

近壁模型高分子链的计算机模拟*

李晓毅 唐 兵 吴大诚**

(四川大学纺织学院 成都 610065)

赵得禄

(中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 采用简立方格点上的普通无规行走(NRW)和自避行走(SAW)为模型链,研究了不可穿透的刚性壁附近高分子的构象性质,得出近壁链的构象熵和尺寸随一端点与壁之间距离 z_0 的变化.所用的计算机模拟技术包括精确计数和 Monte Carlo 模拟.数值结果表明,近壁链的构象熵降低遵循一种简单规律,即当链长愈长或一端愈接近于壁时,与长度相同的自由链相比,链因壁限制所致构象熵的降低愈大.当链十分接近于壁时,其均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ (尤其是与壁垂直的分量 $\langle R_z^2 \rangle$)大于自由链的相应值;随 z_0 增大, $\langle R^2 \rangle$ 及 $\langle R_z^2 \rangle$ 开始减小,通过某一极小值,然后上升;当 $z_0 \rightarrow \infty$ 时,趋于自由链的极限值.换言之,近壁模型链的线团经历一个收缩再逐渐扩张的过程.

关键词 刚性壁, 无规行走, 自避行走, 受限高分子, 计算机模拟

近壁高分子链的问题由 Asakura 和 Oosawa^[1]提出后,受到了高度的重视,很多人对此进行了研究^[2~7],已有专门的理论著作出版^[8].这里所谓的壁是指较高分子链维数小1的一种刚性障碍,它将阻止高分子链的穿透近壁的高分子链是一种典型的受限链.当高分子链在三维空间中时,壁通常是二维的平面.在实际问题中,高分子溶液和熔体在管道或多孔介质中流动,非活性粒子填充高分子,空气-液体界面附近的高分子都可以简化为近壁链模型加以研究.近壁过渡层还可以用光学方法直接研究^[9],这也是近壁链模型吸引人的原因之一.

DiMarzio 曾讨论了近壁链模型的研究方法^[10],Tanaka 采用误差函数形式表示出近壁链的构象数下降^[11],Casassa 也曾研究了近壁过渡层的链构象分布^[12,13],但是他们仅采用普通无规行走(简称 NRW)的链模型导出近似解析解,缺乏近壁处分子链熵降低和尺寸改变的具体数值结果.另一方面,若想模拟良溶液中的近壁大分子,则 NRW 并不适合,须采用自避无规行走(简称 SAW)^[14,15],结果必定更为复杂,通常不能得到适当的解析结果.

为此,本文采用立方格点上 NRW 和 SAW 的精确计数和 Monte Carlo 方法模拟了三维近壁高

分子链的构象性质.

1 模型和模拟方法

在三维简立方格子 (x, y, z) 中,令 $z=0$ 的平面为一刚性壁,按照我们近壁链的定义,整个模型链都不能和壁接触,更不能穿透壁,即 NRW 或 SAW 行走每一步的坐标必须满足条件 $z>0$.举例来说,如图1所示,令模型链的起点坐标在 z 方向的分量依次为 $z_0=1, 2, \dots$,以 z_0 为起点,可以产生链长为 N 的模型链,改变起点离刚性壁的位置即可以模拟由近到远时的近壁链.若生长的模型链在第 i 步时到达与壁相邻的位置,即其 z 方向的坐标 $z_i=1$,在下一步(即第 $i+1$ 步)的所有可能行走方向中,走向壁的到达 $z_{i+1}=0$ 的一步 f 是被禁阻的,其余未被占有空格的方向则是允许的.按照这种定义生成近壁链的方式,可以由每步的构象数的连乘得到整个近壁链的构象数 Ω_i ^[16].

