### РАЗМЕЩЕНИЕ ЗВЕНЬЕВ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ПОЛЕ ГЛАДКОЙ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ И В НАНОПОЛОСТЯХ ПОРИСТОГО СОРБЕНТА

Рассмотрена проблема описания распределений плотности звеньев полимерной цепи на поверхности адсорбентов с большим и малым (вплоть до нанометрового) радиусом кривизны полостей и каверн, включая наноструктуры с порами различной формы. Приведены выражения для эффективных потенциалов поля поверхностей, полученных на основе парных атомных потенциалов 6-12 Леннарда-Джонса. Показано, что в отличие от приближения независимых звеньев, приводящего к больцмановскому распределению, описание пространственного размещения субъединиц цепи с линейной памятью чувствительно к форме нанополости. Продемонстрирована эффективность замены интегральных потенциалов наноструктурированных сорбентов модельными потенциалами, составленными из потенциалов твердой стенки и дельта-функциональной ямы с соответствующим образом подобранным фактором глубины.

### Введение

Проблема определения пространственных конформаций линейных макромолекул в поле пористых сорбентов и ультрадисперсных коллоидных частиц очень важна для описания кинетики молекулярных реакций в природных и синтезированных наноструктурах. Некоторые из звеньев макроцепей сами могут выступать в роли реагентов либо захватывать молекулы, участвующие в процессе. Для других партнеров по реакции свернувшийся в нанополости каркас макроцепи образует пространственную структуру, существенно затрудняющую перемещения молекул в реакционной зоне. Физические причины, определяющие характер размещения субъединиц цепи в малых порах и на поверхностях малой кривизны, включают в себя особенности потенциального поля сорбента, энтропийный фактор и линейную память звеньев, составляющих макроцепь. Последовательная теория, на которой может базироваться описание пространственной плотности мономеров, безусловно, должна учитывать каждую из приведенных причин.

Как известно [1], вероятность образования пространственной конфигурации свободной N-звенной идеальной полимерной цепи, отражающая ее линейную память, может быть записана через произведение условных плотностей  $g(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_{n+1})$  вероятности нахождения концов линейного «n»-го звена в точках с координатами  $\mathbf{r}_n$ ,  $\mathbf{r}_{n+1}$ :

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)g(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \dots g(\mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N).$$
(1)

В случае нахождения идеальной цепи во внешнем потенциальном поле  $V(\mathbf{r})$  каждое

звено приобретает дополнительную потенциальную энергию, в связи с чем вероятность (1) дополняется соответствующими больцмановскими факторами

$$P(\mathbf{r}_{0}, \mathbf{r}_{1}, ... \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_{N}) =$$

$$= \exp[-V(\mathbf{r}_{0})/kT]g(\mathbf{r}_{0}, \mathbf{r}_{1})\exp[-V(\mathbf{r}_{1})/kT] \times$$

$$\times g(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2})\exp[-V(\mathbf{r}_{2})/kT] ... \exp[-V(\mathbf{r}_{N-1})/kT] \times$$

$$\times g(\mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_{N})\exp[-V(\mathbf{r}_{N})/kT]$$
(2)

Для описания конформаций свободной идеальной цепи вводится переходный оператор  $\hat{g}$ , который представляется в виде  $\hat{g}\psi=\int g(\mathbf{r}',\mathbf{r})\psi d^3\mathbf{r}'$  [1]. При этом  $V(\mathbf{r})\equiv 0$ , а спектр переходного оператора — непрерывный. Можно показать [1], что тогда  $\hat{g}=\exp\left[(a^2/6)\nabla^2\right]$ , где a — размер мономера. В случае, когда макроцепь находится во внешнем поле  $V(\mathbf{r})$ , переходный оператор  $\hat{g}$  приобретает дополнительный **ехр**-множитель

$$\exp[-V/kT]\hat{g} = \exp[(a^2/6)\nabla^2 - V/(kT)].$$
 (3)

Если переходный оператор  $\hat{g}$  несущественно отличается от единицы (предельный случай малой длины звена цепи и слабого поля), справедлива аппроксимация [1]

$$\exp[-V/kT]\hat{g} =$$

$$= \exp[(a^2/6)\nabla^2 - V/(kT)] \cong 1 - V/(kT) + (a^2/6)\nabla^2. (4)$$

Уравнение на собственные значения переходного оператора с дискретным спектром записывается в виде

$$\exp[-V(\mathbf{r})/kT]\hat{g}\psi - \Lambda\psi = 0.$$
 (5)

