

半刚性高分子链塌缩相变的蒙特卡洛模拟

谢元南

黄 昀

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京, 邮政编码: 100083) (北京大学物理系, 北京, 邮政编码: 100871)

摘 要

本文主要研究半刚性高分子链在不同温度下的形态变化, 特别是在低温下的塌缩相变. 我们对半刚性高分子链在三维简立方点阵上进行蒙特卡洛数值模拟. 计算模型中考虑了链段间的排斥势、近邻间的吸引势和局域刚性势. 链的刚性程度由刚性势与吸引势的比值确定. 计算证明在温度逐步下降时, 柔性链的形态由高温下的无规线团逐渐收缩为低温下的无规紧缩线团; 但刚性程度较高的链则首先扩展, 然后再收缩为具有一定有序度的紧缩态. 同时我们也证明半刚性高分子链的塌缩相变是与柔性链的形态转变相同, 它们的热力学行为都符合二级相变的特征.

关键词 塌缩相变、蒙特卡洛模拟、局域刚性势

稀溶液中柔性高分子链的构型一般类比于三维空间的无规行走, 在空间形成无规线团. 对于真实的链, 由于两个链段不能同时占有同一空间的体积排斥作用, 因此只能用自回避行走来模拟. 自回避行走的非马尔可夫性质使得对它进行解析求解非常困难. 自回避行走要求考虑长程相互作用, 即指在链上间隔较远的链段, 而在空间上很靠近的一种相互作用. Flory^[1]首先证明对于自回避行走的高分子链在良溶剂中或在高温条件下所形成的链团尺寸要比无规线团大称为高分子线团发生溶胀. 它的均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 与链长 N 有如下关系:

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{6/5} \quad (1)$$

均方回旋半径 $\langle S^2 \rangle$ 满足相同的指数关系. Flory 关于柔性链的结果已被实验和别的理论所证实, 如平均场理论^[2-4], 重正化群理论^[5], 晶格模型上短链的精确模拟^[6-8]和长链的蒙特卡洛模拟^[9-10]. 众所周知柔性链在降低温度或以不良溶剂取代良溶剂时, 链团的尺寸变小, 当达到 Θ 温度时将成为理想高斯链. 这时有:

$$\langle R^2 \rangle \sim N \quad (2)$$

进一步降低温度, 链将出现塌缩. 已有文献证明^[5, 11, 12, 15], 在长链极限下链团的尺寸将满足下述的幂函数规律:

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2/3} \quad (3)$$

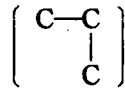
Domb^[13]认为在长链极限条件下, 塌缩相变温度与 Θ 温度是同一数值. 同时他还提出塌缩相变是一级相变的假设. 近年来 Moore^[14]和 Sauchez^[3]利用解析理论和平均场理论分别

指出塌缩相变是一种二级相变. 但他们的结果都只适用于柔性链. 已有一些理论^[15-17]和实验^[18]相继提出高分子链中局域刚性对塌缩相变有一定的影响. Post 和 Zimm^[16]的理论工作表明, 类似于 DNA 这样的刚性链将不连续地过渡到塌缩状态, 而一般的柔性链将连续地过渡到塌缩状态.

我们的工作主要研究半刚性高分子链中局域刚性对排除体积效应的影响, 利用蒙特卡洛方法计算了塌缩相变的特性和塌缩态的构型特征. 特别是我们首先从热容量的变化来研究半刚性高分子链的相变行为, 指出半刚性高分子链的塌缩相变是与柔性高分子链的行为相同, 它也是属于二级相变. 同时我们还讨论了局域刚性对相变和热容量的影响.

理论模型和计算模拟

为了直观和方便起见, 这里我们只考虑三维简立方点阵. 首先将高分子链段在晶格上的构型用不同的状态来表征. 假设高分子链上相邻两链段以这种直线方式(C—C—C)相联结, 就认为这是一种刚性联结, 称这种态为 S 态. 同时把相邻两链段以 90° 夹角方式



相联结的态称为 B 态. 设这两种态之间的能量差为 ϵ_s , 它反映出链段局部结构的差异, 我们称它为刚性势. 为了研究局域刚性对高分子链形态结构的影响, 我们将这两种态所对应的相对统计权重分别定义为:

$$W(S) = \exp\left(\frac{\epsilon_s}{KT}\right)$$

$$W(B) = 1 \quad (4)$$

同时把链中以 S 态出现的次数记为 M_s . 对于一个聚合度为 N 的高分子链, 它共有 $N-1$ 个联结点. 而 M_s 的值一定处于 $0 \leq M_s \leq N-1$. 当 $M_s = N-1$ 时, 高分子链就成为一条刚性链. 因此 M_s 是反映链刚柔程度的一个参量. 对于一般的长程相互作用, 其势可写为:

