

## 磁性高分子链的磁性质和构象性质的 Monte Carlo 模拟<sup>\*</sup>

罗孟波<sup>1</sup> 黄建花<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>浙江大学物理系 杭州 310028) (<sup>2</sup>浙江工程学院应用化学系 杭州 310033)

**摘 要** 采用退火(Annealing) Monte Carlo 方法,从高温到低温顺序模拟了简立方格点上考虑最近邻 Ising 相互作用的磁性高分子链在不同温度的磁性质和构象性质.磁性高分子链在低温下存在自发磁矩,无限长链的临界温度  $T_c = 1.77 \pm 0.05 \text{ J/k}_B$ .在临界温度附近,高分子链经历了从伸展的无规线团到紧缩球体的塌缩相变.对链的尺寸、形状、近邻数及能量的分析表明,高分子链的构象性质从温度  $T_c = 1.77$  开始发生较明显的变化,这表明高分子 Ising 链的相变是 Ising 相互作用和链节运动协同作用的结果.

**关键词** 磁性高分子, Monte Carlo 模拟, 相变, 构象

自从 80 年代发现了结构型高分子铁磁材料以来<sup>[1]</sup>,对其磁性机理的探索成了物理学家、材料学家和化学家研究的重要课题<sup>[2-4]</sup>.有机磁体的出现打破了有机物与铁磁无缘的传统观念,更是对传统铁磁理论的挑战.实验上,已经合成了许多类型的铁磁性有机高分子,并对其磁性质进行了仔细的研究<sup>[3-8]</sup>.理论计算也表明这种铁磁性有机磁体存在的可能性<sup>[9-11]</sup>,但至今其磁性的本质仍不清楚<sup>[12]</sup>.铁磁高分子具有低密度、低损耗、易加工、易成膜等特点,在通讯、能源、信息等领域具有较大的应用前景<sup>[6,12]</sup>.

在研究传统无机磁体的磁特性时,Ising、XY、Heisenberg 模型等统计力学模型是主要的研究对象.利用这些模型,对其临界现象、磁响应等做了大量的研究<sup>[13]</sup>.然而从统计力学的角度研究磁性高聚物的临界现象和构象变化的工作却很少<sup>[12,14]</sup>.最近,Garel 等提出了一种铁磁性高分子链的统计模型,研究了磁性链在良溶剂中的临界现象及构象变化情况<sup>[14]</sup>.对于简立方格点上自回避行走(SAW)的高分子链,他们考虑链节之间的 Ising 相互作用,其 Hamiltonian 是:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (1)$$

这里  $\sigma_i$  是链上第  $i$  链节的自旋, $J$  是最近邻自旋之间的耦合系数, $h$  代表外磁场. $\sum_{\langle ij \rangle}$  表示只对最近邻的自旋求和,在简立方格点上,指仅对相距为一个格点常数的二个自旋才考虑其 Ising 相互

作用.为了简单,公式(1)中的自旋  $\sigma$  用量子数  $\pm 1$  表示,耦合系数  $J$  具有能量的单位, $h$  与外磁场成正比但具有能量的单位,普朗克常数、玻尔磁子等常数均已经被  $J$  和  $h$  吸收了.对于铁磁相互作用,取  $J > 0$ .利用平均场理论和 Monte Carlo 模拟,他们发现体系存在低温的自发磁矩,同时构象发生塌缩转变,其临界温度随外磁场的增大而升高<sup>[14]</sup>.

