

端基附壁高分子模型链的塌缩转变*

樊克 吴大诚**

(四川大学纺织学院 成都 610065)

摘 要 借 Monte Carlo 和模拟退火方法研究了端基附壁高分子尾形链在不同温度下的形态变化,链的模型采用有最近邻相互吸引作用的自避行走. 计算机实验结果表明,对于端基附壁的高分子尾形链,与自由链一样,当温度逐渐降低时高分子链会发生从松散的无规线团到紧密球体的塌缩转变. 计算机模拟得到了端基附壁链的均方末端距及其分量,均方回转半径及分布随温度的变化. 由于刚性壁的影响,使得有限链长的高分子尾形链与自由链相比,其表示链尺寸-温度关系的曲线要稍低. 模拟还发现,在高温时壁对链形状的影响比较大,壁垂直方向上尺寸明显大于平行方向的尺寸,后者接近于自由链的尺寸分量. 然而,低于 θ 温度时,尤其是完全塌缩之后,壁对链形状的影响已经很小.

关键词 尾形链,塌缩转变, Monte Carlo 方法,模拟退火

在稀溶液中的柔性高分子链,由于体积排斥效应和最近邻作用的相互补偿,随着温度的降低会出现 θ 温度,在此温度下高分子链呈现出普通无规行走的行为. 低于 θ 温度后,在适当条件下分子链将发生一种二级相变^[1],即孤立的高分子链由松散的无规线团到紧密球体的塌缩转变. 这一线团——链球的塌缩转变,不仅可以在实验^[2,3]上观察得到,而且在理论^[1,4]和计算机模拟上^[5~7]都已得到了证实. 蛋白质折叠^[8]的初期实际上也是这样的一个塌缩过程. 高分子链的塌缩是较新的研究前沿,作为物理学、化学和生物学的交叉领域的问题,不仅有理论意义,而且有潜在的应用价值,著名高分子物理化学家 Volkenstein^[9]曾高度评价这一研究课题的意义.

一端附壁而限制于半无限空间的高分子尾形链,是一种最简单的受限高分子链或吸附的模型链,由于在胶体的稳定、吸附、润滑和生物物理学上的广泛应用,引起了越来越多的研究者的兴趣. 对于无热情况下的尾形链,在我们以前的工作中已经有过比较系统的研究^[10,11]. 引入最近邻作用后,从理论上讲尾形链与自由链一样也应该存在塌缩转变. 然而,遗憾的是,当涉及到有壁存在的情况时,研究者的注意力更多局限于链段与壁的相互作用上了,而很少再考虑链段和链段之间的相互作用. 事实上,对于一端附壁的尾形链,应先引入最近邻作用,即研究其塌缩转变,然后再同时

考虑最近邻作用和与壁的相互作用,显然更能近似模拟一些真实的吸附高分子的塌缩. 近年来,关于高分子链塌缩刷 (Collapse brush) 已有一些工作^[12,13],这对应于链吸附浓度很大的极限. 本文的目的是提出另一种高分子尾形链的塌缩转变,即端基附壁的高分子单链由于链段间相互吸引而出现的塌缩. 这里我们暂不考虑壁与链段之间的相互作用,设壁为一刚性壁,即所谓的完全排斥壁. 显然,这种情况对应于链吸附浓度很小的极限. 计算机模拟的结果表明,高分子尾形链和自由链一样也存在着塌缩转变,只是由于壁的存在,其转变温度稍低于自由链的转变温度.

1 理论模型和计算机模拟

1.1 模型

本工作采用三维简立方格点上的自避行走 (Self-avoiding walk, 简称 SAW) 模型对端基附壁高分子链进行模拟. 壁所处平面为 $z=0$ 的平面,行走始于壁上,第一步为向 z 轴的正方向走出壁,以后的行走不能再回到壁上,也就是说壁是一个不可穿透的刚性壁. 考虑非键接链单元间的相互作用,最简单的做法是只考虑最近邻作用. 对于 SAW 链上非键接单元之间的相互作用势函数,可表示如下:

$$V(r) = \infty, \quad r = 0 \quad (1)$$

$$V(r) = \epsilon, \quad r = l \quad (2)$$

* 1999-10-28 收稿, 2000-03-01 修稿; 国家自然科学基金资助项目 (基金号 29974019) 和教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目; ** 通讯联系人

$$V(r) = 0, \quad r > l \quad (3)$$

式中 r 表示非键链单元之间的距离, l 为键长, 在立方格子上键长为 1. (1) 式是 SAW 链的自回避条件所要求的, (2) 式中的 ϵ 表示非键链单元之间的净相互作用能. 对于溶液中的高分子, ϵ 意味着链单元与链单元之间、链单元与溶剂之间以及溶剂与溶剂之间总的作用的结果. ϵ 为正时, 将导致链的扩张; ϵ 为负时, 链将收缩, 当其绝对值很大时, 将导致链的塌缩. (3) 式表示链单元间距离大于 l 时, 它们之间不再有相互作用.