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} \infty; & r_{ij} = 0, i \neq j \text{ (自回避)} \\ -\epsilon_N; & r_{ij} = 1, |i - j| \neq 1 \text{ (长程相互作用)} \\ 0; & r_{ij} > 1. \end{cases} \quad (5)$$

这里的 i, j 是链单元下标. 对于聚合度为 N 的线性高分子链, 若在链上共有 M_s 个小刚性段, M_N 个长程近邻相互作用, 则链的总能量为

$$E = -M_N \epsilon_N - M_s \epsilon_s \quad (6)$$

用计算机模拟自回避行走的方法有许多种, 其中较有较的方法是 Rosenbluths 的生成法^[20], Meirovitch 的扫描方法^[21]等. 这里将采用 Rosenbluths 的方法来研究柔性链的塌缩相变. 令 C_N 表示链的总构型数, $\psi_N(M_N)$ 表示有 M_N 个近邻对的构型数. 我们可立即写出链的配分函数为:

$$H_N(\varphi) = \frac{1}{C_N} \sum_{M_N=0} \psi_N(M_N) \exp(\varphi \cdot M_N) \quad (7)$$

其中

$$C_N = \sum_{M_N=0} \psi_N(M_N)$$

$$\varphi = -\frac{\epsilon_N}{KT} \quad (8)$$

由配分函数立即可得到系统的平均能量和热容量,它们分别是:

能量: $E = \epsilon_N \langle M_N \rangle$ (9)

热容量: $\Delta C = (\langle M_N^2 \rangle - \langle M_N \rangle^2) \frac{\epsilon_N^2}{KT^2}$ (10)

现在我们把局域刚性的作用考虑进去,这时配分函数就改写为:

$$H_N(\varphi) = \frac{1}{C_{N, M_N, M_S}} \sum \psi_{M_N, M_S} \exp[\varphi \cdot (M_N + \lambda M_S)] \quad (11)$$

其中

$$\varphi = -\frac{\epsilon_N}{KT}$$

$$\lambda = \frac{\epsilon_S}{\epsilon_N}$$

同样可得到系统的能量和热容量的表达式为:

能量: $E = \epsilon_N \langle M_N \rangle + \epsilon_S \langle M_S \rangle$ (12)

热容量: $\Delta C = \frac{\epsilon_N^2}{KT^2} (\langle (M_N + \lambda M_S)^2 \rangle - \langle M_N + \lambda M_S \rangle^2)$ (13)

在模拟计算中 λ 取常数. 为了掌握链构型的变化,我们必须考虑动力学过程. 下面将简略地介绍一下动态模拟的方法. 设在初始时刻链处于某种构型 C_1 , 当链作一微小运动后,其构型就成为 C_2 . 这时相应的能量变化为:

$$\Delta E = E_2 - E_1.$$

如果 C_2 构型的能量低于初始态,则这种构型就被接受,然后把它作为初始态再继续进行运动. 若 C_2 的能量大于 C_1 的能量,我们将舍弃这个构型,同时再从 C_1 态出发进行变化. 这样反复迭代足够多的次数后,链的构型态分布将接近平衡分布. 可以用两种形式来模拟高分子链的微小运动,一种是蛇形运动法(reptation),一种是随机跳跃法(kirkjump). 蛇形运动法是在高分子链的两个端点上任意地选取一段将它截断,然后随机地把它接到另一端上. 如果在接枝时能满足自避条件,则得到了一个新样本,否则就仍用原样本. 随机跳跃法是将链上以 B 态出现的两键在空间作 180° 的旋转. 我们在计算过程中是将这两种运动方式按比例随机混合地使用. 比例关系为:蛇形:跳跃 = 1 : αN . 其中 α 为一个参数,它的数值取为 0.01. 计算中所取的样本数为 10000,对每个样本进行的循环数也达到 10000. 我们发现在高温条件下,计算出的样本基本上不存在关联,因此统计误差很小. 但在接近塌缩态时,链的微小运动很难实现,相应的统计误差会大一些,所以只能定性地说明物理变化的趋势.

