

· 研究简报 ·

## 直接计数法模拟聚合物链自由能\*

赵得禄 周学东

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 模拟计算, 构象熵, 自由能

在分子溶液和共混体系的模拟中, 体系的自由能和熵的计算是一个长期未解决的问题<sup>[1,2]</sup>. 近年来我们建立了链构象的统计计数法, 用来计算分子无热体系的构象熵<sup>[3,4]</sup>, 但是尚需要推广到具有相互作用的有热链一般情形. 本工作提出另外一种方法: 直接计数法. 利用当前的新型计算机, 对于不太长的单链, 可以进行链构象数的直接计数运算, 以获得有热情况下的热力学量准确数据, 这些数据可以将来作为模拟长链和多链体系热力学量数据的比较标准, 用来验证新提出的 Monte Carlo 方法和程序, 而且有些结论本身就有意义. 直接计数法已经在分子体系的模拟中获得了许多应用, 但是尚未用来计算链构象熵和自由能<sup>[5]</sup>. 本工作是在简单立方格子中, 利用邻近相互作用的无规自避链模型, 直接统计链构型数目和非连接链段之间接触数目的关系, 再从这些数据计算单链的熵、自由能和内能, 并对有关问题进行了讨论.

在简单立方格子上, 对于具有邻近相互作用的高分子链, 如果两个非直接连接的链段处于相邻的位置上, 就称为出现了一次接触, 并且把它的能量记为  $\Delta\epsilon$ . 那么, 如果在链构象态  $k$  中存在着  $n_k$  个接触, 它的能量就应该是  $E_k = n_k \Delta\epsilon$ . 这样, 高分子链的配分函数为

$$Z = \sum_{k=1}^{\Omega} \exp(-E_k / kT) \quad (1)$$

其中  $\Omega$  是这个高分子链构象态的总数, 求和对所有构象态进行. 从此得到链的自由能为:

$$F = -kT \lg Z \quad (2)$$

能量和熵分别按以下公式计算

$$E = \left\{ \sum_k E_k \exp(-E_k / kT) \right\} / \left\{ \sum_k \exp(-E_k / kT) \right\} \quad (3)$$

$$S / k = (1 / kT)(E - F) \quad (4)$$

直接计数法就是利用计算机的快速运算, 将链的所有构象态全部实现出来. 在实际计算中可以将坐标原点作为链的端点, 出发进行无规自避行走, 遇到该方向已经被占领

\* 1995-7-20 收稿; 1996-01-31 修稿; 国家科委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和得到中国科学院基础研究基金的支持

则行走下一个方向, 各次行走必须将所有每个方向都走到。实现指定链长的行走方法总数目, 就是这个链长下的构象状态总数目。在计数构象态数目时同时记下它的接触数目。然后根据各种接触数下的构象状态数, 按照定义来计算配分函数和其它热力学量, 获得的结果就是这种模型下热力学量的准确值。这是类似于“从头算起”的一种方法。图1绘出了链长为10、12、14、16和18的链构象态数对接触数的对数依赖性。可以看到各个链长的曲线呈现出了很好的相似性。对于长18的链, 总构象数已经达到  $4.7 \times 10^{11}$  个。而一般 Monte Carlo 模拟的样本数只能达到  $10^5 \sim 10^6$  个, 即只能取到总构象数的极少一部分。链更长则情况更严重。这是 Monte Carlo 方法的一个特点。

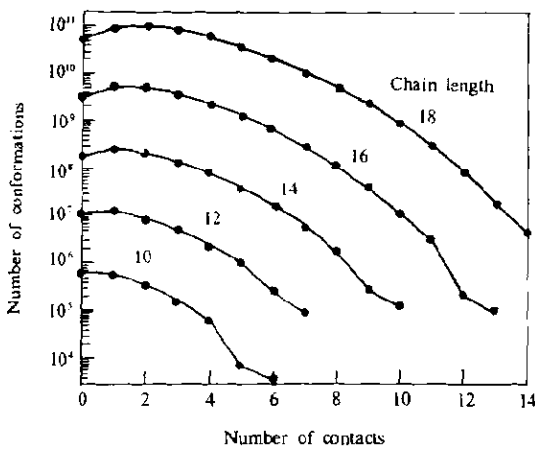


Fig.1 The number of the conformations vs. the number of contacts between the nonconnective segments