Garel 等用运动的 Monte Carlo 方法结合 Metropolis 重要性抽样方法模拟了一系列温度时磁性高分子的磁矩、比热、链回转半径等性质<sup>[14]</sup>.由于低温下高分子链的运动是极其困难的,若从无规的构象出发,链构象有可能冻结在某一构象,因而不能获得其低温的构象性质.因此 Garel 等利用了一种复杂的算法<sup>[14]</sup>: $p$  个温度( $T_1 > T_2 > \dots > T_p$ )的 Monte Carlo 模拟同时进行,然后通过某种概率交换相邻温度( $T_i$  和  $T_{i+1}$ )的链构象.我们采用退火(Annealing) Monte Carlo 方法,从高温到低温顺序模拟了磁性高分子在不同温度的磁性质和构象性质.退火 Monte Carlo 方法是获得低温下系统性质的一种有效方法,可以获得与实验相一致的结果<sup>[15,16]</sup>,且所模拟的温度数目不受设备的限制.本文模拟了零外场( $h = 0$ )时磁性高分子链在良溶剂中的构象性质、磁性质随温度的变化情况,结果表明磁性高分子链在低温下存在自发磁矩,无限长链的临界温度为  $1.77 \pm 0.05 (\text{J/k}_B)$ , $k_B$  是玻尔兹曼常数.在临界温度附近,高分子链

经历了从伸展的无规线团到紧缩球体的塌缩转变.本文还系统地研究了在临界温度附近磁性质与构象性质之间的关系,指出高分子 Ising 链的相变是 Ising 相互作用和链节运动协同作用的结果.

## 1 模型和模拟方法

Monte Carlo 模拟在简立方格点上进行,高分子的链节只能落在简立方格点上,由化学键结合的两个链节只能落在相邻的两格点上,即键长等于格点常数.链长为  $n$  的高分子链由  $n+1$  个等质量的链节组成,每个链节带有自旋  $\sigma_i = \pm 1$ ,这里  $+1$  表示自旋指向  $z$  轴的正方向, $-1$  表示自旋指向  $z$  轴的负方向.链节之间除考虑自回避以外,还考虑自旋之间的 Ising 相互作用,体系的 Hamiltonian 用公式(1)表示.虽然这种 Ising 相互作用并不总是吸引的,但从结果中我们发现在低温时其净作用是链节间的相互吸引并引起链的塌缩相变.我们知道链节之间的远程吸引势(如分子间范德华势的吸引部分)也能引起链的塌缩相变<sup>[7]</sup>,因此为了讨论的方便,本文没有考虑链节之间的远程吸引势,仅研究考虑 Ising 相互作用对高分子链构象性质的影响.模拟中只考虑一条高分子链,以模拟稀良溶剂中的磁性高分子链.

我们采用动态 Monte Carlo 方法产生样本,其方法是通过高分子链段的运动产生新的构象.并在链构象的运动过程中,不断地降低系统的温度以模拟退火过程.首先在高温下随机生成一条链长为  $n$  的高分子链,并随机给定每个链节的自旋.随后,参照 Gurler 等<sup>[18]</sup>提出的运动方法产生新的链构象,新构象通过末端键的  $90^\circ$  运动、双键的  $180^\circ$  旋转和三键的  $90^\circ$  曲拐运动获得.由于考虑了自旋相互作用,不同的链构象具有不同的能量,因此我们还应用了 Metropolis 重要性抽样方法来有效地产生新构象,即新构象的接受概率为:

$$P = \begin{cases} 1, & \Delta E \leq 0 \\ e^{-\Delta E/k_B T}, & \Delta E > 0 \end{cases} \quad (2)$$

这里  $\Delta E$  是新旧构象的能量差.由于新旧构象之间存在关联,因此短时间内 2 个构象并非独立的.为了消除这种关联,我们在高分子链经历了时间  $\tau$  的布朗运动后才开始记录数据,每次记录数据的时间间隔也为  $\tau$ .时间间隔  $\tau$  取为 SAW 链的弛豫时间,参照文献<sup>[18]</sup>,取  $\tau = 0.25 n^{2.13}$ .这里时间单位是 Monte Carlo 步(MCS),在 1 个 MCS 时间内所有的链节试着运动一次,并且自旋方向也试着

反转一次.每一个温度都运动  $500\tau$  的时间,得到 500 个独立构象,然后降低体系的温度,这时模拟的初始构象即是上一温度的结束构象.

模拟结果还对 100 个初始的高温随机构象求平均,也就是说,对于任一温度我们均产生 50000 个独立构象.

