

УДК 541.64:536.7:539.199

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ ОТРЫВЕ АДСОРБИРОВАННОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ОТ ПЛОСКОСТИ

© 1993 г. А. А. Горбунов*, А. М. Скворцов**

*Институт особо чистых биопрепараторов
197110 Санкт-Петербург, ул. Пудожская, 7

**Химико-фармацевтический институт
197376 Санкт-Петербург, ул. Попова, 14

Поступила в редакцию 12.04.93 г.

Построена теория, описывающая отрыв адсорбированной макромолекулы от плоскости под действием постоянной силы, приложенной к ее концу. При определенной критической величине отрывающей силы происходит переход макромолекулы из адсорбированного состояния в состояние вытянутой цепи, который обладает особенностями фазовых переходов первого и второго рода одновременно. В точке перехода свободная энергия системы имеет излом, параметр порядка меняется скачком и имеется всплеск флуктуаций, как у переходов первого рода. В то же время метастабильные состояния системы полностью отсутствуют и крупномасштабные времена релаксации цепи становятся аномально большими (наблюдается критическое замедление), что характерно для фазовых переходов второго рода. Получено строгое аналитическое описание поведения цепей конечной длины во всей области перехода. Предсказана анизотропия времен релаксации крупномасштабных движений цепи в окрестности перехода.

Исследованию адсорбции изолированной макромолекулы на плоской поверхности посвящено большое число работ [1 - 16]. Интерес к этой проблеме обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, адсорбция гауссовой цепи является базовой моделью при построении теории жидкостной хроматографии полимеров [12], при рассмотрении стабилизации коллоидов полимерами [13], при трактовке свойств граничных слоев наполненных полимеров [14] и т.д. Во-вторых, фундаментальным результатом теории является вывод о существовании критической энергии адсорбции, при достижении которой макромолекула начинает связываться с плоскостью. В работах [2 - 4] показано, что для асимптотически длинной гауссовой цепи критическая энергия является точкой фазового перехода второго рода. (Здесь и далее мы будем говорить о макромолекуле, прикрепленной одним концом к плоскости.)

В работах [15, 16] была построена теория адсорбции асимптотически длинной решеточной цепи при наличии постоянной отрывающей силы, приложенной к ее свободному концу. Такая модель использовалась для описания адгезии полимеров. Было показано, что при достижении некоторого критического значения силы происходит скачкообразный переход адсорбированной макромолекулы в состояние растянутого клубка. Свободная энергия цепи имеет излом, а число адсорбированных звеньев – скачок в точке перехода. Поэтому отрыв адсорбированной цепи трактовался в работе [15] как фазовый переход

первого рода, сопровождающийся выделением скрытой теплоты адсорбции.

В настоящей работе рассмотрена континуальная безрешеточная модель адсорбированной макромолекулы при наличии отрывающей силы (рис. 1). Показано, что переход адсорбированная цепь–растянутый клубок обладает чертами фазовых переходов одновременно первого и второго рода. Энергия системы и параметр порядка в точке перехода меняются скачком, как при фазовых переходах первого рода. В то же время зависимость термодинамического потенциала от параметра порядка всегда имеет только один минимум, метастабильные состояния полностью отсутствуют и вблизи точки перехода проявляется неограниченный рост крупномасштабных времен релаксации системы, что характерно для фазовых переходов второго рода [17].

Использование континуальной модели позволяет получить точное аналитическое решение задачи об отрыве адсорбированной макромолекулы произвольной длины. Вследствие этого удается проанализировать формирование фазового перехода по мере увеличения числа элементов (звеньев) в полимерной цепи.

В низкомолекулярных системах число элементов обычно велико – порядка числа Авогadro. Поэтому такие системы почти всегда являются асимптотически большими. Свойства "малых систем" в окрестности фазового перехода пока представляют чисто теоретический интерес

в связи с компьютерным моделированием малого числа частиц [18].

