

链分子构型相关特性的蒙特卡洛模拟

孙 祉 伟

(中国科学院力学研究所)

摘 要

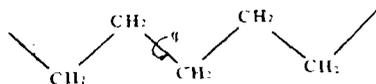
应用“逆向限制取样”的蒙特卡洛法^[1],在考虑链团相互作用条件下,我们对线性链分子扭转态的构型相关特性进行了三维模拟。给出了在不同温度下,不同链长的链分子的单、双重及三重构型相关特性,并与用Flory类似于一维Ising模型的矩阵法处理结果做了比较,讨论了该理论的适用性。

引 言

研究链分子构型相关特性有着重要的理论和实际意义^{[2][3]}。诺贝尔奖获得者Flory等在70年代用类似于处理铁磁物质合作现象的一维Ising模型的方法,发展了一套矩阵理论去计算链分子的有关特性。这一方法简洁明快,计算容易。但也包括一些很重要的简化和近似。例如:无法考虑排斥体积效应,只考虑最近邻扭转态的关系,不能考虑链团间的相互作用等。我们采用“逆限制取样技术”^[1](Inversely restricted sampling)对线性链分子构型相关特性进行了三维带势的计算机模拟。给出了不同温度条件下,不同链长分子的单重、双重和三重键的构型相关特性。并用Flory理论做了相应的计算,通过比较,从物理上讨论了Flory理论的适用性。

模型和计算方法

图(1)以聚亚甲基为例给出了链分子中间一部分的示意图。我们用了已广泛采用的



图(1) 链分子中间一部分的示意图(以聚亚甲基为例)。

可扭转的等键长(或称键节)模型,假定每个键有三个分立的稳定扭转态(忽略在其稳定极小值附近的涨落)。这三个态分别称为并列(Trans 或用 t 代表),正向扭转(Gauche⁺ - g⁺)和负向扭转(Gauche⁻ - g⁻),它们对应的扭转角 φ 分别为 0° , $+120^\circ$ 和 -120° 。为了在空间表现键的这三个不同角度,我们的模拟过程是在一个类似于金刚石晶格结构的框架上展开的。这与我们在(4)中模拟分子团结构时框架相同,只不过那里用的是统计力学中传统的蒙特卡洛法,即使各个分子在框架上做各种可能的运动,按 Metropolis^[5]的方式大量取样而估算其统计结果。我们这里用逆限制取样技术^[1]是使链分子在框架上逐节“生长”。在其生长过程中,每个新生链团(指两键交处的原子团)可以选择三个可能的位置(若未被其它团占据的话),它们分别对应于并列,正和负扭转三个态。我们用 t, g⁺和 g⁻来标记这三个态。并用 E_g 表示扭转态相对于并列态高出来的能量。链团之间的相互作用势我们用了文献^[6]中用的 Lennard-Jones 势:

$$V_{ij} = \frac{6\epsilon}{n-6} \left[\left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^n - \frac{n}{6} \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

选用的参数是 $n=2$, $r^*=0.4\text{nm}$, $\epsilon=0.419$ 千焦耳/摩尔。

在进行 m 次取样后,链分子某一物理量 A 的热力学平均值可以由下式给出:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{mL} \sum_{i=1}^m \left\{ A e^{-\frac{U}{kT}} \left[\prod_{i=1}^L \Omega(i) \right] \left[\prod_i \alpha(i) \right] \right\} \quad (2)$$

这里 $\Omega(i)$ 是对于第 i 个新生团的可选择邻近空位数。 $\alpha(i)$ 为与标了号的链团相联结的未知标号链团数。 m 为取样总数。势能 $U = n_g E_g + \sum_{i < j} V_{ij}$ (n_g 为扭转态的总数)。L 为链

