

端基附壁模型聚合物环形链的构象统计理论*

廖 琦 吴大诚**

(四川大学纺织学院 成都 610065)

摘 要 环形链定义为两个端基均附壁的线形聚合物链所得的环. 采用精确计数和蒙特卡罗模拟方法, 研究了自回避行走(SAW)模型表示的环形链的构象, 求得构象数和均方回转半径随链长的变化. 对于二维和三维 SAW 环形链, 精确计数的最大链长分别为 $N=29$ 和 19 . 用标度理论处理了数值结果, 所得的标度指数和其他参数与理论预示值进行了比较. 模拟结果表明, SAW 环形链限制壁平行方向的尺寸大于垂直方向的尺寸, 与 SAW 尾形链尺寸的变化正好相反.

关键词 构象统计理论, 聚合物环形链, 自回避行走

从 50 年代开始, 表面吸附大分子的统计力学理论研究采用简单随机行走 (Normal random walk, 简称为 NRW) 模型^[1], 随后得到全面发展, 并推广到考虑排除体积效应的自回避行走 (Self-avoiding walk, 简称为 SAW) 模型, 这两方面的进展已有较完整总结^[2,3]. 在这些工作基础上, 我们曾用统一的方式研究了最简单的吸附链, 即端基附壁链的平衡构象统计学^[4~6]. 按习惯的定义, 将端基附壁的线形高分子定义为尾形链和环形链, 前者只有一个端基附壁, 后者两个端基均附壁, 除附壁端基外其余链原子受限于壁的一侧, 此壁为不可贯穿的平面. 尾形链和环形链可视为高分子吸附或受限最简单的情况, 理论上容易进行处理. 在分子受限或吸附的理论和模拟研究中, 通常采用解析理论、平均场理论、精确计数 (EN)、蒙特卡罗 (MC) 模拟和分子动力学等方法^[7,8], 上述大多数方法已经用于尾形链和环形链的构象统计问题.

另一方面, 值得注意的是端基附壁高分子链近期在实验方面的进展. 尽管在分子吸附、表面接枝聚合、嵌段共聚物结构、蛋白质受体上环形链的形成等化学及生物体系中, 可以发现一系列的近似实例^[9,10], 然而最形象的是近来发现的氟烃端基聚氧乙烯 (PEO) 在水溶液和熔体与空气界面上的吸附^[11,12]. 由于氟烃的高度疏水性, 单氟烃端基 PEO 可形成尾形链, 而双氟烃端基 PEO 则可形成环形链. 为了清楚理解这些物理化学现象

的本质, 也需要更深入研究环形链的理论.

在文献[6]中, 我们曾用 NRW 模型处理了环形链的构象问题. 基于尾形链的构象统计理论^[4], 稍加引申可以导出 NRW 环形链构象分布的解析表达式, 其结果与包括精确计数和蒙特卡罗模拟所得的数值完全一致. 然而由于 NRW 模型有一定的局限性, 考虑到高分子链的排除体积效应, 须采用 SAW 模型, 才能更好代表真实链的行为. 因此, 在本工作中, 我们将把 SAW 环形链的构象问题进行较完整的处理, 以完成整个端基附壁链的理论研究.

对于 SAW 环形链, 由于数学上的复杂性, 目前尚不能得出解析解. 因此, 仍采用精确计数和蒙特卡罗模拟方法, 计算出其构象数和均方回转半径随链长 N 的变化, 并进行了相应的标度理论讨论. 所作精确计数的最大链长为 $N=29$ (二维) 和 $N=19$ (三维), 比文献报道的值有所增加, 并发现了前人计数上的个别错误. 构象数和尺寸及其相关的标度指数的变化, 可以反映端基吸附产生的熵变和形状的扰动. 模拟结果表明, SAW 环形链比尾形链的熵有进一步下降, 且比对应 NRW 模型降低更大. 另一方面, SAW 环形链回转半径与壁平行的分量大于垂直分量, 与 SAW 尾形链正好相反, 说明两端与一端附壁引起链尺寸的各向异性有很大的差别.

1 基本方程

SAW 环形链的构象数和尺寸等基本量的函

* 1999-04-02 收稿, 1999-05-04 修回; 国家自然科学基金 (基金号 29774016) 及高等学校博士点专项科研基金资助项目;

** 通讯联系人

数形式与 SAW 自由链和尾形链的相同,只是标度指数不同^[13].因此,可借助于对 SAW 尾形链的处理方式^[5],对 SAW 环形链给出以下的类似关系.

