

三维吸附紧密高分子单链的力学性质研究*

李 明 章林溪**

(温州大学物理系 温州 325007)

摘 要 采用 PERM(pruned-enriched Rosenbluth method)算法,研究了吸附在界面附近的紧密高分子链力学行为.发现当界面的吸附能比较大时,紧密高分子链从紧贴于吸附界面到逐渐远离的过程中,其外形会经历 4 种典型的变化.同时紧密高分子链的尺寸大小如 $\langle R^2 \rangle / N$ 、 $\langle S^2 \rangle_{xy} / N$ 、 $\langle S^2 \rangle_z / N$,形状参数 $\langle \delta^* \rangle$,热力学性质如每个键的平均自由能 A / N ,平均相互作用能 $\langle U \rangle / N$ 等,甚至所受外力的大小都会同时做出相应的变化,其出现变化的位置也一致.特别是随着紧密高分子链离开吸附界面的过程中,作用于高分子链上的外力明显出现几个力学平台,这与实验得到的结果完全一致.同时还研究了弱吸附能的情况,在这种情况下实验是很难进行的.

关键词 紧密高分子链吸附, 力学性质, PERM 算法

由于在生物工程、纳米材料等学科都广泛地存在着高分子链的吸附问题,所以高分子链在吸附界面附近的物理行为的研究一直都是一个令人感兴趣的问题.吸附界面虽然是一种最简单的限制,但会对其附近的高分子链会产生显著的影响. de Gennes^[1] 最早强调了界面附近的高分子链构象问题的重要性,他首先从理论上研究了高分子链的链端若与界面有强吸引作用,则界面上会富集.吴大诚等对不同维数下端基附壁的尾型链^[2]和环型链^[3]进行了构象统计研究. Casassa^[4,5] 则对高斯链在平面壁附近链段的分布也进行了理论研究.然而由于实验方面的局限,很久以来人们对此认识都难以深入.最近, Hugel^[6] 和张希^[7] 等用 Single-Molecule Force Spectroscopy (SMFS) 方法在实验上测量了在吸附界面附近的高分子链的力学行为,这为深入地研究高分子链在吸附界面附近的力学行为提供了实验基础.通过进一步的实验^[8~11],他们还获得了高分子链在不同溶液情况下固液界面的吸附行为,如高分子链在界面附近的吸附形态、能量等许多非常重要的信息.然而,相对于实验有可以直观、精确、有效地测量高分子链在各种情况下的力、形态、能量等关键参数等诸多优点,计算机模拟在高分子链的吸附问题的研究上也有其独占的优势,它可以进一步地提供在整个吸附过程中有关高分子链形状、大小、构象、热力学性质等物理性质以及它们详细的演化情况.可以完成一些目前实验条件下还无

法完成的特殊实验以及理想实验.也可以从理论上验证这一特殊力学行为的模型与成因.本文采用计算机模拟的方法来研究这一物理问题,一方面是在理论上解释 Hugel^[6] 和张希^[7] 等的实验工作,另一方面是提供那些实验上还未能获得的结果.通过这些研究,将深入了解高分子链在表面吸附过程中的各种行为、构象以及力学性质.

1 模型与计算

本文采用基于三维简立方格点上的自避行走模型,如图 1 所示,在这个模型中,吸附界面所在的位置是 $z = 0$ 的 xy 平面.力作用于紧密高分子链的某一点,使紧密高分子链分成两部分,其长度分别为 a 和 b ,则有 $a + b = N$, 这里 N 是链长.这里采用紧密高分子链模型主要是想模拟蛋白质分子,当然一般蛋白质分子的结构非常复杂,但其有一个最大的特点是结构非常紧密,所以有时候人们可以用紧密高分子链来代替蛋白质分子^[12],另外蛋白质分子一般为单链分子.在这个模型中紧密高分子链与吸附界面之间的吸附作用能为

$$V(z_i) = \begin{cases} \epsilon & z_i = 0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1)$$