В отличие от этого каждая макромолекула сама по себе является "малой системой", содержащей $\sim 10^2 - 10^4$ элементов (статистических сегментов), в связи с чем изучение молекулярно-массовых зависимостей для полимеров представляет практический интерес.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА МАКРОМОЛЕКУЛЫ, АДСОРБИРОВАННОЙ НА ПЛОСКОСТИ, ПРИ НАЛИЧИИ ОТРЫВАЮЩЕЙ СИЛЫ

Рассмотрим континуальную модель адсорбированной цепи, отрываемой от плоскости за конец силой f . В отсутствие силы вероятность найти свободный конец цепи в точке $r(x, y, z)$ получается путем решения диффузионного уравнения [5]

$$\frac{\partial P(r-n)}{\partial n} - \frac{l^2}{6} \nabla^2 P(r, n) = 0 \quad (1)$$

с граничными условиями на адсорбирующую плоскость $z=0$

$$P^{-1} \frac{\partial P}{\partial z} \Big|_{z=0} = -C. \quad (2)$$

Здесь $P(r, n)$ – ненормированная вероятность попадания n -го звена цепи в точку r ; l – длина звена (сегмента). Параметр C характеризует адсорбционное (короткодействующее) взаимодействие между звеньями цепи и плоскостью. Он носит название обратной корреляционной длины адсорбции и имеет размерность обратной длины. Положительные значения C соответствуют притяжению, а отрицательные – отталкиванию звеньев от плоскости. Случай $C=0$ отвечает критическим условиям взаимодействия, при которых цепь начинает адсорбироваться [5]. В дальнейшем для простоты будем полагать длину звена l равной единице и выражать все энергетические величины в единицах kT , так что параметр C будет безразмерной величиной.

Решение уравнений (1) и (2) впервые получено в работе [8]. Распределения расстояний между концами цепи в направлениях x и y вдоль плоскости описываются обычными гауссовыми функциями. Вероятность найти свободный конец цепи на высоте $\xi = z/2R$ равна

$$P(\xi) = (\pi R^2)^{-1/2} \exp(-\xi^2)[1 + \pi^{1/2} \Gamma(\xi - \Gamma)], \quad (3)$$

где $R = (N/6)^{1/2}$ – средний радиус инерции гауссовой цепи в неограниченном пространстве, $\Gamma = CR$ – учитывает адсорбционные взаимодействия, а $\Gamma(l) = \exp(l^2) \operatorname{erfc}(l)$.

При наличии отрывающей силы, приложенной к свободному концу цепи и направленной по нормали к плоскости, вероятность нахождения конца цепи на высоте z , очевидно, равна

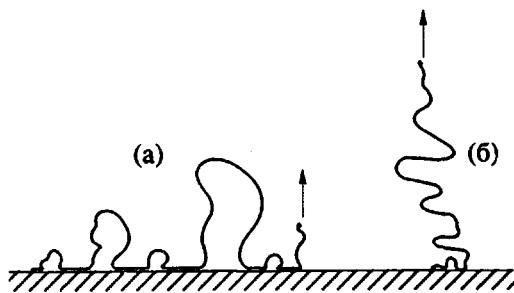


Рис. 1. Адсорбированная полимерная цепь (а) и цепь, растянутая внешней силой (б).

$P(z, f) = P(z) \exp(fz)$. В безразмерных параметрах $\xi = z/2R$ и $U = fR$ эта вероятность имеет вид

$$P(\xi, U) = P(\xi) \exp(2U\xi) = (\pi R^2)^{-1/2} \times \exp(U^2) \exp[-(\xi - U)^2] [1 + \pi^{1/2} \Gamma(\xi - \Gamma)]. \quad (4)$$

Горизонтальные компоненты вероятности $P(r, f)$ не зависят от величины отрывающей силы и по-прежнему описываются обычными гауссовыми функциями.

После интегрирования распределения вероятностей по всем координатам получаем статистическую сумму адсорбирующейся гауссовой цепи, отрываемой внешней силой

$$Q(\Gamma, U) = (U - \Gamma)^{-1} \{ UY(-U) - \Gamma Y(-\Gamma) - [UY(\xi_0 - U) - \Gamma Y(\xi_0 + \Gamma)] \times \exp[U^2 - (\xi_0 - U)^2]\}, \quad (5)$$

где $\xi_0 = N/2R$. При $U \ll \xi_0$ статистическая сумма равна

$$Q(\Gamma, U) \approx (U - \Gamma)^{-1} [UY(-U) - \Gamma Y(-\Gamma)]. \quad (6)$$

Условием справедливости формулы (6) является требование $f \ll 1$. Это условие означает, что внешняя сила не способна привести к существенной ориентации каждого звена цепи в пространстве, но в то же время достаточно велика, чтобы растянуть макромолекулу как целое.