Тогда для пространственного распределения  $n(\mathbf{r})$  средней плотности звеньев справедливо представление

$$n(\mathbf{r}) = \exp[V(\mathbf{r})/(kT)]\psi_0^2(\mathbf{r}).$$
 (6)

Функция  $\psi_0$  соответствует минимальному по модулю собственному значению  $\Lambda_0$ . В том случае, когда характерный масштаб изменения поля существенно превышает a, допустимо разложение (4) и уравнение (5) принимает вил

$$\ln[\hat{g}\psi/\psi] - V(\mathbf{r})/(kT) = \ln \Lambda$$

$$[(a^2/6)\nabla^2 - V(r)/(kT)]\psi(r) = (\ln \Lambda)\psi(r). \quad (7)$$

Тогда для средней плотности звеньев на основе (6) можно записать  $n(\mathbf{r}) = const \ \psi_0^2(\mathbf{r})$ .

В области температур T фазового перехода  $T \sim T_c$  выполняется  $\Lambda_0 - 1 << 1$ , поскольку  $\Lambda_0 - 1 \sim (T - T_c)^2 / T_c^2$ . Тогда уравнение (7) для функции  $\psi_0$  переходит в уравнение, совпадающее по структуре со стационарным уравнением Шредингера для частицы в потенциальном поле  $\sim V(\mathbf{r})$ 

$$[(a^2/6)\nabla^2 - V(\mathbf{r})/(kT)]\psi_0(\mathbf{r}) = (\Lambda_0 - 1)\psi_0(\mathbf{r}).$$
(8)

Таким образом, описание распределения мономерных звеньев макромолекулярной цепи в поле $V(\mathbf{r})$  сводится к нахождению решения уравнения (7), а в области температур фазового перехода «клубок – глобула» – уравнения (8).

### Приближение независимых звеньев

В другом, альтернативном подходе, игнорирующем линейные корреляции макроцепи, для описания распределения несвязанных звеньев в поле  $V(\mathbf{r})$  полости различной формы (цилиндрической, сферической или в виде плоской щели) размера  $\mathbf{R}$ , можно использовать уравнение Фоккера – Планка для переходной плотности вероятности  $g(r,\rho;t)$ , обнаружить звено в точке с координатой r в момент времени t, если в начальный момент оно находилось в точке  $\rho$ 

$$\frac{\partial}{\partial t}g(r,t) = D \operatorname{div} \left[ \nabla g + \frac{1}{k_{\scriptscriptstyle R}T} (\nabla V)g(r,t) \right] \quad (9)$$

$$\left[ \frac{\partial g}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial r} g(r, t) \right]_{r \to R} = 0 \quad (10)$$

Так, например, вероятность W(t) пребывания частицы в приповерхностной области шириной b сферической ямы радиуса R

$$W(t) = \int_{R-b}^{R} g(r, \rho; t) 4\pi r^{2} dr$$
 (11)

Таблица 1.

d	grad	div	$\nabla^2$
1	$n_r \frac{\partial}{\partial r}$	$\frac{\partial}{\partial r}$	$\frac{\partial^2}{\partial r^2}$
2	$n_r \frac{\partial}{\partial r}$	$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r$	$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial}{\partial r}$
3	$n_r \frac{\partial}{\partial r}$	$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2$	$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}$

не убывает до нуля с течением времени, а приходит к равновесному значению  $W \to W_{eq}$ , отвечающему больцмановскому распределению населенности  $g_{eq}$ 

$$W_{eq} = \int_{R-h}^{R} g_{eq}(r) 4\pi r^2 dr , \qquad (12)$$

где 
$$g_{eq}(r) = \frac{\exp[-V(r)/k_B T]}{\int\limits_{0}^{R} \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr}$$
. (13)

Действительно, d-мерные дифференциальные операторы в криволинейных координатах представляются *различными* выражениями, приведенными в следующей таблице.

Радиальная часть дивергенции d-мерного потока частиц записывается в виде

$$div \ \mathbf{j}_r = \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \left[ \frac{\partial g}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial r} g(r, t) \right]. \ (14)$$

В стационарном случае  $j_r$ =0, поэтому сразу приходим к выражению (13) или его аналогу.

