ (6); $-0,5$ (7); $-0,4$ (8); $-0,1$ (9) и $0,0$ (10)

$M_{\text{ад}} \geq 100$ для всех исследуемых значений $N \leq 120$ и $|e| \leq 0,6$. Для значений $|e| \geq 0,7$ это условие выполнялось лишь для $N \leq 60$, что привело к большому разбросу данных при $N \geq 70$.

Для каждого вида потенциала (W и C) рассматривали цепи без самопересечений для двух случаев: атермического (хорошего) растворителя ($\Phi=0$) и θ -растворителя ($\Phi=-0,65$ [13]) (соответствующие обозначения: WA , $W\theta$, CA , $C\theta$), а также гауссовые цепи WG и CG с запретом шага назад. Сопоставление с результатами точной теории [8] служило критерием достоверности методов получения и обработки численных данных.

Кривые адсорбции. На рис. 1 представлены характерные зависимости доли $\vartheta = N_s/N$, связанных звеньев от энергии e . Величина ϑ – наиболее информативная характеристика для одновременного определения положения и порядка адсорбционного перехода. Как видно из табл. 1 и уравнений (7) и (15) $\mu_\vartheta^0 = \varphi - 1$ и отличается от $\mu_\vartheta^+ = -1$ и $\mu_\vartheta^- = 0$. Следуя методике работ [12, 13], определим e_c и ϑ путем построения зависимостей $\ln \vartheta$ ($\ln N$) при различных глубинах потенциальной ямы $-e$ (рис. 2), полагая, что при $e = e_c$ зависимости прямолинейны с наклоном $\mu_\vartheta^0 = \varphi - 1$, а по обе стороны от точки перехода расходятся веером, так что при больших N наклоны стремятся к $\mu_\vartheta^+ = -1$ при $|e| < |e_c|$ и $\mu_\vartheta^- = 0$ при $|e| > |e_c|$.

Результаты определения e_c , ϑ , $K = 1/\varphi$, $m = 1 - \frac{1-\varphi}{\nu}$ суммированы

в табл. 2. Для гауссовых цепей численные данные табл. 2 оказались в полном согласии с теоретическими результатами. Для моделей CA и WA данные табл. 2 согласуются с результатами общего анализа в предыдущем разделе. Случай θ -цепей ранее не рассматривали.

Полученные для каждой модели значения e_c и ϑ позволяют перестро-

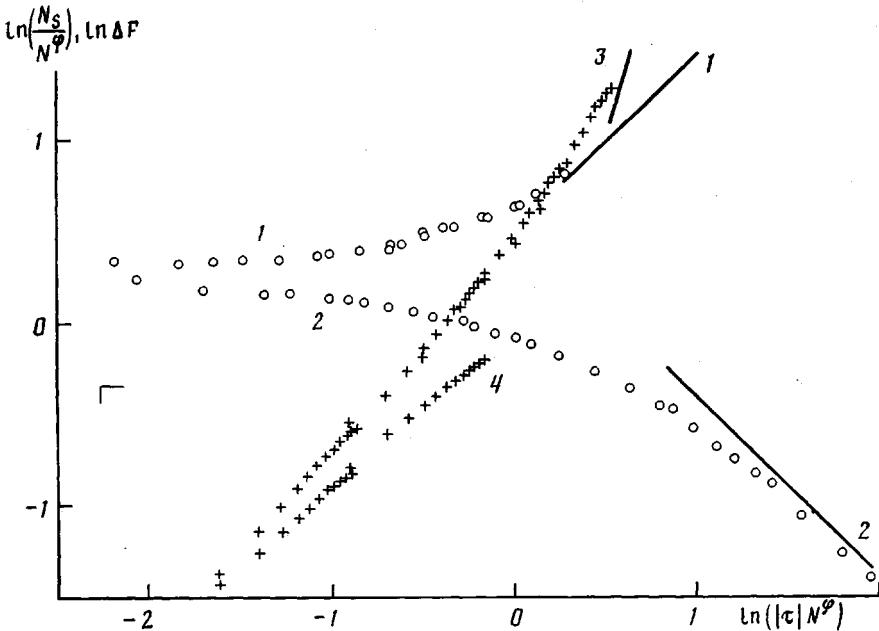


Рис. 3. Ветви скейлинговых зависимостей $\ln\left(\frac{N_s}{N^\varphi}\right)$ для модели $W\theta$ (1, 2) и $\ln \Delta F$

для модели CA (3, 4) от $\ln(|\tau| N^\varphi)$, где $\tau = \varepsilon + 0,64$, $\varphi = 0,5$ для модели $W\theta$, и $\tau = \varepsilon$, $\varphi = 0,3$ для модели CA . Ветви 1 и 3 соответствуют $\tau < 0$, ветви 2 и 4 соответствуют $\tau > 0$. Асимптоты 1–3 имеют наклоны $\mu_{N_s}^- = +1$, $\mu_{N_s}^+ = -1$, $\Delta\mu_F = 3,5$ соответственно, в согласии с данными табл. 1 и 2. Длина построенных цепей не достаточна для выхода ветви 4 на асимптоту с нулевым наклоном.