分子长度(或键团数,键数比键团数少1,在 Flory 的讨论中键长 n 指的是总键数)。有关逆限制取样技术的细节可参看(1),这里不拟详述。有一个要考虑的问题,那就是当两个相邻键处于反向扭转态时(即 g⁺g⁻ 或 g⁻g⁺),能量很高,因而使相应的热力学几率 $e^{-U/kT}$ 趋于零。这样与其对应的位形取样贡献也近似于零。特别当分子较长时,采样时出现这种构型的几率很大,这就使整个计算效率变得很低。为了解决这一问题,把取样集中在贡献大的区域。具体做法是在随机地安放一个新的链团时,首先检查所有可能的空位,看看是否有 g⁺g⁻ 或 g⁻g⁺ 的高能构形出现,有的话就把它从邻近空位表上去掉,也就是取这种高能构形的热力学几率或统计权重为0。为了得到较好的计算精度,取样数应足够多。我们分别计算了 g, t, g⁺g⁺(g⁻g⁻), tg, tt 及 g⁺tg⁻, g⁻tg 等单、双及三重键的相关构型所占的百分比例。每次计算的取样数不低于15万次。

为了与我们的结果做比较,我们也用 Flory 的理论做了相应计算。根据该理论^[2,3], n 键链分子第 i 键的统计权重因子由下式给出:

$$U_i = \begin{pmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{pmatrix}, \quad 1 < i < n \quad (3)$$

参数 σ 表示第 i 键为扭转态的统计权重。这里是把并列态的权重取为1的。因子 ω 是考虑两个反向扭转态造成权重变化的乘子。由分析有关 n 键链烷和聚亚甲基的实验数据得 E_g 为500卡/摩尔或 $241.29k$ (k 为玻尔兹曼常数)。反向扭转态的能量大于2500卡/摩尔。

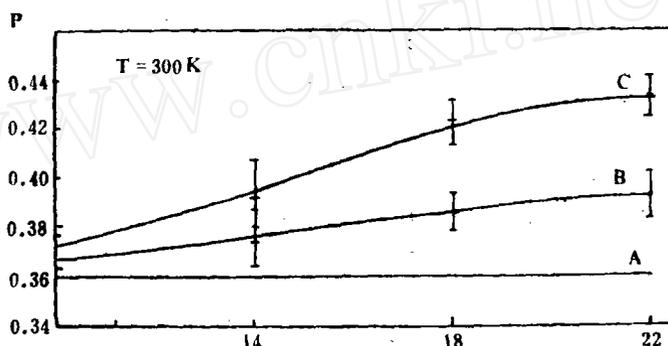
[7] 因而相应的权重为:

$$\begin{aligned} \sigma &= \exp(-241.29/T) \\ \sigma\omega &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

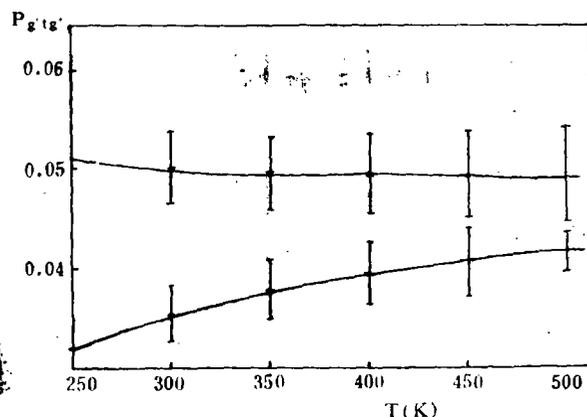
取 $\sigma\omega=0$ 与我们模拟中取反向扭转态的几率为 0 一致。上述 T 为温度的数值。为了简化计算, 我们用了 Flory 理论中 $n \rightarrow \infty$ 的近似式。文献(2)指出当 $n \geq 6$ 时, 用近似式计算配分函数与用精确式比较差别小于 0.01%。实际上在求链的相关特性时, 第 4 键以后的值是常数, 只是前几个键的特性, 由于端部效应略受影响。因而链长加大时 $n \rightarrow \infty$ 的近似式可以给出很好的结果。我们所用的近似式有:

$$\begin{aligned} P_{\xi\eta} &= U_{\xi\eta} \cdot A_{\eta 1} \cdot B_{1\xi} / \lambda_1; \quad P_i = A_{i1} \cdot B_{11} \\ P_{\sigma+} &= A_{\sigma+1} \cdot B_{1\sigma}; \quad P_{\sigma-} = A_{\sigma-1} \cdot B_{1\sigma} \end{aligned} \quad (5)$$

