

聚环氧乙烷链的微观构象研究*

夏阿根 章林溪 许健民

(浙江大学物理系 杭州 310028)

赵得禄

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 研究了聚环氧乙烷链在三级旋转异构态模型中的微观构象及其三级相互作用对聚环氧乙烷链的持久矢量的影响. 计算了聚环氧乙烷链在三级旋转异构态模型中的键段的先验几率. 这种方法能计算重复单元极复杂的对称高分子链的先验几率, 还能研究不对称高分子链的微观构象, 同时导出了三级旋转异构态模型中的持久矢量计算公式.

关键词 三级旋转异构态模型, 先验几率, 持久矢量

高分子链的旋转异构态模型由于成功地解释多种高分子链的宏观统计构象性质(如均方末端距, 均方回转半径等)而广泛地被人们接受, 使得高分子链的构象能够直接与高分子链的宏观性质相联系. 以前的计算通常只近似到二级相互作用^[1~4], 即忽略大于四键相隔原子或原子团之间的相互作用. 我们在这个二级相互作用理论的基础上发展了三级相互作用理论^[5,6], 即考虑五键相隔原子或原子团之间的相互作用, 并已被同行用这个理论研究了多个高分子链的构象^[7~10], 但还没有对重复单元较复杂的高分子链的微观构象进行研究. 本文研究聚环氧乙烷链(polyoxyethylene)^[11]在考虑三级相互作用时的微观构象, 以及三级相互作用对持久矢量的影响.

1 三级旋转异构态模型

1.1 微观构象

高分子链在平衡时各个键出现各种旋转态的几率是确定的, 也是重要的. 最近 Mattice 等人^[12,13]用了一种新方法研究高分子构象, 即用分子运动模拟先求出各个键的几率 P_{eq} , 然后再确定各种旋转态对应的能量. 虽然在他们的计算中还有缺陷^[14], 但这种方法对旋转态很难确定的高分子的研究非常有效^[13]. 二级旋转异构态模型中各种旋转态的先验几率的研究已很长时间^[4], 但三级旋转异构态模型中各种旋转态的先验几率的

计算较少, 本文给出这方面的计算.

聚环氧乙烷链($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)_x 具有三键重复单元的较简单结构. 最早 Mark 和 Flory 用二级旋转异构态模型研究它统计的性质^[11]. 最近 Yoon 等用从头开始电子结构计算法计算了五键相隔原子或原子团之间的相互作用, 即三级旋转异构态模型. 聚环氧乙烷链的统计权重矩阵为^[10]

$$U_a = \begin{bmatrix} 1 & \rho & \rho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho & 1 & \rho\omega' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \rho\omega' & \rho \\ 1 & \rho & \rho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \rho & \rho\omega' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \rho \\ 1 & \rho & \rho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \rho & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \rho\omega' & \rho \end{bmatrix} = [u_{a, \alpha\beta\gamma}] \quad (1)$$

$$U_b = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \sigma\omega & \sigma\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \sigma\omega & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \sigma & \sigma\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \sigma & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \sigma\omega & \sigma \end{bmatrix} = [u_{b, \alpha\beta\gamma}] \quad (2)$$

* 1999-11-08 收稿, 1999-03-09 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29874012)和国家攀登计划“高分子凝聚态基本物理问题研究”资助

$$U_c = \begin{bmatrix} 1 & \rho & \rho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \rho & \rho\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \rho\omega & \rho \\ 1 & \rho & \rho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \rho\tau & \rho\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \rho \\ 1 & \rho & \rho & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \rho & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \rho\omega & \rho\tau \end{bmatrix} = [u_{c, \alpha\beta\gamma}] \quad (3)$$

其中

$$\Lambda = \exp(-E_\Lambda/RT)$$

$$(\Lambda = \sigma, \text{ 或 } \rho, \text{ 或 } \omega, \text{ 或 } \omega', \text{ 或 } \tau) \quad (4)$$

