

教育技术应用

半柔性聚合物中刚性系数 K_{bend} 对 体系影响的 Monte Carlo 模拟研究*

肖立勇 纪登辉

(六盘水师范学院电气工程学院 贵州 六盘水 553004)

(收稿日期:2017-03-24)

摘要:结合自洽场理论的粒子数表象到场表象思想,运用蒙特卡洛模拟方法对半柔性聚合物体系进行计算模拟.对于一个半柔性聚合物体系,其体系的哈密顿量主要包括键与键之间的键能、体积排斥能和弯曲弹性能,其中的键能用弹性能来表示,体积排斥能可通过粒子表象到场表象转化的密度场来描述,单链聚合物的弯曲弹性能可以刚性系数 K_{bend} 来表示.通过计算模拟发现:1.在稀溶液中的单链聚合物体系中,其回旋半径(R_g)和末端距(R_0)随着弹性系数的增加而增长;2.在高浓度的聚合物体系中,其回旋半径和末端距不随弹性系数的变化而变化,其投影长度(L_s)随着弹性系数的增加而增加;3.投影长度与单链聚合物的聚合度 N 的 a 倍成正比,与弹性系数 K_{bend} 的 b 次方成正比,且 $a \approx b \approx 0.4 \pm 0.45$;4.投影长度的与体系中聚合物的浓度无关.

关键词:半柔性聚合物 场表象 投影长度 蒙特卡洛模拟

1 引言

半柔性聚合物在自然和生活中领域扮演着重要角色,半柔性聚合物的性质在一定程度上和一般的柔性聚合物相似,如能够自组装成各种相态等^[1~6],同时又有自身的性质,如具有一定的刚性,如DNA分子等.对于半柔性聚合物,在天然和人工合成中,如多肽、烷基取代纤维素等,具有温度响应性,同时根据半柔性聚合物的耐热性、加工性优异性,在电子、汽车部件等领域得到广泛的应用^[7~15].在理论研究方面,C. M. Chen等^[9]用 Monte Carlo 模拟半柔性聚合物刚性系数对链折叠动力学产生重要的影响,其发现随着链的刚性系数的增强,其相态出现许多缺陷,同时 Jianhui Song等^[10]用格子 Monte Carlo 模拟一个半柔性 ABA 三嵌段共聚物的相行为,通过研究发现不同刚性的聚合物对聚合物的相图有很大影响.同时还有 Wendi Song等^[1~2]用一种新的现实空间数值实现自洽场理论对聚合物的研究和用自洽场对半柔性线圈的二嵌段共聚物的相行为熔化进行了研究;Naveen C. Andrews等^[6]用构

型偏倚蒙特卡洛(CBMC)和非平衡布朗动力学(NEBD)模拟来研究分析半柔性聚合物的分子动力学.本文主要用蒙特卡洛(MC)对半柔性聚合物进行模拟研究,对于本体系中半柔性聚合物的刚性,我们引入一个刚性系数 K_{bend} ,通过刚性系数的引入,结合自洽场理论对半柔性聚合物的分析和推导,利用蒙特卡洛模拟方法对体系进行计算模拟,其中研究和讨论了刚性系数对半柔性聚合物的回旋半径(R_g)和末端距(R_0)的影响.

2 模拟和理论

对于将要模拟的半柔性 AB 聚合物体系(如图1所示),其体系中半柔性 AB 聚合物链为 n 条,体积为 V ,且每条半柔性 AB 聚合物通过粗粒化处理,其聚合度为 N ,则半柔性 AB 聚合物中各组分的单位体积片段数密度为 $\rho_0 = \frac{nN}{V}$.设定半柔性 AB 聚合物键长为 b_0 ,其中每条半柔性 AB 聚合物链中 A 组分(未涂灰)占整条链的比例为 f_A ,B 组分(涂灰)占整条链的比例为 f_B ,且满足 $f_A + f_B = 1$,A 组分与 B 组分

* 国家自然科学基金,项目编号:11504078;贵州省联合基金重点项目,项目编号:黔科合 LH 字[2014]7449;六盘水师范学院高层次人才科研启动基金 LPSSYKYJJ201404;贵州省教育厅重点项目,项目编号:黔教合 KY 字[2015]379 号

作者简介:肖立勇(1986-),男,硕士,讲师,主要从事软凝聚态物理中的纳米粒子复合材料的研究.

通讯作者:纪登辉(1985-),男,博士,主要从事磁性纳米功能材料研究.