Так, для полости цилиндрической симметрии вместо (12) и (13) получаем

$$W_{eq} = \int_{R-b}^{R} g_{eq}(r) 2\pi r dr , \qquad (15)$$

$$_{\text{II}} g_{eq}(r) = \frac{\exp[-V(r)/k_{B}T]}{\int_{0}^{R} \exp[-V(r)/k_{B}T]2\pi r dr}.$$
 (16)

Таким образом, в приближении независимых звеньев распределения (13), (16) фактически не «чувствуют» геометрии сорбирующего нанообъекта (поры или частицы), включая и такую его геометрическую характеристику, как размерность доступного для звеньев пространства, если не считать, конечно, подынтегрального фактора в нормировочной постоянной. В то же время, как видно из уравнений (7) и (8), а также из таблицы 1

для d-мерных дифференциальных операторов, учет линейной памяти цепи приводит к существенной зависимости распределений плотности от пространственной размерности задачи через d-мерный лапласиан в этих уравнениях. Ниже мы приводим результаты модельных построений, принимающих во внимание отмеченное обстоятельство.

## Потенциалы поля наномасштабных адсорбентов

Потенциал поля плоской поверхности

Как показано в [2], эффективный потенциал плоской поверхности, сформированный в результате суперпозиции парных атоматомных потенциалов 6-12 Леннарда-Джонса (ЛД) в континуальном пределе имеет вид

$$V(z) = V_0 \left[ \left( \frac{z_0}{z} \right)^9 - 3 \left( \frac{z_0}{z} \right)^3 \right]. \tag{17}$$

Раскладывая (17) вблизи точки  $z_0$  минимума потенциала, можем записать  $V(z) \approx -2V_0 + 27V_0 (z-z_0)^2/z_0^2$ . Тогда модельный

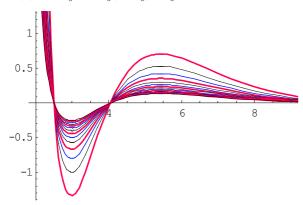


Рисунок 1. Семейство барьерно-ямных потенциалов плоской поверхности твердого сорбента с различными параметрами глубины ямы и высоты барьера.

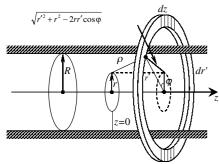


Рисунок 2. Схема интегрирования по сплошной области вне цилиндрической поры для определения результирующего потенциала V(r) внутри полости.

барьерный (сопряженный с ямой) потенциал с эффективным радиусом действия L может быть выбран в виде [3]

$$V(z) = V_0 \left[ \left( \frac{z_0}{z} \right)^9 - 3 \left( \frac{z_0}{z} \right)^3 \right] +$$

$$+ 27V_0 \left( \frac{z - z_0}{z_0} \right)^2 \exp \left( -\frac{z - z_0}{L} \right) \theta(z - z_0) . \quad (18)$$

Фактор  $\theta(x)$  в (18) — ступенчатая функция Хевисайда. Точка максимума барьера  $z_m$  связана с точкой дна ямы  $z_0$  соотношением

$$z_m = z_0 + L \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{2}{27} \left( \frac{z_0}{L} \right)^2} \right].$$
 (19)

Для второй производной потенциала в точке максимума – параметра, фигурирующего в теории Крамерса, получаем

$$V''(z_m) = -54 \frac{V_0}{z_0^2} \left( \frac{z_m - z_0}{L} - 1 \right) \exp\left( -\frac{z_m - z_0}{L} \right). \tag{20}$$

Аналогичная величина в точке минимума определяет квадрат циклической частоты  $\omega_0$  колебаний в потенциальной яме частицы массы m:

$$m\omega_0^2 = V''(z_0) = 54V_0/z_0^2$$
.

На рис. 1 представлены графики семейства потенциалов (18), типичных для плоской поверхности сорбента.