$P_{\xi\eta}$ 表示两相邻键第一键为 ξ 态第二键为 η 态的几率; P_i 为并列态出现的几率等等。其它各符号的意义均与原文献(2, 3)相同。其中凡带双下标的都为有关矩阵的元素, λ_1 为 U_i 矩阵的最大本征值。



图(2) Flory 理论的结果与我们模拟结果的比较(P_{σ} 为单键扭转态几率, L 为链分子长度; 曲线 A 为 Flory 理论结果, B 和 C 分别为我们带势和不带势的 Monte Carlo 计算结果)。



图(3) 键的三重相关特性与温度的关系, (上面的曲线为考虑链团相互作用的, 下面的是不考虑相互作用的)。

表 I 不同链长 L 的分子在不同温度下扭转态出现的几率 P₀

温度 T(K)	Flory 理论结果	链长 L=10		L=14		L=18		L=22	
		1	2	1	2	1	2	1	2
250	0.333	0.339 ± 0.006	0.347 ± 0.006	0.351 ± 0.012	0.374 ± 0.015	0.360 ± 0.010	0.410 ± 0.006	0.369 ± 0.012	0.428 ± 0.004
300	0.360	0.368 ± 0.005	0.374 ± 0.005	0.374 ± 0.015	0.393 ± 0.016	0.386 ± 0.008	0.423 ± 0.005	0.393 ± 0.011	0.434 ± 0.005
350	0.379	0.389 ± 0.004	0.393 ± 0.004	0.391 ± 0.016	0.407 ± 0.018	0.405 ± 0.007	0.434 ± 0.005	0.410 ± 0.010	0.440 ± 0.005
400	0.394	0.405 ± 0.004	0.408 ± 0.004	0.404 ± 0.017	0.418 ± 0.018	0.419 ± 0.006	0.443 ± 0.004	0.423 ± 0.009	0.446 ± 0.005
450	0.406	0.418 ± 0.003	0.420 ± 0.004	0.415 ± 0.017	0.427 ± 0.018	0.431 ± 0.005	0.451 ± 0.004	0.433 ± 0.009	0.451 ± 0.005
500	0.415	0.428 ± 0.003	0.430 ± 0.003	0.424 ± 0.018	0.435 ± 0.019	0.440 ± 0.005	0.457 ± 0.004	0.440 ± 0.008	0.456 ± 0.005

温度 T(K)	Flory 理论结果	链长 L=10		L=14		L=18		L=22	
		1	2	1	2	1	2	1	2
250	0.413	0.415 ± 0.010	0.396 ± 0.009	0.393 ± 0.017	0.357 ± 0.021	0.390 ± 0.017	0.317 ± 0.011	0.363 ± 0.018	0.286 ± 0.005
300	0.375	0.376 ± 0.008	0.360 ± 0.007	0.363 ± 0.020	0.333 ± 0.023	0.352 ± 0.013	0.300 ± 0.011	0.332 ± 0.016	0.280 ± 0.005
350	0.348	0.348 ± 0.006	0.335 ± 0.006	0.340 ± 0.022	0.316 ± 0.024	0.326 ± 0.011	0.285 ± 0.017	0.310 ± 0.014	0.271 ± 0.007
400	0.329	0.327 ± 0.006	0.317 ± 0.006	0.323 ± 0.024	0.303 ± 0.025	0.307 ± 0.011	0.274 ± 0.011	0.294 ± 0.013	0.264 ± 0.007
450	0.314	0.311 ± 0.005	0.302 ± 0.005	0.310 ± 0.024	0.292 ± 0.025	0.293 ± 0.010	0.265 ± 0.010	0.282 ± 0.013	0.258 ± 0.008
500	0.302	0.299 ± 0.005	0.291 ± 0.005	0.299 ± 0.025	0.283 ± 0.025	0.282 ± 0.010	0.258 ± 0.010	0.273 ± 0.013	0.252 ± 0.008