ить зависимости $N_s(\varepsilon, N)$ и $\Delta F(\varepsilon, N) = \ln\left\{\sum_{i=1}^M f_i(\varepsilon) / \sum_{i=1}^M f_i(\varepsilon_c)\right\}$ в виде

ветвей скейлинговых функций (уравнение (14)). Типичный график приведен на рис. 3. Некоторая расфокусировка ветвей объясняется поправками к скейлингу при конечных N .

Распределение звеньев вблизи адсорбента. Анализ зависимости N_x от x при $|\varepsilon| \geq |\varepsilon_c|$ позволяет провести независимое определение индекса m по уравнениям (2) и (11). На рис. 4 показаны зависимости $\ln \mathcal{N}_x$ от $\ln x$, где $\mathcal{N}_x = \sum_x N_x$ – суммарное количество звеньев в слое толщины x (от 0 до x

в модели W и от $-x/2$ до $x/2$ в модели C) при $\varepsilon \approx \varepsilon_c$ для каждой модели. По уравнению (11) наклон кривых при условии $x \ll D$ ($x \rightarrow 1$, $N \rightarrow \infty$) равен $1-m$. К сожалению, длина рассмотренных цепей не достаточна для выполнения указанного условия, что видно на примере гауссовых цепей в случае

Таблица 2

Значения ε_c , φ , K , m найденные по зависимости $\ln(\vartheta)$ от $(\ln N)$
для различных моделей

Модель	$-\varepsilon_c$	φ	K	m	$1-v$
WG	0,40	0,50	2,00	0,00	0,50
WA	0,58	0,51	1,96	0,35	0,25
$W\theta$	0,64	0,50	2,00	0,14	0,42
CG	0,00	0,50	2,00	0,00	0,50
CA	0,00	0,29	3,45	0,05	0,25
$C\theta$	0,00	0,42	2,38	0,00	0,42

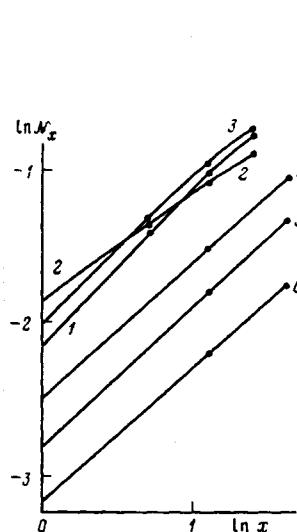


Рис. 4

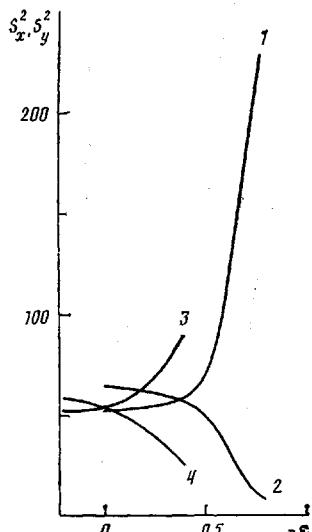


Рис. 5

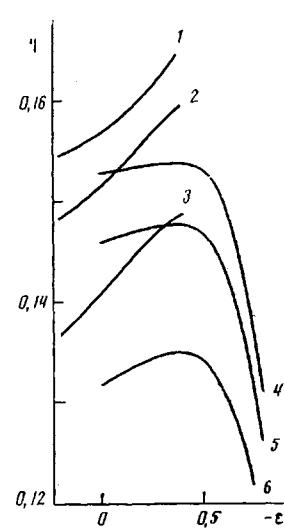


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость N_x от x для различных моделей вблизи точки адсорбционного перехода при $N=100$. 1 – WG , $-\varepsilon=0,4$; 2 – WA , $-\varepsilon=0,6$; 3 – $W\theta$, $-\varepsilon=0,65$; 4 – CG , $\varepsilon=0$; 5 – $C\theta$, $\varepsilon=0$; 6 – CA , $\varepsilon=0$

Рис. 5. Поведение продольного S_x^2 (1, 3) и поперечного S_y^2 (2, 4) компонентов среднего квадрата радиуса инерции цепей для моделей WA (1, 2) и CA (3, 4) в зависимости от энергии адсорбции $-\varepsilon$ при $N=100$

Рис. 6. Зависимость η от $-\varepsilon$ для моделей CA (1-3) и WA (4-6) при $N=80$ (1, 4), 40 (2, 5) и 20 (3, 6)

канавки, для которых начальный наклон меньше $1-m=1$ на величину $\sim 1/\sqrt{N} \sim 0,1$ при $N=100$. Поскольку для моделей $C\theta$ и CA начальные наклоны практически совпадают с гауссовыми, для них, очевидно, следует принять $m=0$. Для модели стенки при $\varepsilon=\varepsilon_c$ начальный наклон для гауссовых цепей оказался $1,1 > 1$, а для моделей WA и $W\theta$ 0,72 и 0,98 соответственно, поэтому разумно положить $m=0,38$ для WA и 0,12 для $W\theta$, что прекрасно согласуется с данными табл. 2.