Потенциал поля в цилиндрической полости и вблизи поверхности цилиндрической наночастицы

Результирующий потенциал V(r) глубокой цилиндрической поры радиуса R, сформированный из точечных парных потенциалов 6-12 Леннарда-Джонса представляется тройным интегралом

$$V(r) = \int_{0}^{2\pi\infty} \int_{R-\infty}^{\infty} v w(\rho) r' dr' d\varphi dz, \qquad (21)$$

в котором v – объемная плотность атомов среды; w(r) – парный потенциал 6-12 Леннарда-Джонса

$$w(r) = 4w_0 \left[ \left( \frac{a_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a_0}{r} \right)^6 \right], \tag{22}$$
 
$$\rho^2 = r'^2 + r^2 - 2rr'\cos\phi + z^2.$$
 Интегралы по  $z$  и  $\phi$  могут быть вычис-

Интегралы по z и ф могут быть вычислены аналитически. Тогда потенциал беско-

нечно тонкой (толщиной  $\Delta r'$  в один атомарный слой) цилиндрической поверхности радиуса r' можно записать в виде

$$\begin{split} V_1(r) &= 4w_0 \text{v} \pi \sqrt{\pi} \left[ a_0^{12} \frac{\Gamma(11/2)}{\Gamma(6)} \left( r^2 + r'^2 - 2rr' \right)^{-11/2} * \right. \\ & \left. * F_1 \left( \frac{1}{2}, \frac{11}{2}; 1, -\frac{4rr'}{r^2 + r'^2 - 2rr'} \right) + \right. \end{split}$$

$$+\left(r^{2}+r^{\prime 2}+2rr^{\prime}\right)^{-11/2}F_{1}\left(\frac{1}{2},\frac{11}{2};1,\frac{4rr^{\prime}}{r^{2}+r^{\prime 2}+2rr^{\prime}}\right)-\frac{a_{0}^{6}}{\Gamma(3)}\left(\left(r^{2}+r^{\prime 2}-2rr^{\prime}\right)^{-5/2}F_{1}\left(\frac{1}{2},\frac{5}{2};1,-\frac{4rr^{\prime}}{r^{2}+r^{\prime 2}-2rr^{\prime}}\right)+\frac{a_{0}^{2}}{\Gamma(3)}\left(r^{2}+r^{\prime 2}-r^{2}+r^{2}-$$

$$+\left(r^{2}+r^{2}+2rr^{2}\right)^{5/2}F_{1}\left(\frac{1}{2},\frac{5}{2};1,\frac{4rr^{2}}{r^{2}+r^{2}+2rr^{2}}\right)\right) r^{2}\Delta r^{2}.(23)$$

Здесь  $F_1(a,b;c,z) \equiv {}_2F_1(a,b;c,z)$  — гипергеометрическая функция

$$F_1(a,b;c,z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)\Gamma(b+n)}{\Gamma(c+n)} \frac{z^n}{n!} =$$

$$= \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-b)} \int_{0}^{1} t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} (1-tz)^{-a} dt$$

Для определения результирующего потенциала V(r) в цилиндрической поре достаточно просуммировать (23) по радиусам  $r_i$  коаксиальных монослойных цилиндрических поверхностей

$$V(r) = \sum_{\substack{i=1\\r_i'=R}}^{\infty} V_1(r \mid r_i').$$
 (24)

Из рис. 3 видно, что с ростом числа слагаемых в сумме (24) глубина потенциальной ямы растет с тенденцией выхода на насыщение.

Потенциал поля в сферической полости и вблизи поверхности сферической наночастицы

Эффективный потенциал V(r) сферической поверхности, сформированный в результате суперпозиции парных атом-атомных потенциалов 6-12 Леннарда-Джонса в континуальном пределе имеет вид [3]

$$V(r) = \frac{\pi v a^{3}}{3} V_{0} \left( \frac{a}{r} \right) \left\{ \frac{a^{8}}{30} \left[ \frac{(9R - r)}{(R - r)^{9}} - \frac{(9R + r)}{(R + r)^{9}} \right] - a^{2} \left[ \frac{(3R - r)}{(R - r)^{3}} - \frac{(3R + r)}{(R + r)^{3}} \right] \right\}.$$
(25)

Постоянные a и  $V_0$  в (25) – параметры парного ЛД-потенциала. Расстояние  $r \le R$  отсчитывается от центра сферы радиуса R; v – концентрация атомов среды, охватывающей полость. При  $R \to \infty$  и z=R-r получаем закон 9-3 (17). При  $r \to 0$  потенциал (25) перестает зависеть от r и принимает постоянное значение

$$V(r \to 0) = \frac{16}{3} \pi v a^{3} V_{0} \left( \frac{a}{R} \right)^{3} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{a}{R} \right)^{6} + 1 \right].$$

Замечательно, что вид потенциала (25) не изменяется при переходе от нанополости  $\kappa$  сферической частице того же радиуса R. Так, выражение для потенциала наночастицы, сводящееся  $\kappa$  (25), приведено в [4].

