

模型高分子尾型链的构象统计理论*

廖 琦 吴大诚**

(四川联合大学轻工纺织学院 成都 610065)

摘 要 基于金刚石格点上受限于半空间的随机行走, 借概率论中的反射原理推导出了模型高分子尾型链的构象分布, 得到了链长为 N 的模型尾型链的允许构象数 $C_1(N)$ 和末端距分布函数. 在四选择模型中, 发现 $C_1(N)/4^N$ 与 $N^{-1/2}$ 成正比. 模型尾型链在与壁正交方向上的均方末端距分布与平行方向比较扩张至 2 倍, 而后者与自由链对应的分量相等. 这些解析结果得到了精确计数和 Monte Carlo 模拟计算机“实验”的支持.

关键词 构象统计, 金刚石格点, 普通随机行走, 尾型链

当高分子链端因化学或物理作用固定在某一不可穿透的界面, 即形成尾型链^[1,2]构象. 高分子的吸附, 固体表面上的接枝聚合, 嵌段共聚体的层状结构, 高分子表面活性剂在两相的分配, 高分子对胶体的稳定性, 橡胶单点粘接力学等问题, 都在某种程度上与尾型链构象问题相关.

从理论上看来, 尾型链可以看作高分子吸附最简单的形式, 即只有端基被吸附. 在过去的工作^[3,4]中, 按照高分子链构象的理论方法, 我们曾采用半空间中立方格点上的普通随机行走(NRW)模型, 系统处理了尾型链的构象问题, 用组合理论和扩散方程两种方法导出了简单结果, 并完全为精确计数和蒙特卡罗模拟的“计算机实验”所证实. 正如在自由链构象的研究中一样, 假若仍采用格点上的随机行走来模拟高分子, 则首先应将上述结果推广至金刚石格点的情况, 因为此时的几何特征更接近于有机高分子链的要求. 本工作中, 根据几何关系的递归公式, 导出相应的扩散方程, 得出了端基附壁的金剛石格点上的模型尾型链的构象分布函数及均方末端距, 并得到了计算机“实验”结果的证实. 这种模型链可以作为进一步研究真实高分子链被吸附后构象变化的基础. 在这一方法中, 格点几何参数直接与扩散系数联系, 因此对不同格点上端点附壁的 NRW 问题提出了普适的求解途径.

1 理 论

1.1 金刚石格点和符号的约定

我们采用的金刚石格点模型如图 1 所示. 坐标系的选择使 x - y 方向为自由方向, z 方向为受限平面的法向. a, b, c 为金刚石格子的空间指标. 首先考虑自由 NRW, 原点 $[000]$ 为起点, 每行走一步, z 方向的空间指标(c)奇偶性改变一次. 行走 N 步后, 空间指标为

* 1996-04-26 收稿, 1996-09-24 修稿; 国家自然科学基金资助项目(编号 29574171); ** 通讯联系人

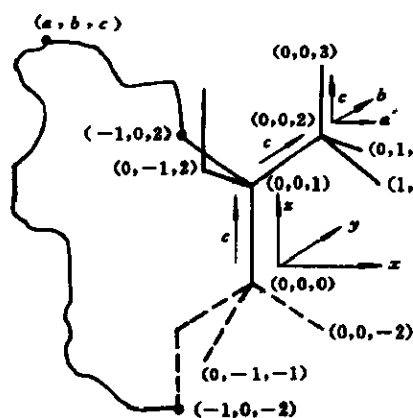


Fig. 1 Model of the diamond lattice and restricted wall for the random walk representing tail polymer chain and illustration of reflection principle for the restricted walk

$[a, b, c]$ 处的构象数记为 $C_0(N, a, b, c)$, 到达 c 层的构象数记为 $C_0(N, c) = \sum_{a=-\infty}^{\infty} \sum_{b=-\infty}^{\infty} C_0(N, a, b, c)$. 若 N, c 的奇偶性不同, $C_0(N, c) = 0$. 所有层上构象数的总和记为 $C_0(N) = \sum_{c=-\infty}^{\infty} C_0(N, c)$. 金刚石格点上的 NRW, 又分为可退行的四选择模型和不可退行的三选择模型^[5], 它们的 $C_0(N)$ 值分别为 4^N 和 3^N . 本文理论推导只限于处理前者.

