

УДК 541.64:539.199

## СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕШЕТОЧНОЙ И КОНТИНУАЛЬНОЙ МОДЕЛЕЙ АДСОРБЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ НА ПЛОСКОСТИ

Горбунов А. А., Скворцов А. М.

Рассмотрены два способа строгого теоретического описания адсорбции гибкой гауссовой макромолекулы на плоскости: метод рекуррентных уравнений для решеточных моделей и метод диффузионного уравнения с граничными условиями третьего рода для континуальной модели. Установлено однозначное соответствие между параметрами, характеризующими адсорбционное взаимодействие: корреляционной длиной адсорбции для континуальной модели и энергией адсорбции звена для решеточной модели. Это соответствие выполняется при любой длине цепи. При наличии такого соответствия решеточная и континуальная модели адсорбции приводят к идентичным результатам.

Теории адсорбции макромолекул начали появляться с 1953 г. [1] и впоследствии разрабатывались в десятках теоретических работ. В настоящее время существует два способа строгого теоретического описания равновесной адсорбции гибкой гауссовой цепи. Один подход, развитый Рубиным [2], основан на рассмотрении решеточной модели полимерной цепи, взаимодействующей с бесконечной однородной плоскостью. Основным параметром, описывающим взаимодействие звено — адсорбент в такой теории, является величина —  $\varepsilon$ . Она представляет собой изменения свободной энергии при образовании контакта звено — адсорбент, выражается в единицах  $kT$  и обычно называется энергией адсорбции звена. Потенциал адсорбционного взаимодействия для решеточной модели простирается на расстояние, равное постоянной решетки (рис. 1).

Фундаментальным результатом теории адсорбции является существование критической энергии взаимодействия звено с поверхностью —  $\varepsilon_{kp}$ , при достижении которой цепь начинает адсорбироваться. Для бесконечно длинной гауссовой цепи критическая энергия является точкой фазового перехода второго рода [2].

Другой подход к описанию адсорбции гауссовой цепи, основанный на использовании континуальной модели и описываемый диффузионным уравнением, развивался в работах [3—7]. Параметром адсорбционного взаимодействия в такой модели служит корреляционная длина адсорбции  $H$ , имеющая размерность длины. Величина  $|H|^{-1}$  характеризует отклонение системы от критических условий, а самим критическим условиям соответствует значение  $|H_{kp}|^{-1}=0$  [3].

Цель настоящей работы — сопоставление результатов решеточной и континуальной теорий адсорбции гибкой гауссовой цепи и установление однозначного соответствия между параметрами адсорбционного взаимодействия —  $\varepsilon$  и  $H$  в решеточной и континуальной моделях. Ограничимся случаем плоского адсорбента и макромолекулы, пришитой одним концом к поверхности.

**Описание адсорбции гауссовой макромолекулы в решеточной и континуальной моделях.** Перебор конформаций адсорбирующейся макромолекулы в решеточных моделях осуществляется с помощью рекуррентных уравнений [2]

$$P_n(x) = \frac{a}{2} P_{n-1}(x-1) + (1-a) P_{n-1}(x) + \frac{a}{2} P_{n-1}(x+1), \quad (1)$$

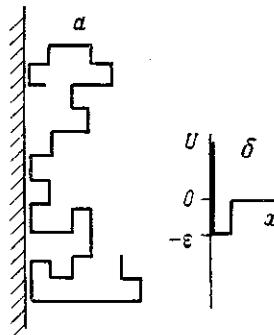


Рис. 1

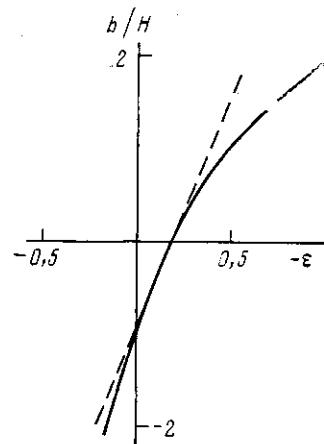


Рис. 2

Рис. 1. Решеточная модель адсорбции макромолекулы на плоскости (а) и потенциал адсорбционного взаимодействия в решеточной модели (б)

Рис. 2. Связь между параметрами адсорбционного взаимодействия  $b/H$  в континуальной модели и энергией адсорбции звена цепи  $-\varepsilon$  в решеточной модели для случая простой кубической решетки. Штриховая линия — расчет по формуле (11)

справедливых вне поверхности адсорбента, т. е. при  $x > 0$ . Границные условия, соответствующие попаданию звена цепи на поверхность адсорбента  $x = 0$ , имеют вид

$$P_n(0) = \exp(-\varepsilon) \left[ (1-a) P_{n-1}(0) + \frac{a}{2} P_{n-1}(1) \right], \quad (2)$$

где  $P_n(x)$  — ненормированная вероятность попадания  $n$ -го звена цепи в слой  $x$  ( $x = 0, 1, 2, \dots$ ;  $n = 1, 2, \dots N$ ); параметр  $a = \frac{\omega - \omega_0}{\omega}$  характеризует тип решетки ( $\omega$  и  $\omega_0$  — координационные числа решетки в объеме и на плоскости; для простой кубической решетки  $\omega = 6$ ,  $\omega_0 = 4$ ,  $a = 1/3$ ).