结 果 和 讨 论

1. Rosenbluth 静态模拟方法的结果

本文采用 Mazur^[9]等人提出的模型,在简立方格子上模拟了链的各种构型,计算了单

链高分子线团的热容量随温度的变化. 图 1 给出了热容量对温度的依赖曲线. 从图上可以看出, 当链长 N 逐渐增大时, 热容量随温度的变化也愈来愈明显. 由此可以推断, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 曲线将会出现一个峰值, 热容量对温度出现突变就是二级相变的特征. 我们的结果表明, 收缩相变是一个二级相变.

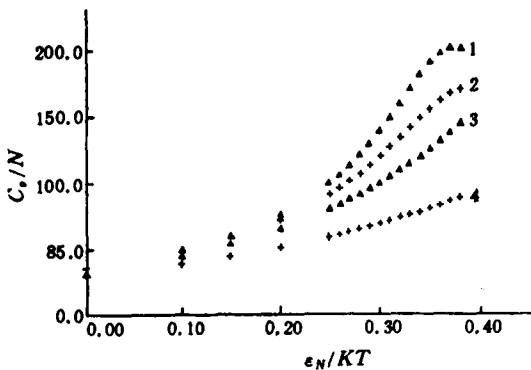


Fig. 1 The specific heat of a polymer chain as function of ϵ_N/KT , N is the length of a chain. The curves of 1, 2, 3 and 4 are correspond with $N=200, 150, 100$ and 50.

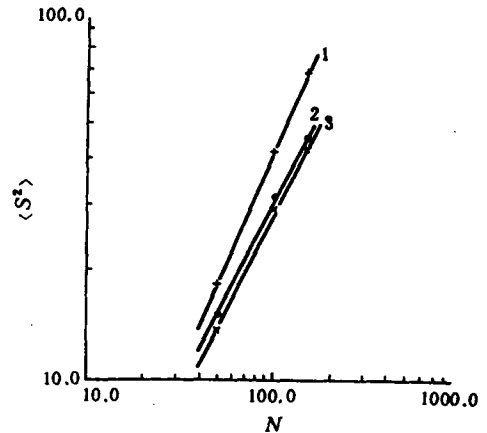


Fig. 2 Double-logarithmic plot of gyration radius $\langle S^2 \rangle$ vs. N

2. 动态模拟下的链构型以及高分子链的塌缩相变

众所周知, 高分子链的形态结构是与它的链

长、链段间的长程和短程相互作用有关. 一般描述高分子链形态结构的参量是它的均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 和均方回旋半径 $\langle S^2 \rangle$. 我们在不同链长及不同局域刚性条件下计算了这些参量. 计算的结果分别列于表 1 和表 2 上.

将表 1 与表 2 中的数据绘成曲线进行分析可以得到下述结果.

(1) 从图 2 中我们发现, 对于具有局域刚性的高分子链, 在 $\epsilon_N \neq 0, \epsilon_S \neq 0$ 的条件下回旋半径 S 与链长 N 的关系仍然能满足 $\langle S^2 \rangle = AN^\nu$. 只是 ν 的数值有所改变. 当 $\frac{\epsilon_N}{KT} = 0, \frac{\epsilon_S}{KT} = 0$ 时, 这种情况对应于只考虑体排斥的高分子链的构象. 我们得到其指数 $\nu = 1.198$. (对应于图(2)中的曲线 1.) 这与一般文献中给出的结果一致. 当 $\frac{\epsilon_N}{KT} = 0.30, \frac{\epsilon_S}{KT} = 0.30$ 时, $\nu = 1.03$. 而当 $\frac{\epsilon_N}{KT} = 0.30, \frac{\epsilon_S}{KT} = 0.60$ 时 $\nu = 1.01$. 这两种情况分别对应于图 2 中的曲线 2 与 3. 由此可见, 在相同的吸引势作用下, 不同的局域刚性势对临界指数影响不大. 也就是说局域刚性势只具有短程关联而没有长程关联效应. 因此当链长 $N \rightarrow \infty$ 的情况下, 临界指数的大小将只与长程吸引势有关. 这时高分子链就回复成柔性链构型.