模拟中温度  $T$  以  $J/k_B$  为单位.另外,长度单位取为简立方格点的基矢长,对于简立方格点我们也取为 1.本文模拟的链长从 40,80,直到 300.

## 2 结果与讨论

### 2.1 自发磁化

众所周知,一维 Ising 模型不存在自发磁矩,而二维和三维的 Ising 模型均存在低温的自发磁矩,即存在从磁无序到磁有序的相变<sup>[13]</sup>.本文首先研究磁性高分子链的自发磁化现象.取体系的磁化强度:

$$M = \frac{1}{n+1} \sum_i \sigma_i \quad (3)$$

为序参量,但因为  $h = 0$  时  $M$  的统计平均值  $\langle M \rangle = 0$ ,所以我们用  $M$  的均方值  $\langle M^2 \rangle$  代替.图 1 给出了  $\langle M^2 \rangle$  随温度的变化关系.我们发现  $\langle M^2 \rangle$  在高温时接近于 0,但在低温度下近似为 1,表明铁磁性高分子链 Ising 模型存在自发磁化现象,或者说存在从磁无序到磁有序的相变.我们把  $\langle M^2 \rangle - T$  曲线上变化最陡,即  $d\langle M^2 \rangle/dT$  为极大时的温度值定义为临界温度  $T_c$ ,则临界温度  $T_c$  随链长的增加而增大,见图 2.我们估计当链长为无穷长时,其临界温度约为  $1.77 \pm 0.05$ ,与 Garel 等对比热的模拟结果一致  $(1.80 \pm 0.04)^{[14]}$ ,这也说明我们的退火 Monte Carlo 模拟方法是有效的.

与一维、二维等 Ising 模型不同,高分子链由于链节的运动,链节的近邻数是变化的.如果高分子链 Ising 模型不考虑远程链节间的 Ising 相互作用,那么每个链节就只有二个近邻,这就与一维 Ising 模型一样不存在自发磁矩.这里远程链节是指链顺序上非最近邻的两个链节,并不是指空间上的距离.高分子链 Ising 模型存在自发磁矩,表明链节的近邻数大于 2.图 3 给出链节的平均近邻数  $\langle N_m \rangle$  随温度的变化.可以看到,在临界温度以上,平均近邻数约为 2.5,与一维 Ising 模型的近邻数 2 相差不大,但在临界温度附近,近邻数突然增加,近邻数的增加使相变的发生成为可能.如链长  $n = 300$  的链,在很窄的温度范围内近邻数就达

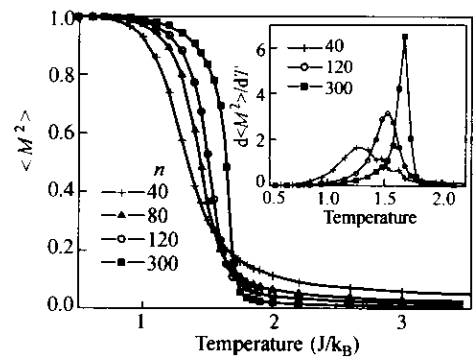


Fig. 1 Plots of the mean-square magnetization  $\langle M^2 \rangle$  versus temperature  $T$  for chain lengths  $n = 80, 120, 160, 240$  and  $300$ , respectively. The inset shows the temperature dependence of  $d\langle M^2 \rangle/dT$ . The height of error bar is shorter than the symbol size.

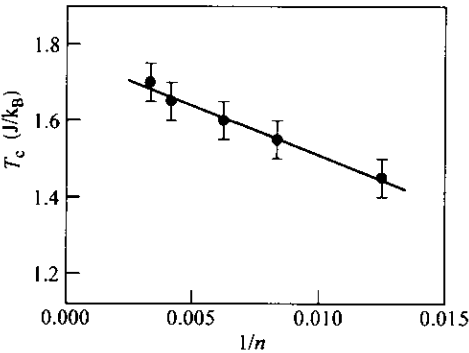


Fig. 2 Dependence of the critical temperature determined from  $d\langle M^2 \rangle/dT$  on  $1/n$  in the chain length range  $n = 80 \sim 300$ . The solid line is a linear fit of the simulation data.