这里 z_i 为链中第 i 个链原子的 z 坐标, ϵ 为相应的吸附能($\epsilon < 0$),能量以 $k_B T$ 为单位,那么这个系统的 Helmholtz 能量为

* 2006-03-20 收稿,2006-04-11 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20274040,20574052),教育部“新世纪优秀人才支持计划”,浙江省自然科学基金青年人才培养项目(项目号 R404047)和浙江省自然科学基金(基金号 Y405011)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: lxzhang@hzncnc.com

$$E = \sum_{i < j} \epsilon_c \delta(r_i - r_j) + V \tag{2}$$

这里 ϵ_c 表示一个紧密接触对的互相作用能,以 $k_B T$ 为单位^[13]. 由此可以得到体系的配分函数为

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T) \tag{3}$$

$\sum_i$ 是当紧密高分子链被拉伸到离开 $z = 0$ 平面的距离为 z 时的所有可能构象的求和. 在模拟中,要完全精确地计算系统的配分函数是非常困难的. 在这里采用 PERM (pruned-enriched-Rosenbluth method) 算法^[14] 来计算体系的配分函数. PERM 算法来源于 RR (Rosenbluth-Rosenbluth method) 算法^[15], 它是通过剪除一些低权重分支和细化一些高权重分支为主要手段来提高计算效率的. 当一个分支的权重小于下阀限时, PERM 算法认为该分支对整个计算结果影响太小, 程序就剪除这一分支以减少运算量. 同样的, 当一个分支的权重大于上阀限时, PERM

算法认为该分支对整个计算结果影响比较大, 程序就详细分析这一分支以提高精度. 由于 PERM 算法合理地分配了计算时间, 所以 PERM 算法的效率要比一般的 RR 算法要高的多. Grassberger 曾用此算法模拟了一般的高分子链, 他的结果证明了 PERM 算法对基于立方格点模型上的三维高分子链的模拟是最有效的^[14]. 在本工作中, 上下阀限取值分别在 0.2 和 5.

由体系的配分函数, 可以得到体系的自由能

$$A = -kT \ln Z \tag{4}$$

绝大多数的热力学性质可以写为自由能 A 的函数^[13,16], 比如弹性力 f 可以由自由能 A 对拉伸方向上距离的偏导得到:

$$f = \frac{\partial A}{\partial z} \tag{5}$$

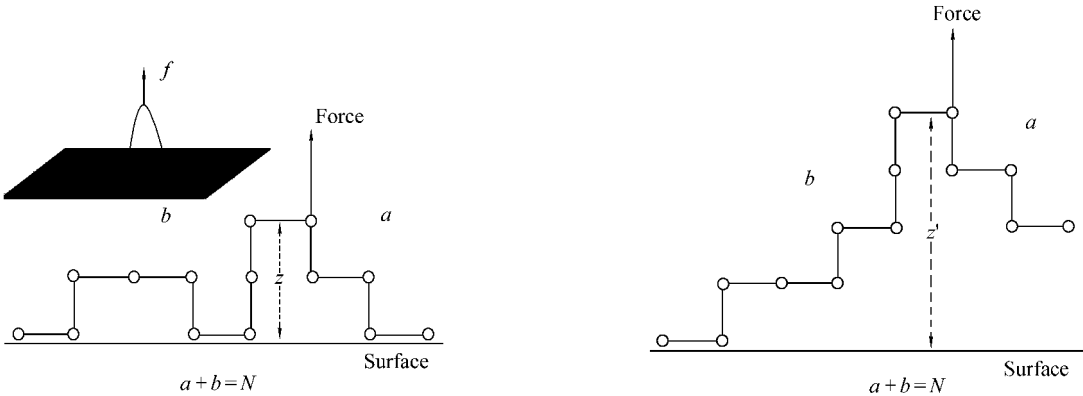


Fig. 1 The sketch map of adsorbed compact chains during the elasticity process
Here (a) and (b) represent two conformations of adsorbed compact chain during this process ;The force acts on different monomer of the chain, a and b represent the length of two sides of the chain, respectively ;Here $N = a + b$, and N is the chain length.

