

聚乙烯型尾形链构象统计的 Monte Carlo 研究*

沈良骏

(安徽师范大学有机化学研究所 芜湖 241000)

摘 要 以聚乙烯型尾形链为例,根据链的实际键长、键角和 Θ 条件下每一链段处于不同旋转异构态的条件概率,用 Monte Carlo 模拟方法生成样本链分子,计算了尾形链的均方末端矩及其分量、构象数,并与完全计算法及理论推导值作了比较,讨论了尾形链构象数和沿边界方向及法线方向均方末端矩分量随链段数 n 及键角 Φ 的变化。

关键词 尾形链,构象统计, Monte Carlo

当链分子的一端被吸附,或链分子接枝到主链上,即形成所谓尾形链.随着聚合技术的发展,通过大单体技术合成具有确定聚合度的规整接枝聚合物,其性质常与尾形链接枝密度、聚合度等因素有关.从而与尾形链的构象性质密切相关.近年来,尾形链的构象研究倍受关注^[1~3].尾形链的构象数、均方末端矩及其分量的计算是构象统计中的基本问题,可以使用完全计算法作严格的计算^[4].但随着链段数 n 的增大,构象数变得十分庞大,目前的计算机很难对 $n > 30$ 的尾形链作完全计算.通过半空间格子模型上的 NRW 和 SAW 来模拟尾形链,能从理论上推导尾形链的构象数、均方末端矩及其分量^[5].显然,这种模型只能是实际情况的近似,且尾形链的构象数应与格子的形状有关(即与链分子的键角有关).本文采用 Monte Carlo 方法研究尾形链的构象统计.与目前常用的 Monte Carlo 方法不同,本文提出的方法使用尾形链的实际键长、键角,并引入尾形链中每一链段处于不同旋转异构态的条件概率来替代通常 Monte Carlo 计算中常用的 Metropolis 原则^[6],逐个链段地生成样本尾形链,并记录每一链段的空间坐标.由于在此方法中样本尾形链是按条件概率生成的,统计平均简单地由样本数的平均来替代,取较少的样本链即能达到较高的精确度.在尾形链沿 Z -轴生长过程中,当某一原子坐标中出现 $Z \leq 0$ 时,此生长为失败.此种方法能十分方便地计算构象数、均方末端矩及其分量.由于具体记录每一链段的空间坐标,因此本方法易于推广到考虑远程相互作用的情况,通过对统计权重矩阵的

修正,也能应用于溶剂效应的研究.有关这方面的工作作者将另文发表.本文仅以 Θ 条件下聚乙烯型尾形链为例介绍这一方法,并将计算结果与完全计算法、理论推导值进行比较,以验证其精确性.

1 计算模型与方法

对聚乙烯型尾形链,取 C—C 键长 $R = 0.1537\text{nm}$,键角(C—C—C) $\Phi = 112^\circ$,温度 $K = 400\text{K}$.设尾形链沿 Z -轴生成,受阻平面为 X - Y 面,如图 1 所示.采用三态旋转异构模型,即绕

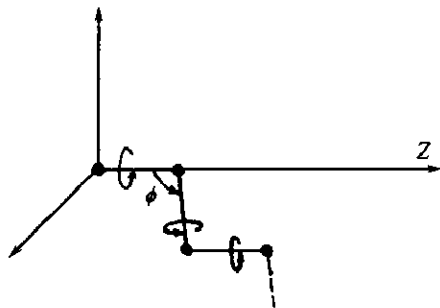


Fig. 1 Tail chain of polyethylene grows up along Z -axis

C—C 键内旋转时可处于 t 、 g^- 、 g^+ 三个旋转异构态之一.聚乙烯的统计权重矩阵 U 表示成:

$$U = \begin{vmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\phi & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \omega\phi \end{vmatrix}$$

式中 σ 、 ϕ 、 ω 可由构象能计算确定,且是温度的函数.根据 Flory 的计算^[7],当温度 $K = 400\text{K}$ 时,对聚乙烯链 $\sigma = 0.5331$, $\phi = 1$, $\omega = 0.0808$.