当有与 $[000]$ 和 $[001]$ 连线正交的, 且通过 $[000]$ 点的平面 (即所谓“壁”) 限制后, 除起点 $[000]$ 外, NRW 的任一步不能占据 $c \leq 0$ 的任何格点, 这就是我们所称的尾型链, 其构象数相应可记为 $C_1(N, a, b, c)$, $C_1(N, c)$, $C_1(N)$ 等. 注意下标 1 表示链的一端附壁, 而下标 0 表示自由链.

1.2 用反射原理推导构象数

对于四选择模型的自由 NRW, 有如下递推关系

$$C_0(N, c) = \begin{cases} 3C_0(N-1, c-1) + C_0(N-1, c+1), & c \text{ 为偶数} \\ C_0(N-1, c-1) + 3C_0(N-1, c+1), & c \text{ 为奇数} \end{cases} \quad (1)$$

其初值为

$$C_0(0, 0) = 1; C_0(0, c) = 0 \quad (2)$$

由(1)式容易导出, 不论 N 为奇数或偶数, 下式均成立

$$C_0(N, c) = 3C_0(N-2, c-2) + 10C_0(N-2, c) + 3C_0(N-2, c+2) \quad (3)$$

由式(1)和(2)同样可得

$$C_0(N) = \sum_{c=-\infty}^{\infty} C_0(N, c) = 4^N \quad (4)$$

令

$$P_0(N, c) = \frac{C_0(N, c)}{C_0(N)} \quad (5)$$

为在金刚石格点上行走 N 步后到达平面 C 层的构象分数. 由式(4)可得

$$C_0(N) = 16C_0(N-2) \quad (6)$$

由式(3)、(5)和(6), 得出

$$P_0(N, c) = \frac{3}{16}P_0(N-2, c-2) + \frac{10}{16}P_0(N-2, c) + \frac{3}{16}P_0(N-2, c+2) \quad (7)$$

将上式写成间距 $h=2$ 的差分形式, 则有

$$\nabla_N P_0(N, c) = \frac{3}{16} \nabla_c^2 P_0(N-2, c+2) \quad (8)$$

式中 ∇_N 和 ∇_c 为向后差分符号.引入差分与导数的关系,要将式(8)中的差分改为微分,应在该式左右端分别乘 h 和 h^2 ,运算后得出

$$\frac{\partial}{\partial N} P_0(N, c) = \frac{3}{8} \cdot \frac{\partial^2}{\partial c^2} P_0(N, c) \quad (9)$$

其初始条件为

$$P_0(0, 0) = 1 \quad (10)$$

此时求解式(9),即是扩散系数 $D=3/8$ 的扩散方程之解^[6]

$$P_0(N, c) = \sqrt{\frac{2}{3\pi N}} \cdot \exp\left(-\frac{2c^2}{3N}\right) \quad (11)$$

考虑到上述结果是差分间距 $h=2$ 导出的,而函数 $C_0(N, c)$ 的值当 N, c 奇偶性不同时均为零,故对式(5)应进行修正,即引入二倍的校正因子.合并(5)式与(11)的结果,当 N, c 奇偶性相同时,有

$$C_0(N, c) = 2.4^N \sqrt{\frac{2}{3\pi N}} \cdot \exp\left(-\frac{2c^2}{3N}\right) \quad (12)$$

另一方面,可以利用反射原理^[7]来计算受到半空间限制的禁阻构象数目.参照图1,首先考虑 N, c 均为偶数的情况.由原点出发到达 $c=2$ 的方式有3种,到达 $c=2$ 后的各点再走 $N-2$ 步到达 c 的构象数则为 $C_0(N-2, c-2)$.但其中有些将成为禁阻构象,其数目正好是 $c=-2$ 再走 $N-2$ 步到达 c 的构象数,故有

$$C_1(N, c) = 3C_0(N-2, c-2) - 3C_0(N-2, c+2) \quad (13)$$

将(4), (5)和(11)的结果组合,代入上式,得出

$$C_1(N, c) = 4^{N-2} \sqrt{\frac{24}{\pi(N-2)}} \left\{ \exp\left(-\frac{2(c-2)^2}{3(N-2)}\right) - \exp\left(-\frac{2(c+2)^2}{3(N-2)}\right) \right\} \quad (14)$$

金刚石格点上尾型链的总构象数可由上式积分后求得:

$$\begin{aligned} C_1(N) &= \sum_{c=0}^{+\infty} C_1(N, c) \\ &\approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} C_1(N, c) dc \\ &= 4^{N-2} \sqrt{\frac{6}{\pi(N-2)}} \int_{-2}^2 \exp\left(-\frac{2c^2}{3(N-2)}\right) dc \end{aligned} \quad (15)$$

注意上式中积分符号前引入因子 $1/2$,是考虑到 N 与 c 奇偶性不同时,有 $C_1(N, c)=0$ 的结果.