Конформационные характеристики цепи. Анализ зависимостей компонентов среднего квадрата радиуса инерции S_x^2 и S_y^2 от ε (рис. 5) показывает, что в доадсорбционной области цепи вытянуты перпендикулярно стенке $S_x^2 > S_y^2$. В адсорбционной области цепи сдавлены около адсорбента и вытянуты вдоль оси $x=0$. Анализ зависимостей от N показывает, что в доадсорбционной области $S_x^2 \sim S_y^2 \sim N^{2\nu}$ ($2\nu=1,50$ и $1,15$ для моделей A и θ), а в области адсорбции $S_x^2 \sim N^0$, $S_y^2 \sim N^2$ в соответствии с предсказаниями табл. 1. Использование значений ε_c и φ по табл. 2 позволяет перестроить все полученные данные о размерах цепей в виде ветвей скейлинговых функций в согласии с уравнением (14) и табл. 2.

На рис. 6 представлена зависимость среднего количества внутримолекулярных контактов в расчете на мономер $\eta=N_k/N$ от ε . Для модели CA эта величина монотонно возрастает с ростом глубины ямы, в модели WA она растет лишь в доадсорбционной области, переходит через максимум при $|\varepsilon| < |\varepsilon_c|$ и резко убывает при дальнейшем росте глубины ямы.

Анализ конформационных характеристик подтверждает принципиальное различие адсорбции на стенке и канавке: стенка оказывает возмущающее воздействие на конформацию цепей в хорошем растворителе при всех значениях ε , в том числе при $\varepsilon=\varepsilon_c$, когда цепь вытягивается вдоль адсорбента, и вблизи него появляется избыточная плотность мономеров,

что приводит к более резкому фазовому переходу $K = \frac{1}{1-v(1-m)} \approx 2$,
чем в случае канавки, когда $K = \frac{1}{1-v} > 2$.

Величину m определяли по уравнению (13), где в качестве v для моделей G и A использовали $v=0,5$ и $v=v_e=0,75$ [1] соответственно, а для модели θ — значение $v=v_c=0,58$ [12, 13], где v_c — трикритический показатель, точное значение которого предположительно [14] равно $4/7$. Погрешности определения ε_c и φ , связанные с разбросом данных и возможными поправками к скейлингу, для коротких цепей не превосходят 0,05. Для модели CA равенство (6) выполняется в пределах погрешности. Эвристическое рассмотрение аналогии между моделью $W\theta$ и поведением внешнего периметра бесконечного кластера, возникающего на полу平面ости выше порога переколяции, позволяет выдвинуть две альтернативные гипотезы о возможном точном значении показателя φ для модели $W\theta$: либо выполняется уравнение (6), либо $\varphi=4/7$. Последнее предположение находится в лучшем согласии с нашими численными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
2. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 1637.
3. Birshtein T. M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 1. P. 45.
4. Ishinabe T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 6. P. 3171.
5. Eisenriegler E., Kremer K., Binder K. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 6296.
6. De Gennes P. G., Pincus P. // J. Phys. Letters. 1983. V. 44. № 7. P. L-241.
7. Diel H. W., Dietrich S. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 5. P. 2878.
8. Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1828.
9. Kosmas M. K. // J. Phys. A. 1985. V. 18. № 3. P. 539.
10. Diel H. W., Dietrich S., Eisenriegler E. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. № 5. P. 2937.
11. Kremer K. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 11. P. 5882.
12. Birshtein T. M., Buldyrev S. V., Elyashevitch A. M. // Polymer. 1985. V. 26. № 11. P. 1814.
13. Бирштейн Т. М., Булдырев С. В., Ельяшевич А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 634.
14. Jan N., Coniglio A., Majid I., Stanley H. E. // On Growth and Form/Ed. by Stanley H. E., Ostrowsky N. Dordrecht (Netherlands), 1986. P. 263.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1987

PHASE TRANSITIONS IN THE COURSE OF ADSORPTION OF MACROMOLECULES. MONTE CARLO STUDY OF ADSORPTION OF TWO-DIMENSIONAL CHAINS

Birshtein T. M., Buldyrev S. V.

Summary

Scaling theories of adsorption of an isolated macromolecule on adsorbents having the sorbing potential of various type are discussed. For the repulsion potential barrier (impermeable wall) adsorption proceeds as the phase transition of the K order with K obeying the inequality $K \leq 2 < 1/(1-v)$, i.e. this transition is sharper than for adsorption of Gaussian chains. In the absence of a barrier this transition is much more smooth: $K=1/(1-v)>2$. The barrier affects the conformational structure of a macromolecule: in the critical point of adsorption the excessive density of monomers arises near the adsorbent. The theoretical conclusions are checked for the two-dimensional ($d=2$) lattice model of a macromolecule using the Monte Carlo method. The values of critical indexes of the adsorptional transition for $d=2$ have been calculated. Adsorption of two-dimensional chains being in θ -conditions has been studied.