(2) 为了进一步了解高分子的局域刚性对高分子链排除体积效应有什么影响, 我们计算了热容量对 $\frac{\epsilon_N}{KT}$ 的变化曲线. 图 3 给出了具有局域刚性势的高分子线团的热容量 ΔC

相对于 $\frac{\epsilon_N}{KT}$ 的变化曲线。对比图 3 与图 1 可以看出两点, 第一点: 半刚性链热容量随温度的变化与柔性链的相一致. 这说明半刚性链的塌缩相变也是一个二级相变. 第二点: 在图

Tab. 1 Parameters for chain length $N=100$

$\lambda = \left \frac{\epsilon_S}{\epsilon_N} \right = 1$				
ϵ_S/KT	$\langle R^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle M_N \rangle$	$\langle M_S \rangle$
0.00	262.6	42.24	18.46	22.44
0.25	189.1	31.37	30.27	24.69
0.30	168.9	31.37	33.57	25.76
0.32	169.2	28.28	35.29	25.00
0.34	144.6	25.22	37.75	25.60
0.36	127.3	22.99	41.34	25.55
0.37	126.0	22.44	42.47	25.72
0.38	117.4	21.40	44.82	25.46
0.39	111.9	20.06	46.74	25.96
0.42	105.1	19.87	48.30	26.55
0.45	82.69	16.05	54.76	26.68
$\lambda = \left \frac{\epsilon_S}{\epsilon_N} \right = 2$				
ϵ_S/KT	$\langle R^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle M_N \rangle$	$\langle M_S \rangle$
0.25	194.7	33.30	28.03	29.70
0.30	197.5	33.24	30.52	30.73
0.32	166.8	28.88	32.52	31.43
0.34	161.6	27.80	36.05	31.73
0.36	157.7	26.84	37.11	31.97
0.37	145.5	25.64	38.51	33.50
0.38	140.5	24.16	40.60	33.34
0.39	134.2	23.42	42.35	33.60
0.40	122.5	21.97	44.02	34.26
0.42	111.8	21.64	44.50	34.52
0.45	90.9	17.88	51.09	35.58
$\lambda = \left \frac{\epsilon_S}{\epsilon_N} \right = 4$				
ϵ_S/KT	$\langle R^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle M_N \rangle$	$\langle M_S \rangle$
0.25	219.8	36.25	23.66	49.93
0.30	237.9	39.34	23.77	35.03
0.32	245.3	40.12	23.42	46.32
0.34	230.7	38.68	25.37	47.74
0.35	227.3	37.35	28.36	48.62
0.36	222.5	36.66	29.48	49.85
0.38	187.0	34.28	28.13	51.43
0.39	224.2	37.71	29.55	51.96
0.40	198.4	35.66	32.69	52.29
0.42	159.9	30.22	36.02	54.13
0.45	154.1	27.89	48.55	60.87

Tab. 2 Parameters for various lengths and temperatures

$\frac{\epsilon_S}{KT} = 0, \quad \frac{\epsilon_N}{KT} = 0$				
N	$\langle R^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle M_N \rangle$	$\langle M_S \rangle$
50	115.91	18.27	9.26	10.99
100	264.50	41.67	19.07	22.34
150	429.23	68.21	28.85	33.81
$\frac{\epsilon_S}{KT} = 0.30, \quad \frac{\epsilon_N}{KT} = 0.30$				
N	$\langle R^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle M_N \rangle$	$\langle M_S \rangle$
50	80.09	13.69	15.29	12.47
100	171.76	29.15	34.08	25.10
150	254.40	42.32	55.22	37.83
$\frac{\epsilon_S}{KT} = 0.60, \quad \frac{\epsilon_N}{KT} = 0.30$				
N	$\langle R^2 \rangle$	$\langle S^2 \rangle$	$\langle M_N \rangle$	$\langle M_S \rangle$
50	88.58	15.05	13.79	15.27
100	185.45	31.45	31.02	31.25
150	268.17	45.38	50.67	46.48

3 中当 λ 逐渐增大时,其曲线的变化趋势与图 1 中链长 N 逐渐减少的情况相似. 这表明 λ 的增大是使链的行为向短链方向变化. 根据 Flory 理论^① 温度和塌缩相变温度的确定都是建立在链长 N 趋于无穷大的假定上. 当 $N \rightarrow \infty$, 而温度又下降到比较低时,这时对线团的构型起主要作用的是长程吸引势. 由于局域刚性势不具有长程关联作用,所以它不会影响线团构型的基本特性,也不会影响^② 温度的数值. Kolinski^[19] 等人认为局域刚性会影响^③ 温度和塌缩相变温度的数值是和我们的计算结果不一致的.