当 $N \gg 1$ 时,上式可简化为

$$C_1(N) \approx 4^N \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \left[(N-2)^{-\frac{1}{2}} - \frac{8}{9} (N-2)^{-\frac{3}{2}} \right] \quad (16)$$

若定义

$$a_1(N) = \frac{C_1(N)}{C_0(N)} \quad (17)$$

即链长为 N 的尾型链构象数与自由链构象数之比值,则可将式(15)重写为

$$\alpha_1(N) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \left[(N-2)^{-\frac{1}{2}} - \frac{8}{9}(N-2)^{-\frac{3}{2}} \right] \quad (18)$$

或

$$\alpha_1(N) \sqrt{N-2} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \left[1 - \frac{8}{9}(N-2)^{-1} \right] \quad (19)$$

从上述理论推导可以看出,式(14)和(18)描述的是链长为偶数时的情形;当链长 N 为奇数时,容易得到

$$C_1(N) = 4C_1(N-1), \text{ 其中 } N \text{ 为奇数};$$

也就是说,当链长 N 为奇数时,无论自由链还是尾型链,总构象数是偶数链长 $N-1$ 对应链的 4 倍,则相应地有

$$C_1(N) = 4^{N-2} \sqrt{\frac{6}{\pi(N-3)}} \int_{-2}^2 \exp\left(-\frac{2c^2}{3(N-3)}\right) dc \quad (20)$$

$$\alpha_1(N) \sqrt{N-3} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \left[1 - \frac{8}{9}(N-3)^{-1} \right] \quad (21)$$

1.3 解扩散方程推导构象数

若将式(9)的扩散方程直接应用于端点附壁的 NRW, 则应补充边界条件

$$P_1(N, c) = 0, \text{ 当 } c \leq 0 \quad (22)$$

此时求解式(9), 按照文献[4]的结果, 则有

$$P_1(N, c) = \frac{1}{(4\pi DN)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{c^2}{4DN}\right) \frac{c}{N} \quad (23)$$

或有

$$C_1(N, c) = 2 \times 4^N \left(\frac{2}{3\pi N} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{2c^2}{3N}\right) \frac{c}{N} \quad (24)$$

积分后有

$$\begin{aligned} C_1(N) &= \frac{1}{2} \int_0^\infty C_1(N, c) dc \\ &= 4^N \sqrt{\frac{3}{8\pi N}} \end{aligned} \quad (25)$$

2 或 1/2 的引入是由于 N, c 的奇偶性所致.

注意到式(13)和(14)在适当数学简化后得:

$$C_1(N, c) \approx \sqrt{\frac{8}{3\pi(N-2)}} \exp\left(-\frac{2(c-2)^2}{3(N-2)}\right) \frac{c}{N-2} \quad (26)$$

和

$$C_1(N) \approx 4^N \sqrt{\frac{3}{8\pi N}} \quad (27)$$

显然, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 式(25)与(27)结果相同, 说明这两种方法是相当的.

1.4 均方末端距

若将 $P_1(N, c)$ 定义为归一化的链端分布函数, 代入式(14)和(15)的结果, 得

$$\begin{aligned}
 P_1(N, c) &= \frac{C_1(N, c)}{C_1(N)} = \frac{\exp\left(-\frac{2(c-2)^2}{3(N-2)}\right) - \exp\left(-\frac{2(c+2)^2}{3(N-2)}\right)}{\int_{-2}^2 \exp\left(-\frac{2c^2}{3(N-2)}\right) dc} \\
 &= \frac{\exp\left[-\frac{3\left(z - \frac{4}{3}\right)^2}{2(N-2)}\right] - \exp\left[-\frac{3\left(z + \frac{4}{3}\right)^2}{2(N-2)}\right]}{\int_{-\frac{4}{3}}^{\frac{4}{3}} \exp\left(-\frac{3z^2}{2(N-2)}\right) dz} \quad (28)
 \end{aligned}$$