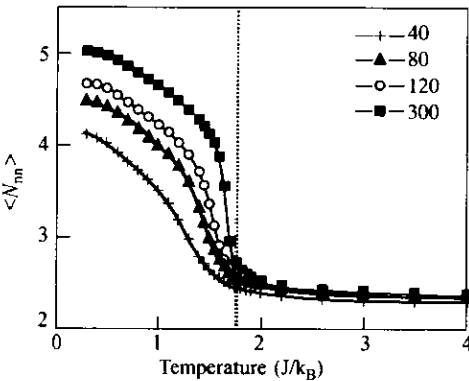


Fig. 3 Mean number of nearest neighbor  $\langle N_{nn} \rangle$  versus temperature  $T$  for chain lengths  $n = 40, 80, 120$ , and  $300$ , respectively. The vertical dotted line indicates the critical temperature for infinite long chain,  $T_c = 1.77$ . The height of error bar is shorter than the symbol size.

到 4, 相当于二维 Ising 模型的近邻数.

2.2 构象随温度的变化

表征链构象性质的物理量主要是均方末端距 (Mean-square end-to-end distance)  $\langle R^2 \rangle$ , 均方回转半径 (Mean-square radius of gyration)  $\langle S^2 \rangle$ , 平均瞬时非球形因子 (Asphericity parameter)  $\langle A \rangle$  等. 我们首先计算了均方回转半径  $\langle S^2 \rangle$  随温度的变化. 回转半径  $S^2$  可以通过回转半径张量

$$S = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n s_i s_i^T = \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{xy} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{xz} & S_{yz} & S_{zz} \end{pmatrix} \quad (4)$$

求得, 其中  $s_i = \text{col}(x_i, y_i, z_i)$  是链中第  $i$  个链节离开质量中心的位置矢量的矩阵,  $\text{col}$  代表行矩阵,  $s_i^T$  是  $s_i$  的转置矩阵. 链长为  $n$  的链有  $n+1$  个链节, 编号为  $0, 1, \dots, n$ . 回转半径  $S^2$  的值为

$$S^2 = S_{xx} + S_{yy} + S_{zz} \quad (5)$$

图 4(a) 给出了不同链长的高分子 Ising 链的均方回转半径  $\langle S^2 \rangle/n$  随温度的变化, 我们发现在临界温度附近均方回转半径有一个明显下降的过程. 利用标度关系  $\langle S^2 \rangle \propto n^{2\nu_s}$ , 我们计算了不同温度时的标度指数  $\nu_s$ . 当温度远高于临界温度时 (如  $T = 4.0$  时), 我们得  $\nu_s \approx 0.6$ , 表明此时高分子链是一种伸展的无规构型; 而当温度远低于临界温度时 (如  $T = 0.6$  时), 我们得到  $\nu_s \approx 0.31 \approx 1/3$ , 表明此时的高分子链是一种紧缩的球体. 标度指数  $\nu_s$  的值表明链发生了从高温的无规线团到低温的紧缩球体的塌缩相变<sup>[14,17]</sup>. 从图 4(a) 可见, 随着链长的增加, 相变越明显, 且转变温度逐渐接近  $T_c = 1.77$ .

公式 (4) 表示的回转半径张量  $S$  能被对角化, 我们把本征值分别记为  $L_1^2, L_2^2$  和  $L_3^2$  ( $L_1^2 \leq L_2^2 \leq L_3^2$ ). 回转半径也可以表示为  $S^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2$ . 虽然高分子链的平均形状是球形, 但其瞬时形状并不是球形, 高分子链的瞬时形状可以用平均非球形因子  $\langle A \rangle$  来表征, 三维空间中  $\langle A \rangle$  定义为<sup>[19]</sup>

$$\langle A \rangle = \left\langle \frac{\sum_{i>j}^3 (L_i^2 - L_j^2)^2}{2 \left( \sum_{i=1}^3 L_i^2 \right)^2} \right\rangle \quad (6)$$