На рис. 4 представлен график радиальной зависимости потенциала (25) в сферической нанопоре с радиусом R=10 нм и распределение плотности мономеров макроце-

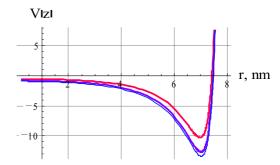


Рисунок 3. Потенциал поля в цилиндрической полости радиуса R=8 нм. Верхняя кривая — потенциал, сформированный цилиндрической поверхностью толщиной в один атомарный слой, средняя — от двух коаксиальных цилиндрических поверхностей с  $\Delta R=0.2\,R$ , нижняя — от трех вложенных поверхностей с  $\Delta R=0.2\,R$ .

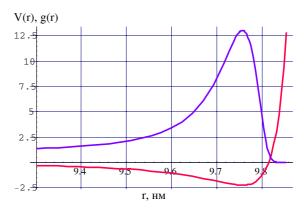


Рисунок 4. Потенциал поля (25) в сферической нанополости радиуса R = 10 нм (нижняя кривая) и равновесное радиальное распределение плотности мономеров в модели независимых звеньев (13) (верхняя кривая).

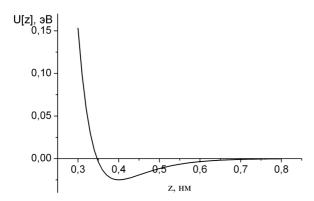


Рисунок 5. Вид потенциала Морзе для типичных значений молекулярных параметров

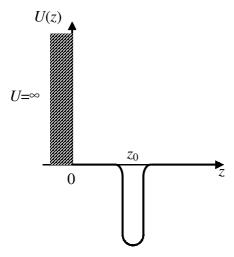


Рисунок 6. Вид δ-функционального потенциала в виде ямы с бесконечно высокой стенкой

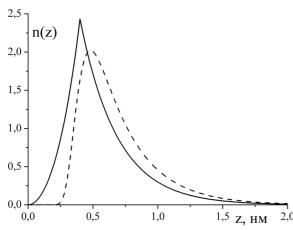


Рисунок 7. Одномерное распределение звеньев в поле с потенциалом Морзе плоской поверхности — штриховая кривая и потенциалом в виде  $\delta$ -функциональной ямы — сплошная кривая. Расчеты произведены на основе (27) и (31) при следующих значениях параметров  $z_0 = 0,4$  нм, a = 0,5 нм, T = 300 K,  $\alpha = 0,005$   $_{2}$  нм и собственном значении  $\Delta_0 = 1,135$ 

пи в модели независимых звеньев. Максимум распределения приходится на глубинную точку ямы. Аналогичная кривая плотности получена для потенциала рис. 3 (на рис. не показана).

# Распределение звеньев полимерной цепи в потенциальных полях различной симметрии и структуры

Плоская поверхность

Рассмотрим одномерный случай адсорбции полимерной цепи на твердой поверхности малой кривизны (плоскость). Взаимодействие молекулы с поверхностью будем описывать потенциалом Морзе

$$V(z) = W(\exp(-2b(z-z_0)) - 2\exp(-b(z-z_0))),$$
 (26) для которого известно аналитическое решение уравнения Шредингера.

Решение уравнения (7) с таким потенциалом можем записать в виде

$$\psi(z) \sim \exp\left(-\frac{\alpha}{2}\exp(-b(z-z_0))\right) \alpha^s \exp(-bs(z-z_0)) \times F(-n, 2s+1, \alpha \exp(-b(z-z_0))), \qquad (27)$$

где F(a,b,x) — вырожденная гипергеометрическая функция. При этом спектр  $\lambda_n$  «шредингеровского» оператора представляется следующим выражением

$$\begin{split} -\lambda_n &= W - \frac{2ab\sqrt{WkT}}{\sqrt{6}} \bigg( n + \frac{1}{2} \bigg) + \frac{a^2b^2kT}{6} \bigg( n + \frac{1}{2} \bigg)^2 , & \text{(28)} \end{split}$$
 где  $s_n = \sqrt{\frac{-6\lambda_n}{a^2b^2kT}}$  и  $\alpha = \frac{2}{ab}\sqrt{\frac{6W}{kT}}$  .