2 结果与讨论

2.1 紧密高分子链的大小与形状

紧密高分子链的尺寸大小可以通过均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 和均方回旋半径 $\langle S^2 \rangle$ 来描写. 由于吸附紧密高分子链是各向异性, 因此用 $\langle S^2 \rangle_{xy}$ 和 $\langle S^2 \rangle_z$ 来代替 $\langle S^2 \rangle$ 更合理. 计算了不同吸附能 ϵ 及外力不同作用点的情况下末端距特征比 $\langle R^2 \rangle/N$ 及 xy 平面与 z 方向上的回旋半径特征比 $\langle S^2 \rangle_{xy}/N$ 、 $\langle S^2 \rangle_z/N$, 结果见图 2. 这里链长 $N = 30$, 键长 $b = 1$. 取 $z_0 = z/N$ 目的是为了忽略链长的影响. 力作用点分别取 $a = 0$ (力作用点在端点), $a = N/5$, 和 $a = N/2$ (力作用点在中点). 吸附

能分别取 $\epsilon = 0, \epsilon = -1$ 和 $\epsilon = -3$. 当吸附能 $\epsilon = 0$ 或 $\epsilon = -1$ 时, 发现吸附界面对高分子链的影响很小, 在紧密高分子链被外力拉离界面的过程中 (即图中 z_0 不断增大的过程), 除了刚开始的微小变化, $\langle R^2 \rangle/N$ 以及 $\langle S^2 \rangle_{xy}/N$ 、 $\langle S^2 \rangle_z/N$ 基本上保持不变. 当吸附能比较大时, 也就是 $\epsilon = -3$ 时, 可以发现上述 3 个值在整个拉伸的过程中均有明显变化. 对于 $\langle R^2 \rangle/N$, 在开始阶段, 其值有一个不明显的下降过程, 然后随着紧密高分子链离开界面的过程, 其值不断地增大. 在到达一定峰值后, $\langle R^2 \rangle/N$ 又急剧地减小到一个定值. 之后, 不论 z_0 如何变化, $\langle R^2 \rangle/N$ 始终保持在这个定值上. 特别值得注意的是, 这个定值的大小与自由状态下紧密

高分子链的 $\langle R^2 \rangle / N$ 值的大小是相同.若紧密高分子链的 $\langle R^2 \rangle / N$ 达到此值,可以认为在这个时候紧密高分子链已经完全脱离了吸附界面,不再受到界面和吸附能的影响.本文中,将这个脱离点称为‘跳跃点’.在整个模拟过程中,我们发现所以存在着‘跳跃点’的物理参数,如这里提到的 $\langle R^2 \rangle / N$ 以及后面将提到的 $\langle \delta^* \rangle$ 、 A/N 、 $\langle U \rangle / N$ 和 f_U 等等,其‘跳跃点’所在位置都保持着一致.对于 $\langle S^2 \rangle_{xy} / N$,计算结果显示,拉伸开始阶段,其值随着 z_0 的增大而不断地减小.到‘跳跃点’后,其值保

持了不变.而对于 $\langle S^2 \rangle_z / N$,开始时的情况则正好相反,计算结果显示,其值随着 z_0 的增大而不断地增大.在‘跳跃点’后不再变化,其大小与自由状态下紧密高分子链的数值大小相同.值得关注的是,当外力的作用点改变时,即 a 不同,计算所得到的结果也会发生较大变化.当外力作用于紧密高分子链的中点时($a = N/2$);‘跳跃点’会出现的比较早.当外力作用在高分子链的一端时($a = N$),则‘跳跃点’较迟出现.