Одномерные рекуррентные уравнения (1) и (2) использовали как для построения теории адсорбции решеточной цепи на плоскости [2, 8, 9], так и для описания поведения макромолекул внутри щелевидной поры [10–12].

Аналитические решения рекуррентных уравнений удалось получить лишь в пределе бесконечно длинной цепи (при  $N \rightarrow \infty$ ). В работе [2] получены формулы для статистической суммы  $Z(N, \varepsilon)$  предельно длинной цепи, один конец которой прикреплен к поверхности,

$$Z(N, \varepsilon) = \begin{cases} \left( \frac{q}{q_{kp}} \left[ 1 - \frac{q_{kp}^{-1}}{2} \left( 1 - \sqrt{1 + 4 \frac{q_{kp}}{q} (q_{kp} - q)} \right) \right] \right)^{-N} & \text{при } -\varepsilon > -\varepsilon_{kp} \\ \sqrt{\frac{q_{kp}}{\pi N}} (q_{kp} - q)^{-1} & \text{при } -\varepsilon < -\varepsilon_{kp}, \end{cases} \quad (3)$$

где  $q = 1 - \exp(\varepsilon)$ ;  $q_{kp} = 1 - \exp(\varepsilon_{kp})$ , а  $(-\varepsilon_{kp})$  — критическая энергия адсорбции звена, выражаяющаяся через статистические суммы отдельного звена на плоскости и в объеме

$$-\varepsilon_{kp} = \ln \left( \frac{2\omega}{\omega + \omega_0} \right)$$

Для описания адсорбционного поведения цепей конечной длины используют численные методы.

В последние годы получил развитие другой формализм, основанный на решении диффузионного уравнения. Этот подход позволяет получать ана-

литические формулы при любой длине цепи. Метод привлекателен также тем, что позволяет проводить анализ свойств универсальности и подобия решений и получать простые приближенные формулы для различных режимов адсорбционного взаимодействия.

В диффузионной модели конформации полимерной цепи описываются континуальным случайным блужданием в трехмерном пространстве с шагом  $b$ , соответствующим длине звена (сегмента) цепи. При этом вероятность  $P_n(x)$  вне поверхности адсорбента ( $x>0$ ) подчиняется уравнению диффузии [13]

$$\nabla^2 P - \frac{6}{b^2} \frac{\partial P}{\partial n} = 0, \quad (4)$$

а граничные условия, задающие взаимодействие цепи с поверхностью, имеют вид

$$P^{-1} \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x=0} = H^{-1} \quad (5)$$

Уравнения (1) и (4), описывающие неограниченные случайные блуждания в решеточных и континуальных моделях, полностью эквивалентны друг другу [13]. Эквивалентность же граничных условий (2) и (5) при всех значениях  $N$  и  $-\varepsilon$  не вполне очевидна.

Хорошо известно, что случаю адсорбционно-неактивной поверхности соответствует граничное условие первого рода [14]

$$P|_{x=0}=0,$$

которое является частным случаем условия (5) при  $-H \rightarrow 0$ . Это же условие следует и из формулы (2) при  $\varepsilon \rightarrow \infty$ .

Формула (5) включает в себя при  $H^{-1}=0$  и граничное условие второго рода

$$\frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0,$$

отвечающее поведению решеточной цепи в критической точке при  $-\varepsilon = -\varepsilon_{kp}$  [3, 15].

Границочное условие (5) было введено для описания адсорбции макромолекулы де Женнем [3], который предположил, что вблизи критической точки между параметрами адсорбционного взаимодействия  $H$  и  $-\varepsilon$  выполняется соотношение

$$bH^{-1} \sim (T - T_{kp}) \sim (\varepsilon_{kp} - \varepsilon) \quad (6)$$

Решение задачи (4) – (5) получено в аналитической форме при любых длинах цепи. Статистическая сумма макромолекулы, прикрепленной к плоскости, в континуальном представлении имеет вид [5]

$$Z(N, H) = Y(\Gamma) = \exp(\Gamma^2) \operatorname{erfc}(\Gamma), \quad (7)$$

где  $\Gamma = -(R/H)$  – безразмерный параметр, равный отношению среднего радиуса инерции цепи в объеме  $R = (Nb^2/6)^{1/2}$  к корреляционной длине адсорбции  $H$ . Отрицательные значения  $\Gamma$  соответствуют адсорбции, положительные – отталкиванию от стенки,  $\Gamma = 0$  отвечает критической точке.