令自由链的构象数为 Ω_0 ,由于壁的限制而使高分子链的构象熵减小值 ΔS 为:

$$-\frac{\Delta S}{k} = \ln \frac{\Omega_0}{\Omega_i} \quad (1)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数.同时,可以由行走起点

* 2000-11-09 收稿, 2000-12-12 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29774016), 国家基础性重大关键项目——高分子凝聚态基本物理问题研究项目; ** 通讯联系人

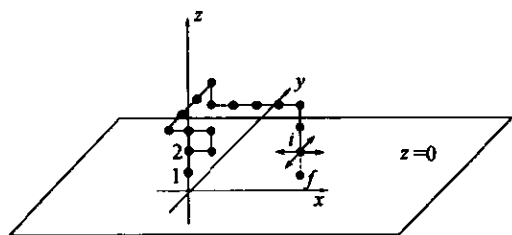


Fig. 1 Representation of a model polymer chain near an impenetrable plane

坐标 $(0,0,z_0)$ 和终点坐标 (x_N, y_N, z_N) 计算出末端距,其统计的均方值为:

$$\langle R_x^2 \rangle = \frac{1}{M} \sum_M (x_N - x_0)^2 \quad (2)$$

$$\langle R_y^2 \rangle = \frac{1}{M} \sum_M (y_N - y_0)^2 \quad (3)$$

$$\langle R_z^2 \rangle = \frac{1}{M} \sum_M (z_N - z_0)^2 \quad (4)$$

$$\langle R^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle \quad (5)$$

在精确计数方法中 M 为全部构象数,在 Monte Carlo 方法中为样本数,在本工作中取 $M = 10^6$.

2 数值结果与讨论

2.1 近壁 NRW 链的构象熵

采用精确计数和 Monte Carlo 模拟,得到不同链长 NRW 链的构象熵减小的绝对值 $-\Delta S/k$ 随链起点与壁距离 z_0 的关系,如图 2 所示.从图 2 可以看出, $-\Delta S/k$ 随 z_0 的增加先迅速减小然后趋于 0.这是因为随着 z_0 的增大,壁对高分子链的限制越来越小.不难设想,当 z_0 大于链长 N 时,壁对高分子链就完全没有限制了,此时 $\Omega_1 = \Omega_0$,所以构象熵减小等于 0.事实上,大分子线团平均尺寸与单元尺寸之比的数量级为 $\sqrt{N}$,因此 $z_0 > \sqrt{N}$ 之后,壁对构象的扰动就不大了,这与图 2 的结果一致.由图 2 同时可见,对于短链 ($N = 10$),精确计数和 Monte Carlo 模拟所得的结果完全相同;对于较长链 ($N = 100, 1000$),由于计算时间所限,不能精确计数,仅有 MC 结果.

图 3 是精确计数所得不同 z_0 值下构象熵减小 $-\Delta S/k$ 与 $\ln N$ 的关系.从图 3 可以看出,随着 N 增大, $-\Delta S/k$ 也增大.但是,在我们所考察的链长范围内, z_0 越大, $-\Delta S/k$ 随 $\ln N$ 改变的斜率越小.注意图中同时绘出 $z_0 = 0$ 的结果,这对应于

一端基附壁的尾形链^[17,18].

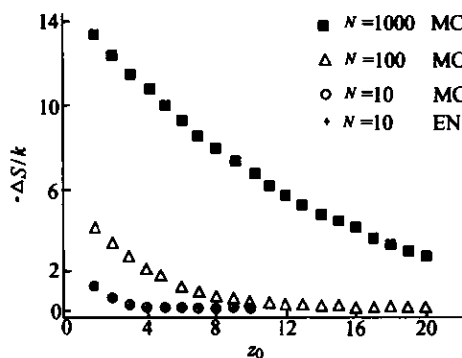


Fig. 2 Relationship between the confined entropy $-\Delta S/k$ and the end point distance z_0 of NRW