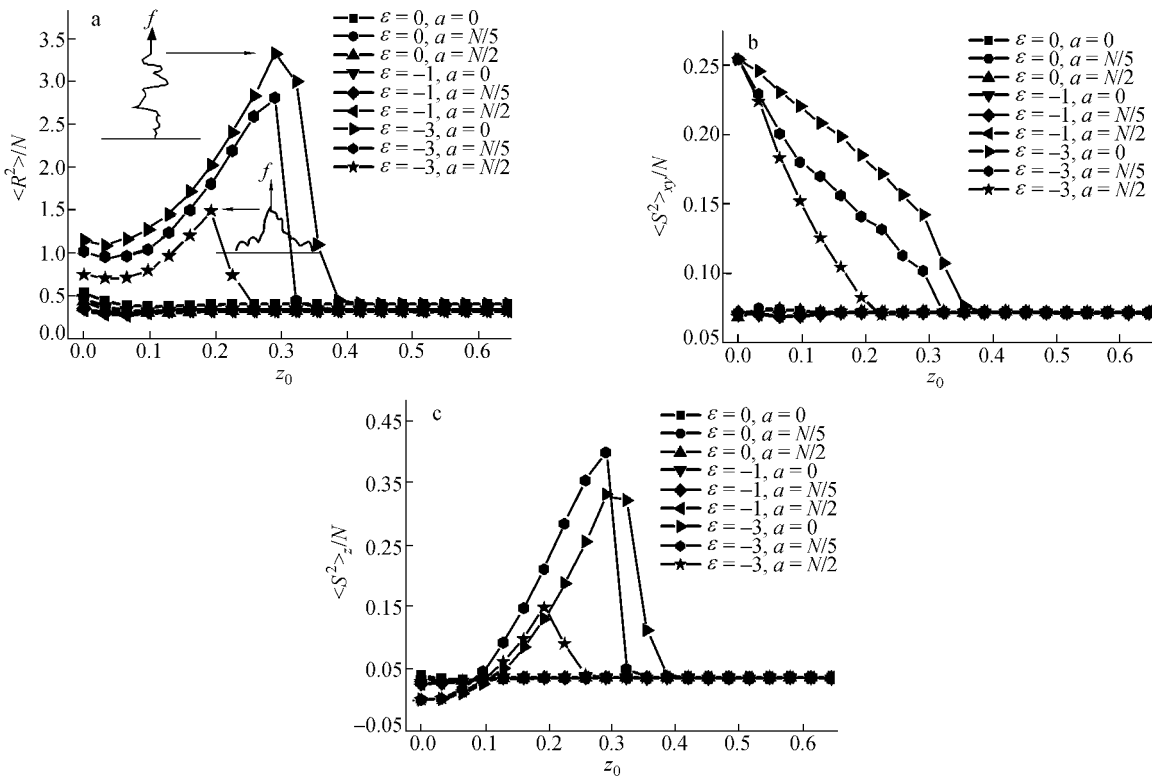


Fig. 2 Characteristic ratios $\langle R^2 \rangle / N$ (a), $\langle S^2 \rangle_{xy} / N$ (b), and $\langle S^2 \rangle_z / N$ (c) as a function of z_0 during the elasticity process for compact chains with $\epsilon = 0, -1, -3$ and $a = 0, N/5, N/2$ ($z_0 = z/N, N = 30$)

高分子链的外形特征一般可以由形状参数 $\langle \delta^* \rangle$ 来描述^[17],其定义为:

$$\langle \delta^* \rangle = 1 - 3 \left\langle \frac{L_1^2 L_2^2 + L_2^2 L_3^2 + L_3^2 L_1^2}{(L_1^2 + L_2^2 + L_3^2)^2} \right\rangle \quad (6)$$

其中 L_1^2, L_2^2, L_3^2 是回转半径张量的特征值, $\langle \delta^* \rangle$ 的变化范围在 0(对应球状)和 1(对应棒状)之间.在图 3 给出了 $N = 30$ 的结果,其他链长的结果非常相似.对于吸附能较小的情况,即 $\epsilon = 0$ 或 $\epsilon = -1$,仍然发现在拉伸过程中吸附界面对紧密高分子链的影响很小.对于吸附能 $\epsilon = -3$ 的情况, $\langle \delta^* \rangle$ 则随着紧密高分子链被拉伸发生较大变化,当紧密高分子链没有被拉伸时,即仅受吸附能的作用下,