(3) 为了得到塌缩态时的构型特征. 图 4 给出了回旋半径 $\langle S^2 \rangle$ 随 $\frac{\epsilon_N}{KT}$ 的函数关系. 从图上可以看出对于不同的 λ , 曲线具有不同的变化规律. 当 λ 较小时,也就是刚性势相对较小时,随着温度的逐渐降低高分子链的回旋半径也逐渐变小到塌缩状态. 如果 λ 的值较大,即刚性势较大时,我们可以看到开始降低温度时,高分子链的回旋半径是增大的,继续降低温度后,链的回旋半径才收缩到塌缩状态. 因此对于刚性势较大的链,它的排斥势将使链首先发生扩展,然后在不断降低温度的影响下,链再收缩成有一定有序度的紧缩态. 而刚性势较小的链类似于柔性链,因此不具有上述性质. 为此我们给出了在不同 λ 值下长程相互作用势的平均数 $\langle M_N \rangle$ 和刚性作用势的平均数 $\langle M_S \rangle$ 随温度 $\frac{\epsilon_N}{KT}$ 的变化曲线. 见图 5 和图 6. 在这两个图上均可以看到,对应于 $\lambda=4$ 时 $\langle M_N \rangle, \langle M_S \rangle$ 在温度降低时都具有一个突然上升的趋势. 显然这种情况是对应于高分子链结构的一种有序状态,为此我们推断高分子链的塌缩态是一个半有序的状态. 这个结果是与 Kolinski 等人的结论相一致.

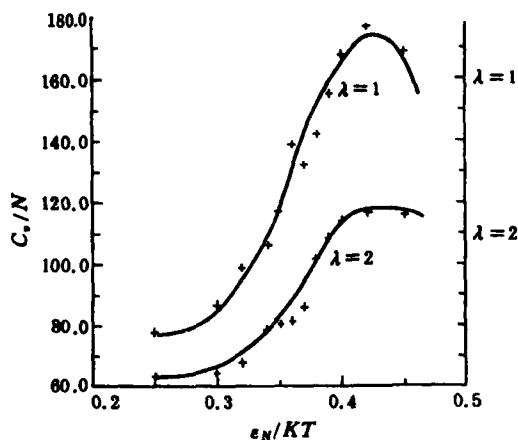


Fig. 3 The specific heat of chain as function of ϵ_N/KT with local stiffness potential for various λ

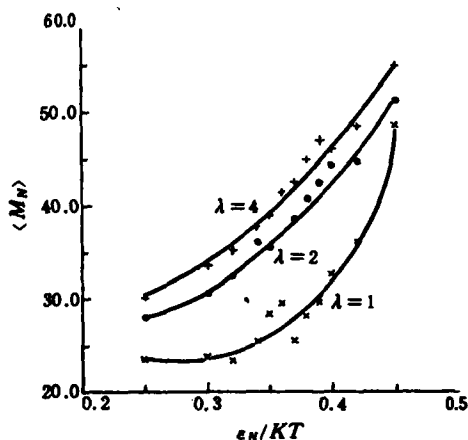


Fig. 5 The average number of long range interaction $\langle M_N \rangle$ vs. ϵ_N/KT for various λ

综上所述,我们认为对于柔性链,由于链段间的刚性势较小,它的主要作用是近邻吸引相互作用.当温度逐渐下降时,近邻数不断增加使链逐步紧缩,最后达到临界状态发生塌缩相变.对于具有一定刚性程度的高分子链,它将有两种作用势同时起作用,一种是短程排斥刚性势,一种是长程近邻吸引势.当温度逐渐下降时,短程排斥势首先使链发生扩张,随着温度的不断下降,成对的长程吸引势数急剧增多,从而使链收缩到塌缩状态.另一方面我们从计算中看到局域刚性势只是使链的行为向短链方向转化,它不会改变链的基本性质.因此具有局域刚性势的高分子链,在转变点处其物理行为与柔性链基本相同.换句话说它们具有相同的 Θ 温度和塌缩相变温度.