在一个聚合链中,当第 $i-1$ 个键处于一确定的异构态后,键 i 处于某一异构态的概率可用条件概率矩阵 Q_i 表示^[7]:

$$Q_i = \begin{vmatrix} q_{ii} & q_{ig^+} & q_{ig^-} \\ q_{g^+i} & q_{g^+g^+} & q_{g^+g^-} \\ q_{g^-i} & q_{g^-g^+} & q_{g^-g^-} \end{vmatrix} \quad (2)$$

式中,矩阵元 $q_{\xi\eta}$ 表示键 $i-1$ 处于态 ξ 时键 i 处于态 η 的概率,也记作 $q_{\xi\eta,i}$. 根据条件概率的定义:

$$q_{\xi\eta,i} = p_{\xi\eta,i} / p_{\xi,i-1} \quad (3)$$

式中, $p_{\xi n}$ 和 p_{ξ} 为先验概率,可表示为

$$\begin{cases} p_{\xi,i-1} = Z^{-1} J^* \left[\prod_{n=2}^{i-2} U_n \right] U_{\xi,i-1} \left[\prod_{j=i}^{n-1} U_j \right] J \\ p_{\xi\eta,i} = Z^{-1} J^* \left[\prod_{n=2}^{i-1} U_n \right] U_{\xi\eta,i} \left[\prod_{j=i+1}^{n-1} U_j \right] J \end{cases} \quad (4)$$

由于聚乙烯链由等同链段组成,统计权重矩阵 U_n 的下标 n 可以不考虑. 根据(1)、(3)、(4)式求得每一链段处于某一异构态的条件概率,再根据(2)式,按一定的概率,随机地逐个链段生成一个样本链分子. 众所周知,链分子的不同构象具有不同的能量,即一个链分子的各种可能构象态是根据其能量的不同以不同的概率出现的. 因此,按这种方式生成的样本分子系统能真实地反映实际情况. 链分子的构象分布,可以简单地用样本数的平均来代替统计平均值.

假定尾形链的附壁链段与壁垂直(如图 1 所示),第二链段与第一链段的键角为 ϕ ,为消除 X -轴与 Y -轴的方向特殊性,设第二链段绕第一链段可自由地旋转于三个异构态之间,旋转角度为 120° . 为进一步增加均匀性,我们对 n 个链段组成的尾形链的前 6 个链段作完全计算,所有可能构象数为 $3^{6-2} = 81$,考虑到 $Z > 0$ 的边界条件,实际上能实现的构象数为 63,又因第二链段取三个等同异构态重复计算,实际计算的构象数为 189,前 6 个链段相应的构象能用 ΔE_{n_i} 表示. 后 $n-6$ 个链段按条件概率矩阵的计算结果(Q_i 随 n 和 i 的不同而变化)用随机方法逐个链段生成,当生长的某一链段坐标 $Z \leq 0$ 时,此次生长失败,重新开始另一次生长,在总计取 10^4 个尝试中,设生长成功的样本数计为 n_k ,对 189 个可能构象, k 取值 1~189. 这样,构象有关物理量 M 的统计平均值按(5)式计算:

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{189} \bar{M}_i e^{-\Delta E_{n_i}/KT}}{\sum_{i=1}^{189} e^{-\Delta E_{n_i}/KT}} \quad (5)$$

其中:

$$\bar{M}_i = \left(\sum_{j=1}^{n_k} M_j \right) / n_k \quad (6)$$

为样本数均值.

2 结果与讨论

使用完全算法(即直接使用(5)式, $\bar{M}_i$ 改为 M_i ,其中 i 对一切可能的构象态求和)和我们的 Monte Carlo 方法(记作 MC 法)对链数 $n = 10 \sim 17$ 的尾形链分别进行了计算,求得均方末端矩 $\langle R^2 \rangle$,沿 x, y, z 的分量 $\langle R_x^2 \rangle, \langle R_y^2 \rangle, \langle R_z^2 \rangle$,总构象数 N 及生长成功的构象数 N_1 分别列于表 1 中,其中,相应于每一链段数 n ,第一行为完全计算法的精确结果,第二行为 MC 计算结果. 由表 1 可见,在总数 N 仅为 81×10^4 次的 MC 计算已能达到很高的精确度. 对于完全算法,由于我们的规定, $\langle R_x^2 \rangle$ 与 $\langle R_y^2 \rangle$ 的计算值是严格相等的,而 MC 方法略有差别,这也是不难理解的. 随着链段数 n 的增加,这一差别也在增加,因此, $\langle R_x^2 \rangle$ 与 $\langle R_y^2 \rangle$ 的差别可以看作 MC 法中所取样本数是否足够的一个判据. 表 2 列出了 $n = 50$ 时,总取样数 N 从 $81 \times 10^3 \sim 81 \times 10^5$ 变化时 MC 计算值,可以看到随样本数的增加, $\langle R_x^2 \rangle$ 与 $\langle R_y^2 \rangle$ 的数值逐步接近. 由于 81×10^5 仍是 $n = 50$ 时总构象数中的极小部分,故结果改进程度不大,但计算的精度是令人满意的.