Наибольшему собственному значению  $\Lambda_n$  соответствует наименьшее значение  $\lambda_n$ , поэтому для определения плотности звеньев из спектра  $\lambda_n$  нужно взять только одно число с n=0. Соответствующая ему собственная функция

$$\psi_0(z) \sim \exp\left(-\frac{\alpha}{2}\exp(-b(z-z_0))\right) \alpha^{S_0} \exp[-bs_0(z-z_0)]$$

Зависимость концентрации n(z) звеньев от расстояния z до поверхности, полученная в такой модели, изображена штриховой кривой на рис. 7.

Потенциал Морзе в нашем случае представляет собой мелкую потенциальную яму. Из квантовой механики известно, что мелкую потенциальную яму произвольной формы хорошо моделирует  $\delta$ -потенциал притяжения

$$V(z) = -\alpha \delta(z - z_0),$$

при этом соотношение параметров сопоставляемых потенциалов определяется выражением

$$-\alpha = \int V(z)dz. \tag{29}$$

С другой стороны, заявление о том, что потенциальная яма произвольных конечных размеров вблизи перехода клубок – глобула действует на полимерную цепь как точечная [1], представляет собой, по сути, аналогичное утверждение. Поэтому можно рассмотреть решение уравнения (5) с  $\delta$  -потенциалом следующего вида

$$V(z) = \begin{cases} -\alpha \delta(z - z_0), & z > 0 \\ \infty, & z = 0 \end{cases}$$
(30)

с типичным значением  $\alpha = 0.005 \ \mathrm{эB}$  нм.

При этом в области  $z \neq z_0 V(z) = 0$  и функция  $\psi(z)$  меняется медленно, поэтому разложение (4) остается справедливым, и уравнение (5) сведется к уравнению (7). Его решение с  $\delta$ -потенциалом имеет вил

$$\begin{cases} \psi_I = A(\exp(qz) - \exp(-qz)), & z < z_0 \\ \psi_{II} = A(\exp(2qz_0) - 1)\exp(-qz), & z > z_0 \end{cases}, (31)$$

а параметр q находится из решения уравнения

$$q = \frac{3\alpha}{a^2kT} \left(1 - \exp(-2qz_0)\right).$$

Зная коэффициент q, определяем затем собственное значение  $\lambda_0 = -\frac{q^2 a^2 kT}{6}$ , а вслед за ним и числовое значение  $\Lambda_0 = 1.125$ .

Зависимость концентрации звеньев от расстояния до поверхности в этом случае изображена сплошной кривой на рис. 7.

Нанопоры цилиндрической и сферической формы

Рассмотрим глубокую цилиндрическую пору нанометрового радиуса R с потенциалом твердой стенки. Вдоль оси z нанопоры макроцепь не испытывает силового воздействия со стороны адсорбента, поэтому она образует клубковую фазу [1], тогда как в плоскости поперечного сечения поры, в области  $r \le R$  —

глобулярную. Тогда соответствующие распределения звеньев цепи, радиальное  $n_r(r)$  и осевое  $n_z(z)$ , формируются независимо друг от друга. Учитывая, что по оси z формируется одномерное гауссово распределение  $P_N(z) = (2\pi Na^2/3)^{-1/2} \exp\left[-3z^2/(2Na^2)\right]$ , средняя по реализациям локальная линейная плотность (концентрация) имеет вид [1]:

$$n_{z}(z) = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{2N^{1/2}}{a} \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{z^{2}}{Na^{2}}\right) - \frac{3z}{a^{2}} erfc\left(\sqrt{\frac{3}{2}} z / \sqrt{Na^{2}}\right).$$
(32)