1.2 基本方程

令 n_i 表示第 i 链的最近邻接触数, 该链的能量就是 $n_i \epsilon$, 这样, 体系的配分函数 Q 可表示为

$$Q = \sum_{i=1}^{C_N} \exp(-n_i \epsilon / kT) \quad (4)$$

式中 C_N 表示链长为 N 的自避行走链的全部构象数, n_i 是第 i 链的最近邻接触数, k 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度.

对于感兴趣的特征量 P_N , 其统计力学平均值 $\langle P_N \rangle$ 可表示为

$$\langle P_N \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^{C_N} P_i \exp(n_i \epsilon / kT) \quad (5)$$

为方便起见, 我们定义特征温度 $T^* = \epsilon / k$, 它实际上是吸引相互作用能的量度, 计算结果将用对比温度 T/T^* 加以表示. 显然, $T^* = 0$ 对应于普通意义下的 SAW.

$$\langle h^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M [(x_N - x_0)^2 + (y_N - y_0)^2 + (z_N - z_0)^2] \exp(-n_i \epsilon / kT)}{\sum_{i=1}^M \exp(-n_i \epsilon / kT)} \quad (6)$$

式中 M 表示样本数, N 为链长, n_i 表示第 i 条链的最近邻接触数, $x_0 = y_0 = z_0 = 0$ 是链起点的坐标, x_N, y_N 和 z_N 是链终点坐标.

图 1 是不同对比温度下高分子链的均方末端距随链长变化的计算结果. 由图 1 可见, 随温度的降低, 链的均方末端距持续降低, 表示链的形状逐渐由松散转向紧密.

与无热的尾形 SAW 链相似, 可以假设引入最近邻作用后的尾形 SAW 的均方末端距也遵循类似的关系:

$$\langle h^2 \rangle \approx AN^{2\nu} \quad (7)$$

式中 ν 为标度指数. 上式表明, 若将图 1 的数据用双对数作图, 所得直线的斜率即为 ν .

表 1 中列出了不同温度下尾形和自由 SAWs

1.3 计算机模拟算法

本工作采用简单偏倚抽样^[14]和模拟退火算法^[15]对简立方格点上的自避行走链进行模拟, 通过改变相互作用能 ϵ , 即改变对比温度 T/T^* , 计算了尾形 SAW 链在不同溶液环境中的热力学性质.

模拟退火算法最初主要用于极值的搜寻, 如蛋白质折叠的研究中可用模拟退火算法来搜寻全局自由能最低的构象, 它的主要思想是极其缓慢地降温, 使得体系在每个温度下都充分松弛而达到平衡, 这样每次模拟的初始态必然是上一温度的平衡态, 因为相邻两个温度之间温差很小, 两个温度下的平衡态构象也相差不大, 以上一温度的平衡态构象作为初始构象, 显然要比以随机产生的构象作为初始构象更容易到达平衡态.

模拟时采用自由边界条件, 在判断链的自交时采用了改进后的记录格点坐标法, 以两个一维指针数组代替以往的三维数组来记录格点坐标, 占用内存不大, 从而对长链可以在较短时间内达到足够的样本数, 而且消除了周期性边界条件所带来的统计误差.

2 数值结果与讨论

2.1 均方末端距

高分子链的均方末端距是链尺寸的一个量度, 将式(5)中的统计特征量选择为链两端之间距离的平方, 可得出在某一温度下的均方末端距:

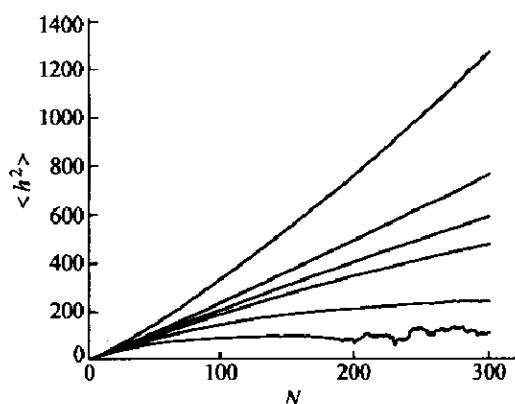


Fig. 1 Plot of mean square end-to-end distance $\langle h^2 \rangle$ against chain length N for tail SAW at different reduced temperatures, from up to down, $T/T^* = \infty, 4.0, 3.3, 3.0, 2.5, 2.0$, respectively

链的标度指数 ν 的值, ν 随温度的变化也可反映出线团-链球的塌缩转变特征. 从表 1 中可以看出, 随着温度的降低, 标度指数 ν 连续降低, 在 $T/T^* = 3.3$ 处有 $2\nu = 1$, 预示此时高分子链处于无扰状态, 即在此温度下体积排斥作用和链段间的吸引作用刚好相互抵消, 高分子链表现出普通无规行走的行为, 其均方末端距与链长成正比关系. 由于壁的存在而导致了链的构象熵的降低, 相应的标度指数也因此而受到影响^[11], 从而使得尾形链的转变温度要稍低于自由链(见表 1, $\nu = 0.5$ 时的温度为 θ 温度).

