

拉伸分子动力学方法研究聚乙烯单链的力学行为*

马定洋 章林溪**

(温州大学物理系 温州 325007)

摘 要 采用拉伸分子动力学方法(steered molecular dynamics, SMD)研究一端固定的聚乙烯单链(single polyethylene chain)在被拉伸过程中的力学性质.在拉伸过程中发现平均拉力 $\langle f \rangle$ 受拉伸速度 v 的影响,当 $v < 0.05$ nm/ps 时, $\langle f \rangle$ 在 250 pN 附近会出现一个拉力平台.聚乙烯单链各部分的形状因子在拉伸过程中表现出一定的规律性,总是头部和尾部的形状因子 $\langle \delta_h \rangle$ 、 $\langle \delta_t \rangle$ 先增加然后才是中间部分 $\langle \delta_m \rangle$ 增加.如果按顺序再释放被拉开的聚乙烯单链,就会出现力学回滞现象,这与 Kellermayer 等的力学回滞曲线实验是一致的.力学回滞曲线面积表示耗散能 $\langle E_d \rangle$,与速度 v 满足方程 $\langle E_d \rangle = a + b \times e^{-\alpha v}$,而且在 $v < 0.005$ nm/ps 和 $v > 0.005$ nm/ps 两个速度区域有不同的特性. $\langle E_d \rangle$ 在不同的分子热运动温度区域,也表现出不同的规律性,当温度 $T > 220$ K 时, $\langle E_d \rangle$ 随着温度 T 的升高而减小,这与 Pegoretti 等的实验一致,当 $T < 220$ K 时 $\langle E_d \rangle$ 随着温度 T 的升高而增加.

关键词 拉伸分子动力学, 聚乙烯单链, 力学性质

高分子链的弹性形变是个普遍而又十分重要的现象.但由于研究条件的限制,过去的研究大多停留在对聚合物材料的研究上,人们很难从分子层面上研究高分子链拉伸的微观物理行为.最近,人们采用 Single-Molecular Force Spectroscopy (SMFS)在实验上测量了被拉伸的高分子链的力学特性^[1~5],这类实验具有高度的力学灵敏度能够精确到皮牛(piconewtons, pN),而且可以提供原子 10^{-10} 米级的准确位置,因此在研究单分子链的力学形变方面是非常有效的,而且已经在生物工程、纳米技术等新兴学科中扮演重要的角色,如分离粘在细胞膜上的生物大分子、蛋白质的去折叠过程、药物设计中研究配体与受体之间的相互作用等.因此,深入研究高分子单链的拉伸行为,在许多学科领域有着重要的应用价值.随着计算机技术的发展,计算机模拟对高分子理论的完善和发展起了重要的推动作用^[6~11].拉伸分子动力学模拟(steered molecular dynamics, SMD)^[12~14]正是受原子力显微镜实验的启发而发展起来的.SMD在模拟过程中施加类似于原子力显微镜力的外力(或谐振势)来诱导一个生物分子或高分子单链,其结果可以直接对比实验,并可以完成目前实验条件下无法完成的理想实验.本文就是采用拉伸分子动力学方法来研究拉伸高分子链的构象和力

学性质,一方面可以从理论上来解释实验工作,另一方面也提供了一些在现有实验条件下无法获取的重要信息,例如,形状因子、能量等.

1 模型和算法

本文在研究聚乙烯单链的拉伸过程时,采用了简化的聚乙烯模型(the united atom model of polyethylene)^[15].在这个模型中,把每个甲基(CH_3)或亚甲基(CH_2)都看作是一个原子,这样在计算时可以减少自由度,提高计算速度,并且该模型已经被证明是合理的^[16].

该模型总势能的表达式为: $E_{\text{all}} = E_{\text{stretch}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{vdw}}$,分别是键的伸缩振动势 E_{stretch} 、键的弯曲振动势 E_{bend} 、二面角扭曲势 E_{torsion} 和非成键相互作用势 E_{vdw} .

$$E_{\text{stretch}} = \sum_{i=2}^n \frac{1}{2} k_s (r_i - r_0)^2 \quad (1)$$

这里 $k_s = 2.65 \times 10^5$ kJ/(mol·nm²)和 $r_0 = 0.153$ nm都是常数, r_i 表示相邻两个原子之间的距离.

$$E_{\text{bend}} = \sum_{i=3}^n \frac{1}{2} k_\theta (\cos \theta_i - \cos \theta_0)^2 \quad (2)$$

这里 $k_\theta = 502$ kJ/mol 和 $\theta_0 = 1.920$ 都是常数, θ_i 表示相邻两个键之间的角度.