Для нахождения радиального распределения двумерной плотности  $n_r(r)$  в поре необходимо решать уравнение, аналогичное уравнению Шредингера в прямоугольной потенциальной яме с аксиальной симметрией [5]:

$$\frac{a^2}{6} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \Psi(r) = -\frac{\widetilde{\lambda}}{k_B T} \Psi(r),$$

$$\Psi(r)|_{r=R} = 0, \lambda = \widetilde{\lambda} / k_B T, \qquad (33)$$

где  $\lambda$  — «уровень», отвечающий основному состоянию в потенциальной яме. Решение уравнения (5) выражается через функцию Бесселя  $J_0(\sqrt{\lambda_n}r)$  нулевого порядка (где  $\lambda_n$  — корни уравнения  $J_0(\sqrt{\lambda_n}R)=0$ ) и имеет вид:

$$\Psi_{n}(r) = C_{n}J_{0}(\sqrt{\lambda_{n}}r) \tag{34}$$

Радиальное распределение концентрации звеньев можно получить из соотношения  $n_r(r) = \Psi_0^2(r)$ . Таким образом, учитывая лишь минимальный по величине корень  $\lambda_0$ , отвечающий «основному состоянию», получаем:  $n_r(r) = C_0^2 J_0^2(\sqrt{\lambda_0}r)$ . Объемную концентрацию  $n_0(r)$  можно рассчитать как произведение  $n_0(r,z) = n_z(z)n_r(r)$ , и тогда коэффициент  $C_0$  вычисляется путем интегрирования по объему поры:

$$\int_{0}^{R} \int_{0}^{L} n_0(r,z) 2\pi r dr dz = N_0 = N\eta,$$

$$\frac{N\eta}{C_0^2} = \int_{0}^{R} \int_{0}^{L} n_z(z) \left[ J_0 \left( \sqrt{\lambda_0} r \right) \right]^2 2\pi r dr dz, \qquad (35)$$

где N – число звеньев полимерной цепи,  $\eta$  – вероятность нахождения T-центра на одном звене,  $N_0$  – начальное число T-центров.

Аналогичные расчеты были проведены для цилиндрической поры с аксиально-сим-

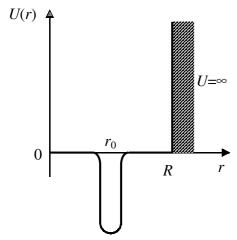


Рисунок 8. Вид δ -функционального потенциала в сочетании с бесконечно высокой стенкой.

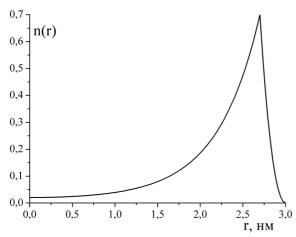


Рисунок 9 . Радиальная зависимость концентрации звеньев в цилиндрической поре. Расчеты произведены на основе (36) при следующих значениях параметров:  $r_0 = 2.7 \, \text{нм}$ ,  $a = 0.5 \, \text{нм}$ ,  $T = 300 \, \text{K}$ ,  $\alpha = 0.005 \, \text{эВ}$  нм² и  $R = 3 \, \text{нм}$ 

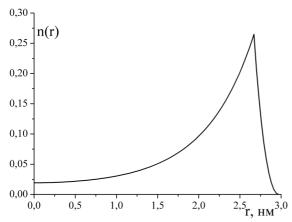


Рисунок 10 . Радиальная зависимость концентрации звеньев в сферической поре. Расчеты произведены на основе (38) при следующих значениях параметров:  $r_0=2.7~\text{нм},~a=0,5~\text{нм},~T=300~\text{K},~\alpha$ =0.005 эВ нм³ и R = 3 нм

метричной непроницаемой стенкой и  $\delta$ -функциональной ямой, моделирующей притяжение звеньев полимерной молекулы к стенкам цилиндрической поры

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha \delta(r - r_0), & 0 \le r < R \\ \infty, & r = R \end{cases}$$

В этом случае решение уравнения (7) записывается в виде

$$\begin{cases} \psi_{I} = A \left( 1 - \frac{K_{0}(qr_{0})}{I_{0}(qr_{0})} \frac{I_{0}(qR)}{K_{0}(qR)} \right) I_{0}(qr), & 0 < r < r_{0} \\ \psi_{II} = A \left( I_{0}(qr) - \frac{I_{0}(qR)}{K_{0}(qR)} K_{0}(qr) \right) & r_{0} < r < R \end{cases}$$
(36)

Здесь  $I_0(qr_0)$ ,  $K_0(qr_0)$  — функции Бесселя мнимого аргумента.