的相互作用势为 $\zeta_{AB}N$, 其中 χ 为 Flory-Huggins 参数, 半柔性 AB 聚合物链存在一定的刚性, 则其刚性系数 K_{bend} , 半柔性 AB 聚合物的回旋半径为 R_g 和末端距为 R_0 . 这样就可以根据自洽场理论把半柔性 AB 聚合物体系相应的 Hamiltonian 量^[28] 写出来, 其中包括: 半柔性 AB 嵌段聚合物中片段与片段之间的键能 H_b 和非键能 H_{nb} 以及半柔性 AB 聚合物的刚性能 H_{rb} , 即

$$H[\{\mathbf{r}, \mathbf{s}, \theta\}] = H_b[\mathbf{s}] + H_{nb}[\mathbf{r}] + H_{rb}[\theta] \quad (1)$$

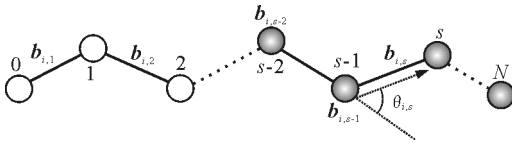


图 1 半柔性高分子模型

其中第 i 条半柔性 AB 嵌段聚合物中片段与片段之间的键能 H_b 和非键能 H_{nb} 为

$$H_{b_i}[\mathbf{s}] = \frac{3k_B T}{2} \sum_{s=1}^N \frac{[\mathbf{r}_i(s) - \mathbf{r}_i(s-1)]^2}{b_0^2} \quad (2)$$

$$H_{nb}[\{\mathbf{r}\}] = k_B T \rho_0 \int_V d\mathbf{r} \left[\sum \zeta_{\alpha\beta} \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \varphi_\beta(\mathbf{r}) + \frac{\kappa_p}{2} [1 - \varphi_\alpha(\mathbf{r}) - \varphi_\beta(\mathbf{r})]^2 \right] \quad (3)$$

其中 $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ 和 $\varphi_\beta(\mathbf{r})$ 表示空间 \mathbf{r} 出 A 组分和 B 组分所对应的密度, κ_p 表示体积不可压缩势。

对于半柔性 AB 聚合物, 其聚合物有一定的刚性, 为了能引入其存在的刚性能, 我们一个刚性系数 K_{bend} , 如图 1 所示, 第 s 片段在第 $s-2$ 片段到 $s-1$ 片段方向上有一定的回复力, 对这种回复的强度就用刚性系数 K_{bend} 来表示, 则其单链中所包含的弹性势能为 H_{rb}

$$H_{rb_i}[\mathbf{s}] = k_B T \sum_{s=1}^N K_{\text{bend}} \sin^2 \left(\frac{\theta_{i,s}}{2\pi} \right) \quad (4)$$

其中 $\theta_{i,s}$ 表示第 i 条链中第 $s-1$ 个片段到第 s 个片段的方向矢量与第 $s-2$ 个片段到第 $s-1$ 个片段的方向矢量的夹角。

则对于半柔性 AB 聚合物链, 其体系的 Hamiltonian 量可以表示为

$$H[\{\mathbf{r}, \mathbf{s}, \theta\}] = \frac{3k_B T}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^N \frac{[\mathbf{r}_i(s) - \mathbf{r}_i(s-1)]^2}{b_0^2} + k_B T \rho_0 \int_V d\mathbf{r} \left[\sum \zeta_{\alpha\beta} \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \varphi_\beta(\mathbf{r}) + \frac{\kappa_p}{2} (1 - \varphi_\alpha(\mathbf{r}) - \varphi_\beta(\mathbf{r}))^2 \right] +$$

$$k_B T \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^N K_{\text{bend}} \sin^2 \left(\frac{\theta_{i,s}}{2\pi} \right) \quad (5)$$

通过对体系中各对应的参量进行定义和确定, 基本上已经完成了体系 Hamiltonian 量, 但在进行蒙特卡洛计算模拟中, 考虑到片段之间的键长存在一定的伸缩性, 则在计算模拟中把键长取在 $0.8 \sim 1.2$ 之间模拟。

3 模拟结果和讨论

3.1 刚性系数 K_{bend} 对回旋半径 (R_g) 和末端距 (R_0) 的影响

对于半柔性 AB 聚合物, A 组分与 B 组分存在排斥势 $\zeta_{AB}N = 30$, 不可压缩势 $\kappa_p = 50$, 其中 A 组分占总片段数的比例为 0.5, 分别对不同聚合物数在不同刚性系数下得回旋半径和末端距进行研究。

(1) 在稀溶液体系中, 其中忽略溶剂对半柔性 AB 聚合物体系的影响, 通过研究模拟发现, 如图 2 所示, 随着刚性系数的增强, 其回旋半径 (R_g) 和末端距 (R_0) 也在不断的增长, 则说明在稀溶液中刚性系数对半柔性聚合物的回旋半径和末端距有很大的影响, 且显线性增长。

