

教 学

二维高分子链形态的计算机模拟

杨海洋, 易院平, 朱平平, 何平笙

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要:介绍在“高分子物理实验”教学中新开设的又一个计算机模拟实验,即应用自编的改进型四位置模型,模拟二维空间中的自回避行走链和无规行走链,并验算均方末端距和均方回转半径与聚合度的标度关系,所得结果与 de Gennes 的理论符合良好。

关键词:改进型四位置模型;自回避行走链;无规行走链;标度理论

在“高聚物的结构与性能”(一些学校称为“高分子物理”)课程教学中,高分子链的形态是教学的重点和难点。由于单键的内旋转,使得线性大分子这一瞬间的构象与另一瞬间不同,链构象数很大,链的形态不断改变,尺寸也随之发生变化。决定形态的重要因素是大分子链的化学结构和链单元间的相互作用,在溶液中的高分子链形态还受溶剂和温度的影响。不同条件下高分子链的形态差别较大,需用不同的模型来描述,如无规行走(简称 RW)和自回避行走(简称 SAW)^[1,2]。计算机模拟无疑是事半功倍的;在屏幕上构造 SAW、RW 链,直观展示高分子链的内旋转以及链的形态和尺寸变化,计算链的平均尺寸,验证平均尺寸与聚合度的标度关系,具有实体分子模型和课堂教学所达不到的效果。

应用中国科学院化学所开发的“分子的性质”(MP)软件,作者已经成功开设了二个计算机实验^[3~5],本文则介绍作者在实验教学中新开设的又一个计算机实验,应用自己编写的改进型四位置模型,模拟二维空间中的 SAW、RW 链。

1 实验目的

(1)理解 SAW 链与 RW 链的差别;(2)初步了解改进型四位置模型;(3)学会用改进型四位置模型模拟二维空间中的 SAW 链和 RW 链;(4)验证均方末端距和均方回转半径与聚合度的标度关系。

2 实验原理

2.1 RW 链和 SAW 链

RW 是假定在走完前一步后,下一步走向任何方向都是等几率的,RW 链的均方末端距 $\langle h^2 \rangle$ 和均方回转半径 R^2 与步数(即聚合度 N)成一次方的关系, $\langle h^2 \rangle \propto N$, $\langle R^2 \rangle \propto N$ 。与 RW 不同,SAW 是在走完前一步后,下一步走向任何方向虽然是等几率的,但是必须回避以前已经走过的地方,对

作者简介:杨海洋(1964—),男,博士,副教授,从事高分子和胶体溶液性质以及低维高分子材料的结构与性能的研究。

于 SAW 链,任何两个链单元不可能占据同一个位置。显然 SAW 链的尺寸比 RW 链扩张了, $\langle h^2 \rangle$ 和 $\langle R^2 \rangle$ 与 N 应具有大于一次方的关系, $\langle h^2 \rangle \propto N^{2v}$, $\langle R^2 \rangle \propto N^{2v}$, 这里 $v > 1, 2$ 。

实际高分子链的链单元都占有一定的体积,链单元间还有斥力,存在排除体积效应。另外,良溶剂中高分子链单元间也会由于溶剂分子—高分子链单元间的作用所产生的溶胀作用而呈现斥力,因此 SAW 模型更符合实际情况。只有在 θ 溶剂中,链单元间的斥力刚好与链单元间的 Van der Waals 引力相互抵销,高分子链的形态才可用 RW 模型描述。一个不存在链单元间相互作用的孤立高分子链也可用 RW 模型来描述。

de Gennes 从理论上推导出 $v = \frac{3}{d+2}$, d 是晶格的维数,即晶格的维数对高分子链的形态有显著的影响。当 $d=1$ 时, $v=1$, $\langle h^2 \rangle \propto N^2$, $\langle R^2 \rangle \propto N^2$, 这显然是正确的,当 $d=3$ 时, $v=3/5$, $\langle h^2 \rangle \propto N^{6/5}$, $\langle R^2 \rangle \propto N^{6/5}$, 与 Flory 的理论以及实验结果都相符,而当 $d=2$ 时, $v=3/4$, $\langle h^2 \rangle \propto N^{3/2}$, $\langle R^2 \rangle \propto N^{3/2}$, 这是二维单分子层,但单分子层与它的支撑相存在的相互作用对单分子层中高分子链形态的影响不能忽视^[1]。所以, $\langle h^2 \rangle \propto N^{3/2}$, $\langle R^2 \rangle \propto N^{3/2}$ 较难用实验验证,但可以尝试用计算机方法来模拟,这也是我们选择模拟二维高分子链形态的原因。本实验主要模拟计算。SAW 链,作为对照,对 RW 链也进行了模拟计算。