Table 1 The scaling exponents ν^1 and ν^0 for tail and free SAWs at different reduced temperatures

T/T^*	ν^1	ν^0
∞	0.596 ± 0.002	0.592 ± 0.002
5.0	0.562 ± 0.003	0.559 ± 0.002
4.0	0.538 ± 0.002	0.534 ± 0.003
3.5	0.513 ± 0.004	0.506 ± 0.002
3.4	0.508 ± 0.003	0.500 ± 0.003
3.3	0.500 ± 0.004	0.492 ± 0.005
3.0	0.463 ± 0.007	0.452 ± 0.006

2.2 均方末端距分量

将(6)式中链两端间不同方向上坐标轴差的平方分别统计, 则可得出均方末端距在各方向上的分量 $\langle h^2 \rangle$. 图 2 是链长为 124 的分子链均方末端距的分量随对比温度的变化图. 从图 2 中可以看到, 当 T/T^* 较高时, 尾形链在平行于壁方向的分量(因为在平行于壁的 x 和 y 两个方向的分量一样, 所以图中只有一个方向的数据)和自由链的分量基本相同, 但其垂直于壁方向的分量明显大于平行于壁方向的分量, 说明壁 仅对垂直方向影响较大, 而对平行方向基本没有影响. 这一结果与过去对普通 SAW 的尾形和自由链的模拟基本一致^[11].

另一方面, 当 T/T^* 降低时, 尾形链垂直于壁 方向分量与其他分量的差别逐渐减小, 说明壁的影响随温度降低而减弱.

2.3 均方回转半径

高分子链的均方回转半径是表征高分子链尺寸的另一个特征量, 可由(5)式中取 P_N 为回转半径 R_g^2 而求得. 这一物理量可以通过实验方法测定, 因此在理论计算模拟中往往引起特别注意. 图 3 是模拟退火得出的尾形链的均方回转半径随温

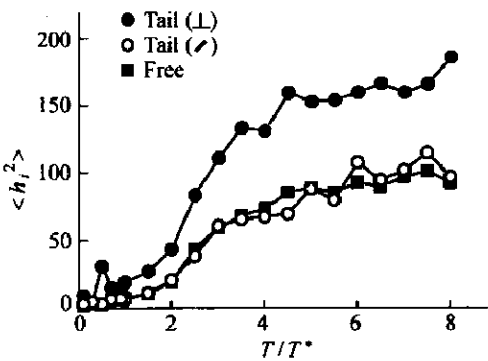


Fig. 2 Components of mean square end-to-end distance $\langle h_i^2 \rangle$ versus the reduced temperature T/T^* for tail and free SAWs (the chain length $N = 124$)

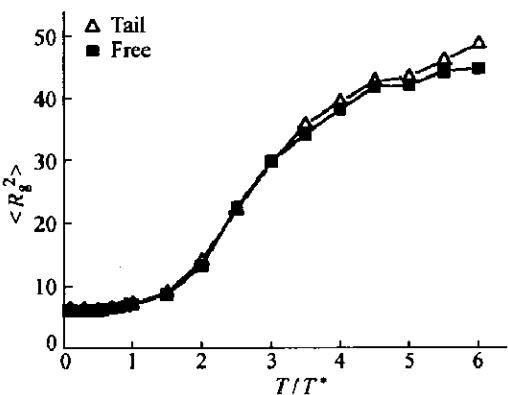


Fig. 3 Mean square radius of gyration $\langle R_g^2 \rangle$ versus the reduced temperature T/T^* for tail and free SAWs (the chain length $N = 124$)

度的变化情况, 并与自由链作了比较. 可以看出, 当温度较高时, 链形状比较舒展, 此时壁对链的影响比较大, 当温度降低到 θ 温度以下后, 高分子链的形状已经塌缩成为一紧密球体, 此时壁对链形状的影响已经微乎其微, 塌缩的自由链和尾形链的均方回转半径基本相同. 需要说明的一点是图 3 中的转变并不十分尖锐, 原因可能与我们模拟的链长不是很长有关, 我们曾做过不同链长的均方回转半径随温度的变化, 发现链长越长, 则转变越尖锐, 所以我们预测长链的转变会比较尖锐.