(所有表格中1和2分别表示不考虑链团间相互作用和考虑链团相互作用时模拟计算结果)
表 I 不同链长分子在不同温度下双重并列态出现的几率 P₀₀

表 I 不同链长 L 的分子在不同温度下双重扭转出现的几率 P_{gg}

温度 T (K)	Flory 理论结果	链长 L=10		L=14		L=18		L=22	
		1	2	1	2	1	2	1	1
250	0.078	0.079 ± 0.002	0.084 ± 0.003	0.085 ± 0.006	0.102 ± 0.007	0.094 ± 0.006	0.131 ± 0.003	0.097 ± 0.007	0.144 ± 0.005
300	0.094	0.096 ± 0.002	0.099 ± 0.002	0.099 ± 0.006	0.114 ± 0.008	0.110 ± 0.005	0.138 ± 0.003	0.112 ± 0.006	0.144 ± 0.005
350	0.107	0.109 ± 0.002	0.111 ± 0.002	0.111 ± 0.007	0.124 ± 0.008	0.122 ± 0.004	0.145 ± 0.003	0.123 ± 0.005	0.147 ± 0.005
400	0.117	0.120 ± 0.001	0.121 ± 0.002	0.121 ± 0.008	0.132 ± 0.009	0.132 ± 0.004	0.151 ± 0.003	0.131 ± 0.005	0.150 ± 0.004
450	0.125	0.129 ± 0.001	0.129 ± 0.002	0.129 ± 0.008	0.139 ± 0.009	0.140 ± 0.004	0.156 ± 0.003	0.138 ± 0.004	0.153 ± 0.004
500	0.132	0.136 ± 0.002	0.136 ± 0.002	0.136 ± 0.009	0.144 ± 0.010	0.147 ± 0.004	0.161 ± 0.004	0.143 ± 0.004	0.156 ± 0.004

表 M 不同链长 L 的分子在不同温度下并列、扭转混合双重态几率 $P_{g'g}$ (或 $P_{g'g'}$)

温度 T (K)	Flory 理论结果	链长 L=10		L=14		L=18		L=22	
		1	2	1	2	1	2	1	2
250	0.509	0.505 ± 0.009	0.520 ± 0.008	0.522 ± 0.019	0.541 ± 0.020	0.516 ± 0.015	0.552 ± 0.012	0.540 ± 0.011	0.570 ± 0.004
300	0.531	0.529 ± 0.007	0.541 ± 0.006	0.538 ± 0.020	0.553 ± 0.021	0.538 ± 0.014	0.562 ± 0.013	0.557 ± 0.010	0.576 ± 0.004
350	0.545	0.543 ± 0.006	0.553 ± 0.006	0.549 ± 0.021	0.561 ± 0.021	0.552 ± 0.013	0.570 ± 0.013	0.568 ± 0.010	0.582 ± 0.005
400	0.554	0.553 ± 0.005	0.562 ± 0.005	0.556 ± 0.021	0.566 ± 0.021	0.561 ± 0.013	0.575 ± 0.013	0.575 ± 0.011	0.586 ± 0.006
450	0.561	0.560 ± 0.005	0.568 ± 0.005	0.561 ± 0.022	0.570 ± 0.022	0.567 ± 0.013	0.579 ± 0.013	0.580 ± 0.011	0.588 ± 0.007
500	0.566	0.565 ± 0.005	0.573 ± 0.005	0.563 ± 0.022	0.571 ± 0.021	0.572 ± 0.013	0.581 ± 0.013	0.583 ± 0.012	0.592 ± 0.008

结果和讨论

我们的模拟结果及 Flory 理论的结果都在本文的图和表中给了出来。总的来说可以得到以下几点看法:

(1) 扭转态具有较高的能量, 所以当温度较低时扭转态占的比例较小, 并列态占的比例较大。与此有关的构型几率也必然符合这种趋势。例如 g, gg 及 tg 的几率都随温度升高而增大, 而 t, tt 的几率呈相反变化趋势。考虑链团相互作用后, 因是引力起作用会导致扭转态有更大的出现几率。我们的模拟及 Flory 理论给出的结果都给出与上述判断一致的温度变化趋势。