1.1 SAW 环形链的构象数

对于 SAW 环形链,其构象数 $C_{11}^{(d)}(N)$ 与链长的 N 的渐进关系($N \rightarrow \infty$)可表示为:

$$C_{11}^{(d)}(N) = c_{11}^{(d)} N^{\gamma_{11}^{(d)}-1} (\mu_{11}^{(d)})^N \quad (1)$$

式中下标 11 代表环形链,带括号的上标 d 代表空间维数, $c_{11}^{(d)}$ 是某一系数, $\gamma_{11}^{(d)}$ 是标度指数, $\mu_{11}^{(d)}$ 是有效配位数.

1.2 计算参数 $\mu_{11}^{(d)}$ 和 $\gamma_{11}^{(d)}$ 的方法

将相邻两项构象数: $C_{11}^{(d)}(N)$ 和 $C_{11}^{(d)}(N-1)$ 之比定义参数:

$$\mu_{11}^{(d)}(N) = C_{11}^{(d)}(N)/C_{11}^{(d)}(N-1) \quad (2)$$

该参数表示链长增大 1 时,构象数的增大倍数.当 $N \rightarrow \infty$ 时, $\mu_{11}^{(d)}(N)$ 趋近于 $\mu_{11}^{(d)}$.由式(1)和(2)经变换后得到:

$$\ln \mu_{11}^{(d)}(N) = [\gamma_{11}^{(d)} - 1] \cdot \frac{1}{N} + \ln \mu_{11}^{(d)} \quad (3)$$

因此,由 $\ln \mu_{11}^{(d)}(N) - 1/N$ 作图,原则上从截距和斜率可得出 $\mu_{11}^{(d)}$ 和 $\gamma_{11}^{(d)}$ 值.

与 SAW 自由链和尾形链类似,对于 SAW 环形链,根据系数渐近分析方法,同样令:

$$g_{11}^{(d)} = \gamma_{11}^{(d)} - 1 \quad (4)$$

得:

$$\mu_{11}^{(d)}(N) \approx \mu_{11}^{(d)} \left[1 + \frac{\gamma_{11}^{(d)} - 1}{N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right] \quad (5)$$

及

$$g_{11}^{(d)}(N) = N \left[\frac{\mu_{11}^{(d)}(N)}{\mu_{11}^{(d)}} - 1 \right] \approx g_{11}^{(d)} \left[1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \right] \quad (6)$$

理论上 Whittington^[14] 曾证明,端基附壁 SAW 链的有效配位数与自由 SAW 链的值相等,即:

$$\mu_0^{(d)} = \mu_1^{(d)} = \mu_{11}^{(d)} \quad (7)$$

因此,由构象数的渐近关系式可定义出:

$$\alpha_{11}^{(d)}(N) = \frac{C_{11}^{(d)}(N)}{C_0^{(d)}(N)} = A_{11} \cdot N^{\gamma_{11}^{(d)}-\gamma_0^{(d)}} \quad (8)$$

$$\alpha_{11,1}^{(d)}(N) = \frac{C_{11}^{(d)}(N)}{C_1^{(d)}(N)} = A_{11,1} \cdot N^{\gamma_{11}^{(d)}-\gamma_1^{(d)}} \quad (9)$$

式中 A_{11} 和 $A_{11,1}$ 为常数.于是,由 $\alpha_{11}^{(d)}(N)$ 或 $\alpha_{11,1}^{(d)}(N)$ 对 N 的双对数作图,从斜率可确定标度指数之差值.因 $\gamma_0^{(d)}$ 和 $\gamma_1^{(d)}$ 为已知,故可求出 $\gamma_{11}^{(d)}$.

1.3 均方回转半径

与 SAW 自由链和尾形链类似,可以假定 SAW 环形链的均方回转半径 $[R_{11}^{(d)}(N)]^2$ 遵循类似的幂律关系:

$$[R_{11}^{(d)}(N)]^2 \approx \alpha_{11}^{(d)} N^{2v_{11}^{(d)}} \quad (10)$$

式中为 $v_{11}^{(d)}$ 标度指数, $\alpha_{11}^{(d)}$ 为某一系数.环形链的均方回转半径 $[R_{11}^{(d)}(N)]^2$ 的分量也有同一形式的关系,即:

$$[R_{11,\beta}^{(d)}(N)]^2 \approx \alpha_{11,\beta}^{(d)} N^{2v_{11,\beta}^{(d)}} \quad (11)$$

式中各量的下标 β 可有两种选择:⊥代表与壁正交的方向;//代表平行方向.