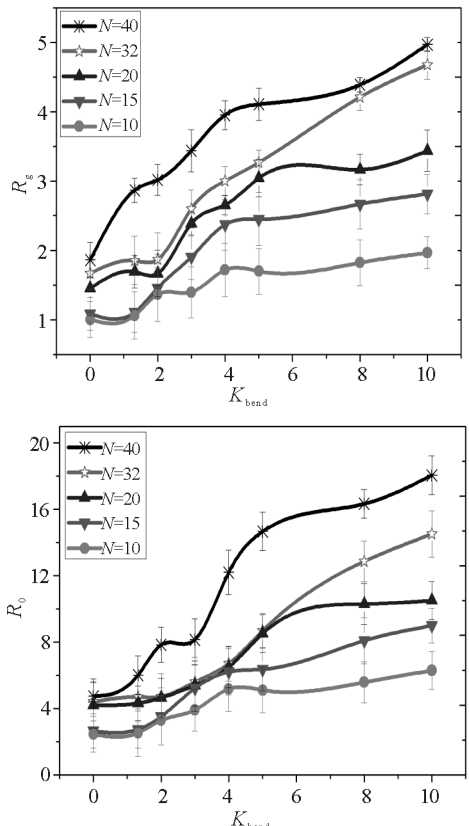


图 2 回旋半径 R_g 和末端距 R_0 随刚性系数 K_{bend} 的变化情况

(2) 在高浓度体系中,通过对半柔性聚合物回旋半径和末端距的研究发现,如图3所示,通过研究发现,对于同一刚性系数的半柔性聚合物链,随着聚合度的增加其回旋半径和末端距在增加,但对于同一聚合度的聚合物其回旋半径和末端距不受刚性系数的影响,则说明在高浓度体系中,半柔性聚合物片段之间的相互作用势要大于分子本身的刚性作用势。

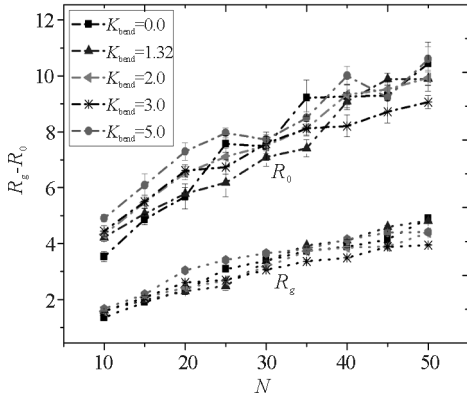


图3 不同聚合度下回旋半径 R_g 和末端距 R_0 随刚性系数 K_{bend} 的变化情况

3.2 刚性系数 K_{bend} 对余辉长度 (L_S) 的影响

对于半柔性聚合物分子,通过上述的研究和模拟不能发现其末端距和回旋半径的差异,则为了更好地研究和反应刚性聚合物分子的特点,我们引入投影长度 (L_S) 来研究刚性聚合物分子的特性,则对于一条聚合物分子的平均余辉长度可以表示为

$$L_S = \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^N (\mathbf{r}_i(s) - \mathbf{r}_i(s-1)) \cdot \cos(\theta_{i,s}) / n \quad (6)$$

其中 $\theta_{i,s}$ 为第 i 条链上的第 $i-2$ 个片段到第 $i-1$ 个片段的矢量与第 $i-1$ 个片段到第 i 个片段的矢量的夹角如图1所示。

根据上式模拟发现,对于同一条聚合物,当刚性系数 K_{bend} 不断加强时,其余辉长度也在不断的增加,且余辉长度与单条聚合物的聚合度 (N) 成正比,如图4所示。

即

$$L_S \propto a * N \quad (7)$$

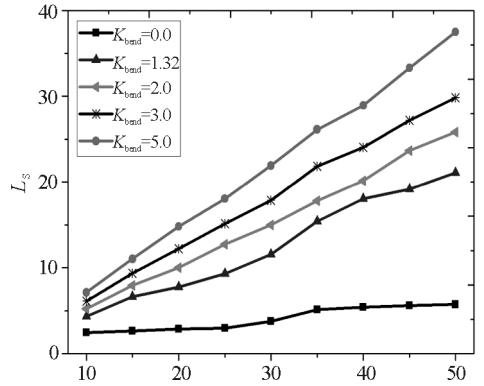


图4 不同刚性系数 K_{bend} 下,余辉长度 (L_S) 随聚合度 (N) 的影响

同时为了研究余辉长度与刚性系数 K_{bend} 的关系,我们研究了 K_{bend} 对余辉长度的影响,通过研究发现,对聚合物体系刚性系数 K_{bend} 对余辉长度的影响也存在一定的影响,如图5所示。