2.2 改进型四位置模型简介

四位置模型及键长涨落算法是由 Camesin 和 Kremer 提出^[6],用于二维格子中,每个链单元的中心位于格子的中心,要用 4 个格点才能表示这个链单元,比较复杂,算法程序编写繁琐,为此,作者对四位置模型进行改进,以格点作为链单元的中心,一根链单元只对应一个格点,即 4 个相邻格子的共同格点,每个链单元的位置用一个格点表示,简化了算法程序的编写。改进后的模型仍具有原四位置模型的优点,即在对 SAW 链进行抽样时只需检验体积排除条件和键长条件是否满足,如果都满足,键就不可能相交,也就没有必要检验键是否相交。具体算法如下:(1)预先设定一条聚合度为 N 的高分子链的初始构象,可假设是一条沿着格线的直链,键长为 2 或 3;(2)随机选择高分子链的某一链单元;(3)产生该链单元的新位置,即从与该单元相邻的 8 个格点中随机选择一个格点作为该链单元的新位置;(4)键长条件检验:计算新位置与原链单元前后链接的链单元之间的距离,如果这一距离在键长范围内,继续下一步,否则原构象再参加一次统计后回到步骤(2);(5)体积排除条件检验:检查在与该链单元新位置邻近的 8 个格点中除了原链单元外,是否有其它链单元,如果有则不满足体积排除条件,原构象再参加一次统计后回到步骤(2);(6)产生新构象和高分子链:将该单元迁移至新位置,使得高分子链的构象改变,新构象参与统计后回到步骤(2)。上述步骤周而复始,直到达到所要求的统计精度。

模拟 RW 链比较简单,只要满足键长条件而不需考虑排除体积效应,在上述步骤中去掉第(5)步即可。

3 实验装备

(1)CPU 主频 200MHz 以上计算机,20M 以上硬盘;128M 内存;(2)VGA 以上显示器;(3)鼠标器;(4)Windows 95, 98, NT, 2000, XP;(5)模拟计算软件(20M)。