MC means Monte Carlo simulation, EN means the exact enumeration

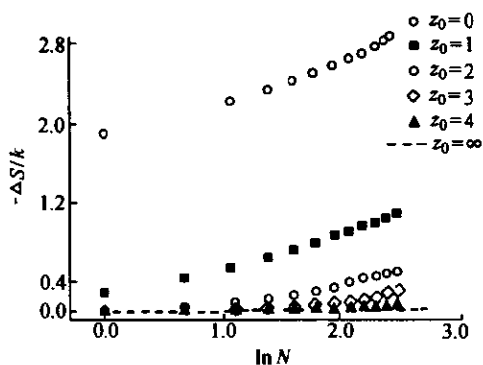


Fig. 3 Relationship between the confined entropy $-\Delta S/k$ and the chain length N of NRW by the exact enumeration

2.2 近壁 NRW 链的均方末端距

图 4 是精确计数计算所得 R_z^2 与 N 的关系,这只是对于短链 ($N \leq 12$) 的结果.从图 4 可以看出,当 z_0 一定时, R_z^2 随 N 增加而增大,但不同 z_0 的各线有些交叉,这是短链的奇偶效应所致^[17,18].对于 $N = 1 \sim 1000$ 范围内的 NRW 近壁链,当 z_0 不同时,均方末端距垂直分量 R_z^2 与链长 N 的关系可由 Monte Carlo 模拟得出,示于图 5.从图 5 可以看出, R_z^2 与 N 成一直线关系,随着 z_0 的增大, R_z^2-N 直线的斜率逐渐减小.当 $z_0 = 0$ 时,相当于尾形 NRW,斜率最大,其值为 $2/3$;当 $z_0 = \infty$ 时,相当于自由 NRW,斜率最小,其值为 $1/3$.

图 6 是 Monte Carlo 模拟对 $N = 1000$ 时 NRW 链所得均方末端距 R^2 及其分量 (R_x^2, R_y^2) 随 z_0 的变化,注意与壁平行的两分量相等,即 $R_x^2 = R_y^2$,

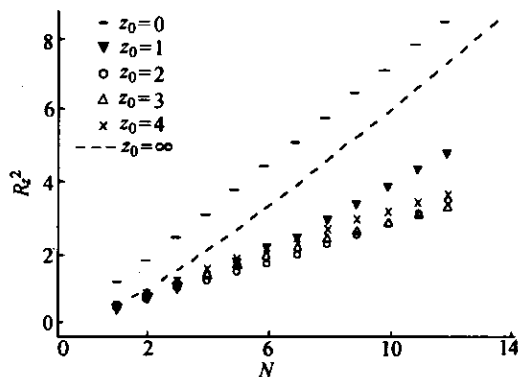


Fig. 4 Relationship between the z -component R_z^2 of mean square end-to-end distance and the chain length N of NRW by the exact enumeration

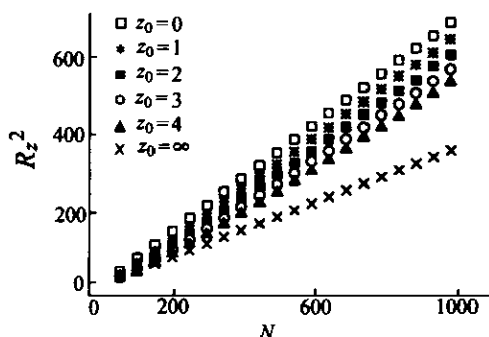


Fig. 5 Relationship between the z -component R_z^2 of mean square end-to-end distance and the chain length N of NRW by Monte Carlo simulation

故仅绘出 R_z^2 . 可以看出, 当 z_0 值很小时, 均方末端距垂直分量 R_z^2 远大于平行分量 R_x^2 . 随着 z_0 逐渐增大, 平行分量 R_x^2 几乎保持不变, 垂直分量 R_z^2 迅速减小, 到达一极小值, 然后又逐渐增大, 最终两个分量趋于一致. 均方末端距总量随着起点与刚性壁的距离的增大, 先迅速减小, 到达一极小值, 然后逐渐增大趋于一定值. 这种变化趋势主要是垂直分量的贡献. 这一数值结果说明随着 NRW 链起点与壁距离的逐渐增大, 链球经历了一个迅速收缩再逐渐扩张的过程.