在 MC 法计算中,若取消 $Z \leq 0$ 为生长失败的条件,计算结果代表了自由空间链分子的情况,对于在 Θ 条件下自由空间链分子的均方末端矩,可以用 Flory 矩阵方法进行严格计算. 我们在表 3 中列出了 MC 方法对自由空间链分子(每一 n 值对应的第一列)及尾形链(每一 n 值对应的第二列)的计算结果. 在 $\langle R^2 \rangle$ 一列括号内的数值表示用 Flory 矩阵方法得到的标准结果. 由表 2 可见,即使链段数 n 达到 250,在样本数仅为 81×10^4 的情况下,MC 计算仍有很高的精确度. 同时可见,对于尾形链,沿受阻平面的分量 $\langle R_x^2 \rangle$ 和 $\langle R_y^2 \rangle$ 基本上仍保持自由空间链分子相应的数值,但沿 Z -轴的分量明显扩大,使得总的 $\langle R^2 \rangle$ 值增大,同时 $\langle R_{\parallel}^2 \rangle / \langle R_{\perp}^2 \rangle$ 接近 1/2,这与吴大诚等^[5]使用半空间格子模型的理论推导结果相吻合. 在表 3 最后一列列出了沿受阻平面的均方末端矩分量 $\langle R_{\parallel}^2 \rangle$ 及垂直方向分量 $\langle R_{\perp}^2 \rangle$ 的比值. 尾形链的构象数应随键角 ϕ 而变化,为进一步说明这一点,

Table 1 The calculational results of polyethylene tail chain using method of exact enumeration and method of Monte Carlo(MC) for chain segments $n = 10 \sim 17$

n	$\langle R^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_x^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_y^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_z^2 \rangle (\text{nm}^2)$	N_1	N
10	0.924780	0.249286	0.249286	0.456207	11811	19683
	0.953594	0.255345	0.256069	0.442180	527700	810000
11	1.122737	0.293222	0.293222	0.536293	33057	59049
	1.121091	0.298227	0.298301	0.524563	497834	810000
12	1.276200	0.339507	0.339507	0.597186	97287	177147
	1.276458	0.346341	0.346744	0.583373	491152	810000
13	1.450000	0.387335	0.387335	0.675421	277185	531441
	1.449936	0.394504	0.393989	0.661443	472404	810000
14	1.612698	0.435452	0.435452	0.741794	814893	1594323
	1.614423	0.444888	0.442635	0.726900	472404	810000
15	1.797699	0.487157	0.487158	0.823385	2348961	4782969
	1.798027	0.494144	0.493439	0.809406	450446	810000
16	1.967549	0.536600	0.536600	0.894349	6898233	14349807
	1.970579	0.546157	0.545254	0.879168	440735	810000
17	2.155170	0.590349	0.590349	0.974471	20055447	43046721
	2.157662	0.596646	0.598826	0.962190	430768	810000

Table 2 The results of MC calculation with diferent number of samples for $n = 50$

N	$\langle R^2 \rangle$	$\langle R_x^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_y^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_z^2 \rangle (\text{nm}^2)$
81×1000	8.622228	2.412373	2.392431	3.817424
81×5000	8.603050	2.415172	2.402770	3.795108
81×10000	8.628359	2.410167	2.409020	3.809172
81×20000	8.630167	2.411149	2.412563	3.806455
81×50000	8.633097	2.408212	2.411054	3.813832
81×100000	8.632687	2.409907	2.409798	3.812994

