

平行板间高分子链构象熵的动力学 Monte Carlo 模拟*

陈英才^{1**} 王超¹ 罗孟波²

(¹ 台州学院物理系 台州 318000) (² 浙江大学物理系 杭州 310027)

摘要 用动力学 Monte Carlo 方法模拟了受限于两平行板之间的高分子链,并用扫描法计算了链的构象熵 S ,研究了构象熵相对于自由链的减小量 ($S_0 - S$) 与平行板间距 D 和高分子链长 n 的关系. 结果证实了 de Gennes 的自由能标度关系,并给出了标度关系适用的范围. 当 D 非常小时,高分子链受到强烈限制, $S_0 - S$ 与 n 成正比,表明单链节受到平行板的平均排斥作用力与链长无关. 随着 D 增大,平行板对构象熵的影响越来越弱,单链节受到平行板的平均排斥作用力随链长的增长而增大. 当 D 比较大时,平行板对构象熵的影响近似可以忽略,高分子链构象熵与自由空间中的结果一致.

关键词 受限高分子链, Monte Carlo 模拟, 扫描法, 构象熵

高分子链在受限空间中的构象变化和动力学行为长期以来一直是高分子科学以及生物科学的重要课题. 这是因为它们与许多实际过程紧密相关,例如,化工领域中胶体稳定与凝聚、流体色谱分析、渗透压色谱分析^[1]、生命过程中生物大分子在生物膜之间的移动,生物科技中 DNA 分子链通过纳米管道的分离^[2],等等. 因此,研究清楚高分子链在受限空间中的静态和动态性质有重要的实际意义.

在对高分子的所有限制形式中,单个界面限制是最简单的一种. de Gennes 首先从理论上研究了端点吸附链在界面附近的构象变化行为^[3]. 界面的存在会影响高分子链的构型和链节分布^[4,5],以及高分子链的形状和空间取向^[6]. 平衡状态下,高分子链总是倾向于远离界面. 若界面和高分子链之间存在相互吸引作用,那么当吸引作用达到临界值时高分子链将发生解附—吸附的相转变,即临界吸附现象^[7~10].

与单个界面相比,受限于平行板之间的高分子链由于受到两个界面的影响,其构象变化及动力学行为将出现更复杂的特征. 当 $D > R_{g0}$ (高分子在自由空间中的回转半径)时,高分子几乎不受界面影响;当 $D < a$ (高分子的持久长度)时,高分子受到界面强烈限制,形成二维结构^[11];当 $a < D < R_{g0}$ 时,高分子链在小尺寸范围内仍具有三维结构,但在大尺寸范围内已形成二维结构^[12]. van Vliet 等^[13,14] 模拟研究了平行板间距

离对高分子链空间取向、形状和尺寸等静态性质的影响,并将高分子链构象变化分成 4 个不同的区域. 模拟结果表明,随着平板间距离减小,高分子链先改变空间取向,随后不断塌缩,在 $D \approx n^{0.6}$ 时尺寸达到最小值;随着平板间距离进一步减小,尺寸迅速增大. Nie 等^[15] 研究了平行板间距对三嵌段共聚物熔体的影响. 模拟发现板间距对有序—无序转变温度以及共聚物构象都有显著影响,而且结果表明在熔体条件下共聚物尺寸随板间距也存在极小值. 这说明平行板间聚合物尺寸极小值不仅发生在稀溶液体系,而且在熔体条件下依然存在. Bonthuis 等^[16] 从实验方面研究了 DNA 链在平行板间的静态性质和动态性质,发现当 $2a < D < 2R_{g0}$ 时回转半径在界面上的投影满足标度关系 $R_{\parallel} \propto aN^{\frac{3}{5}}(\frac{R_{g0}}{D})^{1/4}$,弛豫时间满足 $\tau \propto (\frac{R_{g0}}{D})^{7/6}$,这与 de Gennes^[12] 和 Brochard^[17] 的理论结果相一致. 近来又有研究组^[18~20] 在模拟中引入高分子链与平行板之间的吸引相互作用,发现高分子链发生了更丰富的变化.