При $C > 0, f > 0$ и таких достаточно больших N , чтобы параметры U и Γ оказались много больше единицы, формула (6) приобретает простой вид $Q(U, U^*) \approx 2(U - U^*)^{-1} [U \exp(U^2) - U^* \exp(U^*)^2]$, (7) где введено обозначение $\Gamma = U^*$ (соответственно $C = f^*$). Из формулы (7) видно, что при $U = U^*$ в статистической сумме имеется особенность, связанная с существованием фазового перехода в системе.

В дальнейшем ограничимся рассмотрением зависимостей различных характеристик макромолекулы от внешней растягивающей силы $f > 0$, считая величину адсорбционных взаимодействий C постоянной положительной величиной. Как уже говорилось, условие $C > 0$ отвечает стремле-

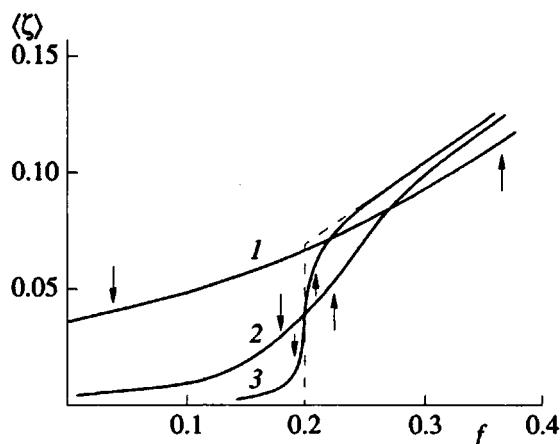


Рис. 2. Зависимость параметра порядка $\langle\zeta\rangle = \langle z \rangle/N$ (степени вытянутости цепи) от растягивающей силы f для цепей с $N = 10^2$ (1), 10^3 (2) и 4×10^3 (3). Штриховая линия — та же зависимость для асимптотически длинной цепи. Параметр адсорбционных взаимодействий принят равным $C = f^* = 0.2$. Стрелками показаны границы области перехода, определенные по формуле (11).

нию макромолекулы адсорбироваться на плоскости.

ПЕРЕХОД АДСОРБИРОВАННАЯ ЦЕЛЬ – РАСТЯНУТЫЙ КЛУБОК

Обозначим через A – адсорбированное состояние цепи при $f < f^*$, а через K – состояние растянутого клубка при $f > f^*$. Переходную область T между этими состояниями определим условием $|U^2 - (U^*)^2| \ll 1$, следующим из вида формулы (7), т.е. условием $|\Delta f| \ll (Nf^*)^{-1}$, где $\Delta f = f - f^*$.

Из формулы (7) следует, что зависимость свободной энергии $-(F/N)_\infty$, приходящейся на звено асимптотически длинной цепи, от внешней растягивающей силы f имеет две ветви

$$-\left(\frac{F}{N}\right)_\infty = \begin{cases} (f^*)^2/6 & A, \\ f^2/6 & K. \end{cases} \quad (8)$$

Это характерно для фазовых переходов первого рода.

Пользуясь формулой (7), легко получить среднюю степень вытянутости цепи $\langle\zeta\rangle = \langle z \rangle/N = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Q}{\partial f}$, которую можно рассматривать как параметр порядка системы. Для асимптотически длинной цепи ($N \rightarrow \infty$) величина $\langle\zeta\rangle$ имеет скачок в точке перехода

$$\langle\zeta\rangle_\infty = \begin{cases} 0 & A, \\ f/3 & K. \end{cases} \quad (9)$$

Для конечных N легко получить

$$\langle\zeta\rangle \approx \begin{cases} -(N\Delta f)^{-1} A, \\ f^*/6 [1 + 18^{-1} (Nf^*\Delta f) - \\ - (Nf^*\Delta f)^2 + \dots] T, \\ f/3 - f^* (Nf\Delta f)^{-1} K. \end{cases} \quad (10)$$

Как видно из формулы (10), поправки, связанные с конечностью системы, имеют порядок $(N\Delta f)^{-1}$ вдали от перехода; в переходной области наклон зависимости $\langle\zeta\rangle$ от f пропорционален $N(f)^*$. Зависимость параметра порядка (степени вытянутости цепи $\langle\zeta\rangle$) от растягивающей силы f приведена на рис. 2 при различной длине цепи N и при некотором конкретном значении $f^* = 0.2$. Для асимптотически длинной цепи (штриховая линия на рис. 2) величина $\langle\zeta\rangle$ линейно убывает с увеличением f , а затем в точке перехода скачкообразно падает от $f^*/3$ до нуля. Для конечных, но больших $N \geq 10^4$ переход сглаживается, но его середина остается локализованной вблизи $f = f^*$. Для коротких макромолекул с $N \leq 10^3$ переход становится очень размытым, а выход на асимптотические зависимости происходит далеко от точки перехода.