Ниже будет показана полная адекватность решеточного и континуального способов описания адсорбции макромолекулы и установлено точное соответствие между параметрами  $H$  и  $-\varepsilon$ , справедливое при любых  $N$ .

Связь между параметрами адсорбционного взаимодействия в решеточной и континуальной моделях для предельно длинных цепей. Сравним результаты решеточной и безрешеточной теорий – формулы (3) и (7). Рассмотрим сначала случай предельно длинной цепи – этому отвечают большие величины  $|\Gamma|$  в формуле (7). Используя асимптотические представ-

ления функции  $Y(\Gamma)$

$$Y(\Gamma) \approx \begin{cases} 2 \exp(\Gamma^2) & \text{при } (-\Gamma) \gg 1 \\ 1 - 2\pi^{-1/2}\Gamma & \text{при } |\Gamma| \ll 1 \\ \pi^{-1/2}\Gamma^{-1} & \text{при } \Gamma \gg 1 \end{cases} \quad (8)$$

и подставляя в выражения (7) и (8) значение  $\Gamma = -\frac{b}{H} \sqrt{\frac{N}{6}}$ , имеем при  $N \rightarrow \infty$

$$Z(N, H) \approx \begin{cases} 2 \exp\left(N \frac{b^2}{6H^2}\right) & \text{при } (-\Gamma) \gg 1 \\ \pi^{-1/2} \left(\frac{6}{N}\right)^{1/2} \left(-\frac{H}{b}\right) & \text{при } \Gamma \gg 1 \end{cases} \quad (9)$$

Сравнивая формулы (3) и (9), видим, что они становятся полностью идентичными, если связать параметры  $-\varepsilon$  и  $H$  следующим образом:

$$\frac{b}{H} = \begin{cases} -(6q_{kp})^{1/2} \frac{(q_{kp} - q)}{q_{kp}} & \text{при } -\varepsilon \leq -\varepsilon_{kp} \\ \left\{ -6 \ln \left[ -\frac{q}{q_{kp}} \left( 1 - (2q_{kp})^{-1} \left[ 1 - \left( 1 + 4 \frac{q_{kp}}{q} (q_{kp} - q) \right)^{1/2} \right] \right) \right] \right\}^{1/2} & \text{при } -\varepsilon \geq -\varepsilon_{kp} \end{cases} \quad (10)$$

Из формул (10) следует, что вблизи критической точки при  $-\varepsilon \approx -\varepsilon_{kp}$  действительно выполняется соотношение

$$\frac{b^2}{H^2} \approx \frac{6(1 - q_{kp})^2}{q_{kp}} (\varepsilon_{kp} - \varepsilon)^2, \quad (11)$$

согласующееся с предположением де Женна (формула (6)). С другой стороны, при  $-\varepsilon \gg -\varepsilon_{kp}$ , т. е. при сильной адсорбции

$$\frac{b^2}{H^2} \approx 6[-\varepsilon + \ln(1 - 2q_{kp})] \quad (12)$$

Отсутствие адсорбционного взаимодействия  $\varepsilon = 0$  ( $q = 0$ ) соответствует  $b/H = -(6q_{kp})^{1/2}$ , а сильному отталкиванию от поверхности  $\varepsilon \gg 1$  ( $q \gg q_{kp}$ ) отвечает

$$\frac{b}{H} \approx -\left(\frac{6}{q_{kp}}\right)^{1/2} \exp(\varepsilon) \quad (13)$$

Связь между  $b/H$  и  $-\varepsilon$ , построенная по формуле (10), представлена на рис. 2 для случая простой кубической решетки, которой соответствует  $-\varepsilon_{kp} = \ln(6^{1/5})$ , ( $q_{kp} = 1/6$ ).

Таким образом, показана адекватность описания адсорбции макромолекулы в решеточной и континуальной моделях при  $N \rightarrow \infty$ .

**Сопоставление теорий адсорбции для макромолекул конечной длины.** Для сравнения поведения цепей конечной длины в обеих моделях (решеточной и континуальной) поступали следующим образом. По формуле (7) строили зависимость  $Y(\Gamma)$ , справедливую при любых  $R$ , в том числе и при малых размерах полимерного клубка (рис. 3). Затем, задавая различные значения  $N$  и  $\varepsilon$ , рассчитывали статистическую сумму  $Z(N, \varepsilon)$  пришитой к плоскости решеточной цепи. Для этого использовали численные методы решения систем рекуррентных уравнений (1), (2), записав их в матричной форме [10, 16]. Результаты расчета  $Z(N, \varepsilon)$  представлены на рис. 3, где дана зависимость не числа звеньев  $N$ , а радиуса инерции  $R = (N/6)^{1/2}$ ; корреляционную длину  $H$  рассчитывали по формуле (10).