对受限于平行板之间的高分子而言,随着平板间距离减小,高分子链可取的构象数目不断减少,从而导致高分子链构象熵不断减小,自由能不断增加. de Gennes^[12] 认为在浓溶液或亚溶液或受限比较强烈的情况下,一个高分子链可看作一系列链滴(blob)顺序连接而成. 链滴满足高斯分布,每

* 2009-10-09 收稿,2010-02-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874088)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: cych@tzc.edu.cn

个链滴包含若干个链节,链节之间满足稀溶液中的排除体积作用.从该图像出发,de Gennes 预言当 $a < D < R_{g0}$ 时高分子链自由能增加量 ΔF 满足标度关系: $\Delta F \propto n(D/a)^{-1/\nu}$, 其中指数 $\nu = 0.6$. Cifra 等^[21] 曾用 Monte Carlo 方法模拟研究了高分子链自由能随平行板间距的变化,并得到 $\Delta F \propto n^{0.94}(D/a)^{-1.57}$. Dimitrov 等^[22] 通过分子动力学模拟得到了高分子链在平板间满足的众多标度关系,并证实了 de Gennes 预言的正确性,但指出在所有的标度关系中板间距 D 需修正为 $D + a$.

按照统计物理的观点,高分子链构象性质(如尺寸、形状等)的变化与自由能紧密相关,因此研究清楚自由能的变化有助于更全面的理解平板间高分子链复杂的构象性质,但目前关于的这方面的报道却并不常见.虽然 de Gennes 的预言^[12] 揭示了一定条件下自由能的变化规律,但不能反映自由能随平行板间距变化的整体图像.本文拟采用动力学 Monte Carlo 方法模拟受限于两平行板之间的高分子链,并利用扫描法^[23,24] 计算构象熵,研究平板间距离对高分子链构象和构象熵的影响.

1 模型与模拟方法

我们的系统建立在简单立方点阵上,图 1 为模拟系统的二维示意图.间距为 D 的两个无限大不可穿透平行板与 z 轴垂直,系统在 x 、 y 方向没有任何限制.一条高分子链处在平行板之间,其一个端点固定在 $(0,0,D/2)$ 位置.

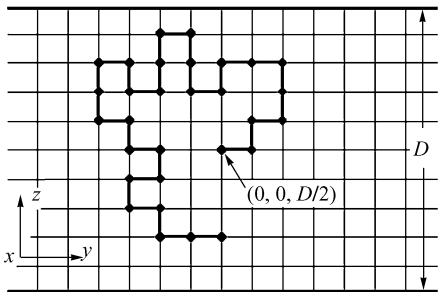


Fig. 1 Sketch map of the simulation system
The two thick lines represent the two infinite parallel plates with distance D ; The two plates are perpendicular to the z -axis, and there are no confinement in the x and the y direction; A polymer chain is confined between the two plates with one end fixed at $(0,0,D/2)$.

本文采用简立方点阵上的自回避无规行走高分子链(SAW)模型.长度为 n 的高分子链由 n 个

全同链节顺序连接而成,连接两个链节的键长等于一个晶格常数.链节之间以及链节与平板之间满足排除体积条件,即,一个格点既不能同时被多个链节占据,也不能同时被链节和平板占据.高分子链的初始构象用 Monte Carlo 方法生成,先将第一个链节固定在 $(0,0,D/2)$ 位置,然后依次随机选择格点作为其它链节的位置.

当高分子链生成后,我们让高分子链经过足够长时间的 Brownian 运动达到平衡.在实际模拟中,随机选择一个链节(第一个链节除外)并尝试让其运动.通过链节的尝试运动,高分子链将不断改变自己的构象和空间位置.当前模型下链节的运动模式有 3 种,即端点链节运动、双链节 90° 运动和弯曲构象的单链节运动^[25].我们定义一个 Monte Carlo 步长为时间单位,在一个 Monte Carlo 步长内有 n 次尝试运动.在系统达到平衡状态之后,我们继续让高分子链运动,从而可以得 $N(=10^5)$ 个独立构象.