Обычно ширину перехода определяют как $\Delta f = 2x_T (\partial x/\partial f)_T^{-1}$, где x_T – значение функции $x(f)$ в середине перехода. Такое определение согласуется с условием $|U^2 - (U^*)^2| \ll 1$. Если заменить это неравенство равенством, то для границ переходной области получим

$$\Delta f = 3(Nf^*)^{-1}. \quad (11)$$

Данное условие в дальнейшем будем использовать, отмечая на рисунках границы области перехода стрелками.

Интересно поведение параметра порядка $\langle\zeta\rangle$ в зависимости от N , т.е. при переходе от “малой” к “большой” системе. На рис. 3 приведены зависимости $\langle\zeta\rangle$ от N^{-1} при различной величине отрывающей силы. Критическая сила выбрана равной $f^* = 0.1$. Стрелками указаны границы $N_{\text{пр}} = 3(f^*\Delta f)^{-1}$ между “малой” и “большой” системами.

При $N \gg N_{\text{пр}}$, т.е. в “больших” системах, зависимость параметра порядка от N^{-1} линейна и ее наклон определяется величиной и знаком $(\Delta f)^{-1}$. Особенно показательны эти зависимости в непосредственной близости к f^* по обе стороны от точки перехода. В этой ситуации поведение параметра порядка от N^{-1} резко различно. Если $\Delta f < 0$, то предельным асимптотическим значением является $\langle\zeta\rangle = 0$. Если же $\Delta f > 0$, то параметр порядка стремится к конечному значению, величи-

на которого зависит от величины приложенной силы (рис. 3).

В то же время в случае "малых" систем, для которых $U \sim fN^{1/2}$ и $U^* \sim f^*N^{1/2}$ много меньше единицы, можно получить, пользуясь формулой (6), выражение

$$\langle\zeta\rangle \approx (3\pi^{1/2}R)^{-1}[1 + (3 - 8/\pi)Rf]. \quad (12)$$

Таким образом, при $N \ll N_{cr}$ параметр порядка всегда убывает с ростом N , вне зависимости от того, выше или ниже точки перехода находится система (рис. 3). Соответственно для "малых" систем из молекулярно-массовой зависимости параметра порядка невозможно получить правильной экстраполяции к асимптотическим значениям $\langle\zeta\rangle$.

Скачок параметра порядка $\Delta\langle\zeta\rangle = f^*/3$ в точке фазового перехода (формула (9)) означает наличие скрытой теплоты перехода. При отрывании адсорбированной макромолекулы от плоскости эта теплота поглощается системой и тратится на разрыв адсорбционных связей, существовавших между звеньями цепи и плоскостью. Нетрудно показать, что средняя доля адсорбированных звеньев цепи $\langle m \rangle/N = \partial(F/N)/\partial C = \partial(F/N)/\partial f^*$ меняется скачком от $\langle m \rangle/N = f^*/3$ до нуля.

Флуктуации параметра порядка можно характеризовать стандартным отклонением $\sigma(\zeta)$ или дисперсией $\sigma^2(\zeta) = \langle\zeta^2\rangle - \langle\zeta\rangle^2$, являющейся второй производной от свободной энергии по силе. Нетрудно получить

$$\sigma(\zeta) \approx \begin{cases} -(N\Delta f)^{-1} A, & \\ 3^{-1/2} f^* / 6(1 - 2^{-1} f^* N\Delta f) T, & \\ (3N)^{-1/2} [1 - (N\Delta f)^{-1} \times \\ \times \frac{3f^*}{2f} (f^{-1} + \Delta f^{-1})] K. & \end{cases} \quad (13)$$

Из формулы (13) видно, что в адсорбированном состоянии флуктуации параметра порядка убывают с увеличением системы как N^{-1} , в точке перехода эти флуктуации перестают зависеть от размеров системы, а в состоянии растянутого клубка убывают как $N^{-1/2}$.