2.3 近壁 SAW 链的构象熵

图 7 是 SAW 链构象熵减小量 $-\Delta S/k$ 随 z_0 的变化. 从图 7 可以看出, 随着 z_0 增大, 构象熵减小量先迅速减小然后逐渐趋于 0, 与近壁 NRW 变化趋势一致. 容易得出, 这是由于随着 z_0 增大, 壁的限制越来越小, 当 $z_0 > N$ 时, 壁对 SAW 失去限制,

其构象熵与自由 SAW 的构象熵相等.

图 8 是构象熵减小量 $-\Delta S/k$ 随 $\ln N$ 的变化. 图 8 说明, 随着 z_0 增大, $-\Delta S/k$ 随 $\ln N$ 的变化斜率越来越小.

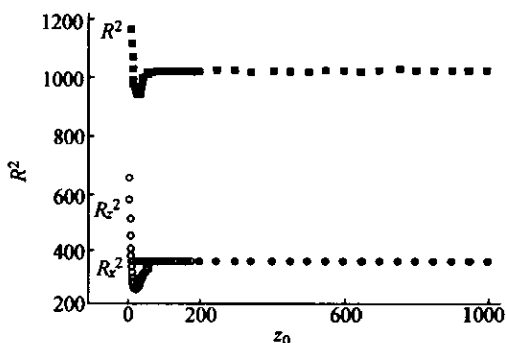


Fig. 6 Dependence of the mean square end-to-end distance R^2 and its components R_x^2 , R_z^2 on the end point distance z_0 of NRW by Monte Carlo simulation ($N = 1000$)

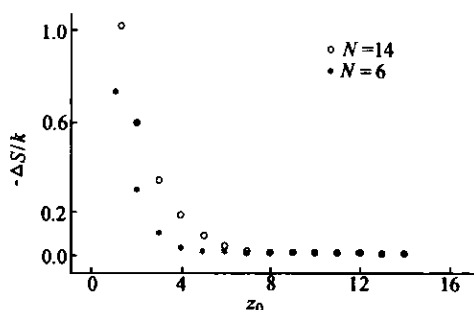


Fig. 7 Relationship between the confined entropy $-\Delta S/k$ and the end point distance z_0 of SAW by the exact enumeration

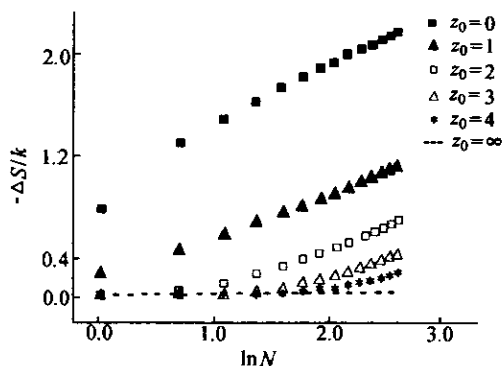


Fig. 8 Relationship between the confined entropy $-\Delta S/k$ and the chain length N of SAW by the exact enumeration

2.4 近壁 SAW 链的均方末端距

图 9 是短链 ($N = 14$) 近壁处的 R_z^2 对 z_0 和 N

的依赖性,由精确计数方法所得.与 NRW 短链相似,这里也表现出奇偶效应,即 $z_0 = 0 \sim \infty$ 的各线在某些部分有所交叉.