(2) Flory 理论是一维处理, 但是对较短的链分子来说, 链团折返相遇的可能很小, 排斥体积作用可忽略。该理论应给出很好结果。我们的三维模拟证实了这点。图(2)给出, 三种不同情况下, 链分子扭转态出现的几率 P_g 与链长的关系。曲线 A 是 Flory 的理论结果, 是与链长无关的常数(实际上由于端部效应的影响, 前三个键的 P_g 会略高些。因而当链短时平均 P_g 会略高些, 然后很快趋于常数)。曲线 B 是我们不加链团相互作用力的三维模拟结果。曲线 C 则是考虑了链团间力的模拟结果。当 $L=10$ 时, A 和 B 的差别小于 2.5%, A 和 C 的差别小于 4% (若考虑端部影响, Flory 的理论结果与我们的结果偏差会更小些)。从我们在各表格中所给的数据, 都可以清楚地看到, Flory 理论的结果与我们短链分子的模拟结果十分接近。当链长增加时差别增加。这说明 Flory 一维处理的适用性随链长的增加而减小。同时考虑链团间相互作用与不考虑相互作用的结果的差别也随链长增加而增加, 这也是因为链长增加时, 链团弯曲接近的部分增多, 进入引力起作用范围, 有使总能减小的趋势。

(3) 从表中数据可看出, 当温度较低时, 不考虑链团间相互作用带来的误差较大。随温度升高这种误差变小。这是因为当温度升高时分子平均动能增加, 势能的影响相对减小, 更有理由忽略它。表中给出的模拟结果证实, 当温度升高时考虑相互作用与不考虑的结果相互接近。Flory 理论无法考虑链团间的相互作用, 就此点而言, 温度较高时它更适用。

(4) 为了估算键的三重相关, Flory 给出下式:

$$P_{\xi\eta\epsilon; i} = P_{\xi\eta; i-1} \cdot P_{\eta\epsilon; i} / P_{\eta; i-1} \quad (6)$$

它表示第 $i-2$ 键为 ξ 态, $i-1$ 为 η 态, i 键为 ϵ 态的几率。($P_{\eta\epsilon; i} / P_{\eta; i-1}$) 为当 $i-1$ 键为 η 态而第 i 键为 ϵ 态的条件几率。Flory 曾正指出, 上式成立的条件是扭转态的依赖关系只限于最近邻键。我们的计算表明, 上式给出的结果与我们的模拟结果相差很大。说明 Flory 理论不适宜描述三重键的相关特性。

我们在图(3)中给出了 $L=22$ 的链分子键的三重相关特性 $P_{g,t,g}$ 。上面的曲线是考虑链团间相互作用得到的模拟结果, 下面的是不考虑相互作用的结果。可以看出相互作用对三重相关影响很是很大的, 不仅在数值上如此, 甚至变化趋势也不同。前者随温度略显下降, 后者上升。当温度更高时二者更靠近。这种趋势不难从物理上得到解释。

本工作是作者在美国加州大学伯克利分校访问时完成的, 其间得到 Pratt 教授的支

持和帮助。与 Owenson 博士的讨论也受益不浅，在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- (1) L. R. Pratt, *J. Chem. Phys.*, 77(1982)979.
- (2) P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1969.
- (3) R. L. Jernigan and P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969), 4165.
- (4) L. R. Pratt, B. Owenson and Zhiwei Sun, *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, 26(1986), 69-97.
- (5) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 27(1953), 1087.
- (6) T. A. Weber, *J. Chem. Phys.*, 69(1978), 2347.
- (7) A. Abe, R. L. Jernigan and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966), 631.

www.cnki.net

MONTE CARLO SIMULATION OF CONFIGURATIONAL CORRELATIONS IN CHAIN MOLECULES

SUN Zhiwei

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Using the Monte Carlo method of inversely restricted sampling(1), three-dimensional simulation on the properties of configurational correlations of the rotational states in linear chain molecules is carried out under the condition that the interactions between the beads of the molecule are taken into account. The calculated correlations of singlets, pairs and triplets of bonds under different temperatures for the different lengths of the molecule are presented here. A comparison between our results and ones of Flory's theory that the mathematical treatment proceeds along the methodology for treating the one-dimensional Ising model is made and thus the validity of the Flory's theory is discussed.