* 2007-08-17 收稿,2007-09-30 修稿.国家自然科学基金(基金号 20574052,20774066),教育部“新世纪优秀人才支持计划”(项目号 NCET-05-0538)和浙江省自然科学基金青年人才项目(项目号 R404047)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: lxzhang@hzncnc.com

$$E_{\text{torsion}} = \sum_{i=4}^n \frac{1}{2} [k_{\phi}^1 (1 - \cos \phi_i) + k_{\phi}^2 (1 - \cos 2\phi_i) + k_{\phi}^3 (1 - \cos 3\phi_i)] \quad (3)$$

这里 $k_{\phi}^1 = 6.69 \text{ kJ/mol}$ 、 $k_{\phi}^2 = -3.62 \text{ kJ/mol}$ 和 $k_{\phi}^3 = 13.5 \text{ kJ/mol}$ 都是常数, ϕ_i 表示每个扭转角的角度.

$$E_{\text{vdw}} = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

这里 $r_m = 0.45 \text{ nm}$, $\epsilon_{(\text{CH}_2-\text{CH}_2)} = 0.3906 \text{ kJ/mol}$ 和 $\epsilon_{(\text{CH}_2-\text{CH}_3)} = 0.6080 \text{ kJ/mol}$ 都是优化常数, r 表示两个非成键原子间的距离.

图 1 直观地反映了一端被固定的高分子单链沿着某一方向以恒定的速度被拉开的过程. 这里采用一根理想的弹簧粘在链的另一端, 弹簧是模拟 AFM 或 SMFS 中的测力悬臂所设计的. 根据 Hook 定律, 弹簧测量的力满足 $f = k_0 (x - x_0)$, 这里 x_0 是弹簧的原长如图 1(a), x 是被拉伸后弹簧的长度如图 1(b), 这里弹簧的弹性系数假定为 $k_0 = 945 \text{ pN/nm}$. 在采用分子动力学模拟的过程中, 链上每个原子的加速度通过牛顿方程求解, 并且每一个时间步的速度和位移采用 Beeman 算法^[17] 更新. 另外, 系统采用 Berendsen 算法^[18] 得到恒定的温度.

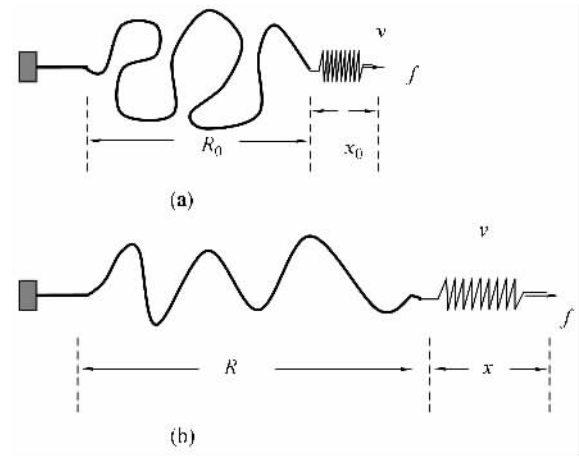


图 1 Schematic sketch of the polyethylene (PE) chain during the pulling process with the first monomer fixed
a) Initial conformation with the end-to-end distance R_0 and the length of the spring x_0 ; and b) A pulling conformation with the end-to-end distance R and the length of the spring x ; The force of the spring is $f = k(x - x_0)$, here k is the spring constant.

模拟开始时, 先随机生成一条链长是 100 的聚乙烯单链, 接着让它在无约束状态下运行 10^8 fs 时间步, 使其达到热平衡. 然后一端固定, 并用理

想弹簧以恒定的速度沿着某一方向拉伸另一端, 在拉伸的过程中各种待测数据被同时记录下来. 以上的拉伸过程被重复了 60 次, 但每一次聚乙烯链的初始构象都不同, 这样就确保了最后获得的统计平均结果更具有代表性.