2.4 回转半径分布

图 4 是尾形链的回转半径在不同温度下的分布图. 从图中可以看出, 与自由链类似, 当温度降低时, 其分布逐渐变窄, 说明高分子链随温度的降低而不断地塌缩, 由松散逐渐转为紧密. 这一模拟结果和吴奇等^[16]对溶液中线团-链球转变的实验定性是一致的.

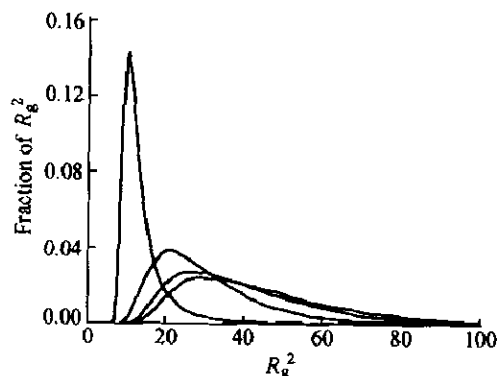


Fig. 4 Number fraction distribution of radius of gyration for tail SAW (the chain length $N = 124$) at different reduced temperatures, from left to right, $T/T^* = 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$, respectively

从以上结果可以看出,端基附壁的高分子尾形链在温度降低时,和自由链一样也会经历由松散线团到紧密球体的塌缩转变.当温度 $T > \theta$ 时,高分子链仍旧表现出 SAW 链的行为; $T = \theta$ 时,链即表现出理想的无扰状态; $T < \theta$ 时,链即塌缩成为一紧密球体.而且在高温时壁对链形状的影响比较明显,低于 θ 温度以后,壁对链形状的影响已相当小.

REFERENCES

- 1 Lifshitz I M, Grosberg A Yu, Khokhlov A R. *Rev Mod Phys*, 1978, 50: 683 ~ 713
- 2 Nishio I, Sun Shaotang, Swislow G, Tanaka T. *Nature*, 1979, 281: 208 ~ 209
- 3 Chu B, Wu C. *Polymer Sci Ser A*, 1996, 38(4): 324 ~ 330
- 4 Raos G, Allegra G. *J Chem Phys*, 1996, 104: 1626 ~ 1645
- 5 Wittkap M, Kreitmeier S, Goritz D. *J Chem Phys*, 1996, 104: 3373 ~ 3385
- 6 Grassberger P, Hegger R. *J Chem Phys*, 1995, 102: 6881 ~ 6899
- 7 Noguchi H, Yoshikawa K. *J Chem Phys*, 1998, 109: 5070 ~ 5077
- 8 Chan H S, Dill K A. *Physics Today*, 1993, 46: 24 ~ 32
- 9 Volkenstein M V. *Physical Approaches to Biological Evolution*. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 128 ~ 135
- 10 Wu Dacheng (吴大诚), Kang Jian (康健). *Chinese Sci B (中国科学 B 辑)*, 1995, 25(11): 1121 ~ 1128
- 11 Wu Dacheng (吴大诚), Du Peng (杜鹏), Kang Jian (康健). *Chinese Sci B (中国科学 B 辑)*, 1996, 26(3): 199 ~ 205
- 12 Halperin A, Zhulina E B. *Macromolecules*, 1991, 24: 5393 ~ 5397
- 13 Tang H, Carignano M A, Szleifer I. *J Chem Phys*, 1995, 102(8): 3404 ~ 3413
- 14 Rosenbluth M N, Rosenbluth A W. *J Chem Phys*, 1955, 23: 356 ~ 359
- 15 Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P. *Science*, 1983, 220: 671 ~ 680
- 16 Qiu Xingping, Wu Chi. *Macromolecules*, 1997, 30: 7921 ~ 7926

COLLAPSE TRANSITION OF A MODEL POLYMER CHAIN TERMINALLY ATTACHED TO A SURFACE

FAN Ke, WU Dacheng

(*Textile College, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract The conformational variation of a polymer chain terminally attached to a surface at different temperatures was studied by using Monte Carlo and simulated annealing methods. The model polymer chain was a self-avoiding walk with non-bonded nearest-neighbor interactions on a simple cubic lattice. It was shown in results of computer simulations that in dilute solutions the tail chain, like the free chain, undergoes the phase transition from a loose coil to a compact globule when the temperature decreases. The mean square end-to-end distances and their components, as well as the mean square radius of gyration and their distributions were calculated at different temperatures. Due to the existence of the surface, the curves expressing the chain size versus temperature for the tail chain were slightly lower than those for the free chain. It was also found that the effect of the surface on the shape of the polymer chain was obvious at high temperature, and the perpendicular component of mean square end-to-end distance was significantly larger than the parallel component. However, below the θ temperature, especially after the full collapse of the polymer chain, the effect of the surface on the chain shape becomes very small.

Key words Tail chain, Collapse transition, Monte Carlo method, Simulated annealing