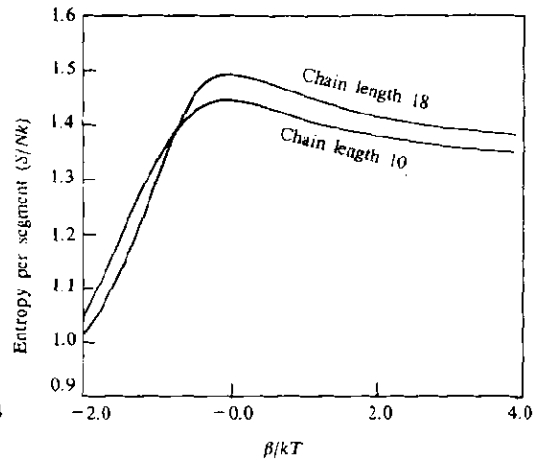


Fig.2 The entropy per segment  $S/Nk$  vs the dimensionless interactive parameter  $\Delta\epsilon/kT$

表1列出了链长18时各接触数下的构象态数。从中看到接触数为0的构象为  $5.1 \times 10^{10}$  个, 接触数2的构象最多, 达到了  $1.02 \times 10^{11}$  个。而接触数较多的构象态含量很少。接触数12到最大值14的构象数总和也只有  $1.0 \times 10^8$  个, 占总构象数的0.018%。虽然它们的含量很少, 但是对于不良溶液和接近分相的溶液来说它们具有较大的 Boltzmann 因子, 这时它们的贡献是不可忽略的。

Tab.1 The number of conformations of the chain length 18

| Contact number               | Conformation number | Contact number | Conformation number | Contact number | Conformation number |
|------------------------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
| 0                            | 51, 635, 728, 512   | 5              | 37, 270, 165, 896   | 10             | 941, 425, 320       |
| 1                            | 95, 296, 531, 680   | 6              | 21, 038, 091, 936   | 11             | 324, 165, 648       |
| 2                            | 102, 424, 615, 968  | 7              | 10, 967, 782, 392   | 12             | 94, 726, 992        |
| 3                            | 85, 763, 466, 504   | 8              | 5, 371, 814, 016    | 13             | 20, 205, 888        |
| 4                            | 60, 192, 249, 792   | 9              | 2, 384, 504, 496    | 14             | 4, 675, 776         |
| the total 473, 730, 150, 816 |                     |                |                     |                |                     |

图 2 绘出了两种链长 18 和 10 下每链段平均的熵  $S/Nk$  和无量纲相互作用参数  $\Delta\epsilon/kT$  之间的依赖关系. 这两条曲线在形状上是相似的. 它们都在  $\Delta\epsilon=0$  (无热情况) 下形成极大值, 这时各种构象态出现的几率彼此相等, 熵的数值直接就是链的构象态总数的对数:  $S/k=\lg\Omega$ . 当  $\Delta\epsilon/kT>0$  时, 链段之间彼此排斥, 彼此接触的几率减少, 在  $\Delta\epsilon/kT\rightarrow+\infty$  的极限状态下, 链段之间完全没有接触, 分子链呈现出最大的扩张, 构象态数目趋向于接触数为 0 的状态数, 熵也逐渐趋向于这个数目的对数, 这种情况对应于良溶液情形; 当  $\Delta\epsilon/kT<0$  时, 链段之间互相吸引, 彼此接触的机会增加, 特别是, 当  $\Delta\epsilon/kT<-3\sim-4$  时, 链段之间强烈相互吸引, 使得链处于接触数接近最大值的塌缩状态, 形成了紧密卷曲的形状. 由此看到: 链段之间的相互作用对分子链的构象形态有很大的影响, 用无热链来模拟良溶液和不良溶液中的分子链都不是恰当的, 这时应该采用具有相互作用的模型. 同时说明, 对于本工作采用的模型, 随着吸引相互作用的增加, 链的构象熵是连续变化的, 不存在突变或临界现象.