2 结果与讨论

2.1 速度对拉力的影响

图 2 表示以不同的速度拉伸链长为 100 的聚乙烯单链时, 平均拉力 $\langle f \rangle$ 与聚乙烯单链的末端距 R 的关系. 当拉伸的速度 $v = 0.5 \text{ nm/ps}$ 时, 随着聚乙烯单链末端距 R 的增加平均拉力 $\langle f \rangle$ 相应增大. 如果拉伸速度比较小时, 如 $v = 0.05 \text{ nm/ps}$ 和 0.005 nm/ps , 发现 $\langle f \rangle$ 刚开始时会随着末端距 R 增加而增加, 然后出现一个拉力平台, 在这个过程中 $\langle f \rangle$ 是近似于保持不变的. 这说明拉伸速度比较小时, 平台处的拉伸过程近似于平衡拉伸, 这时速度对拉力的影响就可以被忽略. 另外, 当末端距 R 增加到一定值时拉力会急剧增大, 这说明最初盘绕状态的聚乙烯单链已经被完全拉开, 要想继续拉伸, 外力必须克服二面角、键角的强相互作用力. 当聚合物链被拉开后为了克服二面角、键角的强相互作用力而造成拉力的急剧增加的现象在 Bedro^[19] 等对聚环氧乙烷的研究中也得到了充分验证. 我们在本文中列举了不同速度下的力学拉伸曲线, 得出了速度对拉力的影响并且得到了拉力平台位置 $\langle f \rangle$ 大约为 250 pN .

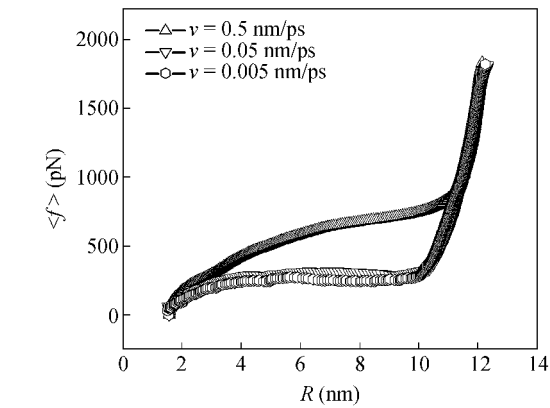
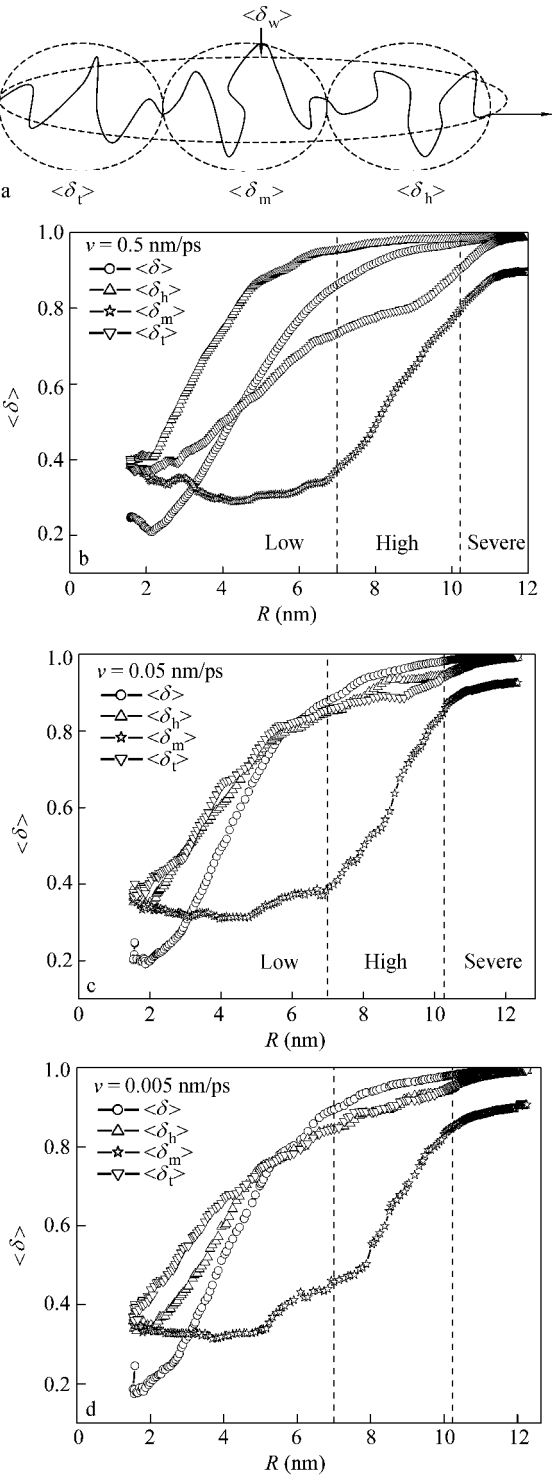