Параметр q является корнем уравнения

$$K_0(qr_0)I_0(qr_0) = \frac{a^2kT}{6\alpha r_0} + I_0^2(qr_0)\frac{K_0(qR)}{I_0(qR)}$$

Радиальная зависимость концентрации звеньев в цилиндрической поре показана на рис. 9.

Для сферической поры в простейшей модели чисто отталкивательного потенциала (твердая стенка) пространственная локальная концентрация звеньев цепи  $n_R(\mathbf{r})$  определяется на основе решения уравнения (7) в шаровой области с нулевыми условиями на граничной сфере и имеет следующий вид [1] (Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю, Хохлов А.Р., 1979):

$$n_R(\mathbf{r}) = \left(\frac{N}{2\pi Rr^2}\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{R}r\right). \tag{37}$$

В таком приближении максимальная плотность звеньев формируется в центре полости, плавно спадая до нуля у стенок поры.

Для случая полимерной цепи в сферической поре с δ -функциональным потенциалом притяжения получаем следующее решение

$$\begin{cases} \psi_{I} = A \frac{sh(qr)}{r}, & 0 < r < r_{0} \\ \psi_{II} = A \frac{sh(qr_{0})}{sh(q(R-r_{0}))} \frac{sh(q(R-r))}{r} & r_{0} < r < R, (38) \end{cases}$$

где q является корнем уравнения

$$q(cth(qr_0)+cth(q(R-r_0)))=\frac{6\alpha}{a^2kT}$$
.

Радиальное распределение плотности звеньев для случая сферической поры представлено на рис. 10. Обращает на себя внимание качественное сходство поведения кривых для цилиндрических и сферических пор.

#### Заключение

Таким образом, плавный адсорбционный потенциал стенок нанопор и наночастиц в случае физической – вандерваальсовой адсорбции может быть эффективно представлен комбинацией простейших модельных потенциалов «твердая стенка – дельтафункциональная яма». При этом для распределенной плотности звеньев макроцепи получаются аналитические зависимости, несущественно отличающиеся от точных решений, полученных для тестовых потенциалов типа Морзе.

Молекулярно динамическое моделирование, выполненное в [6], для фрагментов лизоцима на поверхности кристаллического кварца и графита показало, что распределение звеньев белка на плоской поверхности сорбента качественно следует приведенным в данной работе зависимостям. Кроме того, недавно Кручининым Н.Ю. проведено молекулярно-динамическое исследование конформационных изменений биополимерной молекулы в цилиндрической поре оксида алюминия и получены аппроксимации радиальных зависимостей плотности звеньев макромолекулы в нанополости, также соответствующие кривой рис. 7. Это обстоятельство служит дополнительным весомым подтверждением правомочности использования простой модели, развитой в данной работе.

Список использованной литературы:

2. Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир. 1980. – 436 с.

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №06-08-00168-а2006\_фоин и №08-02-99035-р\_офи) и Министерством образования и науки России (задание Рособразования №1.3.06).

<sup>1.</sup> Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. Гл. ред.физ.-мат. лит. 1989. - 344 с.

<sup>3.</sup> Кучеренко М.Г. К вопросу о кинетике молекулярной десорбции // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. -№5 (15). – С. 92-97. 4. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Диффузия наночастиц в разреженном газе // Журнал технической физики. 2002. -Т. 72. –Вып. 7. – С. 13-20.

<sup>5.</sup> Кучеренко М.Г., Игнатьев А.А., Жолудь А.А., Человечков В.В., Чмерева Т.М., Гуньков В.В. Кинетика кислородных фотореакций в структурах адсорбированных макроцепей. Матер. Всеросс. научно-практ. конфер. «Вызовы XXI века и образование». Секция 9. Вопросы фундаментальной и прикладной физики. Оренбург: ОГУ, 2006. – С. 41-48.

<sup>6.</sup> Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. Адсорбция фрагментов лизоцима на поверхности кристалла кварца. МД-моделирование // «Интеграция науки и образования как условие повышения качества подготовки специалистов». Секция 21. Вопросы фундаментальной и прикладной физики. С. 3-11. Материалы всероссийской научно-практической конференции. – Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ, 2008. – 3055 с. ISBN 978-5-7410-0738-9.