

·研究简报·

界面层中模型高分子链构象的统计理论*

唐兵 陈枫 王罗新 吴大诚**

(四川大学纺织学院 成都 610065)

关键词 链构象, 无规行走, 界面层, 受限链, 统计理论

高分子自由链在溶液、熔体或固体中的构象有完整的理论和实验工作, 已是成熟的知识^[1-4]. 近年来, 受限大分子构象的探索已成为新的热点^[5]. 界面是一种最简单的限制, 将对其附近的高分子产生显著的影响. 除理论家的重视以外, 界面附近高分子构象问题还与许多应用领域相关. 例如, 液体高分子的表面张力, 固体高分子的粘附, 滑移, 磨蚀等力学特性, 甚至它们的光学和电学性质都与界面上的组成和分子构象相关^[6].

de Gennes^[7]最早强调界面附近的分子链构象问题的重要性. 他首先从理论上猜测长链的链端若与界面有强吸引作用, 则它们在界面上将会富集. 这种端基附于表面的链, 通常简称为尾形链, 若进一步考虑这种尾形链的相互作用, 认为可能形成磨菇状, 刷状或薄煎饼状的构象^[8-10]. 为了模拟柔性长链在界面附近的行为, 通常用刚性壁附近的普通无规行走或自避行走为基本模型. 采用这些分子模型, 对磨菇状尾形链的构象已有完整的解析和 Monte Carlo 研究^[11-14].

然而, 自 de Gennes 开创性工作之后, 对于界面层中高分子构象的细节还缺乏基本的深入分析. 例如, 在界面层中, 假若端基与界面无特殊相互作用, 尾形链和非端基吸附于界面的分子链都有一定几率, de Gennes 仅简单假定了一种均匀分布, 即尾形链构象形成的几率为 $2/N$ ^[15], 其中 N 为分子链的长度. 因此, 给出界面层中各种构象的分布, 是一个尚须解决的基本的理论问题, 我们曾发表过分布函数形式的结果^[16], 但没有展开系统讨论.

为了分析界面层链构象细节, 我们采用三维

空间中普通无规行走作为模型链, 其平面示意如图1, 图中带有斜短线的水平线代表界面, n 为平面的法向. 我们从界面第0层来考虑. 若端基(在分子链序列中标记为0)置于第0层, 则形成尾形链(见图1a); 而链中任一链单元 x 置于第0层, 都有一定几率(见图1b). 一般来说, 对于长度为 N 的模型分子链, 即 N 步无规行走, 若采用三维立体格点可倒行的模型^[2], 其自由条件下将有 $\Omega_{\text{free}} = 6^N$ 种构象, 这对应于本体中的柔性链. 当模型链的第 x 链单元置于第0层时, 即出现图1(b)的分子链构象, 我们基本任务是推导出模型链的这种构象数的基本公式. 众所周知, 构象数与构象熵可由 Boltzmann 公式联系, 而构象熵是链的自由能的重要组成部分, 是统计热力学的基本物理量^[1-4].

由以前的理论结果可知^[11], 对于端基位于界面的情况, 即尾形链的构象数为

$$\Omega_N = \Omega_{\text{free}} \alpha_1(N) = 6^N / (6\pi N)^{1/2} \quad (1)$$

而链中某一链单元 x 位于界面的分子链, 可视为长度为 x 和 $(N-x)$ 的两条尾形链(如图1b), 其构象数分别为

$$\Omega_x = 6^x \alpha_1(x) = 6^x / (6\pi x)^{1/2} \quad (2)$$

和

$$\Omega_{N-x} = 6^{N-x} \alpha_1(N-x) = 6^{N-x} / [6\pi(N-x)]^{1/2} \quad (3)$$

而这种非端基吸附在界面的分子链, 当视为虚链, 即不考虑排除体积效应时, 子链 i 和子链 $(N-i)$ 并无相互作用, 其总构象数简单为式(2)与(3)的乘积:

$$\Omega_{(x, N-x)} = \Omega_x \Omega_{N-x} = 6^{N-1} / \pi [x(N-x)]^{1/2} \quad (4)$$

* 2002-07-09 收稿, 2002-11-11 修改稿; 国家自然科学基金(基金号 29974019)及高等学校博士点专项科研基金(基金号 20010610024)资助项目; ** 通讯联系人