平均非球形因子  $\langle A \rangle$  的值介于 0 与 1 之间,  $\langle A \rangle = 0$  对应于球对称的链构型,  $\langle A \rangle = 1$  对应于无限长棒状的链构型. 图 4(b) 给出了不同链长的高分子 Ising 链的平均非球形因子  $\langle A \rangle$  随温度的变化. 与均方回转半径的变化类似, 在临界温度附近  $\langle A \rangle$  也有一个明显下降的过程. 对于我们所研究

的最长的链  $n = 300$ , 在高温  $T = 5.0$  时,  $\langle A \rangle$  约为 0.44, 表明是一种无规线团; 而当温度  $T = 0.5$  时,  $\langle A \rangle$  只有 0.02, 表明是一个球体, 这也说明高分子链在临界温度附近经历了从高温的无规线团到低温的紧缩球体的塌缩相变。

从图 4 可见, 平均非球形因子  $\langle A \rangle$  与均方回转半径  $\langle S^2 \rangle$  都随着温度的下降而减小, 这也与高分子链的尺寸与形状之间存在关联的结论一致<sup>[20-22]</sup>。

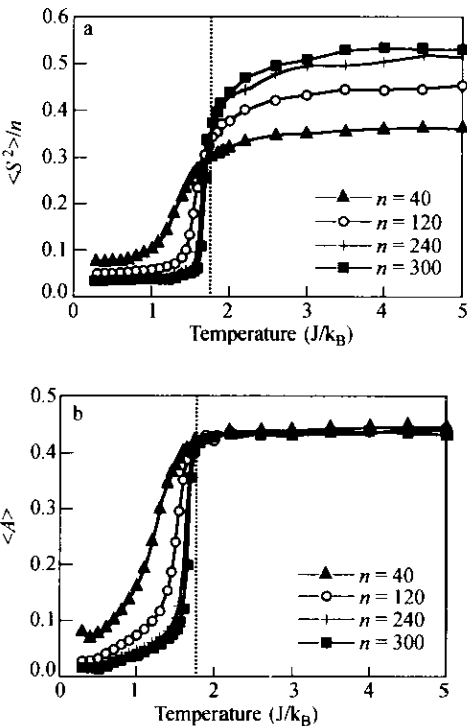


Fig. 4 Plots of the mean-square radius of gyration  $\langle S^2 \rangle/n$  (a) and the asphericity  $A$  (b) versus temperature  $T$ . The dotted lines have the same meaning as that in Fig. 3. The height of error bar is shorter than the symbol size.

本文还计算了高分子链的均方末端距  $\langle R^2 \rangle$  随温度的变化, 图 5 给出均方末端距  $\langle R^2 \rangle$  与均方回转半径  $\langle S^2 \rangle$  之比  $\langle R^2 \rangle/\langle S^2 \rangle$  随温度的变化关系。我们发现, 在临界温度  $T_c = 1.77$  以上,  $\langle R^2 \rangle/\langle S^2 \rangle$  基本与温度无关, 从临界温度开始,  $\langle R^2 \rangle/\langle S^2 \rangle$  的值随温度的降低而急剧下降。从图 5 还可以看出, 临界温度  $T_c = 1.77$  所对应的  $\langle R^2 \rangle/\langle S^2 \rangle$  约等于 6。众所周知, 对于 RW 链或  $\theta$  溶液中的高分子链, 比值  $\langle R^2 \rangle/\langle S^2 \rangle$  接近于 6, 而 SAW 链的  $\langle R^2 \rangle/\langle S^2 \rangle$  由于短链效应而略大于 6。图 5 表明即使在  $T_c$  温度以上, 链节间的 Ising 相互作用也提供了净的相互吸引作用, 在  $T_c$  温度时相互吸引作

用刚好抵消了链节的排斥体积的排斥作用。从图 5 还可以看出, 虽然  $\langle R^2 \rangle/\langle S^2 \rangle$  变化最快的温度在  $T_c$  以下, 且与链长有关, 但链构象发生明显变化的温度却是无限长链的临界温度  $T_c$ 。图 3 给出的近邻数以及图 4(b) 中给出的链形状的变化结果也都证明了这一点。