利用 Meirovitch^[23,24] 提出的扫描法,通过重新生成上面提到的 N 个独立构象便可以得到高分子链的构象熵 S :

$$S = - \frac{k_B}{N} \sum_{i=1}^N \ln P_i(b) \tag{1}$$

式中 b 为扫描步长, $P_i(b)$ 为第 i 个构象的生成概率. $P_i(b)$ 又可表示为:

$$P_i(b) = q^{-1} \prod_{k=2}^n p_{ik}(\varphi_k | \varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_k, \cdots, \varphi_{n-1}, b) \tag{2}$$

其中, q 表示简立方格子有效配位数; φ_k 表示第 i 个构象中第 k 个链节相对于第 $k-1$ 个链节的方向单位矢量; $p_{ik}(\varphi_k | \varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_k, \cdots, \varphi_{n-1}, b)$ 表示重新生成第 i 个构象到第 $k-1$ 个链节时,在接下来 b 个链节的所有生成方式中第 k 个链节取 φ_k 方向的概率.

在计算高分子链构象熵时我们选择扫描步长 $b = 5$, 同时为了讨论问题方便我们取构象熵 S 以 k_B 为单位,因此公式(1)可重新表示为:

$$S = - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln P_i(b) \tag{3}$$

我们还计算了与高分子构象有关的其他物理量,如均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 、非球形因子 $\langle A \rangle$ 、空间取向角 α 和 β . 三维空间中高分子链的瞬时形状为椭球,表征椭球的 3 个主轴分量即为均方回转半径张量的 3 个本征值 L_1^2 , L_2^2 , 和 L_3^2 (L_1^2

$\leq L_2^2 \leq L_3^2, R_g^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2$). 瞬时形状可以简单地由非球形因子 $\langle A \rangle^{[26]}$:

$$\langle A \rangle = \left\langle \sum_{i>j}^3 (L_i^2 - L_j^2)^2 / 2 \left(\sum_{i=1}^3 L_i^2 \right)^2 \right\rangle \quad (4)$$

表征. $\langle A \rangle$ 的值介于 0 到 1 之间, $\langle A \rangle = 0$ 对应于球对称的链构型, $\langle A \rangle = 1$ 对应于无限长棒状链构型. 在分子物理中, 通常用椭球的 3 个主轴分量与坐标轴的夹角描述分子链的空间取向^[13]. 考虑到 L_3 为最长主轴分量, 随着平行板间距 D 减小, L_3 将最先受到平板的影响, 因此我们用 L_3 与 x 和 z 轴的夹角 α 和 β 来描述分子链在平板间的空间取向, 这里 α 和 β 的取值范围都在 $0 \sim 90^\circ$ 之间. 因为 y 和 x 轴对称, 所以 L_3 与 y 轴的夹角不需计算.

在模型中, 我们取晶格常数为长度单位. 这样, 如果平行板间距 $D > 2n$, 那么平板将不会对分子链产生任何影响, 因此, 我们将 D 的取值限定在 $2 \sim 2n$ 之间.

分子链的空间尺寸与链长 n 有关, 如自由空间中均方回转半径满足 $\langle R_g^2 \rangle \propto n^{2\nu}$. 对于二维和三维自由空间中的 SAW 链, 标度指数分别为 $\nu \approx 0.75$ 和 0.6 ^[25], 我们的模拟也得到了同样的结果. 对于平行板受限情形, $\langle R_g^2 \rangle \propto n^{2\nu}$ 的关系只在一定的链长范围内成立, 而且指数 ν 的值也不恒等于 0.6 . 在板间距 D 一定的条件下, 当链长 n 比较小时, 平行板对分子链的限制可以忽略, $\langle R_g^2 \rangle$ 随 n 的变化与自由空间的情形完全相同, 即 $\nu = 0.6$; 当链长 n 很大时, 分子链受到平行板的强烈限制, 从而在平行板间形成准二维结构, $\langle R_g^2 \rangle$ 随 n 又出现标度关系 $\langle R_g^2 \rangle \propto n^{2\nu}$, 不过这里 $\nu = 0.75$. 为了比较不同长度分子链的模拟结果, 本文沿用 van Vliet 等的做法, 引入约化宽度 $\Delta = D/n^\nu$ ^[13], 其中 ν 取 0.6 .