图 10 和图 11 是均方末端距及其分量随链起点与壁距离的变化.图 10 是短链 ($N = 14$) 的结果,由精确计数所得.图 11 是长链 ($N = 1000$) 的结果,由 Monte Carlo 模拟所得.从图 10 和 11 可以看出,均方末端距的垂直分量远大于平行分量,随着起点与壁距离 z_0 的逐渐增大,平行分量几乎保持不变,垂直分量迅速减小,到达极小值,然后又缓慢增大,最终两个分量趋于一致.均方末端距总量随着起点与刚性壁的距离的变化趋势与垂直分量一致.说明随着 SAW 链起点与壁距离的逐渐增大,链球经历了一个迅速收缩再逐渐扩张的过程,这也与近壁 NRW 的变化相当一致.但是,仔细考查图 10 和 11,发现近壁 SAW 尺寸的水平分量 R_x^2 在 z_0 较小处有一定程度增大,该 z_0 与 R_z^2 极小值所对应的 z_0 值相近,这是 SAW 自避的特点所致,与 NRW 不同.

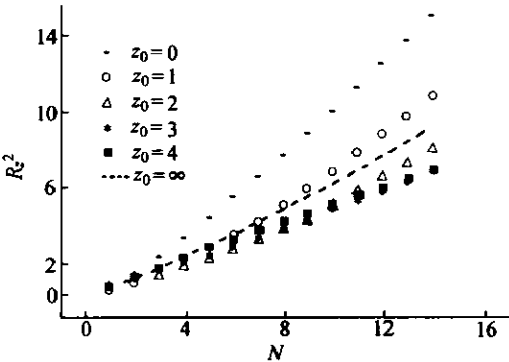


Fig. 9 Relationship between the z -component R_z^2 of mean square end-to-end distance and the chain length N of SAW by the exact enumeration

在简立方格点上,采用普通无规行走(NRW)和自避行走(SAW)模型,研究了刚性壁附近高分子的构象熵和尺寸的变化.精确计数和 Monte Carlo 模拟结果表明,壁对这两种模型链的影响极其相似.近壁 NRW 和 SAW 的构象熵比自由链的构象熵减小量 ($-\Delta S/k$) 随链长 N 增大而增大,

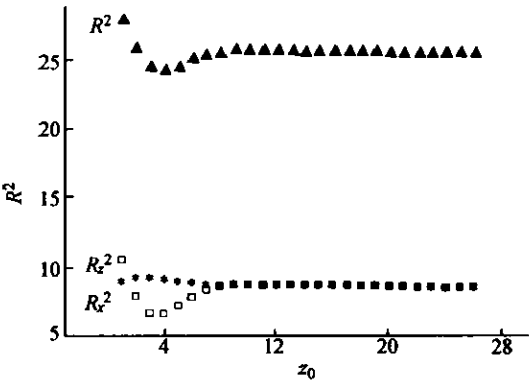


Fig. 10 Dependence of the mean square end-to-end distance R^2 and its components R_x^2 , R_z^2 on the end point distance z_0 of SAW by the exact enumeration ($N = 14$)

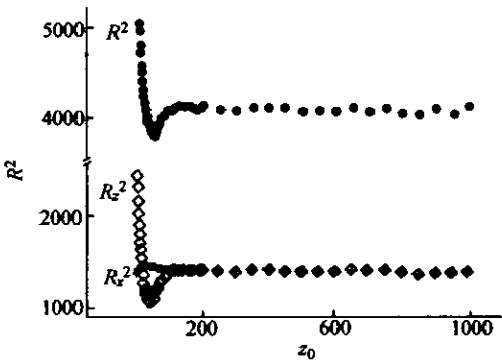


Fig. 11 Dependence of the mean square end-to-end distance R^2 and its components R_x^2 , R_z^2 on the end point distance z_0 of SAW by Monte Carlo simulation ($N = 1000$)

$-\Delta S/k$ 随起点与刚性壁的距离 z_0 的增加先迅速减小然后趋于 0. 当 z_0 很小时, NRW 和 SAW 的均方末端距垂直分量远大于平行分量,随着 z_0 的逐渐增大,平行分量保持一定值,垂直分量迅速减小,到达一极小值,然后逐渐增大,最终两个分量趋于一致.均方末端距总量与其垂直分量一样,随着起点与刚性壁距离的增大,先迅速减小,然后逐渐增大.说明随着 NRW 和 SAW 链起点与壁距离的逐渐增大,链球经历了一个迅速收缩再逐渐扩张的过程. SAW 链在近壁处尺寸的平行分量稍有增大,这是与 NRW 链不同的特征.