图 2 Average pulling force $\langle f \rangle$ as a function of end-to-end distance R with different pulling velocities
The simulation temperature is $T = 280 \text{ K}$

2.2 拉伸过程中形状因子 $\langle \delta \rangle$ 的变化

为了进一步研究聚乙烯单链在拉伸过程中构象变化情况, 在示意图 3(a) 中将链平分为 3 个部



3 Shape factor $\langle \delta \rangle$ as a function of end-to-end distance R with different pulling velocities In Fig. 3(a), $\langle \delta \rangle$ is the shape factor of the whole chain, $\langle \delta_h \rangle$ is the shape factor of the head segment, $\langle \delta_m \rangle$ is the shape factor of the middle segment, and $\langle \delta_t \rangle$ is the shape factor of the tail segment; The pulling process is divided into three areas: low area, high area, severe area; Here (b) $v = 0.5 \text{ nm/ps}$, (c) $v = 0.05 \text{ nm/ps}$, (d) $v = 0.005 \text{ nm/ps}$, and the simulation temperature is $T = 280 \text{ K}$.

分,并定义各部分形状因子为,头部形状因子 $\langle \delta_h \rangle$ 、中间部分形状因子 $\langle \delta_m \rangle$ 和尾部形状因子

$\langle \delta_t \rangle$.在图 3(b)中当拉伸速度 $v = 0.5 \text{ nm/ps}$ 时,头部形状因子 $\langle \delta_h \rangle$ 始终大于尾部形状因子 $\langle \delta_t \rangle$;随着拉伸速度减小,在图 3(c),(d)中当拉伸速度 $v = 0.05 \text{ nm/ps}$ 和 0.005 nm/ps 时, $\langle \delta_h \rangle$ 和 $\langle \delta_t \rangle$ 几乎是重合的.可以看出 $\langle \delta_h \rangle$ 和 $\langle \delta_t \rangle$ 受拉伸速度的影响比较明显.另外,比较图 3(b),(c),(d),可以看出,中间部分形状因子 $\langle \delta_m \rangle$ 在不同拉伸速度下的变化规律几乎是相同的,即 $\langle \delta_m \rangle$ 不受拉伸速度的影响,这说明了拉伸对与聚乙烯单链中间部分的影响是非常有限的.为了研究每一个具体的拉伸过程,把拉伸划分为 3 个区间,低拉伸区(low)、高拉伸区(high)、剧烈拉伸区(severe).图 3(b),(c),(d)具有如下共同的规律,在低拉伸区, $\langle \delta_h \rangle$ 和 $\langle \delta_t \rangle$ 随着末端距 R 迅速增加,但 $\langle \delta_m \rangle$ 却没有太大的变化.相反,在高拉伸区, $\langle \delta_h \rangle$ 和 $\langle \delta_t \rangle$ 增幅很小,但 $\langle \delta_m \rangle$ 却是迅猛增加.最后,在剧烈拉伸区,形状因子都趋近于稳定值.这说明在拉伸过程中聚乙烯单链的两端先被拉开,然后才是中间部分,最后被完全拉开后形状因子就保持恒定不变.因此可以认为在拉伸聚乙烯单链的过程中,链的各部分受力是不均匀的,首尾两部分的受力总大于中间部分.

2.3 速度对回滞曲线的影响

当聚乙烯单链被拉开后,再以相同的速度释放它,就可以得到回滞曲线.回滞曲线的产生是因为外界的拉伸速度大于聚乙烯单链在平衡态的热运动速度造成的.类似的现象在 Kellernayer 等^[2]的实验中也被观察到.他们是通过拉伸和释放一端固定的生物分子的方法得到回滞曲线.这与我们的模拟方法是完全一致的.从图 4(b)中观察到释放过程存在平均拉力 $\langle f \rangle$ 小于零的现象,这是由于在释放过程中单体间的体积排除效应引起的,而且速度越大越明显.Li^[20]等采用非格点模型(off-lattice model)也曾观察到这种体积排除效应.比较图 4(a)、(b)还可以看出,回滞曲线的面积随着拉伸速度的增加而增大.