其中 $z = \frac{2}{3}c$, 为 c 层格点距平面的距离. 按均方末端距 $\langle h^2 \rangle_z$ 的定义, 有

$$\langle h^2 \rangle_z = \int_0^\infty P_1(N, z) \cdot z^2 dz \quad (29)$$

当 $N \rightarrow \infty$, 由式(28)、(29), 受限方向的均方末端距 $\langle h^2 \rangle_z$ 可简化为

$$\langle h^2 \rangle_z \approx \frac{2}{3}N \quad (30)$$

我们知道, 三维情况下, 自由链均方末端距的任何一个分量均为 $N/3$; 对于格子模型尾型链自由的 x, y 方向, 当 $N \rightarrow \infty$, 从理论上也可以得到

$$\langle h^2 \rangle_x = \langle h^2 \rangle_y \approx \frac{1}{3}N \quad (31)$$

推导过程与上述方法类似, 这里不再详述。

2 计算方法

采用图 1 所示的金刚石格子进行精确计数和 Monte Carlo 模拟. 四选择(可退行)模型的精确计数值 $C_1(N)$ 可由 $C_0(N, c)$ 导出. 首先设定初值 $C_1(0, 0) = 1$ 和 $C_1(0, c \neq 0) = 0$, 然后采用(1)式进行递推; 每递推一次, 去掉壁所限制的构象, 即令 $C_1(N, c \leq 0) = 0$, 再将 c 由 1 至 N 的各 $C_1(N, c)$ 值相加, 则得到链长 N 的构象数 $C_1(N)$, 计算至链长 $N = 1000$.

Monte Carlo 模拟中, 从原点开始, 四选择模型每步向四个方面随机行走, 计算至链长 $N = 1000$, 碰壁后重新从原点采样, 从而对应于吸附壁的情形, 样本数均为 2×10^6 .

3 结果与讨论

3.1 式(11)和(13)的验证

图 2 和图 3 是金刚石格点上四选择模型自由链和尾型链精确计数和前述理论推导的结果, 这里链长 $N = 1000$. 从这两个对照结果可以看出, 式(12)很好地描述了该模型上自由链和尾型链的构象行为, 而式(14)则是尾型链末端距分布的正确表达式.

3.2 NRW 尾型链的构象数

图 4 为四选择模型精确计数(EN), Monte Carlo 模拟(MC)和前述理论计算得到的对的关系. 从图 4 可以看出, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 前述理论计算得到的(15)、(19)式与金刚石格点四选择模型的总构象数的计算机实验结果符合.

3.3 NRW 尾型链的均方末端距

图 5 为四选择(可退行)模型的均方末端距 $\langle h^2 \rangle$ 在各方向的分量与链长 N 的关系. 从

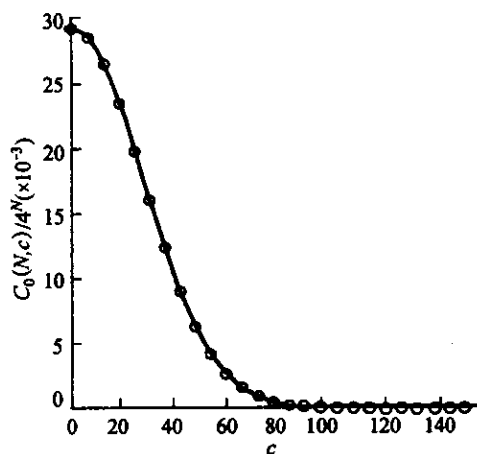


Fig. 2 End to end distribution function $C_0(N, c)$ for free chain on the diamond lattice vs. distance c

• EN data — eq. (12)

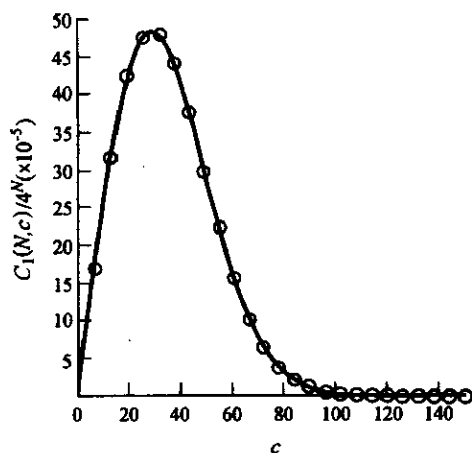


Fig. 3 End to end distribution function $C_1(N, c)$ for tail chain on diamond lattice vs. distance c