让我们将长度 16 的链在各种情况下的熵数据计算结果做一比较. 如果以无热无规自避链的熵数值 23.78 为 100%, 那么不考虑排除体积效应的无规行走 (不自避) 链熵计算值为 34.04, 即偏大了 43%, 而  $\Delta\epsilon/kT\rightarrow+\infty$  的良溶液熵计算值为 21.85, 即降低了 9%,  $\Delta\epsilon/kT=-1.0$  的不良溶液熵计算值 20.79 也只降低了 11%. 这在数量上说明了, 排除体积对构象熵的影响 (相差达到 43%), 比相互作用造成的影响 (良和不良溶液) 要大 3 到 4 倍. 所以, 在聚合物体系热力学的计算机模拟和理论研究中, 排除体积是影响最大的因素, 考虑它是非常必要的, 对此来说无规自避链是一个适当的模型, 比非自避链优越.

图 3 绘出了在不同的无量纲相互作用参数  $\Delta\epsilon/kT$  情况下, 链构象熵和链长的关

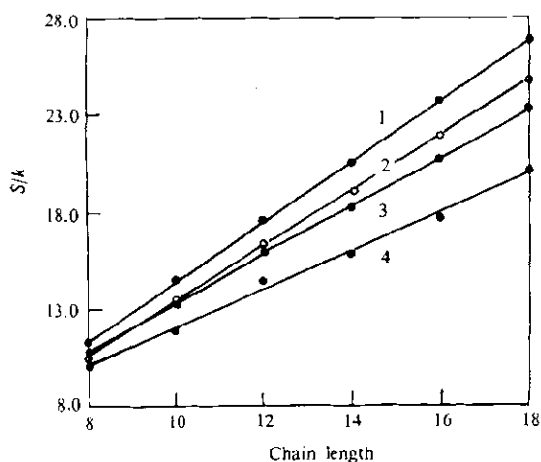


Fig.3 The entropy per chain vs. the chain length.

The dimensionless interactive parameter

$\Delta\epsilon/kT$  are: 0.0 for curve 1, +4.0 for curve 2,

-1.0 for curve 3, and -1.5 for curve 4 respectively

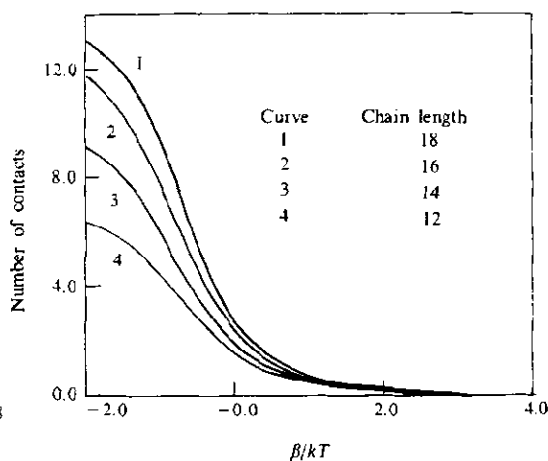


Fig.4 The average contact number  $E/\Delta\epsilon$  vs. the dimensionless interactive parameter  $\Delta\epsilon/kT$

系, 我们看到, 在各种相互作用下熵和链长都呈现一种线性直线关系. 但是它们不是平行直线. 在无热溶液中(曲线 1), 熵的数值最大, 斜率也最大; 在良溶液中(曲线 2)熵的数值有所减小, 斜率也有所降低; 而在不良溶液中(曲线 3 和 4)熵在数值上减小更多, 斜率也减小更为明显. 这说明, 无规自避链在无热、良和不良溶液中的构象熵也有明显区别. 虽然从理论上<sup>[6]</sup>和从模拟计算方面<sup>[7]</sup>都证明了在无热溶液中高分子链构象熵遵守标度定律, 但是上面说明它在良和不良溶液中是不是仍然遵守标度定律, 以及标度指数数值都需要重新加以研究.