Формирование всплеска флуктуаций $\sigma(\zeta)$ при приближении к точке перехода $f = f^*$ показано на рис. 4 для цепей различной длины при $f^* = 0.2$. Как видно, для "малых" систем с $N \sim 10^3$ зависимость σ от f заметно асимметрична. При $N \geq 10^4$ флуктуации симметрично убывают в окрестности точки фазового перехода, хотя вдали от перехода асимметричность сохраняется. При росте N всплеск флуктуаций происходит во все более узком интервале $\Delta f \sim (f^*N)^{-1}$. Для бесконечно длинной цепи флуктуации в точке перехода равны

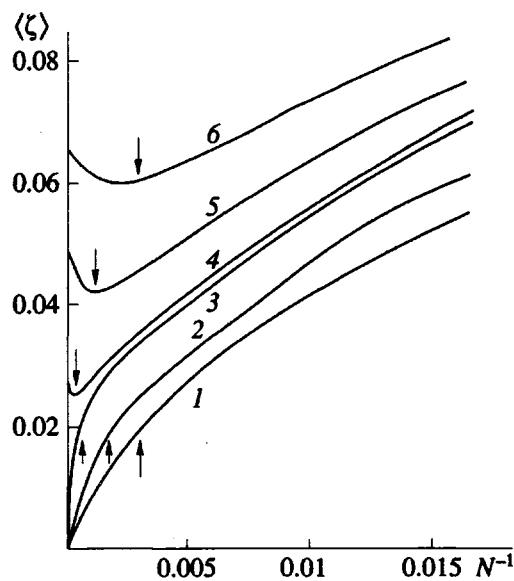


Рис. 3. Зависимость параметра порядка $\langle\zeta\rangle$ от длины цепи для $f=0$ (1); 0.05 (2); 0.09 (3); 0.11 (4); 0.15 (5) и 0.20 (6). Критическое значение силы $f^* = 0.1$. Стрелками показаны границы между "малой" и "большой" системами.

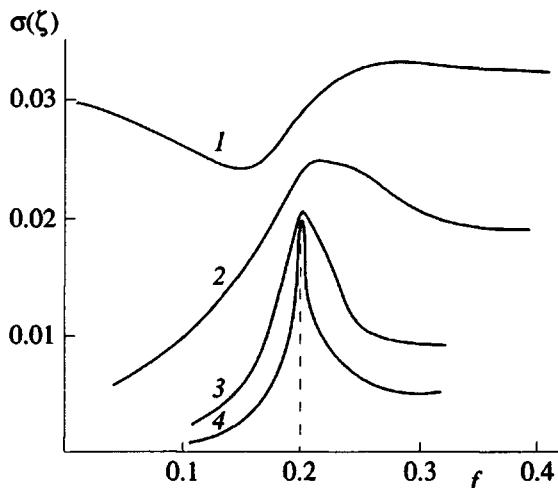


Рис. 4. Зависимость флуктуаций параметра порядка от внешней растягивающей силы для цепей с $N = 4 \times 10^2$ (1); 10^3 (2); 4×10^3 (3); 10^4 (4). Штриховой линией показано поведение флуктуаций в асимптотически длинной цепи. Критическое значение внешней силы $f^* = 0.2$.

$\sigma_T = 6^{-1} \times 3^{1/2} f^*$, обращаясь в нуль по обе стороны от перехода.

ОТСУСТВИЕ БИМОДАЛЬНОСТИ У ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Поведение свободной энергии, параметра порядка и флуктуаций при отрыве адсорбированной

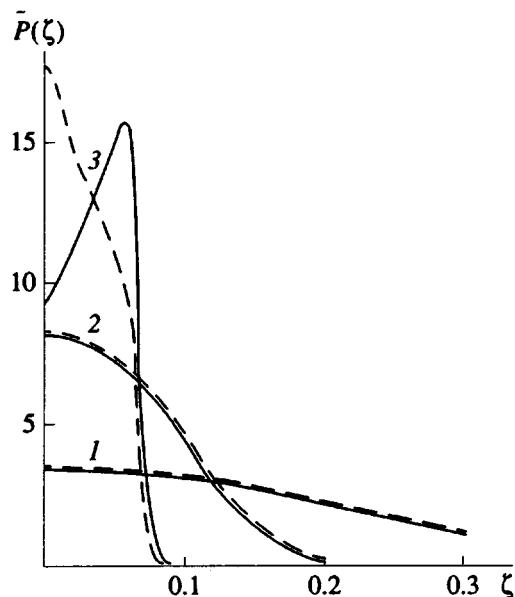


Рис. 5. Нормированное распределение по параметру порядка $\tilde{P}(\zeta)$ для значений растягивающей силы вблизи точки фазового перехода $f = (f^* - 0.001)$ (сплошные кривые) и $f = (f^* + 0.001)$ (штриховые). Критическое значение внешней силы $f^* = 0.2$. Степени полимеризации цепей $N = 10$ (1), 10^2 (2) и 10^4 (3).