2 模拟结果与讨论

图 2 给出了均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 及其 3 个分量 $\langle R_{gi}^2 \rangle$ ($\langle R_{gx}^2 \rangle$, $\langle R_{gy}^2 \rangle$, $\langle R_{gz}^2 \rangle$), 非球形因子 $\langle A \rangle$, 以及空间取向角 α, β 随约化宽度 Δ 的变化关系, 其中 $\langle R_g^2 \rangle >_0$, $\langle R_{gi}^2 \rangle_0$, $\langle A \rangle_0$ 分别表示自由空间中分子链均方回转半径及其 3 个分量和非球形因子. 由图 2 可以看出, 长度不同的高分子链都具有相同的变化规律, 比值 $\langle R_{gi}^2 \rangle / \langle R_{gi}^2 \rangle_0$, $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle_0$ 和 $\langle A \rangle / \langle A \rangle_0$ 以及空间取向角 α, β 均在 $\Delta < 3$ 时才发生明显变化. 由此, 可将平行

板对高分子链的影响粗略分为两个不同的区域, 近自由区 ($\Delta > 3$) 和受限区 ($\Delta < 3$).

在近自由区 ($\Delta > 3$), 高分子链在平行板间的统计行为与在自由空间几乎相同, 平行板的影响近似可以忽略. 在近自由区, 我们的计算结果 $\langle A \rangle \approx 0.4$ 与早期的模拟结果^[26]一致, 空间取向角 $\alpha = \beta \approx 57.3^\circ$ 也与理论值相符^[5]. 在受限区 ($\Delta < 3$), 高分子链明显受到平行板的影响. 由图 2(a)、(b) 可以看出, 随着 Δ 减小, 高分子链在 z 方向 (与平行板垂直) 最先受到影响, $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 快速减小, 而 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 几乎保持不变, 这导致 $\langle R_g^2 \rangle$ ($= \langle R_{gx}^2 \rangle + \langle R_{gy}^2 \rangle + \langle R_{gz}^2 \rangle$) 不断减小; 当 $\Delta \leq 1$ 时 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 减小趋势逐渐变缓, 而 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 却迅速增大, 这说明高分子链出现由三维向二维的转变, $\langle R_g^2 \rangle$ 迅速增大. $\langle R_g^2 \rangle$ 随约化宽度 Δ 的变化存在极小值, 而且极小值大约出现在 $\Delta = 1$, 即 $D = n^\nu$ ($\nu = 0.6$) 附近, 如图 2(b) 所示, 这与 Brinke 的结果^[13,14]相一致. 由图 2(c)、(d) 可以看出, 随着 Δ 减小, $\langle A \rangle$ 不断减小, 这表明分子链球形程度变好; 空间取向角 α 不断变小而 β 则逐渐变大, 这意味着最长主轴 L_3 逐渐转向与平板平面平行. 随着 Δ 进一步减小, 空间取向角 β 趋向 90° , 这说明高分子逐渐形成二维结构, 分子链的形状随之也远离球形出现扁平结构, 从而使得 $\langle A \rangle$ 不断增大.

图 3 给出了构象熵减小量 $S_0 - S$ 随约化宽度 Δ 的变化关系, 其中 S_0 表示分子链在自由空间中的构象熵. 由图可以看出在 $\Delta > 3$ 的情况下, 分子链构象熵的变化很不明显. 这表明在近自由区分子链构象熵几乎也不受平行板的影响. 当 $\Delta < 3$ 时, 构象熵开始随着 Δ 的减小而非线性快速减小.

高分子链在自由空间中的构象熵与链长有关. 当链长不太短时, 分子链构象熵 S_0 与链长 n 之间存在如下关系:

$$S_0 = n \ln Z_{\text{eff}} + (\gamma - 1) \ln(n) + \ln(c) \quad (5)$$

其中 Z_{eff} 为有效配位数, 它与空间格子形状有关; 参数 γ 与空间维数有关. 对于简立方点阵上的自由 SAW 链 $Z_{\text{eff}} = 4.6838$ ^[27], $\gamma = 7/6$ ^[12], $c = 1.17$ ^[28]. 对于受限与平板间的高分子链而言, 如果构象熵 S 在近自由区受平行板的影响可以忽略, 那么 S 随链长 n 的变化规律应当与自由空间的情形相同. 图 4 给出了约化宽度 $\Delta \sim 4, 6, 8$,