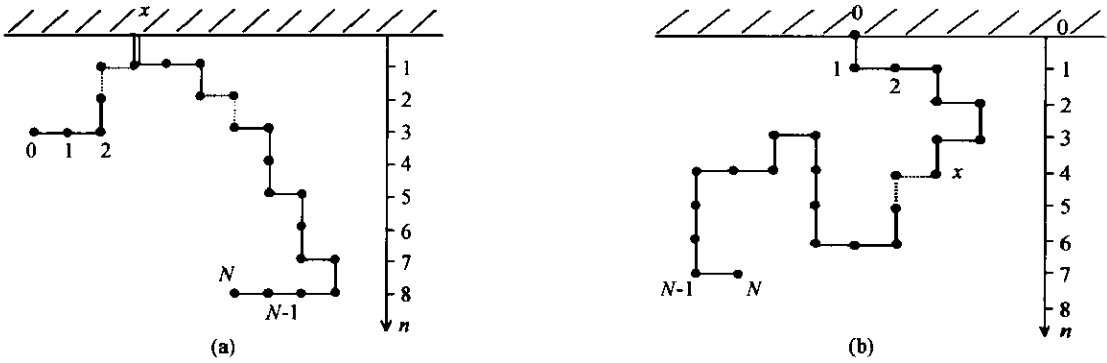


Fig. 1 Molecular conformations of a model chain attached to surface modeling by a normal random walk
a) Tail chain; 2) Non-terminally attached chain

若考虑有且仅有一个非端基链单元位于界面的链,其总的构象数为式(4)的求和,对长链假定,即 $N \rightarrow \infty$ 时,可近似用下列积分表示:

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{tot}} &= \sum_{x=1}^{N-1} \Omega_{(x, N-x)} \\ &\approx 6^{N-1} \int_0^N [\pi^2 (N-x)x]^{-1/2} dx \\ &= \frac{6^{N-1}}{\pi} \arcsin \left(\frac{2x-N}{N} \right) \Big|_0^N \\ &= 6^{N-1}\end{aligned}\tag{5}$$

上式的数值结果十分有趣,它说明对于有一个非端基链单元吸附在界面的链,其完全计数所有的构象,正好为一条自由链构象 Ω_{free} 的 $1/6$. 换言之,平均说来,任一个中间链单元吸附的分子链构象数较自由链构象数减少为 $\Omega_{\text{free}}/6(N-2)$. 当 $N \rightarrow \infty$ 时,这种减少是很大的. 另一方面,这种构象减少不是均匀的,而有一定的分布,可由式(4)与式(5)之比表示

$$f = \frac{\Omega_{(x, N-x)}}{\Omega_{\text{tot}}} = \frac{1}{\pi N \left[\left(1 - \frac{x}{N} \right) \frac{x}{N} \right]^{1/2}}\tag{6}$$

式(6)中所得的关系可变换为

$$f = f_r/N\tag{7}$$

其中

$$f_r = \frac{1}{\pi \left[\left(1 - \frac{x}{N} \right) \frac{x}{N} \right]^{1/2}}\tag{8}$$

上式中的参数 f_r 是相对位置 x/N 的普适函数(图2). 此函数在 $x = N/2$ 处,即链正中央的链单元附壁时,达到其极小值 $f_{r,\min} = 2/\pi \approx 0.63662$. 由上图可知,函数 f_r 具有明显的对称性,其中 x 有物理意义的定义域是 $[1, N-1]$, 且当 $x = 1$ 或 $N-1$

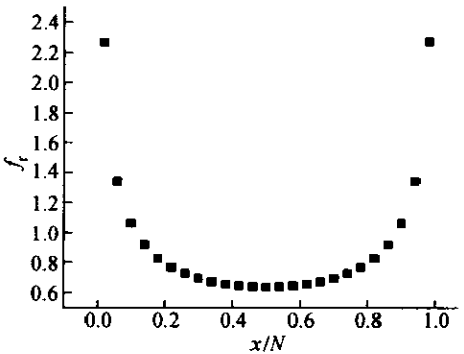


Fig. 2 Conformational distribution function f_r of non-terminally attached chain to surface as general function of relative position x/N for adsorbed group x , where N is chain length.

时, f_r 为最大值 $f_{r,\max} = N/\pi(N-1)^{1/2}$, 并且 $f_{r,\max}$ 具有链长的依赖性,即随 N 增大, $f_{r,\max}$ 将增加. 同时图2清楚表明,端基接近于壁时链段吸附较链中央链段吸附发生的几率要大一些.

由式(6)~式(8)可得出非端基附壁链构象数的基本公式:

$$\Omega_{(x, N-x)} = 6^{N-1} f_r/N\tag{9}$$

对于长度为 N 的链,中间链单元有 $N-2$ 个,因此每个链单元附壁的平均构象数 $\bar{\Omega}_m$ 由式(5)可得出为

$$\bar{\Omega}_m = \frac{\bar{\Omega}_{\text{tot}}}{N-2} = 6^{N-1}/(N-2) \approx 6^{N-1}/N\tag{10}$$

如式(1)比较可知,端基附壁链构象数与上式之比为

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{\Omega_N}{\bar{\Omega}_m} = \frac{6N}{(6\pi N)^{1/2}} \\ &= (6N/\pi)^{1/2} \sim N^{1/2}\end{aligned}\tag{11}$$

由此可见,对于长链($N \rightarrow \infty$),端基附壁的构象对于链中部单个链单元吸附构象相比,将占明显优

势.另一方面, Ω_N 与链中部链单元吸附的总构象数 Ω_{tot} 的比值为:

$$\gamma_2 = \frac{\bar{\Omega}_N}{\Omega_{tot}} = \frac{6}{(6\pi N)^{1/2}} = (6/\pi N)^{1/2} \sim N^{-1/2} \quad (12)$$

因此,在长链的情况下($N \rightarrow \infty$),端基附壁构象数与中部链单元吸附的总构象数相比,将微不足道.