这里 $E_\sigma, E_\rho, E_\omega, E_{\omega'}, E_\tau$ 是各种旋转态对应的能量, 可以用专用程序计算得到, 本文分别取 $E_\sigma = 0.42 \text{ kJ/mol}$, $E_\rho = 5.86 \text{ kJ/mol}$, $E_\omega = -5.44 \text{ kJ/mol}$, $E_{\omega'} = 5.44 \text{ kJ/mol}$ 和 $E_\tau = -5.44 \text{ kJ/mol}^{[10]}$. 等式(1)~(3)中的 $u_{a, \alpha\beta\gamma}$, $u_{b, \alpha\beta\gamma}$ 和 $u_{c, \alpha\beta\gamma}$ 分别表示矩阵 U_a , U_b , 和 U_c 的矩阵元, α, β, γ 分别可取 t , 或 g^+ , 或 g^- . 其配分函数 Z 为

$$Z = J^* U_1 U_2 (U_a U_b U_c)^{x-2} J \quad (5)$$

这里 U_1 和 U_2 是端点的统计权重矩阵^[10], $J^* = (1 \ 0 \ 0)$, $J = (1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1)^T$. 那么连续三个键处于 ξ, η, ζ 态的几率 $P_{\nu, \xi\eta\zeta}$ ($\nu = a, \text{ 或 } b, \text{ 或 } c$) 为

$$P_{\nu, \xi\eta\zeta} = (x-1)^{-1} (\partial \ln Z / \partial \ln u_{\nu, \alpha\beta\gamma}) \quad (6)$$

配分函数 Z 是变量 $u_{a, iiii}, \dots, u_{\nu, \xi\eta\zeta}, \dots, u_{c, g^-g^-g^-}$ 的函数, 对它进行变换, 得

$$\begin{aligned} P_{\nu, \xi\eta\zeta} &= (x-1)^{-1} (u_{\nu, \alpha\beta\gamma} / Z) (\partial Z / \partial u_{\nu, \alpha\beta\gamma}) \\ &= (x-1)^{-1} (u_{\nu, \alpha\beta\gamma} / Z) \lim_{\Delta u_{\nu, \xi\eta\zeta} \rightarrow 0} (Z(u_{a, iiii}, \dots, \\ &\quad u_{\nu, \xi\eta\zeta} + \Delta u_{\nu, \xi\eta\zeta}, \dots, u_{c, g^-g^-g^-}) - \\ &\quad Z(u_{a, iiii}, \dots, u_{\nu, \xi\eta\zeta}, \dots, u_{c, g^-g^-g^-})) / \Delta u_{\nu, \xi\eta\zeta} \\ &= (x-1)^{-1} (u_{\nu, \alpha\beta\gamma} / Z) (\Delta Z / \Delta u_{\nu, \xi\eta\zeta}) \\ &\quad (\Delta u_{\nu, \xi\eta\zeta} \rightarrow 0) \end{aligned} \quad (7)$$

只要 $\Delta u_{\nu, \xi\eta\zeta}$ 取得足够的小, 等式(7)得到的结果是可靠的.

2.1 持久矢量

持久矢量是高分子链重要的宏观统计量, 对于刚性高分子或半刚性高分子特别重要. 它是高分子的末端距矢量在初始坐标系上表示的平均值^[2]. 类似于二级旋转异构态模型中的计算, 聚环氧乙烷链在三级旋转异构态模型中的持久矢量为

$$a = Z^{-1} W^* (J^* \otimes E_4) [(U_1 \otimes E_4) \| A \|_1]$$

$$(J^* \otimes E_4) [(U_2 \otimes E_4) \| A \|_2]$$

$$\{[(U_a \otimes E_4) \| A \|_1] [(U_b \otimes E_4) \| A \|_1]$$

$$[(U_c \otimes E_4) \| A \|_1] \}^{x-2} (J^* \otimes E_4) W \quad (8)$$

这里 $W^* = [E_3 \ 0]$, $W = [0 \ 0 \ 0 \ 1]^T$, $\| A \|_i =$

$$\begin{cases} A_i & i=1 \\ A_i \otimes E_3 & i \geq 2 \end{cases}$$

$$A_i = \begin{bmatrix} A(\varphi_1) & 0 & 0 \\ 0 & A(\varphi_2) & 0 \\ 0 & 0 & A(\varphi_3) \end{bmatrix},$$

$$A(\varphi) = \begin{bmatrix} T(\varphi) & l \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (9)$$

$T(\varphi)$ 是坐标系之间的转换矩阵^[4], $l = [l_i \ 0 \ 0]^T$, l_i 是键长, Z 是配分函数.

2 结果与讨论

2.1 先验几率

为了验证这种方法的可靠性, 首先用这种方法计算了聚亚甲基链的先验几率, 取聚亚甲基链的 $\sigma = 0.54$, $\phi = 1.00$, $\sigma = 0.088$, 同时取 $\Delta u = 0.0001 u$, $x = 200$. 结果为 $P_u = 0.3205$, $P_{g^+i} = 0.1381$, $P_{g^+g^+} = 0.0593$, $P_{g^+g^-} = 0.00523$, 这与 Flory 等^[4] 的结果十分接近, 最大的误差只有 0.51%, 所以这种方法是可靠的.