макромолекулы от плоскости вполне согласуется с общепринятыми представлениями о фазовых переходах первого рода. Однако, как будет показано ниже, одновременно с этим в поведении рассматриваемой системы имеется и ряд черт, свойственных фазовым переходам второго рода.

Рассмотрим распределение $P(\xi)$ по относительной высоте свободного конца цепи. Из формулы (4) можно получить, что в адсорбированном состоянии (при $U \ll U^*$) распределение по высоте имеет вид экспоненциально спадающей функции

$$P(\xi) \approx 2R^{-1}U^* \exp(U^*)^2 \exp[-2(U^* - U)\xi]. \quad (14)$$

Кроме того, при $U \gg U^*$, когда внешняя сила достаточно велика, чтобы оторвать адсорбированную цепь от плоскости, распределение по высоте описывается функцией гауссового типа

$$P(\xi) \approx (\pi^{1/2}R)^{-1} \left(1 + \frac{U^*}{\xi - U^*}\right) \times \exp(U^2) \exp[-(\xi - U)^2]. \quad (15)$$

Как видно из формулы (15), для оторванной цепи $P(\xi)$ практически не зависит от параметра адсорбционных взаимодействий U^* .

При $U \approx U^*$ зависимость $P(\xi)$ в области $\xi < U^*$ представляет собой линейную функцию ξ , наклон которой определяется разностью U и U^* :

$$P(\xi) \approx 2R^{-1}U^* \exp(U^*)^2 [1 - 2(U^* - U)\xi]. \quad (16)$$

В области $\xi > U^*$ зависимость $P(\xi)$ является гауссовой функцией.

Функции $P(\xi)$ легко пересчитать в функции распределения по параметру порядка $P(\zeta)$, поскольку $\zeta = z/N = \xi/3R$.

Очевидно, функции распределения по параметру порядка не являются бимодальными ни при каких значениях внешних параметров, в том числе и в непосредственной близости к точке фазового перехода.

Чтобы продемонстрировать отсутствие бимодальности в распределении по параметру порядка в цепях конечной длины, на рис. 5 представлены нормированные функции $P(\zeta)$. Выбраны два значения $\Delta f = \pm 10^{-2}$ вблизи точки перехода $f^* = 0.2$ и несколько различных длин N . При выбранных значениях параметров величина $N_{rp} = 3(f^*\Delta f)^{-1}$, разделяющая "малые" и "большие" системы, равна $N_{rp} = 1.5 \times 10^3$. Как видно из рис. 5, для "малых" систем (при $N \ll N_{rp}$) функции распределения по параметру порядка практически одинаковы по обе стороны от точки фазового перехода. При $N \approx N_{rp}$ распределения приобретают вид линейных зависимостей с положительным или отрицательным наклоном, а при $N \gg N_{rp}$ (для "больших" систем) функции $P(\zeta)$ до перехода и после него становятся резко "различными". Поскольку ширина переходной области убывает пропорционально N^{-1} (формула (11)), при достаточно больших $N > N_{rp}$ распределение по параметру порядка приобретает вид либо узкой гауссовой функции, либо резко спадающей экспоненты.

Логарифм числа состояний цепи с фиксированной высотой конца, очевидно, является термодинамическим потенциалом системы с заданным параметром порядка

$$\Phi(\zeta) = N^{-1} \ln P(\zeta). \quad (17)$$

Нетрудно получить, что для асимптотически длинной цепи зависимость $\Phi(\zeta)$ имеет две ветви

$$\Phi(\zeta) = \begin{cases} -6^{-1}f^{*2} - \zeta\Delta f & \text{при } \zeta \leq f^*/3, \\ -6^{-1}f^2 + \frac{3}{2}(\zeta - f/3)^2 & \text{при } \zeta \geq (f^*/3). \end{cases} \quad (18)$$

При $f > f^*$ функция $\Phi(\zeta)$ имеет минимум, который отвечает состоянию растянутого клубка с равновесным параметром порядка $\langle\zeta\rangle = f/3$. По мере приближения к точке перехода положение минимума линейно смещается к значению $\langle\zeta\rangle = f^*/3$, а глубина минимума уменьшается по закону $\Phi_{min} = -(f - f^*)^2/6$. В точке перехода $f = f^*$ минимум находится в интервале $f^*/3 \geq \zeta \geq 0$ (в этом интервале $\Phi(\zeta)$ становится постоянной величиной, равной $-f^*/6$). При $f < f^*$ зависимость $\Phi(\zeta)$ становится монотонной и ее наименьшему

значению отвечает равновесное адсорбированное состояние с нулевым значением параметра порядка.