为了更深入地研究这种力学回滞现象,定义回滞曲线的面积代表拉伸过程中系统耗散掉的能量即 $\langle E_d \rangle = \oint \langle f \rangle dR$.在图 5 中找到了拉伸速度和平均耗散能 $\langle E_d \rangle$ 的关系,并且把它拟合为如下的方程式:

$$\langle E_d \rangle = a + b \times e^{-\alpha}$$
 (5)

这里 $a = 14237$, $b = 13167$, $c = 0.319$. 并且发现当拉伸速度 $v < 0.005 \text{ nm/ps}$ 时,耗散能趋近于稳定值.当 $v > 0.005 \text{ nm/ps}$ 时,耗散能随着速度的增加而迅速增加,这说明受到拉伸速度变化的影响聚乙烯单链在拉伸和返回过程中是沿着不同路径的,而且拉伸的速度越大,拉伸和返回的路径差别也越大,这与 $\text{Li}^{[20]}$ 等的非格点模型模拟结果也是一致的.在本文中给出了更详细的拟合函数关系式,这些结果对于进一步了解速度对回滞曲线的影响具有一定的参考价值.

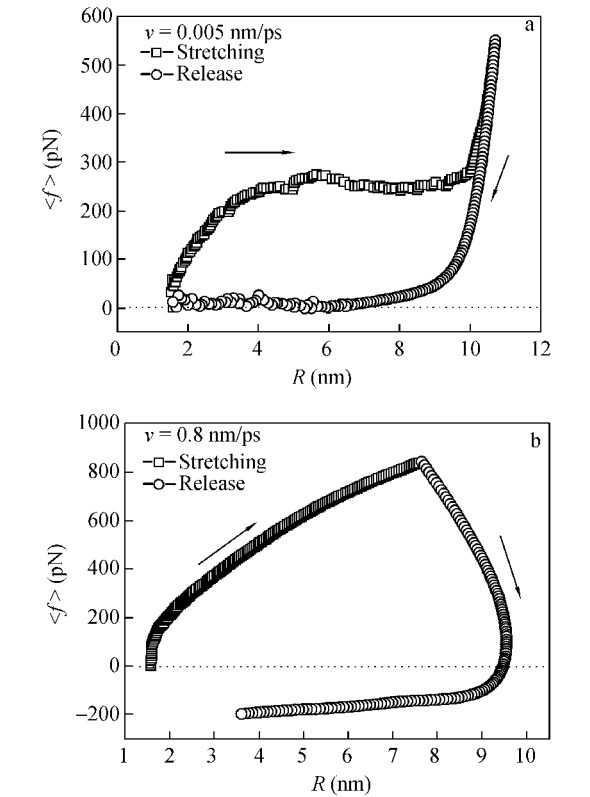


图 4 平均拉力 $\langle f \rangle$ 作为端-端距离 R 的函数,具有不同的拉伸速度,在拉伸和释放过程中
a) $v = 0.005 \text{ nm/ps}$; b) $v = 0.8 \text{ nm/ps}$; 模拟温度 $T = 280 \text{ K}$

2.4 温度对耗散能的影响

从图 6 可以看到,当聚乙烯单链的模拟热力学温度从 280 K 增加到 420 K 时,力学回滞曲线的面积在逐渐减小,另外还发现随着温度的升高回滞曲线向右平移.

如图 7 所示进一步扩大温度的变化范围,从 3 个不同拉伸速度下研究平均耗散能 $\langle E_d \rangle$ 与温度的变化关系.当温度 $T > 220 \text{ K}$ 时,随着温度的升高耗散能减少.这说明温度升高时,聚乙烯链的热

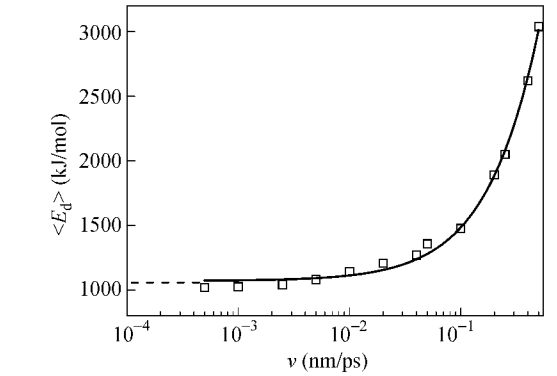


图 5 平均耗散能 $\langle E_d \rangle$ 作为拉伸速度 (对数尺度) 的函数.点是我们的模拟结果,而实线表示根据 Eq. (5) 的拟合结果; 这里模拟温度是 $T = 280 \text{ K}$.