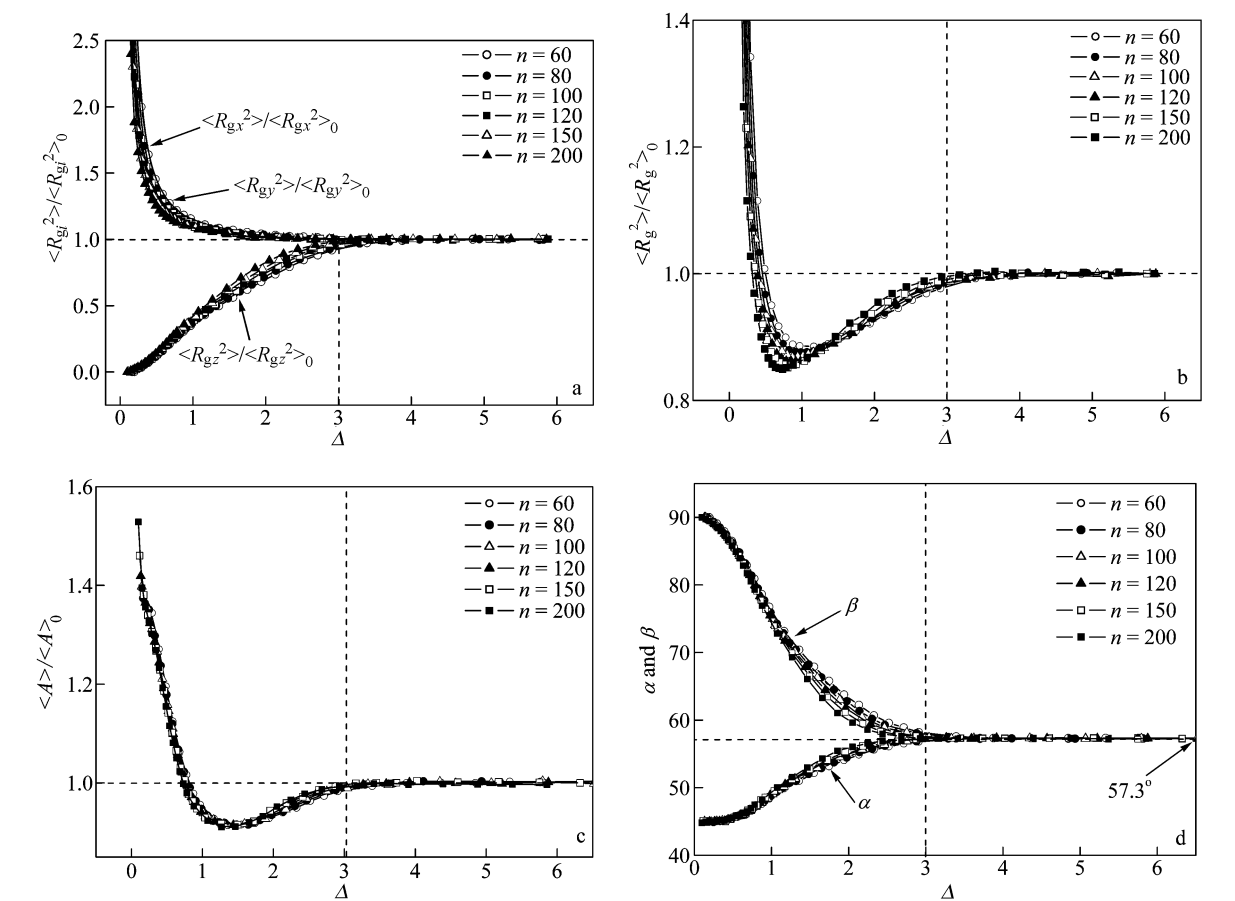


Fig. 2 a) The ratio $\langle R_{gi}^2 \rangle / \langle R_{gi}^2 \rangle_0$ versus the reduced width Δ ; b) The ratio $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle_0$ versus Δ ; c) The ratio $\langle A \rangle / \langle A \rangle_0$ versus Δ ; d) The angles α and β versus Δ