2 计算机模拟

与过去的工作^[5]一样,采用格点上的 SAW 链进行模拟^[7,8].作为自回避行走模型,已经占据的格点,不能再被占据,再加上从原点开始,终止于壁上以及完全不可穿透壁边界条件的限制,就是这种 SAW 环形链模型的基本图象.对于这种模型,可以直接精确计数,或采用蒙特卡罗模拟,从而求得不同链长 N 时的构象数 $C_{11}^{(d)}(N)$,均方末端距 $[R_{11}^{(d)}(N)]^2$ 及其分量等链构象特征.在本工作中,二维时 $N = 1 \sim 29$ (EN) 和 $1 \sim 102$ (MC); 三维时 $N = 1 \sim 19$ (EN) 和 $1 \sim 40$ (MC).在直接精确计数或蒙特卡罗模拟中,环形链两个端点间距包括对应链长时所有可能的距离,即对整个环形链构象空间进行统计.

3 数值结果与讨论

3.1 SAW 环形链的构象数

就作者所知,二维方格子和三维简立方格子上的 SAW 环形链精确计数的最长链长是 Barber 等^[13]的结果, $C_{11}^{(2)}(N)$ 计数至 $N = 25$,而 $C_{11}^{(3)}(N)$ 至 $N = 16$.我们发现 Barber 等在链长 16 时的精确计数结果有误,他们所得的值为 $C_{11}^{(3)}(16) = 192563128$.新得到精确计数二、三维分别计算至 $N = 29$ 和 19,其结果如表 1.计算中所需 SAW 自由链的 $C_0^{(3)}(N)$ 和尾形链的 $C_1^{(d)}(N)$ 分别见文献^[15]和^[5,13].

Table 1 The configurational number $C_{11}^{(2)}(N)$ and $C_{11}^{(3)}(N)$ for two- and three-dimensional SAW loop chain with the chain length N on the square lattice and the simple cubic lattice

N	$C_{11}^{(2)}(N)$	$C_{11}^{(3)}(N)$
1	0	0
2	0	0
3	2	4
4	2	12
5	4	40
6	8	136
7	20	528
8	40	2032
9	100	8344
10	216	33576
11	548	140912
12	1224	582088
13	3112	2482240
14	7148	10451064
15	18228	45101536
16	42696	192562328
17	109148	838630216
18	259520	3619073608
19	664868	15876846888
20	1599448	
21	4105276	
22	9969396	
23	25630164	
24	62724196	
25	161490168	
26	397770544	
27	1025424060	
28	2539588452	
29	6554449440	

3.2 $\mu_{11}^{(d)}$ 和 $\gamma_{11}^{(d)}$ 的分析

EN 和 MC 得到 $\mu_{11}^{(d)}(N)$ 的数值可表示于图 1. 从图 1 可见, MC 模拟值与 EN 已有的结果是完全吻合的. 图 1 和以下各图中, 圆圈代表 EN 数据, 连线代表 MC 数据, 但为了图形的清晰, 对数据进行 $1/N \rightarrow 0$ 外推的直线在发表的各图中没有画出. 使用 EN 数据时, 取 $N \geq 10$. 使用 MC 数据时, $N = 10 \sim 39 (d = 2)$ 和 $N = 10 \sim 39 (d = 3)$.

图 2 和图 3 分别表示 $\ln \mu_{11}^{(d)}(N)$ 和 $g_{11}^{(d)}(N)$ 当 $1/N \rightarrow 0$ 时的变化情况. 由于奇偶振荡效应, 作

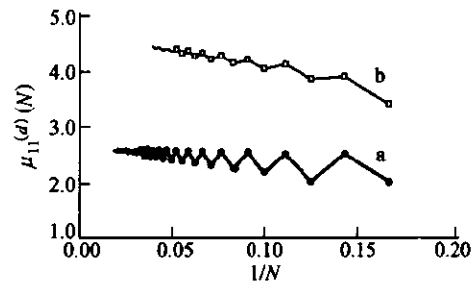


Fig. 1 The parameter $\mu_{11}^{(d)}(N)$ versus the inverse chain length N^{-1} for SAW loop chain on the square lattice (a) and the simple cubic lattice (b), the solid lines are MC results, and the symbol are EN results.