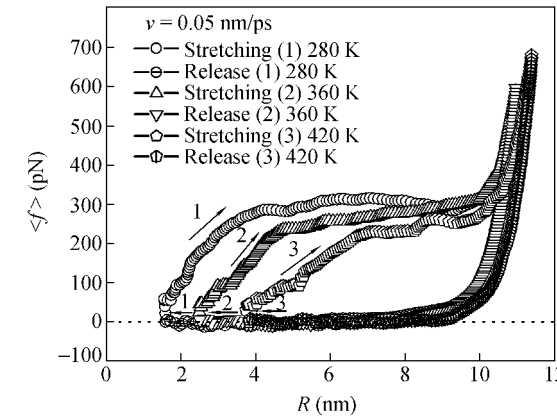


图 6 平均拉力 $\langle f \rangle$ 作为端-端距离 R 的函数,在拉伸和释放过程中,在不同温度下

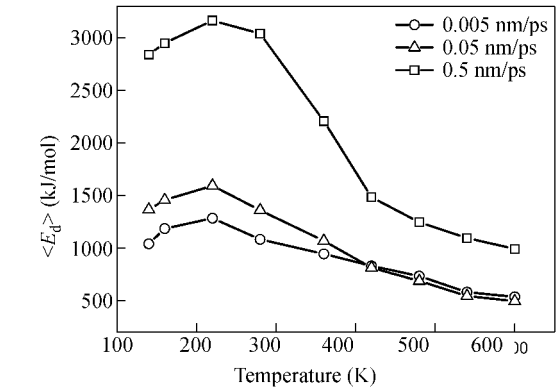


图 7 平均耗散能 $\langle E_d \rangle$ 作为温度与不同拉伸速度的函数

力学波动增加,外力对聚乙烯链的影响相对减弱,这在 Pegoretti^[21] 等对聚对苯二甲酸丁二酯 (butylene terephthalate) 能量耗散的实验中得到了

验证.同时还发现当温度 $T < 220\text{ K}$ 时,耗散能随着温度的升高而增加.我们认为这是因为模拟温度比较低时,聚乙烯链的热运动就会减弱,从而使其自身的硬度减弱,在拉伸过程中外界的平均拉力 $\langle f \rangle$ 就相应的减小,从而使聚乙烯链的耗散能减小.由于实验条件的限制,耗散能在低温条件下的

实验还很难实现,但是我们的模拟可以为低温条件下耗散能的变化趋势提供一定的预测.可见在回滞过程中,不但外界的拉伸速度能够影响聚乙烯链的耗散能变化,而且温度也是影响耗散能变化的一个重要因素.