根据(3)式我们可以计算出整个链的能量  $E$ , 再将它除以每个接触的能量  $\Delta\epsilon$  以后就得到了非连接链段之间的平均接触数. 图 4 绘出了平均接触数  $E/\Delta\epsilon$  和无量纲相互作用参数  $\Delta\epsilon/kT$  之间的关系. 从中看到, 在所有各种链长下的平均接触数都随着链段之间的排斥相互作用增加而减少, 而随链段之间的吸引相互作用而增加. 长度 16 和 18 的链在无热情况下平均接触数目分别为 2.29 和 2.67, 但是在  $\Delta\epsilon/kT=2.0$  的良溶液中分别为 0.23 和 0.26, 即减少了近 90%, 分子线团变得十分松散; 而在  $\Delta\epsilon/kT=-1.0$  的不良溶液中分别为 7.68 和 9.35, 即增加了 2~3 倍, 分子线团变得非常紧密. 在说明在良溶液和不良溶液情况中分子线团的结构差别很大. 而且在图 4 中的各曲线最大斜率发生在  $\Delta\epsilon/kT=0$  附近, 说明只要和无热溶液稍有偏离, 平均接触数就会产生明显的变化. 这些结果具有重要的意义. 它们表明, 链段之间的相互作用可以明显地使分子线团发生扩张或收缩, 其非连接链段的平均接触数目将发生很大的变化, 导致构象熵和混合热都会产生明显的改变. 在聚合物体系热力学中必须考虑到这一点. 但是, 在经典的 Flory-Huggins 理论中, 混合热被简单地认为是正比于两个组份链段之间的接触数目浓度, 即和两个组份的体积分数乘积成正比, 没有考虑到相互作用还会改变分子线团的形状, 将带来进一步的影响. 这也是需要加以研究的.

## 参 考 文 献

- [1] Binder K. *J Comput Phys*, 1985, **59**: 1
- [2] Rickman J M, Srolovitz D J. *J Chem Phys*, 1993, **99**: 7993
- [3] Zhao D L, Huang Y, He Z, et al. *J Chem Phys*, 1996, **104**: 1462
- [4] 赵得禄, 黄 昀. 高分子学报, 1993, (4): 469
- [5] Sykes M F, Guttman A J, Watts M G, et al. *J Phys*, 1972, **A5**: 653
- [6] de Gennes P-G. *Scaling Concepts in polymer Physics*. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979
- [7] 赵得禄, 杨小震, 贺子如等. 中国科学, 1995, **B25**: 903

## SIMULATION ON THE FREE ENERGY OF POLYMER CHAIN BY THE DIRECT COUNTING METHOD

ZHAO Delu, ZHOU Xuedong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

**Abstract** The direct counting method of the chain configurations has been proposed for calculating the thermodynamic quantities of a single self-avoiding walk chain with the neighbour interaction on a simple cubic lattice. The configurational entropy of the chain lengths  $10 \sim 18$ , the energy and the average number of contact between nonconnective segments vs. the energy of one contact  $\Delta\varepsilon$  have been calculated. It is shown from the results that the maximum of the configurational entropy of the chain occurs at the athermal case. In the good solution the chain coil becomes loose and the entropy tends to a finite value; in the poor solution the chain coil becomes very dense and the entropy decreases drastically.

**Key words** Direct counting, Polymer chain, Free energy