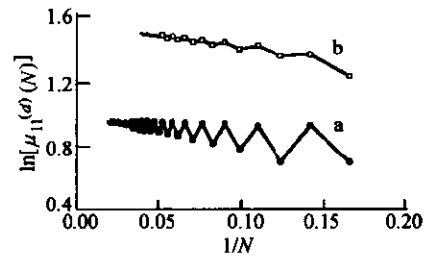


Fig. 2 The logarithmic parameter $\ln \mu_{11}^{(d)}(N)$ versus the inverse chain length N^{-1} for SAW loop chain on the square lattice (a) and the simple cubic lattice (b), the solid lines are MC results, and the symbol are EN results.

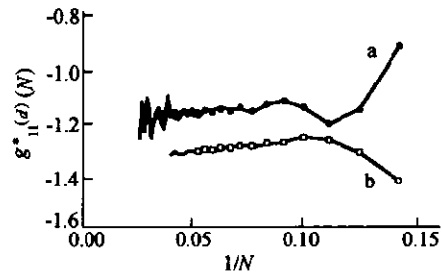


Fig. 3 The exponent $g_{11}^{(d)}(N)$ versus the inverse chain length N^{-1} for SAW loop chain on the square lattice (a) and the simple cubic lattice (b), the solid lines are MC results, and the symbol are EN results.

线性外推有一定困难, 我们采用与处理尾形链同样的方法来处理奇偶振荡效应. 用式 (3), (5) 和 (6) 代表的三种不同方法处理得到的 $\mu_{11}^{(d)}$ 和 $\gamma_{11}^{(d)}$ 值分别列于表 2. 由于篇幅有限, 式 (8) 和 (9) 相应的作图此处未给出, 但所得之斜率计算的 $\gamma_{11}^{(d)}$ 值也列于表 2.

Table 2 The parameter $\mu_{11}^{(d)}$ and the exponent $\gamma_{11}^{(d)}$ of SAW loop chain obtained from various equations in d dimension ($d=2$ and 3)

Method	Equation	$\mu_{11}^{(2)}$	$\gamma_{11}^{(2)}$	$\mu_{11}^{(3)}$	$\gamma_{11}^{(3)}$
EN	(5)	2.6437	-0.269	4.6985	-0.45
EN	(3)	2.6451	-0.281	4.6987	-0.46
EN	(6)		-0.196		-0.36
EN	(8)		-0.150		-0.30
EN	(9)		-0.206		-0.35
MC	(5)	2.6412	-0.243	4.6842	-0.36
MC	(3)	2.6462	-0.242	4.6838	-0.35
MC	(6)		-0.214		-0.36
MC	(8)		-0.151		-0.32
MC	(9)		-0.207		-0.32
Theoretical value		2.6385	-0.25	4.6838	-0.4

从理论上导出标度指数满足下式^[13]:

$$\gamma_{11}^{(d)} = \nu_0^{(d)} - 1 \tag{12}$$

式中 $\nu_0^{(d)}$ 是自由 SAW 链尺寸的标度指数, 即 $\nu_0^{(2)} = 0.75$, $\nu_0^{(3)} \approx 0.60$. 于是可以得出 $\gamma_{11}^{(2)} = -0.25$, $\gamma_{11}^{(3)} = -0.40$. 因此, 有 $\gamma_{11}^{(2)} - \gamma_0^{(2)} = -1.58$ 及 $\gamma_{11}^{(3)} - \gamma_0^{(3)} = -1.57$, 其绝对值均大于 NRW 的相应参数值 (-1.50).

从表 2 所列的数据可见, $\mu_{11}^{(2)}$ 和 $\mu_{11}^{(3)}$ 之值与 $\mu_0^{(2)}$ 和 $\mu_0^{(3)}$ 之值相当吻合, 正如理论所预示^[14]. 另一方面, 与 $\gamma_{11}^{(2)}$ 和 $\gamma_{11}^{(3)}$ 的理论值相比, 其模拟值有较大误差, 但与 Barber 等^[13] 的结果 $\gamma_{11}^{(2)} = -0.19$ 和 $\gamma_{11}^{(3)} = -0.35$ 相比, 式(3)和式(5)外推的结果有一定改进, 尤其是二维的结果. 与 $\gamma_{11}^{(d)}$ 的模拟值与理论值彼此也有较大差异相似, 表 2 中 $\gamma_{11}^{(d)}$ 的有些模拟值与理论值之间的差异也较大. 但目前对产生这些差异的原因并不完全清楚, 因此尚需对 $\gamma_{11}^{(d)}$ 和 $\gamma_{11}^{(d)}$ 的理论与模拟作进一步研究.