Как видно из формулы (18), всегда существует только одно равновесное значение (ζ) , отвечающее единственному минимуму функции $\Phi(\zeta)$. Естественно, что никаких метастабильных состояний системы при этом не может существовать в принципе, что характерно для фазовых переходов второго порядка.

АНОМАЛЬНЫЕ ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ

Особенностью фазовых переходов второго рода является то, что по мере приближения к точке перехода возвращающая сила, стремящаяся привести систему в состояние с равновесным параметром порядка, становится все более слабой. Поэтому времена релаксации системы для установления равновесия по параметру порядка неограниченно возрастают [17].

Рассмотрим времена крупномасштабной релаксации при переходе макромолекулы из адсорбированного состояния в состояние деформированного клубка, растягиваемого за конец постоянной силой. Будем рассматривать релаксацию высоты свободного конца цепи. Как было показано, при действии постоянной растягивающей силы на адсорбированную гауссову цепь функция распределения свободного конца по высоте всегда остается унимодальной. В этом случае максимальное время крупномасштабной релаксации пропорционально среднему квадрату флуктуации положения конца цепи

$$\tau = D^{-1} \sigma^2(z). \quad (19)$$

Коэффициент диффузии D в случае полностью протекаемой цепи обратно пропорционален коэффициенту трения клубкообразной части цепи, оторванной от плоскости: $D^{-1} = \gamma \langle N_{kl} \rangle$; γ – коэффициент трения звена, $\langle N_{kl} \rangle$ – среднее число звеньев в оторванной части цепи.

Для клубкообразного состояния, когда цепь практически полностью оторвана от плоскости, $\langle N_{kl} \rangle \approx N$ и $\sigma^2(z) \approx N/3$, времена крупномасштабной релаксации оказываются пропорциональны N^2 в соответствии с известными результатами Куна и Рауза [19] для модели полностью протекаемого клубка. Кроме того, в адсорбированном состоянии число оторванных звеньев $\langle N_{kl} \rangle \sim (\Delta f)^{-1}$ и флуктуации высоты $\sigma^2(z) \sim (\Delta f)^{-2}$ не зависят от длины цепи и определяются только близостью системы к точке перехода. Соответственно время релаксации высоты свободного конца цепи не зависит от степени полимеризации N .

В окрестностях фазового перехода число оторванных звеньев цепи сильно флуктуирует вокруг среднего значения $\langle N_{kl} \rangle \approx N/2$ и высота конца цепи меняется от нуля до величины порядка N^{f*} , так что $\sigma^2(z) \sim N^2(f^*)^2$. Это связано с тем, что мак-

ромолекула то почти полностью отрывается от плоскости, то снова адсорбируется большим числом своих звеньев. Можно показать, что флуктуации числа контактов цепи с плоскостью в области перехода имеют порядок N^2 , как и флуктуации высоты $\sigma^2(z) = N^2 \sigma^2(\zeta)$ (формула (13)). Поэтому времена крупномасштабных движений цепи оказываются $\sim N^3$ и при этом зависят от энергии адсорбционных взаимодействий, поскольку вероятность десорбции звена экспоненциально убывает с ростом C .

Времена релаксации, пропорциональные кубу степени полимеризации цепи, обычно ассоциируются с рептационными движениями цепи среди решетки препятствий [20]. В данном случае, однако, такая зависимость обусловлена совершенно иной физической причиной – близостью к точке фазового перехода, т.е. критическим замедлением системы.

ДИСКУССИЯ

Итак, при отрыве адсорбированной макромолекулы имеет место необычный фазовый переход. Для этого перехода характерны излом в свободной энергии, скачкообразное изменение параметра порядка и выделение скрытой теплоты адсорбции. Соответственно по классификации Эренфеста такой переход естественно трактовать как фазовый переход первого рода. В то же время в поведении рассматриваемой системы проявляются и черты переходов второго рода – полное отсутствие метастабильных состояний и аномальное увеличение времен релаксации системы в окрестности перехода.