• EN data — eq. (14)

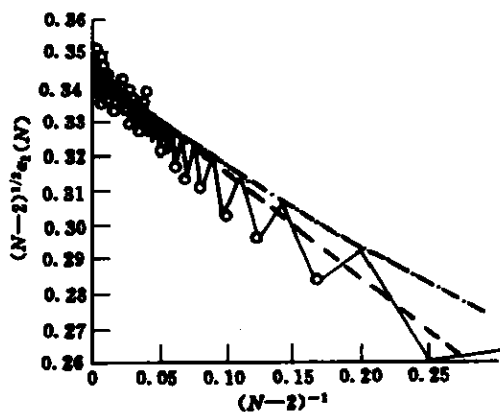


Fig. 4 Fraction $a_1(N)$ of available conformational number vs. inverse chain length N for tail chain on diamond with 4-choices

• MC data; — EN data, --- eq. (14) --- eq. (18)

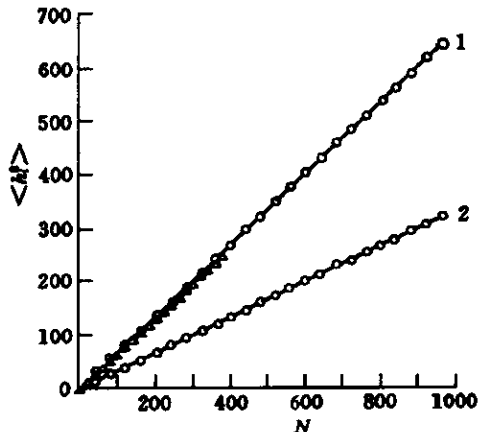


Fig. 5 Components $\langle h_i^2 \rangle$ of the end to end distance of the model tail chain in (1) normal and (2) parallel directions to the wall

• MC data; Δ EN data

图中可以看出, 在受限平面的法向上, 均方末端距分量 $\langle h^2 \rangle_z$ 为自由链的两倍, 其余方向与自由链相同, 说明了式(21)的有效性, 同时这也是和简立方格上的结果是一致的。

REFERENCES

- 1 Takahashi A, Kawaguchi M. *Adv Polym Sci*, 1982, 48:1~65
- 2 Whittington S G. *Adv Chem Phys*, 1982, 51:1~48
- 3 Wu Dacheng(吴大诚), Kang Jian(康健). *Science in China(中国科学, B 辑)*, 25(11):1121~1128
- 4 Wu Dacheng(吴大诚), Kang Jian(康健), Du Peng(杜鹏). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1996, 41:36~39
- 5 Wu Dacheng(吴大诚), *An Introduction to Conformational Statistics of Polymers(高分子构象统计理论导引)*, Chengdu: Sichuan Education Press, 1985, 67~75
- 6 Crank J. *The Mathematics of Diffusion*, Oxford: Clarendon Press, 1979, 12~16
- 7 Feller W. *An Introduction to Probability Theory and Applications*, New York: Wiley, 1957, 1:69~70

CONFIGURATIONAL STATISTICS OF MODEL POLYMER TAIL CHAIN

LIAO Qi, WU Dacheng

(Light Industry and Textile College, Sichuan Union University, Chengdu 610065)

Abstract The conformational distributions of a model polymer tail chain was deduced based on the diamond lattice walk confined in the half-space by means of the reflection principle. The relationship of the available conformational number $C_1(N)$ with the chain length N and the distribution function of end-to-end distance were obtained for this model tail chain. In the case of 4-choices diamond lattice walk, it was found that $C_1(N)/4^N$ is proportional directly to $N^{-1/2}$. The component of the mean square end-to-end distance normal to the wall for the model tail extends to two times in comparison with the parallel components which is same as the components for the corresponding free chain. These analytical results were confirmed in computer experiments including the exact enumeration and Monte Carlo simulation.

Key words Configurational statistics, Diamond lattice, Normal random walk, Tail chain