3.3 均方回转半径及其分量

按式(10)和(11), 环形链的均方回转半径及其分量对 N 的双对数作图应为直线, 三维 SAW 环形链的均方回转半径及其分量对 N 的作用见图 4. 直线回归的指数和系数可进一步归纳为表 3. 由表 3 的拟合数值可发现有下列关系:

$$\nu_{11,\parallel}^{(d)} < \nu_{11}^{(d)} < \nu_{11,\perp}^{(d)} \tag{13}$$

注意这一不等式的次序正好与自回避随机行走尾形链相反. 同时, 平行于壁的指前因子 $a_{11,\parallel}^{(d)}$ 远大于垂直于壁的指前因子 $a_{11,\perp}^{(d)}$, 也与 $a_{1,\beta}^{(d)}$ 表现

的关系正好相反.

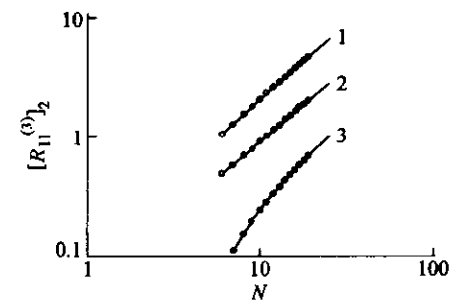


Fig. 4 The logarithmic plots of the mean square radius of gyration $[R_{11}^{(3)}(N)]^2$ (1) and its components $[R_{11,\parallel}^{(3)}(N)]^2$ (2) and $[R_{11,\perp}^{(3)}(N)]^2$ (3) versus the chain length N for SAW loop chain on simple cubic lattice, the solid lines are MC results, and the symbol are EN results.

Table 3 The exponents $\nu_{11}^{(d)}$ and their components $\nu_{11,\beta}^{(d)}$ of SAW loop chain in d dimension ($d=2$ and 3)

d	2	2	3	3
Method	EN	MC	EN	MC
$\nu_{11}^{(d)}$	0.7836	0.7716	0.6472	0.6418
$\nu_{11,\parallel}^{(d)}$	0.7726	0.7620	0.6215	0.6197
			0.6215	0.6195
$\nu_{11,\perp}^{(d)}$	0.8373	0.8053	0.8166	0.7828
$a_{11}^{(d)}$	0.0726	0.0780	0.1046	0.1075
$a_{11,\parallel}^{(d)}$	0.0606	0.0647	0.0519	0.0524
			0.0519	0.0524
$a_{11,\perp}^{(d)}$	0.0115	0.0138	0.0057	0.0068

为了更清楚的说明链长 N 对标度指数 ν 的影响, 图 5 采用了 $\nu_{11}^{(d)}(N)$, $\nu_{11,\parallel}^{(d)}(N)$ 和 $\nu_{11,\perp}^{(d)}(N)$ 对 $1/N$ 作图. 众所周知, 自由链的无扰尺寸基本上是各向同性的. 而环形链由于两端附

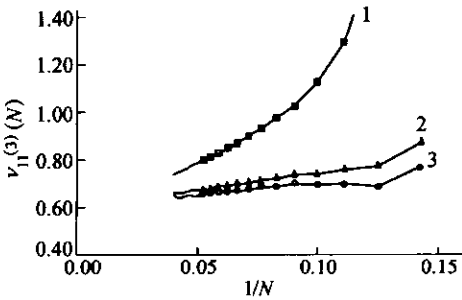


Fig. 5 The exponent $\nu_{11}^{(d)}(N)$ (1) and its components $\nu_{11}^{(d)}(N)$ (2) and $\nu_{11,\parallel}^{(d)}(N)$ (3) versus the inverse chain length N^{-1} for SAW loop chain on the simple cubic lattice (2), the solid lines are MC results, and the symbol are EN results.

壁的限制,其尺寸表现出各向异性.如上所述,环形链与限制壁平行方向的尺寸大于垂直方向的尺

寸,与尾形链的情况正好相反.端基附壁后,SAW 链平均形状的改变可由图 6 示意.