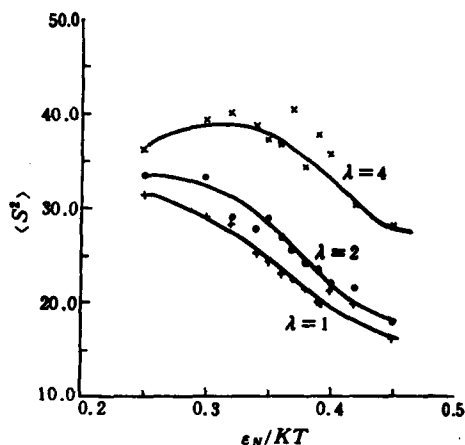


Fig. 4 The gyration radius $\langle S^2 \rangle$ vs. ϵ_N/KT for various λ

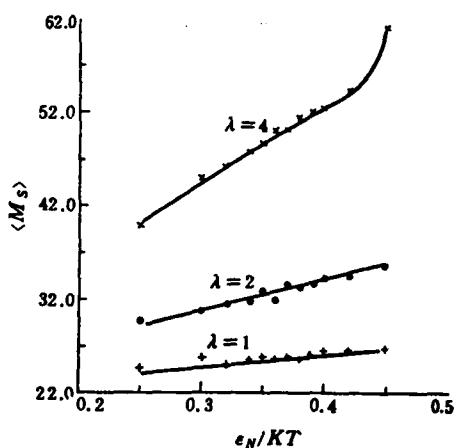


Fig. 6 The average number of local stiffness potential $\langle M_S \rangle$ vs. ϵ_N/KT for various λ

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 303
- [2] Edwards, S. F., *Proc., Phys. Soc.*, 1965, 85, 613
- [3] Sanchez, I. C., *Macromolecules*, 1979, 12, 980

- [4] Flory, P. J. , Fisk, S. , *J. Chem. Phys.* , 1966, 44, 2243
- [5] de Gennes, P. G. , *Scaling Concept in polymer physics*. Cornell U. Ithaca, New York, 1979
- [6] Fisher, M. E. , Hiley, B. J. , *J. Chem. Phys.* , 1961, 34, 1253
- [7] Repaport, D. C. , *Phys. Lett.* , 1974, A38, 339
- [8] Repaport, D. C. , *J. Phys.* , 1977, A10, 637
- [9] Mazur, J. , McCraekin, F. L. , *J. Chem. Phys.* , 1968, 49, 648
- [10] Baumgartner, A. , *Application of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*. Springer, Berlin, 1984
- [11] Kremer, K. , Baumgartner, A. Binder, K. , *J. Phys.* 1981, A15, 2879
- [12] Douglas, J. F. , Freed, K. F. , *Macromolecules* , 1985, 18, 2445
- [13] Domb, C. , *Polymer* , 1974, 15, 259
- [14] Moore, M. A. , *J. Phys.* , 1977, A10, 305
- [15] Muthukumar, M. , *J. Chem. Phys.* , 1984, 81, 6272
- [16] Post, C. B. , Zimm, B. H. , *Biopolymers* , 1979, 18, 1487
- [17] Yamakawa, H. , Shimada, J. , *J. Chem. Phys.* , 1985, 83, 2607
- [18] Murakami, H. , Norisuye, T. , Fujita, H. , *Macromolecules* , 1980, 13, 345
- [19] Kolinski, A. , Skolnick, J. , Yaris, R. , *J. Chem. Phys.* , 1986, 85, 3585
- [20] Rosenbluth, M. N. , Rosenbluth, A. W. , *J. Chem. Phys.* , 1955, 23, 356

THE MONTE CARLO SIMULATION OF THE COLLAPSE TRANSITION OF A SEMI-STIFF POLYMER CHAIN

XIE Yuannan

(The Beijing Institute of Application Physics and Calculate Mathematics, Beijing, Post code: 100083)

HUANG Yun

(The Physics Department of Peking University, Beijing, Post code: 100871)

ABSTRACT

The configurations and the collapsed polymer state of a semi-stiff chain under various temperatures, especially below the theta point, are presented in this paper. The Monte Carlo method is used to simulation the behavior of a semi-stiff polymer chain in simple cubic lattice. In our model the inter-segmental interactions included the hard core volume effect, longer ranged attractive part and the local stiffness potential. The stiffness of a chain is determined by the ratio of stiffness potential and attractive effect. Our results have been obtained showing a shrinkage of the coil dimension of a polymer chain with decrease temperature. But there has some differences between a flexible chain and a semi-stiff polymer chain. At first the coil dimension of a semi-stiff chain is expanded due stiffness potential, then it shrinkage with decrease temperature. From the behaviour of the specific heat we concluded that the collapsed transitions of a polymer chain is a second-order phase transitions.

Key words Collapsed phase transitions, Monte Carlo Simulation, Local stiffness potential