Table 3 The results of MC calculation for long polyethylene chain and tailpolyethylene chain

n	$\langle R^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_x^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_y^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_z^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_{//}^2 \rangle \langle R_{\perp}^2 \rangle$
30	4.071958(4.0721)	1.304621	1.306238	1.4610993	
	4.641467	1.306725	1.306917	2.027825	0.64
50	7.371463(7.363675)	2.407341	2.410986	2.553137	
	8.628359	2.400167	2.409020	3.809172	0.63
100	15.595066(15.600441)	5.148661	5.151238	5.295967	
	18.819080	5.143278	5.156556	8.519245	0.60
150	23.827329(23.837284)	7.905272	7.895031	8.027026	
	29.213919	7.816307	7.925053	13.472558	0.58
200	32.043035(32.074126)	10.641219	10.674635	10.727182	
	39.699206	10.622195	10.618297	18.422555	0.57
250	40.333812(40.310969)	13.384735	13.419476	13.529599	
	50.258519	13.510815	13.313485	23.434291	0.56

Table 4 The variation of conformational numbers and components of end to end mean-square distance with bond angle

ϕ	N_1	N_1/N	$\langle R_x^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_y^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_z^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_{//}^2 \rangle / \langle R_{\perp}^2 \rangle$
90°	200751	0.25	1.088934	1.084074	1.846542	0.59
110°	263450	0.33	2.230445	2.227090	3.604149	0.62
130°	382603	0.47	4.513821	4.526607	7.319906	0.62

在表 4 中列出链段数 $n = 50$ 时(总取样数 N 为 81×10^4)尾形链的构象数随键角 ϕ 的变化,由表可知,随着角度 ϕ 的增加,尾形链的构象数增加,显然,当 $\phi = 180^\circ$ 时,所有构象均沿着 z 轴,链不

再会与受阻壁相遇了.表 4 中同时列出了均方末端矩分量值 $\langle R_{xy}^2 \rangle$ 、 $\langle R_y^2 \rangle$ 与 $\langle R_z^2 \rangle$ 的值及比值 $\langle R_{//}^2 \rangle / \langle R_{\perp}^2 \rangle$,由表可知,这一比值与键角 ϕ 的变化关系不大.

REFERENCES

- 1 Wu D, Zhao D, Qian R. *Polymer*, 1986, 27:1087~1090
- 2 De Gennes P G, *Macromolecules*, 1980, 13, 1069~1074
- 3 Fredrickson G H. *Macromolecules*, 1992, 25:2882~2889
- 4 Mengbo L, Jianmin X. *Polymer Journal*, 1996, 28(3):246~248
- 5 Wu Dachen(吴大诚), Kang Jian(康健). *Chinese Sciences(B)(中国科学 B 辑)*, 1995, 25(11):1121~1128
- 6 Metropolis N A, Rosenbluth A W. *J Chem Phys*, 1951, 21:1087~1092
- 7 Chen Shiyuan(陈世元), Shen Liangjun(沈良骏). *Theory of Molecular Intertolation and Polymer Chain Conformation(分子内旋转与聚合链构象理论)*. Changchun(长春):Jilin University press(吉林大学出版社), 1989

MONTE CARLO STUDY ON CONFORMATIONAL STATISTICS FOR POLYETHYLENE TAIL CHAIN

SHEN Liangjun

(*Institute of Organic Chemistry, Anhui Normal University, Wuhu 241000*)

Abstract The sample chains of polyethylene were set up by Monte Carlo simulation according to the real bond length and bond angle of PE and the conditional probabilities of a certain segment staying in one or another rotational isomeric state under θ conditions. The conformational number, the mean square end-to-end distance and its components of tail chains were calculated and compared with those from exact enumeration and theoretical deduction. The results indicated that: 1) the method of Monte Carlo simulation is more accurate and converges much faster, 2) the ratio of $\langle R_{//}^2 \rangle / \langle R_{\perp}^2 \rangle$ approaches 1/2 when the number of segments is large. It is in accordance with the theoretical deduction of half-space lattice model. The variation of conformational numbers and components of mean square end-to-end distance with number of chain segments and bond angle was also discussed. With the increase of bond angle, the number of conformation also increases, but the ratio of $\langle R_{//}^2 \rangle / \langle R_{\perp}^2 \rangle$ does not change much.

Key words Tail chain, Conformational statistics, Monte Carlo simulation