这时紧密高分子链紧贴于吸附界面, $\langle \delta^* \rangle$ 的值约 0.45,整个高分子链有些类似于一个煎饼状.随着紧密高分子链缓缓被拉伸离开界面, $\langle \delta^* \rangle$ 值会慢慢减小,直到 0.2 和 0.3 之间(视外力的作用点而定)达到一个极小值,此时高分子链的外观已经逐渐恢复到了近自由状态时的准圆形.之后,随着高分子链继续被外力拉离界面, $\langle \delta^* \rangle$ 值又会缓慢变大,紧密高分子链外观也逐渐演化到了橄榄状.最后,当高分子链完全脱离吸附界面后, $\langle \delta^* \rangle$ 值急剧减小,并达到一个定值,其数值的大小与自由状态下紧密高分子链的数值相同,这个时候紧密高分子链外观近似呈现圆形.

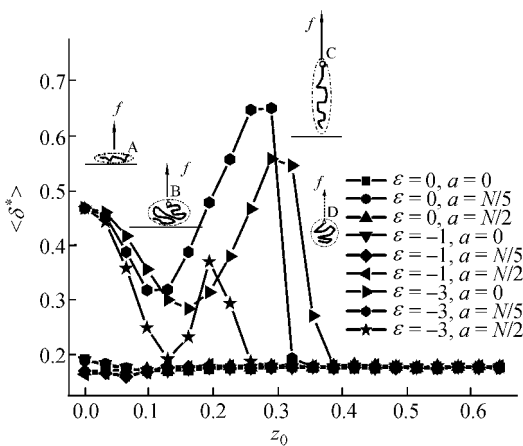


Fig. 3 Shape factor $\langle \delta^* \rangle$ as a function of z_0 during the elasticity process with $\epsilon = 0, -1, -3$ and $a = 0, N/5, N/2$ ($z_0 = z/N, N = 30$)

2.2 热力学性质

根据公式(4),可以容易地得到体系的平均每个键的自由能 A/N ,其结果见图 4.若吸附能为 $\epsilon = -1$ 时,则 A/N 基本上是一条直线,这说明当吸附能的大小和紧密高分子链内部原子间的相互作用能的大小相同的时候,吸附界面对高分子链的影响被大大减弱了.若吸附能为 $\epsilon = 0$ 时, A/N 先缓慢减小,然后归于一个定值.我们知道如果在一个变化过程中一个体系的自由内能 A/N 减小,表明该变化可以自发地完成.若吸附能为 $\epsilon = -3$ 时,根据外力作用点的不同,发现模拟结果为一些斜率不同的直线.在开始阶段,外力作用点在链的中点处($a = N/2$)和 $1/4$ 处($a = N/4$)的 A/N 具有同一个斜率,而作用点在端点处($a = 0$)的链的 A/N 具有另一种斜率.接着,在一个转变点后,外力作用点在链的 $1/4$ 处的 A/N 的斜率突然由前一种斜率变到了后一种斜率.而作用点在链的中央处和端点处的两种链的 A/N 的斜率则继续保持以前的数值.最后,当高分子链完全脱离界面后,3 种 A/N 都归于同一个定值,这个定值和自由状态下紧密高分子链的数值相同.

为了更好地说明问题,根据公式(5),计算了作用在紧密高分子链上的弹性力,结果见图 5.可以发现,当吸附能为 $\epsilon = -3$ 时,高分子链所受到的弹性力根据 z_0 的不同可以明显划分为 3 个力的平台,而且,两个相邻平台之间的间距大致相同.这与 Hugel^[6] 和张希^[7] 等的实验结论相符合.在拉伸的初期,由于外力作用点在链的中央处和 $1/4$ 处的链都有两边被吸附在界面上,所以其所受到的外力大小