REFERENCES

- 1 Flory P J. Statistical Mechanics of Chain Molecules(链状分子的统计力学). Trans by Wu Dacheng(吴大诚), Gao Yushu(高玉书), Xu Yuanze(许元泽), Zhao Delu(赵德禄). Chengdu(成都): Sichuan Science and Technology Press(四川科技出版社), 1990. 34 ~ 51; 246 ~ 380
- 2 Wu Dacheng(吴大诚). An Introduction to Conformational Statistics of Polymers(高分子构象统计理论导引). Chengdu(成都): Sichuan Education Press(四川教育出版社), 1985. 54 ~ 249
- 3 de Gennes P G. The Scaling Concepts in Polymer Physics(高分子物理学中的标度概念). Trans by Wu Dacheng(吴大诚), Liu Jie(刘杰), Zhu Puxin(朱谱新). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001. 9 ~ 43
- 4 Wu Dacheng(吴大诚), Hsu S L. Scaling and Reputation Theory of Polymers(高分子的标度和蛇行理论). Chengdu(成都): Sichuan Education Press(四川教育出版社), 1989. 22 ~ 87
- 5 Alexei A Gorbunov, Alexander M Skvortsov. Adv Colloid Interface Sci, 1995, 62: 31 ~ 108
- 6 de Gennes P G. Soft Interfaces. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 97 ~ 106
- 7 de Gennes P G. Macromolecules, 1980, 13(5): 1069 ~ 1075
- 8 de Gennes P G. Adv Colloid Interface Sci, 1987, 27: 189 ~ 209
- 9 Milner S T. Science, 1991, 251: 905 ~ 914
- 10 Cazabat A M, Fraysse N, Heslot F, Levinson P, Marsh J, Tiberg F, Valignat M P. Adv Colloid Interface Sci, 1994, 48: 1 ~ 7
- 11 Wu Dacheng(吴大诚), Kang Jian(康健). Science in China(中国科学(B辑)), 1995, 25(11): 1121 ~ 1128
- 12 Wu Dacheng(吴大诚), Kang Jian(康健), Du Peng(杜鹃). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1996, 41: 36 ~ 39
- 13 Liao Qi(廖琦), Wu Dacheng(吴大诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (4): 427 ~ 435
- 14 Fan Ke(樊克), Wu Dacheng(吴大诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (1): 17 ~ 21
- 15 de Gennes P G. C R Acad Sci Paris, 1988, 307: 1841 ~ 1844
- 16 Zhu Puxin, Luo Xiangdong, Li Ruixia, Wu Dacheng. Chinese Journal of Polymer Science, 2002, 20(2): 137 ~ 142

CONFORMATIONAL STATISTICS FOR MODEL POLYMER CHAIN IN INTERFACIAL LAYER

TANG Bing, CHEN Feng, WANG Luoxin, WU Dacheng

(Textile College, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Based on the model of random walk on the simple cubic lattice, the distribution function of conformation of a polymer chain in an interfacial layer was deduced. If the model chain was consisted of N segments, it was possible to form both the tail chain, when the terminal segments were adsorbed at the interface, and the adsorbed chain with the non-terminal group. The conformational number Ω_{tail} of a tail chain is equal to $\Omega_{free}/(6\pi N)^{1/2}$, where Ω_{free} is the conformational number of a chain in free state and equals to 6^N for this random walk model. It was found from theoretical analysis that, for the set of a chain attached non-terminally to the interface, the total conformational number Ω_{tot} is equal to $\Omega_{free}/6$. As an result, the average conformational number $\bar{\Omega}_m$ for the chain attached non-terminally to the interface is $\Omega_{free}/6N$. In the case of short chain, for instance N is equal to about 10, the conformational number Ω_{tail} of tail chain is even larger than the total number Ω_{tot} . In the limitation of long chain, however, the conformational number Ω_{tail} for tail chain is much large than $\bar{\Omega}_m$, but smaller than Ω_{tot} . The conclusion is that the distribution function of conformation for chains in the interfacial layer is not uniform, but has a special distribution form described in this paper.

Key words Chain conformation, Random walk, Interfacial layer, Confined chain, Statistical theory