4 实验步骤

4.1 程序窗口简介

本实验所使用程序的界面如图 1 所示。

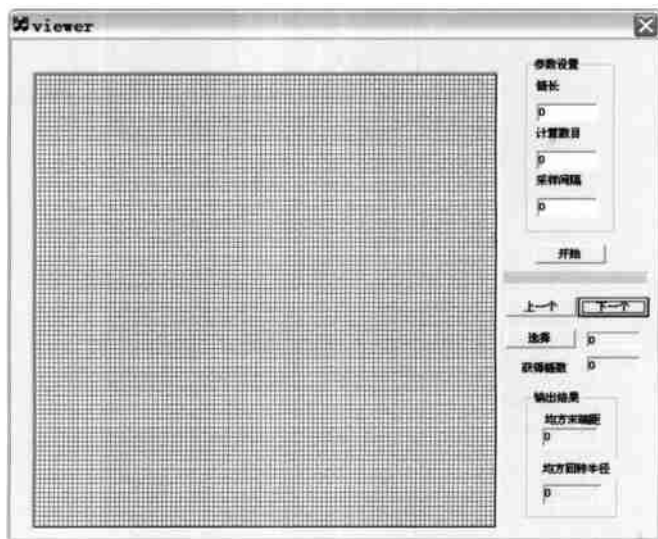


图 1 程序运行界面

在“参数设置”区域中,“链长”输入框用来设置所生成的高分子链统计单元的数目,即聚合度 N , 范围是 $0 \sim 300$ (可以更大,取决于计算机的配置)。“计算数目”输入框用来设置尝试生成高分子链的数目。需要注意的是,计算数目与成功生成的高分子链的数目是不同的,成功生成的高分子链数目通常要小于计算次数,因为并不是每一次链单元位置的改变都能生成一条有效的高分子链,如果不满足模型的要求,该次计算无效,进行下一次计算。由于成功生成的高分子链数目仍然很大,因此在“采样间隔”输入框中需设置一定的数值,这样只是有选择地显示一些高分子链的形态,如:设置采样间隔为 1000,表示如果成功生成了约 500000 个高分子链,则在主程序的窗口中只显示每 1000 链中的其中一个链的形态,一共可显示 500 个链,500 就显示在“获得链数”框中。通过“下一个”按钮可以在主窗口中依次浏览生成的 500 个高分子链,当然这 500 个链的形态是不同的。也可通过点击“选择”框,打开图 2 所示对话框,在“输入”框中输入编号,在主窗口中即可浏览相应的高分子链形态,需注意:所选择的编号不能超过“获得链数”中显示的数值。在主窗口右下的“输出结果”区域,显示的是生成的高分子链的均方末端距和均方回转半径,如这里就是对约 500000 个链统计平均后的结果。

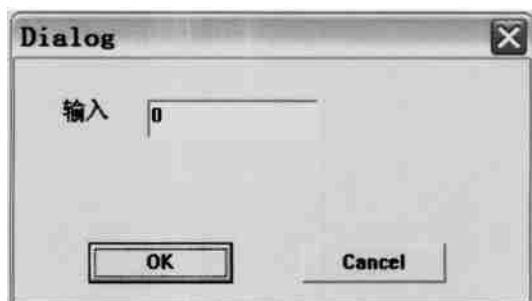


图 2 “选择”窗口

4.2 程序的运行

参数设置完成后, 点击“开始”按钮就开始运行程序。首先生成伸直链, 如图 3 所示。

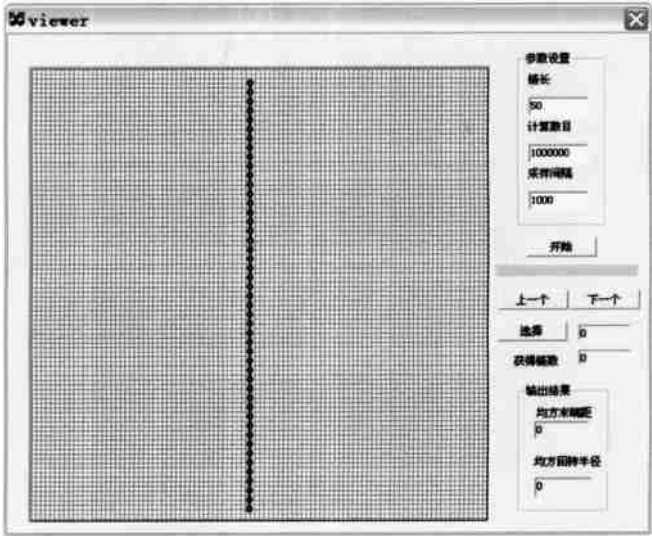


图 3 高分子链初始形态-伸直链

“开始”按钮下面的进度条显示当前计算的进度。在计算完成后, 获得一定数量的不同形态的 SAW 链或 RW 链。图 4 所示的是其中的一个链长为 50 的 SAW 链, “获得链数”中显示为 373, 因采样间隔为 1000, 表明共生成了约 373000 个链, 但是只显示其中的 373 个链, 在“输入”框中输入 20, 这样显示的就是这 373 个链中的第 20 个。