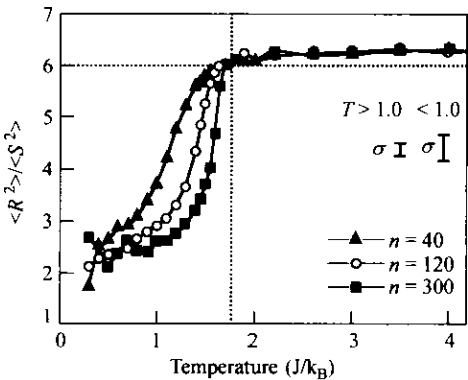


Fig. 5 The characteristic ratio  $\langle R^2 \rangle/\langle S^2 \rangle$  versus temperature  $T$ . The horizontal dash line indicates the value of  $\theta$  state for long chain, and the vertical dotted line has the same meaning as that in Fig. 3. The standard error  $\sigma$  is roughly independent of chain length  $n$ , but dependent on temperature  $T$ . The maximum error bars for temperature  $T < 1.0$  and  $T > 1.0$  are given in the figure.

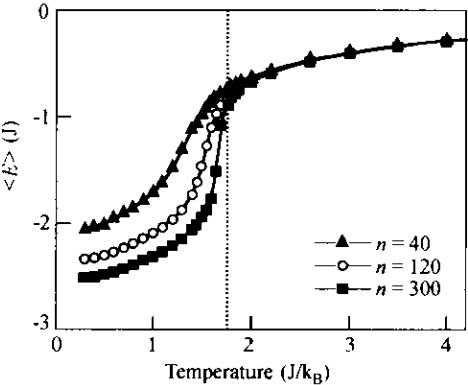


Fig. 6 The energy per segment  $\langle E \rangle$  versus temperature  $T$ . The vertical dotted line indicates the critical temperature for long chain,  $T_c = 1.77$ . The height of error bar is shorter than the symbol size.

从上述结果可以看出, 高分子 Ising 链的构象变化与磁化强度的变化是相互联系的。由于链节之间存在铁磁的 Ising 相互作用, 它力图使链节的自旋排列趋于同一方向以降低体系的能量。在高温下, 只能出现小区域范围内自旋相同的排列(涨

落),总的磁化强度为零,对构象的影响也不大.关于这一点,我们可以从每个链节的平均能量  $\langle E \rangle$  随温度的变化关系(图6)看出,即使在高温下,  $\langle E \rangle$  也明显小于0.但此时  $\langle M^2 \rangle$  约等于0(图1),表明不同小区域的自旋仍时无规的.随着温度的降低,自旋排列一致的区域扩大,体系的能量更低(图6).链节的运动改变了近邻的数目,而近邻数增加(链更致密)则进一步降低体系的能量,二者的协同作用使体系的磁化强度增大,同时链的尺寸减小.并在一定温度下,这种能量的降低足以克服热运动的能量 ( $k_B T$ ),导致相变的发生.可见,高分子 Ising 链的相变是 Ising 相互作用和链节运动共同作用的结果.

本文采用退火 Monte Carlo 方法,从高温到低

温顺序模拟了简立方格点上考虑最近邻 Ising 相互作用的磁性高分子链的磁性质和构象性质.均方磁化强度  $\langle M^2 \rangle$  经历了从高温时的0到低温时的1的变化,表明磁性高分子链在低温下存在自发磁化现象,并估计无限长链的临界温度  $T_c = 1.77 \pm 0.05 \text{ J/k}_B$ . 在临界温度附近,高分子链的尺寸和形状发生了很明显的变化,从尺寸的标度指数和平均非球形因子的模拟发现高分子链经历了从伸展的无规线团到紧缩球体的塌缩相变.对尺寸、形状、近邻数及能量的分析表明,不同链长的高分子链的构象性质都从温度  $T_c = 1.77$  开始发生较明显的变化,这表明高分子 Ising 链的相变是 Ising 相互作用和链构象运动协同作用的结果.