Проведенное рассмотрение относилось к модели гибкой гауссовой цепи, пришитой одним концом к плоскому адсорбенту и растягиваемой за свободный конец постоянной силой. Как известно [21], учет жесткости не меняет характера перехода свободной нерастянутой цепи в адсорбированное состояние. Можно полагать, что обнаруженные особенности переходов при наличии растягивающей силы сохранятся и для полужестких цепей.

Объемные эффекты меняют характер перехода свободной нерастянутой цепи в адсорбированное состояние [9]. Из-за объемных эффектов порядок фазового перехода становится дробным (≈ 1.67). Это связано с тонкими изменениями в структуре макромолекулы, находящейся вблизи критических условий $C = 0$. Внешняя растягивающая сила смещает точку фазового перехода в область больших энергий адсорбции $C > 0$ и одновременно ослабляет влияние объемных эффектов на клубкообразное состояние цепи. Поэтому естественно полагать, что наличие объемных эффектов не влияет на характер фазовых переходов, возникающих при отрыве адсорбированной цепи за свободный конец.

Интересной особенностью поведения рассматриваемой системы является анизотропия времен релаксации крупномасштабных движений. В направлениях, параллельных плоскости, эти времена сохраняют обычную раузовскую форму $\tau \sim N^2$, а перпендикулярно плоскости становится $\sim N^3$ в окрестности точки перехода. Этот качественно новый эффект было бы интересно проверить экспериментально или путем моделирования на компьютерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simha R. // J. Polym. Sci. 1958. V. 29. № 1. P. 3.
2. Rubin R.J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 7. P. 2392; 1966. V. 44. № 5. P. 2130.
3. Roc R.J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 5. P. 1591.
4. Di Marzio, Mc Crackin // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 2. P. 539.
5. De Gennes P.G. // Repts. Progr. Phys. 1969. V. 32. № 1. P. 187.
6. Hoeve C.A.J. // J. Polym. Sci. C. 1971. V. 34. P. 1.
7. Hesselink F.Th. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 1. P. 65.
8. Lepine Y., Gaille A. // Canad. J. Phys. 1978. V. 56. № 6. P. 403.
9. Eisenriegler E., Kremer K., Binder K. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 6269.
10. Wang Z.G., Nemirovsky A.M., Freed K.F. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 7. P. 4265.
11. Di Marzio E.A., Guttman C.M. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 2. P. 118.
12. Горбунов А.А., Скворцов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10.
13. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986. Гл. 10 - 12.
14. Скворцов А.М., Горбунов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1941.
15. Скворцов А.М., Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б., Горбунов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2097.
16. Скворцов А.М., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 278.
17. Ландау Л.Д., Лицшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. Гл. 14.
18. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. Биндер К. М.: Мир, 1982. Гл. 1.
19. Kuhn W., Kuhn H. // Helv. Chim. Acta. 1946. V. 29. № 1. P. 71.
20. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. Гл. 8.
21. Birshstein T.M., Zhulina E.B., Skvortsov A.M. // Biopolymers. 1979. V. 18. № 5. P. 1171.

Phase Transition at Peeling of Adsorbed Molecule from the Surface

A. A. Gorbunov* and A. M. Skvortsov**

*Institute of High-Purity Biological Substances, ul. Pudoshkaya 7, St. Petersburg, 197110 Russia

**St. Petersburg Institute of Chemistry and Pharmacology, ul. Popova 14, St. Petersburg, 197376 Russia

Abstract – A theory describing the peeling of an adsorbed macromolecule from the surface when constant force is applied to its end is developed. The transition of the macromolecule from the adsorbed state to an extended chain is shown to occur at some critical value of peeling force. The process possesses simultaneously specific features of both first and second order transitions. At the transition point, the free energy of the system has a break in slope, the parameter of order changes jumpwise, and a flash-up of fluctuations occurs as in the case of first order phase transitions. At the same time, the system reveals no metastable states, and the large-scale times of chain relaxation become abnormally high (i.e., critical deceleration is observed), which is characteristic of second order phase transitions. Exact analytical description of the behavior of the chains of finite length over the entire region of transition is obtained. Anisotropy of relaxation times of large-scale motions of the chain near the transition point is predicted.