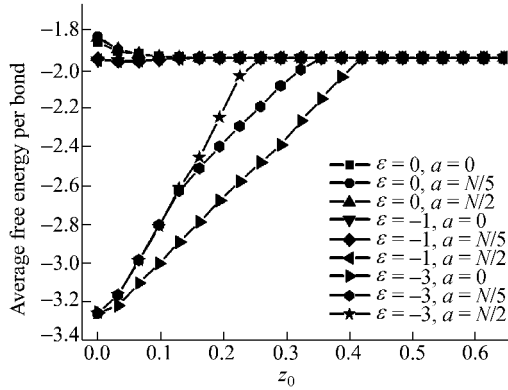


Fig. 4 Average helmholtz free energy per bond as a function of z_0 during the elasticity process for compact chains with $\epsilon = 0, -1, -3$ and $a = 0, N/5, N/2$ ($z_0 = z/N, N = 30$)

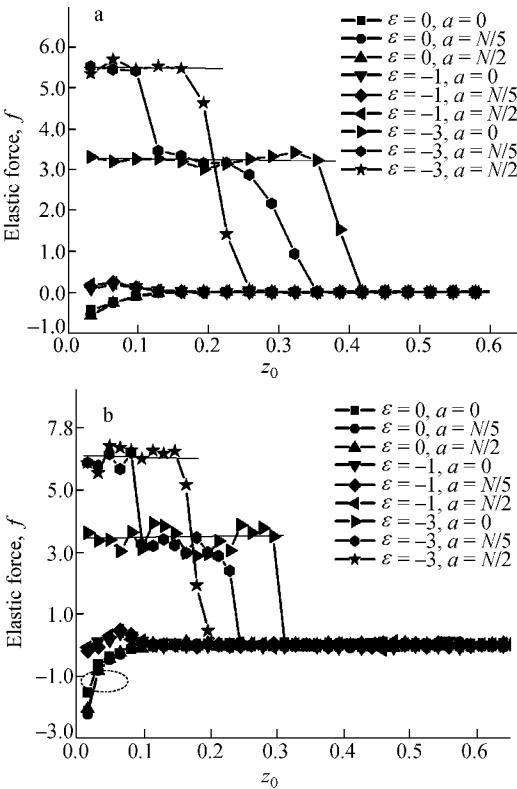


Fig. 5 Elastic force f as a function of z_0 during the elasticity process with $\epsilon = 0, -1, -3$ and $a = 0, N/5, N/2$ Here $z_0 = z/N, N = 30$ (a) and $N = 60$ (b)

一致.而作用点在端点处的链仅有一边被吸附在界面上,所以其所受到外力的大小约为前面两者的一半.随着高分子链离开界面,当外力的作用点在链的 $1/4$ 处的链的首先有一半链脱离界面后,其所受到的外力减少为原来的一半,变得和作用点在端点处的链的情况一致.而作用点在中央处的链的两边此时还未脱离,所受到外力依旧原有数值.由此产生了前面提到的第一次斜率改变和力平台的分

离.最后,当紧密高分子链完全脱离界面的影响时,吸附界面将不对高分子链发生作用,弹性力变为零,这就产生了后一个斜率改变和力平台的分离.

我们还计算了紧密高分子链平均每个键的总能量 $\langle U \rangle / N$ 、平均每个键的吸附能量 $\langle U_a \rangle / N$ 以及平均每个键的接触能 $\langle U_c \rangle / N$,结果见图 6.与图 4 情况类似,当吸附能为 $\epsilon = -1$ 时, $\langle U \rangle / N$ 、 $\langle U_a \rangle / N$ 和 $\langle U_c \rangle / N$ 为是一条直线.当