Where $\langle R_g^2 \rangle_0$, $\langle R_{gi}^2 \rangle_0$ and $\langle A \rangle_0$ represent the mean square gyration radius, and its three components, and asphericity factor in the free space respectively, and the polymer chain length $n = 60, 80, 100, 120, 150, 200$

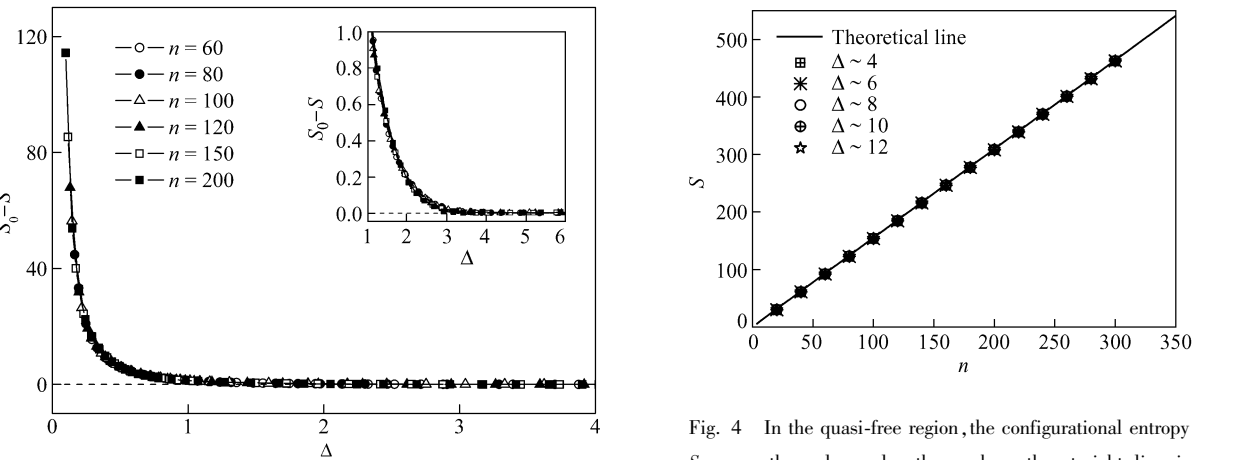


Fig. 3 The reduction of the configurational entropy $S_0 - S$ versus Δ

Where S_0 represents the configurational entropy in the free space, and the polymer chain length $n = 60, 80, 100, 120, 150, 200$

10,12 时高分子链构象熵 S 随链长 n 的变化关系,图中直线由公式(5)得到. 由图可以看出,对

Fig. 4 In the quasi-free region, the configurational entropy S versus the polymer length n , where the straight line is obtained from Eq. (5), and the reduced width $\Delta \sim 4, 6, 8, 10, 12$

于给定的 Δ ,高分子链构象熵 S 随链长 n 的变化与公式(5)描述的理论关系相当一致.

图5 给出了受限区($\Delta < 3$)高分子链构象熵

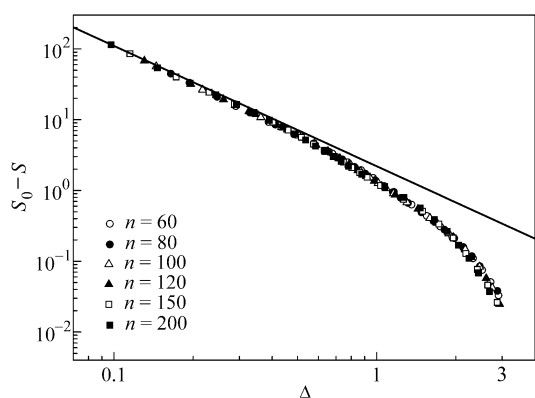


Fig. 5 In the confined region, the reduction of the polymer configurational entropy ($S_0 - S$) versus the reduced width Δ , where the slope of the straight line is -1.7 , and the chain length $n = 60, 80, 100, 120, 150, 200$