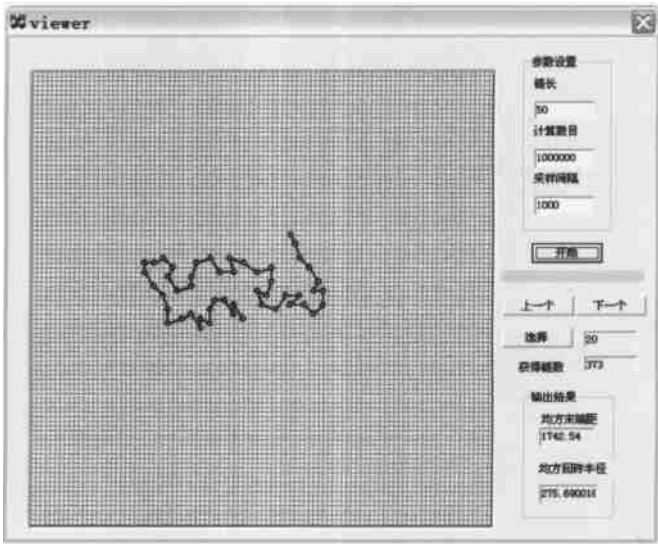


图 4 自回避行走链

4.3 计算不同链长高分子的平均尺寸

设置一种链长 N , 如 50, 设置计算数目为 100 万次, 采样间隔为 1000。点击“开始”按钮开始计算, 在程序主窗口中可直接观察到链的形态和尺寸在不断变化。计算完成后, 记录均方末端距 $\langle h^2 \rangle$

和均方回转半径 $\langle R^2 \rangle$ 。

依次在“链长”框中设置不同的数值,计算数目和采样间隔可不变。每次计算完成后,记录对应的 $\langle h^2 \rangle$ 和 $\langle R^2 \rangle$ 。

4.4 验证标度律

如图 5、图 6 所示,在对数坐标系下分别以 $\langle h^2 \rangle$ 和 $\langle R^2 \rangle$ 对相应的 N 作图,求得斜率,即分别为 $\langle h^2 \rangle$ 和 $\langle R^2 \rangle$ 对 N 的标度律,对 SAW 链, $\langle h^2 \rangle \propto N^{1.51}$, $\langle R^2 \rangle \propto N^{1.50}$, 对 RW 链, $\langle h^2 \rangle \propto N^{1.06}$, $\langle R^2 \rangle \propto N^{1.02}$, 与理论值符合良好。

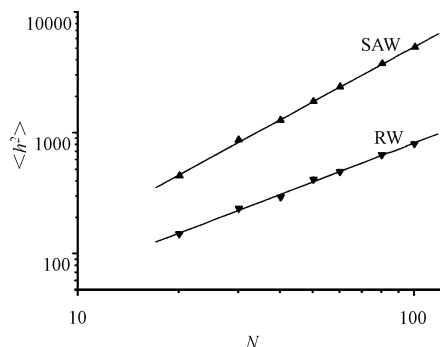


图 5 均方末端距对聚合度的作图

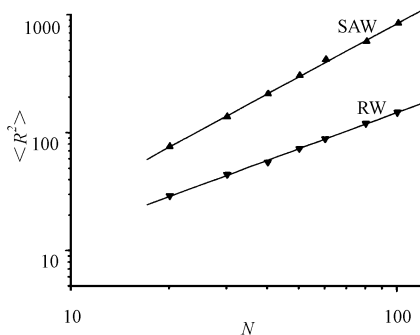


图 6 均方回转半径对聚合度的作图

从 2002 年至今,已经为两届学生开设了这个实验,学生反映良好,一致认为把计算机实验引入高分子物理教学中,对于进一步理解高分子链的形态以及高分子的特点无疑是非常有帮助的。

参考文献:

- [1] 冯新德,唐敖庆,钱人元,等. 高分子化学与物理专论. 广东:中山大学出版社,1984,139~152.
- [2] de Gennes P J. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell University Press, 1979, 29~68.
- [3] 何平笙,杨小震.“分子的性质”软件用于高分子科学教学实验. 高分子通报, 2000, (1): 86~89.
- [4] 何平笙,杨海洋,朱平平,等. 高分子物理实验. 合肥:中国科技大学出版社, 2002, 1~16.
- [5] 何平笙,李春娥. 高分子物理实验初探. 高分子通报, 2000, (2): 94~96.
- [6] Camesin I, Kremer K. Macromolecules, 1988, 21: 2819~2823.

Computer Simulation of Two-dimensional Macromolecular Chain Morphology

YANG Hai-yang, YI Yuan-ping, ZHU Ping-ping, HE Ping-sheng

(Department of Polymer Science and Engineering University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Another new computer simulation experiment in teaching course of “Experiments in Polymer Physics” was introduced. The morphology of two-dimensional self-avoiding walk chain and random walk chain was simulated based on improved four-site model. The corresponding scaling law was checked. It was found that the simulation results conform well to the theory of de Gennes.

Key words: Improved four-site model; Self-avoiding walk chain; Random walk chain; Scaling theory
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>