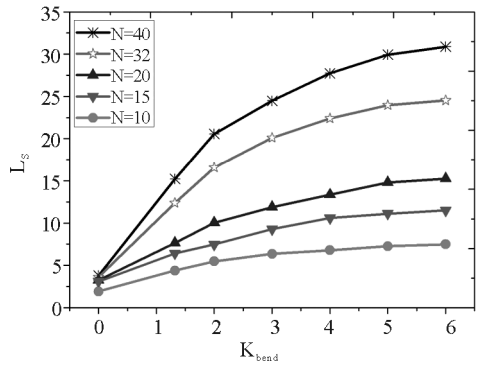


图5 不同聚合度 (N) 下,余辉长度 (L_S) 随刚性系数 K_{bend} 的变化

通过相应的数据处理和模拟计算,发现余辉长度与聚合度 (N) 的关系系数 $a = 0.4 \pm 0.045$,余辉长度与刚性系数 (K_{bend}) 的关系系数

$$b = 0.4 \pm 0.045$$

即可以表示为

$$L_S \propto a * N * K_{bend}^b \quad (8)$$

其中 $a = 0.4 \pm 0.045, b = 0.4 \pm 0.045$ 。

3.3 体系浓度对余辉长度 (L_S) 的影响

为了能充分地了解体系浓度 (ρ) 对半柔性聚合物的相关性质,我们还研究了体系浓度对与余辉长度的影响,通过研究发现,余辉长度不受体系浓度的影响如图6所示。

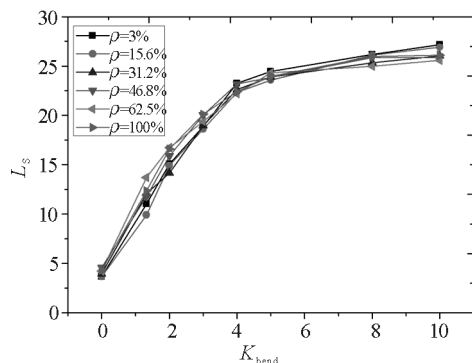


图6 不同体系浓度(ρ)下,余辉长度(L_s)随刚性系数 K_{bend} 的变化

4 总结与展望

随着高分子研究的不断深入,半柔性聚合物的研究也在不断的提升,对于半柔性聚合物,其结构比一般的柔性高分子要复杂许多,则在研究时要考虑的参数有很多,这样一来对计算模拟带来很大的困难.本文中主要以简单半柔性聚合物为研究对象,对其末端距(R_0)、回旋半径(R_g)、余辉长度(L_s)受刚性系数的影响.通过研究发现刚性系数对余辉长度的影响很大,则余辉长度 L_s 可以用来反应半柔性聚合物分子的一个特征.

随着半柔性研究的深入,我们可以逐步来研究纳米粒子复合材料^[16~19]、DNA分子、多肽等半柔性高分子的研究,同时可以结合实验来研究半柔性分子的一些特性,这对高分子的研究有一定的促进作用.

参考文献

- Wendi Song, Ping Tang, Hongdong Zhang, et al. New Numerical Implementation of Self-Consistent Field Theory for Semiflexible Polymers. *Macromolecules*, 2009(42):6 300 ~ 6 309
- Wendi Song, Ping Tang, Feng Qiu, et al. Phase behavior of semiflexible-coil diblock copolymers: a hybrid numerical SCFT approach. *Soft Matter*, 2011(7):929 ~ 938
- Jie Gao, Wendi Song, Ping Tang, et al. Self-assembly of semiflexible block copolymers: 2D numerical implementation of self-consistent field theory. *Soft Matter*, 2011(7):5 208 ~ 5 216
- Jie Gao, Ping Tang, Yuliang Yang. Non-lamellae structures of coil-semiflexible diblock copolymers.