减小量($S_0 - S$)随约化宽度 Δ 的双对数变化图形.由图可以看出,随着约化宽度 Δ 减小, $S_0 - S$ 迅速增大.这是因为随着 Δ 减小,高分子链受到的平板的影响越来越明显,构象数目越来越少,从而导致构象熵迅速减小.另外,由图5还可以看出,对于不同长度的高分子链而言, $S_0 - S$ 随约化宽度 Δ 遵从相同的变化规律,可以用统一的函数关系进行描述.特别地,当 $\Delta < 0.3$ 时,构象熵的减小量随 Δ 满足比较好的幂次关系: $S_0 - S \propto \Delta^{-k}$,其中 $k = 1.7$.结合约化宽度 $\Delta = \frac{D}{n^\nu}$ 的定义以及 $\nu = 0.6$ 的取值,该幂次关系可近似表示为:

$$S_0 - S \propto nD^{-1.7} \quad (6)$$

考虑到在我们的系统中不存在其它作用能,因此高分子链自由能 F (以 $k_B T$ 为单位,其中 T 为绝对温度)可表示为: $F = -S$,从而自由能的增量等于构象熵的减小量.这样在 $\Delta < 0.3$ 区域,自由能增量($F - F_0$)可表示为:

$$F - F_0 \propto nD^{-1.7} \quad (7)$$

其中 F_0 为高分子链在自由空间中的自由能. de Gennes^[12]预言当高分子链受到平行板显著限制时,自由能增量的标度关系为 $F - F_0 \propto nD^{-\frac{1}{\nu}} = nD^{-1.7}$.我们的模拟结果表明当 $\Delta < 0.3$ 时,该标

度关系成立.对于 $n = 200$ 的链而言, $\Delta = 0.3$ 对应的平板间距 $D = 7$,此时平行板对高分子链的限制作用已非常明显.随着 Δ 的增大,图5中曲线斜率的绝对值 k 不断增大,在小范围内熵减小量可近似表示为 $S_0 - S \propto n^{kv} D^{-k}$. k 随 Δ 增大表明以下两点事实:(1)因为 $S_0 - S \propto D^{-k}$,所以平行板对高分子熵的影响越来越弱;(2)考虑到 $kv > 1$,因此 D 相同的情况下长链受到的影响比短链明显.

在我们的系统中,高分子链要受到来自平行板的排斥作用力,单个链节受到的平均排斥力 $f \propto \frac{dS}{ndD}$.由 $S_0 - S \propto n^{kv} D^{-k}$ 可以求出 $f \propto n^{kv-1} D^{-k-1}$.当 $\Delta < 0.3$ 时, $kv = 1$,由此我们可以得到结论,在受限很强的情况下,单链节受到平行板的平均排斥作用力与链长无关.当 $0.3 < \Delta < 3$ 时, $kv > 1$,这意味着 D 相同时,单链节受到平行板的作用力与链长有关,链越长单链节受到平行板的作用力越大.当 $\Delta > 3$ 时,平行板对高分子链的影响近似可以忽略,因此高分子链受到的排斥力约为0.

3 结论

用动力学 Monte Carlo 方法和扫描法研究了受限于平行板间的高分子链的构象熵,重点讨论了平行板间距对构象熵的影响.平行板对高分子链构象的影响可分为近自由区和受限区.在近自由区,构象熵几乎不受平行板的影响,其随链长的变化与自由空间中的理论关系相一致.在受限区,构象熵随平行板间距 D 的减小而减小;当 D 非常小时,高分子链受到强烈限制,单链节受到平行板的平均排斥作用力与链长无关.随着 D 增大,平行板对构象熵的影响越来越弱,单链节受到平行板的平均排斥作用力随链长的增长而增大.对于长度不同的高分子链,构象熵减小量($S_0 - S$)随约化宽度 $\Delta (= D/n^\nu)$ 满足相同的规律,特别是当 $\Delta < 0.3$ 时存在幂次关系 $S_0 - S \propto nD^{-1.7}$,这与 de Gennes 预言的标度关系相一致.