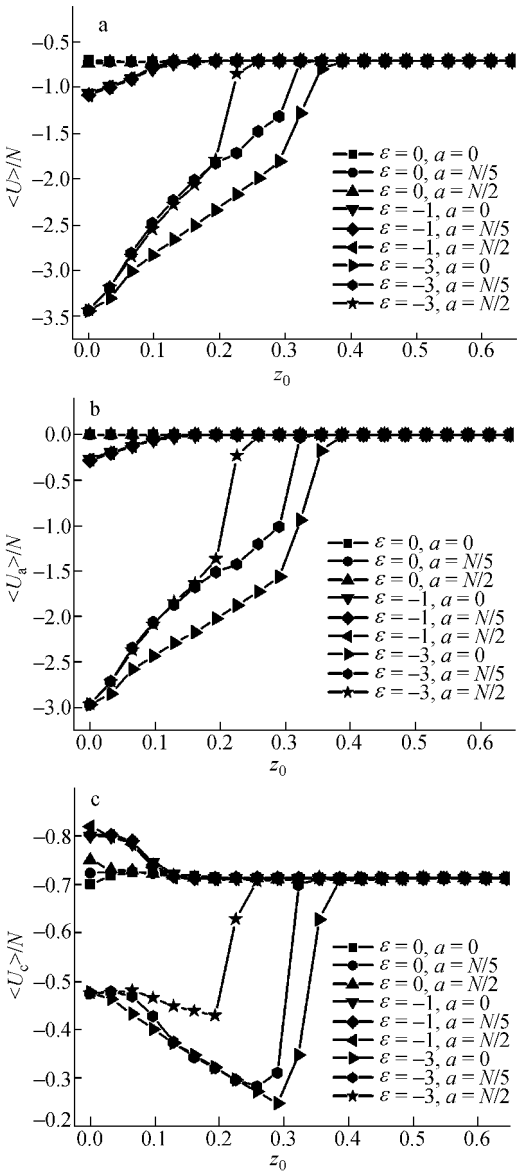


Fig. 6 Average total energy per bond $\langle U \rangle / N$ (a), average attractive energy per bond $\langle U_a \rangle / N$ (b), and average contact energy per bond $\langle U_c \rangle / N$ (c) as a function of z_0 during the elasticity process with $\epsilon = 0, -1, -3$ and $a = 0, N/5, N/2$

Here $z_0 = z / N$ and $N = 30$

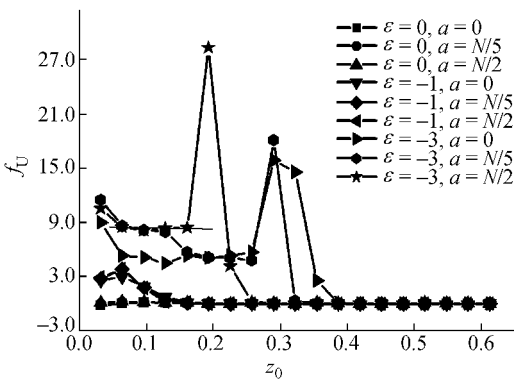


Fig. 7 Energy contribution to elastic force f_U as a function of z_0 during the elasticity process with $\epsilon = 0, -1, -3$ and $a = 0, N/5, N/2$

Here $z_0 = z / N$ and $N = 30$

吸附能为 $\epsilon = 0$ 时,在开始阶段, $\langle U \rangle / N$ 显示为一缓慢增大过程,这说明,若无外力作用,这是个自发过程.之后, $\langle U \rangle / N$ 、 $\langle U_a \rangle / N$ 和 $\langle U_c \rangle / N$ 便很快地归于一定值.这说明除了在近界面附近外,吸附界面对高分子链的影响都很小.当吸附能为 $\epsilon = -3$ 时, $\langle U \rangle / N$ 和 $\langle U_a \rangle / N$ 显示出与平均自由能相似的斜率变化情况,开始阶段,外力作用点在链的中央处和 1/4 处的两种情况有同一种斜率,然后是外力作用点在链的端点处和 1/4 处的两种情况有同一种斜率,最后再归于同一数值. $\langle U_c \rangle / N$ 的情况也有些类似,开始阶段,外力作用点在链的中央处和 1/4 处的两种情况有同一种数值大小,然后是外力作用点在链的端点处和 1/4 处的两种情况有同一种数值大小,最后再归于同一数值.同样地,计算得到的能量对弹性力的贡献 f_U 也出现了和弹性力类似的平台现象,结果见图 7.在图 7 中发现对于吸附能为 $\epsilon = -3$ 时,当紧密高分子链快要完全离开吸附表面时, f_U 存在着极大值,表明这时候能量改变非常明显.这些研究能够加深对紧密高分子链吸附现象的理解.本工作是基于紧密高分子链一直处于平衡态下进行模拟的,也就是拉伸速度非常小.然而在实际情况中,拉伸速度不可能无穷小,因此高分子链是处于非平衡态的情况下被拉升测量的.在这些的情况下,就需要利用非平衡态分子动力学(如拉伸分子动力学)加以解决.这方面的工作,我们将另文介绍.