REFERENCES

1 Rief M,Oesterhelt F,Heymann B,Gaub H E. Science,1997,275 1295 ~ 1298
2 Kellermayer M S Z,Smith S B,Granzier H L,Bustamante C. Science,1997,276 1112 ~ 1116
3 Rief M,Gautel M,Oesterhelt F,Fernandez M,Gaub H E. Science,1997,276 1109 ~ 1111
4 Cui S X,Liu C J,Zhang X. Nano Lett,2003,3 245 ~ 248
5 Zhang W K ,Zhang X. Prog Polym Sci,2003,28 1271 ~ 1295
6 Liao Qi(廖琦),Wu Dacheng(吴大诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(4) 420 ~ 425
7 Zhao D L,Huang Y,He Z R,Qian R Y. J Chem Phys,1996,104 1672 ~ 1674
8 Wang Y,Zhang L X. J Polym Sci Part B,Polym Phys,2007,45 2322 ~ 2332
9 Yang X,Li X. Chinese J Polym Sci,1998,16 279 ~ 282
10 Chen Yingcai(陈英才),Luo Mengbo(罗孟波),Xu Jianmin(许健民),Song Xubing(宋栩冰). Acta polymerica Sinica(高分子学报),2000,(6) : 672 ~ 675
11 Zhang L X,Xia A G,Xu J M. Chinese J Polym Sci,1999,17 347 ~ 351
12 Gullingsrud J,Schulten K. Biophys J,2003,85 2087 ~ 2099
13 Marszalek P E,Lu H,Li H,Carrion-Vazquez M,Oberhauser A F,Schulten K,Fernandez J M. Nature,1999,402 100 ~ 103
14 Grubmüller H,Heymann B,Tavan P. Science,1996,271 997 ~ 999
15 Change J,Han J,Yang L,Jaffe R L,Yoon D Y. J Chem Phys,2001,115 2831 ~ 2840
16 Hur K,Winkler R G,Yoon D Y. Macromolecules,2006,39 3975 ~ 3977
17 Beeman D. J Comp Phys,1976,20 130 ~ 139
18 Berendsen H J C,Postma J P M,Dinola A,Haak J R. J Chem Phys,1984,81 3684 ~ 3690
19 Bedrov D,Smith G D. J Chem Phys,2001,118 6656 ~ 6663
20 Li F Y,Yuan J M,Mou C Y. Phys Rev E,2001,63 021905 ~ 10
21 Pegoretti A,Pandini S,Ricco T. Polymer,2004,45 3497 ~ 3504

A STEERED MOLECULAR DYNAMICS STUDY ON ELASTIC BEHAVIOR OF POLYETHYLENE CHAINS

MA Dingyang, ZHANG Linxi

(Department of Physics, Wenzhou University, Wenzhou 325007)

Abstract This study presents the elasticity of single polyethylene (PE) chains with one end fixed based on the steered molecular dynamics (SMD) method. During the tensile process, we find that the average pulling force $\langle f \rangle$ displays a dependence of pulling velocity v . When the pulling velocity $v < 0.05$ nm/ps, the average pulling force $\langle f \rangle$ increases first and then keeps a plateau of a constant force around 250 pN. The shape factors of the polyethylene (PE) chain are investigated during the pulling process. Here, $\langle \delta_h \rangle$, $\langle \delta_m \rangle$ and $\langle \delta_t \rangle$ are the shape factors of the head segment, middle segment and the tail segment of the single polyethylene (PE) chain. We find that $\langle \delta_h \rangle$ and $\langle \delta_t \rangle$ increase obviously in the low extension area, but $\langle \delta_m \rangle$ keeps unchanged. However, $\langle \delta_m \rangle$ increases rapidly in the high extension area. We conclude that the shape of the head segment and tail segment of the polyethylene (PE) chain change first, and then the shapes of the middle segment changes during the pulling process. If we sequentially release the stretching chain, the polyethylene (PE) chain exhibits force hysteresis. This means that the stretching and releasing follow different paths. The results agree well with the experimental results of the force hysteresis by Kellermayer et al. The force extension curves display hysteresis because the pulling velocity at which the single polyethylene (PE) chain is stretching and the release exceed the velocity of molecular thermal fluctuation. The area enclosed by the force hysteresis represents the dissipated energy $\langle E_d \rangle$, which has a relationship with pulling velocity v . Behavior of $\langle E_d \rangle$ - v can be fitted with a curvilinear equation of $\langle E_d \rangle = a + b \times e^{-cv}$, and shows two distinct cases: a weak dependence as $v < 0.005$ nm/ps, $\langle E_d \rangle$ almost keeps unchanged with the increase of the pulling velocity v , and a strong dependence as $v > 0.005$ nm/ps, $\langle E_d \rangle$ increases obviously with the pulling velocity v . Furthermore, at different thermodynamics temperature areas of single polyethylene (PE) chain, $\langle E_d \rangle$ shows different behaviors. At high temperature areas $T > 220$ K, $\langle E_d \rangle$ decreases with the increase of the temperature, which agrees well with the experimental results of energy dissipated in a loading-unloading cycle of poly(butylene terephthalate) by Pegoretti *et al.* However, the experiment can't be realized at low temperature. Our computer simulations can overcome the inaccessible condition in real experiments. We find that $\langle E_d \rangle$ decreases with the decrease of the temperature at low temperature area $T < 220$ K. All these investigations may provide some insights into the elastic behavior of polymer chains.

Keywords Steered molecular dynamics, Polyethylene (PE) chain, Elastic behavior