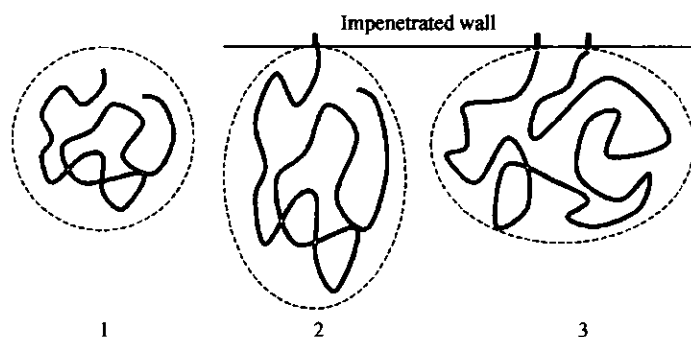


Fig. 6 Illustrations of a free chain (1), tail chain (2), and loop chain (3)

另一方面,两端附壁后 SAW 链构象的扰动可由 $\nu_{11}^{(d)}$ 值与 SAW 自由链的标度指数 $\nu_0^{(d)}$ 的差异表征.众所周知,SAW 自由链的 $\nu_0^{(2)} = 0.75$ 及 $\nu_0^{(3)} \approx 0.60$.我们所得环形 SAW 链 $\nu_{11}^{(d)}$ 之值均大

于 SAW 自由链 $\nu_{11}^{(d)}$ 的相应值.这一差异表明,SAW 环形链表现出比 SAW 自由链更强烈的排除体积效应.

REFERENCES

- 1 Simha R. J Polym Sci, 1958, 29: 3~7
- 2 Takahashi A, Kawaguchi M. Adv Polym Sci, 1982, 46: 1~65
- 3 Whittington S G. Adv Chem Phys, 1982, 51: 1~48
- 4 Wu D, Kang J. Science in China (Series B), 1996, 39: 608~617
- 5 Wu D, Du P, Kang J. Science in China (Series B), 1997, 40: 1~8
- 6 Wu D, Du P, Kang J. Science in China (Series B), 1997, 40: 137~145
- 7 Binder K. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science. Oxford: Oxford Univ Press, 1995. 1~587
- 8 Yang Yuliang (杨玉良), Zhang Hongdong (张红东). Monte Carlo Methods in Polymer Sciences (高分子科学中的蒙特卡洛方法). Shanghai (上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 1993. 24~53
- 9 Fleeer G J, Stuart M A C, Scheutjens J M H M, Cosgrove T, Vincent B. Polymers at Interfaces. London: Chapman & Hall, 1993. 31~32
- 10 de Gennes P G. Introduction to Polymer Dynamics (高分子动力学导引). Wu Dacheng (吴大诚), Wen Wanyuan (文婉元) transl. Guiyang (贵阳): Guizhou Education Press (贵州教育出版社), 1992. 28~38
- 11 Fu Zhongyong (范仲勇), Li Na (李娜), Wu Dacheng (吴大诚), Su Z, Hsu, S L. Chem J Chinese Universities, 1996, 17(12): 1962~1964
- 12 Su Z, Wu D, Hsu S L, McCarthy, T J. Macromolecules, 1997, 30: 840~845
- 13 Barber M N, Guttman A J, Middlemiss K M. J Phys A: Math Gen, 1978, 11: 1833~1842
- 14 Whittington S G. J Chem Phys, 1975, 63(2): 779~785
- 15 Madras N, Slade G. The Self-Avoiding Walk. Berlin: Birkhauser, 1993. 394~395

CONFIGURATIONAL STATISTICS OF MODEL POLYMER LOOP CHAINS ATTACHED TO A SURFACE

LIAO Qi, WU Dacheng

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

Abstract The polymer loop discussed in this paper was defined as a polymer chain, both ends of which are attached to a surface of impenetrated wall. In order to obtain the configurational statistics of this polymer loop, the exact enumeration and Monte Carlo methods were applied to the model of self-avoiding walk (SAW) on two- and three dimensional lattices. For the SAW on the simple cubic or square lattice, the maximum length of the model chain loop was 29 and 19, respectively. The numerical results based on the simulations were fitted to the scaling theory, by which the scaling exponents and other parameters were obtained and compared with the corresponding theoretical values. It was shown in the simulations that for these SAW loops the parallel components of their sizes with respect to the surface of the confined wall were larger than the perpendicular ones. It was interesting to notice that these results are contrary to those for the corresponding model tail chains, only one end of which is attached to the surface.

Key words Configurational statistics, Polymer loop, Self-avoiding walk