Видно, что результаты численного расчета  $Z(N, \varepsilon)$  для решеточной модели при всех значениях  $N$  и  $\varepsilon$  хорошо ложатся на зависимость  $Y(\Gamma)$  для

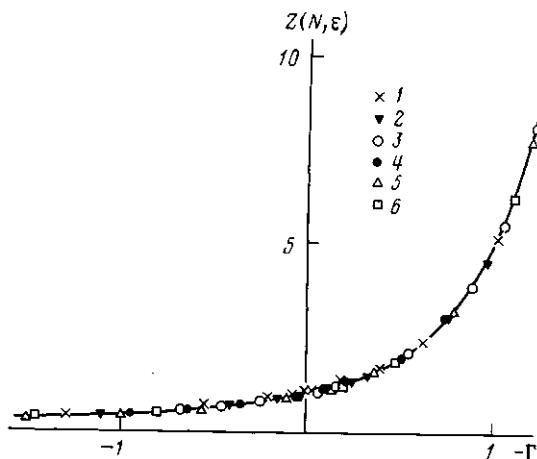


Рис. 3. Зависимость статистической суммы  $Z$  гибкой гауссовой цепи от безразмерного параметра  $(-\Gamma) = R/H$  при адсорбции на плоскости. Сплошная линия — расчет по формуле (7) для континуальной модели, точки — численный расчет по рекуррентным формулам (1) и (2) для простой кубической решетки. Число звеньев цепи  $N = 10$  (1), 40 (2), 100 (3), 200 (4), 500 (5) и 1000 (6). Параметр  $\varepsilon$  варьировали в интервале  $\pm 1$

безрешеточной цепи, показанную на рис. 3 сплошной линией. Следовательно, установленная связь между параметрами  $\varepsilon$  и  $H$  — соотношение (10) справедливо и для цепей конечной длины.

Полученная связь между параметрами адсорбционного взаимодействия  $-\varepsilon$  и  $H$  позволяет сравнивать и объединять результаты, полученные для решеточных и континуальных моделей. Соотношение (10) может служить формальным определением корреляционной длины адсорбции, которое до настоящего времени отсутствовало.

Формула (10) справедлива и для моделей, описывающих адсорбцию макромолекулы на стенах пор, благодаря чему устанавливается прямое соответствие между решеточными [16–18] и безрешеточными теориями [19, 20] хроматографии полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Frish H. L., Simha R., Eirich F. R. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 2. P. 365.
2. Rubin R. J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 7. P. 2392.
3. De Gennes P. G. // Repts Progr. Phys. 1969. V. 32. № 1. P. 187.
4. Lepine Y., Gaille A. // Canad. J. Phys. 1978. V. 56. № 6. P. 403.
5. Eisenriegler E., Kremer K., Binder K. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 6296.
6. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2170.
7. Wang Z. G., Nemirovsky A. M., Freed K. F. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 7. P. 4265.
8. Roe R. J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 5. P. 1591.
9. Birstein T. M. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 715.
10. Di Marzio E. A., Rubin R. J. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 9. P. 4318.
11. Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 816.
12. Van Ophusden J. H. J., de Nijs J. M. M., Wiegel F. W. // Physica. A. 1985. V. 134. № 1. P. 59.
13. Chandrasekhar S. // Rev. Mod. Phys. 1943. V. 15. № 1. P. 1.
14. Di Marzio E. A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 6. P. 2101.
15. Rubin R. J. Random Walks and Appl. Phys. and Biol. Sci. Nat. Bur. Stand. N. Y., 1984. P. 73.
16. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1137.
17. Скворцов А. М., Беленъкий Б. Г., Ганкина Э. С., Теников М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 678.
18. Gorbunov A. A., Zhulina E. B., Skvortsov A. M. // Polymer. 1982. V. 23. № 7. P. 1133.
19. Casassa E. F., Tagami Y. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 1. P. 14.
20. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2453.

**COMPARISON OF LATTICE AND CONTINUAL MODELS  
OF ADSORPTION OF A MACROMOLECULE ON THE PLANE**

**Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.**

**S u m m a r y**

Two methods of the accurate theoretical description of adsorption of the flexible Gaussian macromolecule on the plane are discussed: the method of recurrent equations for the lattice models and the method of the diffusional equation with boundary conditions of the third kind for the continual model. The unique correspondence between parameters characterizing the adsorptional interaction: correlational length of adsorption for the continual model and energy of adsorption for the continual model has been derived. The validity of this correlation for any chain length is shown. Due to this correlation both adsorption models give the identical results.