对聚环氧乙烷链, 温度 $T = 50^\circ\text{C}$, 我们计算了各个键的先验几率 $P_{\nu, \xi\eta\zeta}$. 这里等式(7)中的 $\Delta u = 0.0001 u$. 如计算 $P_{a, iiii}$ 时, $\Delta u = 0.0001 u_{a, iiii}$. 最后的结果为

$$P_a = \begin{bmatrix} 0.124 & 0.0338 & 0.0338 \\ 0.0145 & 0.00394 & 0.00013 \\ 0.0145 & 0.00013 & 0.00394 \\ 0.160 & 0.0437 & 0.0437 \\ 0.0247 & 0.00674 & 0.00025 \\ 0.0835 & 0 & 0.0228 \\ 0.160 & 0.0437 & 0.0432 \\ 0.0835 & 0.0228 & 0 \\ 0.0247 & 0.00025 & 0.00674 \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$P_b = \begin{bmatrix} 0.123 & 0.160 & 0.160 \\ 0.0139 & 0.0243 & 0.0832 \\ 0.0139 & 0.0832 & 0.0243 \\ 0.0342 & 0.0443 & 0.0443 \\ 0.00387 & 0.00673 & 0.0231 \\ 0.00016 & 0 & 0.00028 \\ 0.0342 & 0.0443 & 0.0443 \\ 0.00016 & 0.00028 & 0 \\ 0.00387 & 0.0231 & 0.00673 \end{bmatrix} \quad (11)$$

$$P_c = \begin{bmatrix} 0.162 & 0.0155 & 0.0155 \\ 0.138 & 0.0132 & 0.0978 \\ 0.138 & 0.0978 & 0.0132 \\ 0.0154 & 0.00171 & 0.00171 \\ 0.0132 & 0.0095 & 0.0094 \\ 0.0974 & 0 & 0.0094 \\ 0.0154 & 0.00171 & 0.00171 \\ 0.0974 & 0.0094 & 0 \\ 0.0132 & 0.0094 & 0.0095 \end{bmatrix} \quad (12)$$

这样连续二个键处于 ξ, η 态的几率 $P_{\nu, \xi\eta}$ 和一个键处于 ξ 态的几率 $P_{\nu, \xi}$ 为

$$P_{\nu, \xi\eta} = P_{\nu, \xi\eta} + P_{\nu, \xi\eta}^+ + P_{\nu, \xi\eta}^-$$

($\nu = a, \text{ 或 } b, \text{ 或 } c$)

$$(13)$$

$$P_{\nu, \xi} = P_{\nu, \xi} + P_{\nu, \xi}^+ + P_{\nu, \xi}^- \quad (\nu = a, \text{ 或 } b, \text{ 或 } c)$$

$$(14)$$

为了同实验结果比较,我们计算了不同温度时的几率 $P_{a,t}$,结果比较见图 1. 在图 1 中, $\square$ 非极性溶剂 $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 的实验结果, $\circ$ 气态时的实验结果, $\bullet$ 本文的结果, $\triangle$ 二级相互作用的结果. 在较低温度 ($\leq 100^\circ\text{C}$) 时,本文计算的 $P_{a,t}$ 值略大于实验值,在较高温度 ($> 110^\circ\text{C}$) 时,本文计算的 $P_{a,t}$ 值略小于实验值,但误差小于 4.0%,可见我们的计算结果与实验结果是比较接近的. 同时我们的结果大于二级相互作用的结果,并随温度增大而增大.

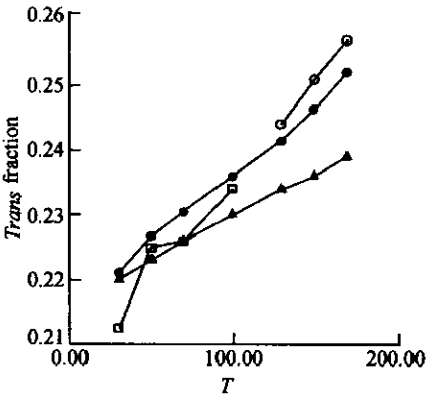


Fig. 1 The trans fraction $P_{a,t}$ versus temperature for POE
 $\square$ experimental values in $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$; $\circ$ in the gas phase,
 $\triangle$ second-order interaction results and $\bullet$ our results

对于不对称高分子链,由于存在不同的立体化学构型,它的配分函数 Z 不仅与统计权重矩阵有关,还与链的第 k 个单元和其前单元相同立体化学构型的几率 w_{iso} 有关,它的配分函数只能通过数值计算得到,因而也只能用这种方法研究它的微观构象,这一工作将在另一文中介绍.