REFERENCES

- 1 Eisenriegler R. Polymer Near Surface. Singapore: World Scientific, 1993. 26 ~ 246
- 2 Han J, Turner S W, Craighead H G. Phys Rev Lett, 1999, 83(8): 1688 ~ 1691
- 3 de Gennes P G. Soft Interface. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 97 ~ 106

4 Chen Y C, Luo M B. J Zhejiang Univ Sci B, 2005, 6B: 1130 ~ 1134

5 Chen Y C, Luo M B. Int J Mod Phys B, 2007, 21: 1787 ~ 1795

6 Luo M B, Chen Y C, Huang J H, Xu J M. Acta Phys Chim Sin, 2001, 17: 422 ~ 426

7 Descas R, Sommer J U, Blumen A. J Chem Phys, 2004, 120: 8831 ~ 8840

8 Ziebarth J D, Wang Y M, Polotsky A, Luo M B. Macromolecules, 2007, 40: 3498 ~ 3504

9 van Rensburg E J J, Rechnitzer A. J. Phys A, 2004, 37: 6875 ~ 6898

10 Luo M B. J Chem Phys, 2008, 128: 044912 ~ 044915

11 Odijk T. Macromolecules, 1983, 16: 1340 ~ 1344

12 de Gennes P G. Scaling Concepts in polymer Physics. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1972. 38 ~ 51

13 van Vliet J H, Brinke G. J Chem Phys, 1990, 93(2): 1436 ~ 1441

14 van Vliet J H, Luyten M C, Brinke G. Macromolecules 1992, 25(14): 3802 ~ 3806

15 Nie Z H, Su Z H, Sun Z Y, Shi T F, An L J. Macromol Theory Simul, 2005, 14(8): 463 ~ 473

16 Bonthuis D J, Meyer C, Dtein D, Dekker C. Phys Rev Lett, 2008, 101(10): 108303-1 ~ 108303-4

17 Brochard F. J Phys, 1977, 38: 1285 ~ 1289

18 Romiszowski P, Sikorski A. Acta Phys Pol B, 2007, 38(5): 1891 ~ 1898

19 Sikorski A. J Non-Crystal Solids, 2007, 353: 4596 ~ 4600

20 Shen Yu(沈瑜), Zhang Chaoyun(张朝云), Zhang Linxi(章林溪). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2007, (2): 108 ~ 113

21 Cifra P, Teraoka I. Polymer, 2002, 43: 2409 ~ 2415

22 Dimitrov D I, Milchev A, Binder K, Klushin L I, Skvortsov A M. J Chem Phys, 2008, 128(23): 234902-1 ~ 234902-11

23 Meirovitch H. Macromolecules, 1985, 18: 563 ~ 568

24 Meirovitch H. Macromolecules, 1985, 18: 569 ~ 575

25 Yang Yuliang(杨玉良), Zhang Hongdong(张红东). Monte Carlo Method in Polymer Science(高分子科学中的 Monte Carlo 方法). Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1993. 118 ~ 119

26 Bishop M, Saltiel C J. J Chem Phys, 1988, 88: 3976 ~ 3980

27 Watts M G. J Phys A, 1975, 8: 61 ~ 66

28 Ottinger H C. Macromolecules, 1985, 18: 93 ~ 98

DYNAMICAL MONTE CARLO SIMULATIONS ON THE ENTROPY OF
POLYMER CHAINS CONFINED BETWEEN TWO PARALLEL PLATES

CHEN Yingcai¹, WANG Chao¹, LUO Mengbo²
(¹Department of Physics, Taizhou University, Taizhou 318000)
(²Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Dynamic Monte Carlo simulations are performed for polymer chains confined between two parallel plates. The configurational entropy S of the polymer chain is calculated by using the scanning method, and the influence of the distance D between the two parallel plates and chain length n on the entropy is studied. The dependence of entropy reduction ($S_0 - S$) on D verifies the scaling results of de Gennes. Moreover, our results give the regime of the scaling results. When D is very small, the polymer chains are confined markedly, and $S_0 - S$ is proportional to the polymer chain length. The latter indicates that the average repulsive force of the two plates exerting on one segment tends to be independent of the chain length. With the increase of D , the influence of the two parallel plates on the entropy becomes weaker and weaker, and the average repulsive force exerting on one segment increases with the chain length. At large D , the influence of the plates on the entropy can be ignored, and the configurational entropy becomes the same as that in the free space.

Keywords Confined polymer chain, Monte Carlo simulation, Scanning method, Configurational entropy