REFERENCES

- 1 de Gennes P G. Soft Interfaces. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 97 ~ 106
- 2 Tang Bing (唐兵), Chen Feng (陈枫), Wang Luoxin (王罗新), Wu Dacheng (吴大诚). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (2): 306 ~ 308
- 3 Liao Qi (廖琦), Wu Dacheng (吴大诚). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (4): 420 ~ 425
- 4 Casassa E F. Macromolecules, 1984, 17: 601 ~ 604
- 5 Casassa E F. Macromolecules, 1995, 28: 7756 ~ 7763
- 6 Hugel T, Grosholz M, Clausen-Schaumann H, Pfau A, Gaub H, Seitz M. Macromolecules, 2001, 34: 1039 ~ 1047
- 7 Cui S X, Liu C J, Zhang X. Nano Lett, 2003, 3: 245 ~ 248
- 8 Cui S X, Liu C J, Zhang W K, Zhang X, Wu C. Macromolecules, 2003, 36: 3779 ~ 3782
- 9 Zhang W K, Zhang X. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1271 ~ 1295
- 10 Cui S X, Liu C J, Wang Z Q, Zhang X. Macromolecules, 2004, 37: 946 ~ 953
- 11 Haupt B J, Senden T J, Sevick E M. Langmuir, 2002, 18: 2174 ~ 2182
- 12 Chan H S, Dill K A. Macromolecules, 1989, 22: 4559 ~ 4570
- 13 Sun T T, Zhang L X, Chen J, Shen Y. J Chem Phys, 2004, 120: 5469 ~ 5475
- 14 Grassberger P. Phys Rev E, 1997, 56: 3682 ~ 3693
- 15 Rosenbluth M N, Rosenbluth A W. J Chem Phys, 1955, 23: 356 ~ 359
- 16 Shen Y, Zhang L X. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2005, 43: 223 ~ 232
- 17 Jagodzinski O, Eisenriegler E, Kremer K. J Phys I, 1992, 2: 2243 ~ 2279

MECHANICS BEHAVIORS OF ADSORBED THREE-DIMENSIONAL COMPACT CHAINS

LI Ming, ZHANG Linxi

(Department of Physics, Wenzhou University, Wenzhou 325027)

Abstract Elastic behaviors of a single three-dimensional compact chain adsorbed on the attractive surface are investigated using the pruned-enriched-Rosenbluth method (PERM). The size and shape of the chain, such as mean-square end-to-end distance $\langle R^2 \rangle$, mean-square radii of gyration $\langle S^2 \rangle_{xy}$ and $\langle S^2 \rangle_z$, and shape factor $\langle \delta^* \rangle$ are studied with different adsorption interaction energy and different positions of the chain on which the force is exerted. During the elasticity process, the shape factor $\langle \delta^* \rangle$ first decreases with the shape of chains in a sphere, then increases and the chain extends to be a rod shape along the direction of the force. It decreases again, and at the end it remains a constant value. If the chain is far away from the adsorbing surface, all of the conformational properties remain constant, and there would appear the “jump point”. On the other hand, some thermodynamic properties such as the average Helmholtz free energy per bond $\langle A \rangle$, average energy per bond $\langle U \rangle / N$, average attraction energy per bond $\langle U_a \rangle / N$, average contact energy per bond $\langle U_c \rangle / N$, elastic force f and energy contribution to elastic force f_U are also calculated during the elasticity process. Different thermodynamic behaviors are obtained when the force acts on different monomers of the chain. Obviously, there exist several long plateaus for elastic force f with strong adsorption interaction, which agrees well with experimental results. We also discuss elastic behaviors of compact chains with weak adsorption interaction, which cannot be obtained from experimental methods.

Key words Adsorbed compact chains, Elastic behavior, PERM