Soft Matter, 2013(9):69 ~ 81

- Ying Jiang, Jeff Z. Y. Chen. Influence of Chain Rigidity on the Phase Behavior of Wormlike Diblock Copolymers. *PRL*, 2013(110):138 305
- Naveen C. Andrews, Anthony J. MeHugh, Jay D. Schieber. Configuration biased Monte Carlo and Brownian dynamics simulations of semiflexible polymers in extensional flows. *Macromol. Theory Simul*, 1998(7):19 ~ 26
- 肖立勇, 曾云兰, 张博凯. 掺杂无机性纳米粒子的嵌段聚合物体系的场理论模拟研究. *科学技术与工程*, 2014, 14(11):1 671 ~ 1 815
- Kostas Ch Daoulas, Victor Rühle, Kurt Kremer. Simulations of nematic homopolymer melts using particle based models with interactions expressed through collective variables. *J. Phys.:Condens. Matter*, 2012(24):284 121
- C M Chen, Paul G Higgs. Monte-Carlo simulations of polymer crystallization in dilute solution. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108(10):4 305 ~ 4 314
- Jianhui Song, Tongfei Shi, Yunqi Li, et al. Rigidity effect on phase behavior of symmetric AB triblock copolymers: A Monte Carlo simulation. *The Journal Of Chemical Physics*, 2008(129):054 906
- Jan Kierfeld, Krzysztof Baczynski, Petra Gutjahr, et al. Modelling semiflexible polymers: shape analysis, buckling instabilities, and force generation. *Soft Matter*, 2010(6):5 764 ~ 5 769
- N Arun Kumar, Venkat Ganesan. Communication: Self-assembly of semiflexible-flexible block copolymers. *The Journal of Chemical Physics*, 2012(136):101 101
- Jan Kierfeld, Krzysztof Baczynski, Petra Gutjahr, et al. Semiflexible Polymers and Filaments: From Variational Problems to Fluctuations. *American Institute of Physics*, 2008:151 ~ 182
- J N Bright, D R M Williams. Collapse of semiflexible brushes in poor solvents: Tilting and bending. *Europhys. Lett.* 1999, 48(5):540 ~ 546
- M. Baratlo, H. Fazli. Molecular dynamics simulation of semiflexible polyampholyte brushes - The effect of charged monomers sequence. *Eur. Phys. J. E*, 2009(29): 131 ~ 138
- Philip C Nelson. Generalized theory of semiflexible polymers. *Physical Review E*, 2006(73):031 906

- 17 胡显奎,林少全,刘振兴. 聚合物基无机纳米粒子复合材料的制备技术及应用展望. 材料导报,2000,14(10): 62 ~ 63
- 18 王春艳. 聚合物 / 无机纳米复合材料的发展及应用. 化学工程师,2001(6):21 ~ 22
- 19 Matsen M. W, Schick M. Microphases of a Diblock Copolymer with Conformational Asymmetry. Macromolecules,1994(27):4 014 ~ 4 015

Monte Carlo Simulation Study on the Effect of Stiffness Coefficient K_{bend} on the System in Semi Flexible Polymers

Xiao Liyong Ji Denghui

(School of Electrical engineering of Liupanshui Normal University, Liupanshui, Guizhou 553004)

Abstract: The semi-flexible polymer system has been investigated used by the Monte Carlo simulation method based on the Ideological and theoretical of Particle representation to Density field representation in self-consistent field theory. The Hamiltonian of the system include the bond energy, the volume repulsion energy and the bending elastic energy, which can be expressed by the elastic energy, the density of polymer segments, the elasticity K_{bend} , respectively.

The results of computer simulation indicates that : 1. For the dilute solution of single-chain increase of elasticity K_{bend} . 2. For the high concentration of polymer systems, the Cyclotron polymer system, the Cyclotron radius(R_g) and end-to-end distance (R_0) increases with the radius and the end-to-end distance does not vary with the change of elasticity K_{bend} , the projected length (L_s) increases with coefficient of elasticity increasing. 3. The projected length is proportional to aN , and $K_{\text{bend}}^b, a \approx b \approx 0.4 \pm 0.45$. 4. The projected length has nothing to do with the concentration of the polymer.

Key words: semi flexible polymer; field representation; projection length; monte carlo simulation

(上接第 88 页)

Measurement Device of Refractive Index Base on Double Dark Ring Effect

Zhan Gaochao Liu Wei Huang Yanmei Li Sanfeng Liu Zhaohui

(South China Normal University, School of Physic and Telecommunications Engineering, Guangzhou, Guangdong 510006)

Abstract: With the double dark ring effect due to the total reflection, this device analyze the mathematical relationship between the specific value of the two circular dark rings' diameter and the refractive index of the substance. This is a new method for refractive index measuring. The main measurement devices are laser, glass container, and smart phone. Proved by experiment, this method is not only easy and simple to handle, but also with high precision and strong stability. With this method, we designed a household device and developed a supporting application. Applying to cellphone even make the measure more convenient and fast. People can measure substances with this device, like the purity of cooking oil or the solid content in fruit juice, etc.

Key words: dark ring effect; total reflection; refractive index; non-contact measurement