3.2 持久矢量

在计算中,键长和键角分别为 $l_{C-O} = 0.143\text{nm}$, $l_{C-C} = 0.153\text{nm}$, $\angle\text{COC} = \angle\text{OCO} = \angle\text{CCO} = 110^\circ$. 计算了不同链长的聚环氧乙烷链的持久矢量. 第一个键的不同选取使聚环氧乙烷链的持久矢量的 X 和 Y 分量有不同的值. 对于聚环氧乙烷链,第一个键的可取 C-C , 或 C-O , 或 O-C , 最后的结果见图 2. 在图 2 中发现持久矢量在 C-O 键投影的 X 分量随着键数目的增加而增加, Y 分量随着键数目的增加略减少,但持久

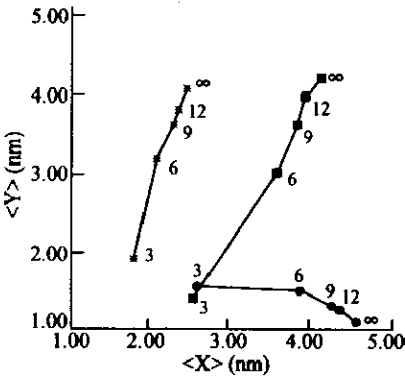


Fig. 2 Persistence vectors of POE chains in the third-order interaction approximation
 $\bullet$ first bond is C-O ; $\blacksquare$ C-C bond; $*$ O-C bond

矢量不久就达到极值. 持久矢量在 C-C 键投影的 X 分量随着键数目的增加而增加, Y 分量随着键数目的增加而增加. 持久矢量在 O-C 键投影的 X 分量随着键数目的增加略有增加, Y 分量随着键数目的增加而增加. 持久矢量不久就达到极值. 三级旋转异构态模型中的其它统计性质,如不对称高分子链的构象,带大侧基高分子链的均方回转半径等正在研究之中.

REFERENCES

- 1 Abe A, Jernigan R L, Flory P J. *J Am Chem Soc*, 1966, 88:631~639
- 2 Flory P J. *Pro. Natl Acad Sci(U S A)*, 1973, 70:1819~1826
- 3 Flory P J, Yoon Y. *J Chem Phys*, 1974, 63:5358~5364
- 4 Flory P J. *Statistical Mechanics of Chains Molecules*. New York: Wiley, 1969. 49~139
- 5 Xu J, Song X, Zhou Z, Yan D. *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, 1991, 29:877~882
- 6 Wu X, Jin J, Zhang L, Xu J. *J Polym Sci: Polym Phys Ed*, 1993, 31:455~459
- 7 Sasanuma Y. *J Phys H*, 1997, 7:305~311
- 8 Sasanuma Y. *Macromolecules*, 1995, 28:8629~8638
- 9 Law R V, Sasanuma Y. *Macromolecules*, 1998, 31:2335~2342
- 10 Smith G D, Yoon D Y, Jaffe R L. *Macromolecules*, 1993, 26:5213~5218
- 11 Mark J E, Flory P J. *J Am Chem Soc*, 1965, 87:1415~1429
- 12 Mattice W L, Dodge R, Zuniga I, Bahar I. *Comp Polym Sci*, 1991, 1:35~39
- 13 Bahar I, Zuniga I, Dodge R, Mattice W L. *Macromolecules*, 1991, 24:2986~2998
- 14 Zhang L, Xie A, Xu J. *Chin J Polym Sci*, 1999, 17:347~354

AVERAGE CHAIN CONFORMATIONS OF POLYOXYETHYLENE CHAINS

XIA Agen, ZHANG Linxi, XU Jianmin

(*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310028*)

ZHAO Delu

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The average chain conformations of polyoxyethylene chain in the third-order interaction approximation and the effect of third-order interaction on persistence vectors are investigated. A priori probabilities of polyoxyethylene chains in the third-order interaction approximation are also calculated, and this method may also be applied to study the average chain conformations of symmetric polymer chain with complex units and of asymmetric polymer chains. The expression of persistence vector in the third-order interaction approximation is also produced.

Key words Third-order interaction approximation, a priori probability, persistence vector.