## REFERENCES

- 1 Korshak Y V, Medvedeva T V, Ovchinnikov A A, Spector V N. *Nature*, 1987, 326: 370 ~ 372
- 2 Manriquez J M, Yee G T, Mclean R S, Epstein A J, Miller J S. *Science*, 1991, 252: 1415 ~ 1417
- 3 James M. *J Phys Chem Solid*, 2000, 61: 1865 ~ 1870
- 4 Weng J, Jiang L M, Sun W L, Shen Z Q, Liang S Q. *Polymer*, 2001, 42: 5491 ~ 5494
- 5 Wan Meixiang(万梅香). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1993, 7: 65 ~ 70
- 6 Lin Zhanru(林展如), Ni Xunming(倪训铭), Hu Hanjie(胡汉杰). *Progress in Natural Science(自然科学进展)*, 1997, 7: 29 ~ 34
- 7 Xenikos D G, Müller H, Jouan C, Sulpice A, Tholence J L. *Solid State Comm*, 1997, 102: 681 ~ 685
- 8 Rajca A, Wongsriratanakul J, Rajca S. *Science*, 2001, 294: 1503 ~ 1505
- 9 Takahashi M, Turek P, Nakazawa Y, Tamura M, Nozawa K, Shiomi D, Ishikawa M, Kinoshita M. *Phys Rev Lett*, 1991, 67: 746 ~ 748
- 10 Li Jiabo(李加波), Tang Aoqing(唐敖庆). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1990, 35: 40 ~ 45
- 11 Genin H, Hoffmann R. *Macromolecules*, 1998, 31: 444 ~ 455
- 12 Pope M, Swenberg C E. *Electronic Processes in Organic Crystal and Polymers (second edition)*. New York: Oxford, 1999. 1026 ~ 1080
- 13 Binder K. *Topics in current physics: Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 121 ~ 143
- 14 Garel T, Orland H, Orlandini E. *Eur Phys J*, 1999, B12: 261 ~ 268
- 15 Reichhardt C, Olson C J, Nori F. *Phys Rev*, 1998, B57: 7937 ~ 7943
- 16 Luo M B, Chen Q H, Xu Z A, Jiao Z K. *Chin Phys Lett*, 2001, 18: 584 ~ 586
- 17 Fan Ke(樊克), Wu Dacheng(吴大诚). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (1): 17 ~ 21
- 18 Gurler M T, Crab C C, Dahlin D M, Kovac J. *Macromolecules*, 1983, 16: 398 ~ 403
- 19 Bishop M, Saltiel C J. *J Chem Phys*, 1988, 88: 3976 ~ 3980
- 20 Zifferer G. *J Chem Phys*, 1998, 109: 3691 ~ 3698
- 21 Luo M B, Huang J H, Chen Y C, Xu J M. *Eur Polym J*, 2001, 37: 1587 ~ 1590
- 22 Huang J H, Luo M B, Han S J. *Chin J Polym Sci.*, 2003, 21: 65 ~ 70

## MONTE CARLO STUDY ON MAGNETIC AND CONFIGURATIONAL PROPERTIES OF MAGNETIC POLYMER CHAINS

LUO Mengbo<sup>1</sup> HUANG Jianhua<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

(<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Zhejiang Institute of Science and Technology, Hangzhou 310033)

**Abstract** The magnetic and configurational properties of Ising polymer chains on simple cubic lattice are simulated using annealing Monte Carlo technique. Spontaneous magnetization at low temperature is found for magnetic polymers, and the critical temperature is estimated as  $T_c = 1.77 \pm 0.05 (J/k_B)$  for long chains. At  $T_c$ , the chain also undergoes a collapse transition from a random coil at high temperature to a compacted globule at low temperature. For all simulated chain lengths, it is found that the configurational properties change very little above  $T_c$  but obviously below  $T_c$ . The analysis of chain dimension, shape, nearest neighbor number as well as energy shows that the phase transition of Ising polymer chains results from the cooperation of segment movement and Ising interaction.

**Key words** Magnetic polymer, Monte Carlo simulation, Phase transition, Configuration