REFERENCES

- 1 Asakura S, Oosawa F. *J Chem Phys*, 1954, 22: 1255 ~ 1256
- 2 Asakura S, Oosawa F. *J Polym Sci*, 1958, 33: 183 ~ 192
- 3 Richmond P, Lal M. *Chem Phys Lett*, 1974, 24: 594 ~ 596
- 4 Feigin R I, Napper D H. *J Colloid Interface Sci*, 1980, 75: 525 ~ 541
- 5 Scheutjens J M H M, Fleer G J. *Adv Colloid Interface Sci*, 1982, 16: 361 ~ 380
- 6 Casassa E F. *J Phys Chem*, 1971, 75: 3929 ~ 3949
- 7 Casassa E F. *Macromolecules*, 1976, 9(1): 182 ~ 185
- 8 Eisenreigler E. *Polymers Near Surfaces*. Singapore: World Scientific, 1993. 1 ~ 407
- 9 Allain C, Auserre D, Rondelez F. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 1694 ~ 1697
- 10 DiMarzio E A. *J Chem Phys*, 1965, 42(6): 2101 ~ 2106
- 11 Tanaka T. *Macromolecules*, 1977, 10: 51 ~ 54
- 12 Casassa E F. *Macromolecules*, 1984, 17: 601 ~ 604
- 13 Casassa E F. *J Polym Sci: Polym Sym*, 1985, 72: 151 ~ 160
- 14 de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca: Cornell University Press, 1979. 39 ~ 42
- 15 Wu Dacheng(吴大诚), Hsu S L. *Scaling and Reptation Theory for Polymers(高分子的标度和蛇行理论)*. Chengdu(成都): Sichuan Edu Press (四川教育出版社), 1989. 60 ~ 67
- 16 Zhao Delu, Huang Yun, He Ziru, Qian Renyuan. *J Chem Phys*, 1996, 104(4): 431 ~ 433
- 17 Wu Dacheng(吴大诚), Kang Jian(康健). *Chinese Sci B(中国科学 B 辑)*, 1995, 25(11): 1121 ~ 1128
- 18 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

COMPUTER SIMULATIONS OF A MODEL POLYMER CHAIN NEAR A SURFACE

LI Xiaoyi, TANG Bing, WU Dacheng

(Textile College, Sichuan University, Chengdu 610065)

ZHAO Delu

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract By means of the normal random walk (NRW) and self-avoiding walk (SAW) as the models of a polymer chain, the conformational properties of a polymer chain near an impenetrable plane were investigated, which gave the conformational entropy and chain size as functions of z_0 , the distance of one chain end to the plane. The computer simulation techniques used include the exact enumeration and Monte Carlo simulation. It was shown that the decrease in the conformational entropy of this confined polymer chain obeys a simple law. The reduction of a chain in conformational entropy due to the confining effect of a surface increased with increasing the chain length and decreasing the distance z_0 . The mean square end-to-end distance (especially its z -component) of the confined polymer chain near an impenetrable plane was larger than the corresponding value of the free chain, as the end distance z_0 was very small. When the end distance z_0 increased the ratio of $\langle R^2 \rangle$ and $\langle R_z^2 \rangle$ decreased in the beginning, reached a minimum and then increased at last. As the end distance $z_0 \rightarrow \infty$, this ratio approached to a limit value equal to the corresponding value of a free chain. In other words, the size of the polymer chain was experienced a process of rapid contraction and then gradual extension.

Key words Computer simulations, Normal random walk, Self-avoiding walk, Confined polymer, Hard barrier