

线性高分子体系中高分子链间排除体积效应的模型化^{*}

张晋鲁¹⁾ 蒋建国²⁾ 蒋新革¹⁾ 黄以能^{1) 2)}

1) 伊犁师范学院物理与电子信息学院凝聚态物理与材料设计研究所, 伊宁 835000)

2) 南京大学物理系固体微结构实验室, 南京 210093)

(2006 年 12 月 24 日收到, 2007 年 1 月 11 日收到修改稿)

提出了线性高分子体系中高分子链间排除体积效应的一个它回避模型, 并且针对具体的四个模型系统进行了计算机模拟. 计算结果表明: 1) 线团的均方末端距 R^2 与行走步数 (N) 仍然保持着与无规线团模型一样的线性关系; 2) 但与无规线团相比, 线团的空间尺寸被压缩; 3) 与两侧方向的回避相比, 在行走的前进方向的回避而导致的压缩效应更加明显.

关键词: 排除体积效应, 回避行走, 无规线团, 线性高分子

PACC: 0540, 0250, 0500

1. 引 言

在 高 分 子 体 系 中, 由 于 高 分 子 链 之 间 和 一 条 分 子 链 不 同 部 分 间 存 在 强 烈 的 短 程 排 斥 相 互 作 用, 表 现 为 分 子 链 之 间 和 一 条 分 子 链 不 同 部 分 间 的 不 可 相 互 穿 透 性, 这 可 以 用 分 子 链 具 有 一 定 的 有 效 体 积, 而 且 该 体 积 内 不 容 许 其 他 分 子 链 和 该 分 子 链 的 其 他 部 分 占 据 的 图 像 来 描 述, 该 效 应 被 称 为 排 除 体 积 (excluded-volume, EV) 效应^[1-15]. 高 分 子 链 的 EV 效 应 又 分 为 自 排 除 体 积 效 应 (即 一 条 高 分 子 链 的 不 同 部 分 不 能 相 互 占 据 对 方 的 有 效 体 积 内) 和 它 排 除 体 积 效 应 (即 不 同 高 分 子 链 间 不 能 相 互 占 据 对 方 的 有 效 体 积 内)^[1]. 现 在, 对 线 性 高 分 子 链 的 自 排 除 体 积 效 应 一 般 用 自 回 避 行 走 (self-avoiding walk, SAW) 模 型 来 描 述^[1, 16-20]. 但 是 对 它 排 除 体 积 效 应, 根 据 作 者 的 了 解 现 在 仍 然 没 有 像 SAW 那 样 的 模 型 来 描 述 它. 本 文 提 出 了 线 性 高 分 子 体 系 中 它 排 除 体 积 效 应 的 一 种 模 型, 并 基 于 该 模 型 研 究 了 它 排 除 体 积 效 应 对 高 分 子 链 的 空 间 分 布 性 质 的 影 响.

2. 模 型

为 了 保 持 与 描 述 自 排 除 体 积 效 应 的 SAW 模 型

的 统 一, 这 里 我 们 提 出 了 如 下 的 它 回 避 行 走 (other-avoiding walk, OAW) 模 型 来 描 述 它 排 除 体 积 效 应, 该 模 型 包 括: 1) 一 条 高 分 子 链 的 所 有 空 间 构 象 可 由 OAW 来 实 现; 2) OAW 定 义 为 在 下 一 次 行 走 所 有 可 能 的 k 个 位 置 上, 有 m 个 位 置 ($m \leq k$) 按 一 定 的 概 率 不 能 选 择.

本 文 将 考 察 边 长 为 b 的 二 维 正 方 格 子 上 OAW 的 几 个 模 型 系 统, 设 定 只 能 沿 着 正 方 形 的 边 行 走 ($k = 4$), 每 次 行 走 步 长 为 b .

Model-1 如 图 1(a) 所 示, 下 一 次 的 行 走 选 择 方 法 是 在 上 一 次 行 走 正 前 方 的 位 置 4 被 其 他 分 子 链 占 据 的 概 率 为 p ($0 \leq p \leq 1$). 如 果 该 位 置 已 经 被 其 他 分 子 链 占 据, 则 在 这 个 方 向 上 禁 止 行 走, 其 他 3 个 方 向 以 等 概 率 的 方 式 选 择 行 走; 如 果 该 位 置 没 有 被 其 他 分 子 链 占 据, 则 以 等 概 率 的 方 式 选 择 四 个 邻 近 点 中 的 一 个 行 走. 当 $p = 0$, 即 为 无 规 行 走, 而 当 $p = 1$ 时, 位 置 4 是 被 完 全 回 避 的. 该 模 型 系 统 描 述 的 是 行 走 正 前 方 的 它 回 避 效 应.

Model-2 如 图 1(b) 所 示, 下 一 次 的 行 走 选 择 方 法 是 在 上 一 次 行 走 方 向 左 侧 的 位 置 3 被 其 他 分 子 链 占 据 的 概 率 为 p ($0 \leq p \leq 1$). 如 果 该 位 置 已 经 被 其 他 分 子 链 占 据, 则 在 这 个 方 向 上 禁 止 行 走, 其 他 3 个 方 向 以 等 概 率 的 方 式 选 择 行 走; 如 果 该 位 置 没 有 被 其 他 分 子 链 占 据, 则 以 等 概 率 的 方 式 选 择 四 个 邻 近

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10274028) 和伊犁师范学院重点基金 (批准号: 2006.6—2008.12) 资助的课题.

[†] E-mail: ynhuang@nju.edu.cn

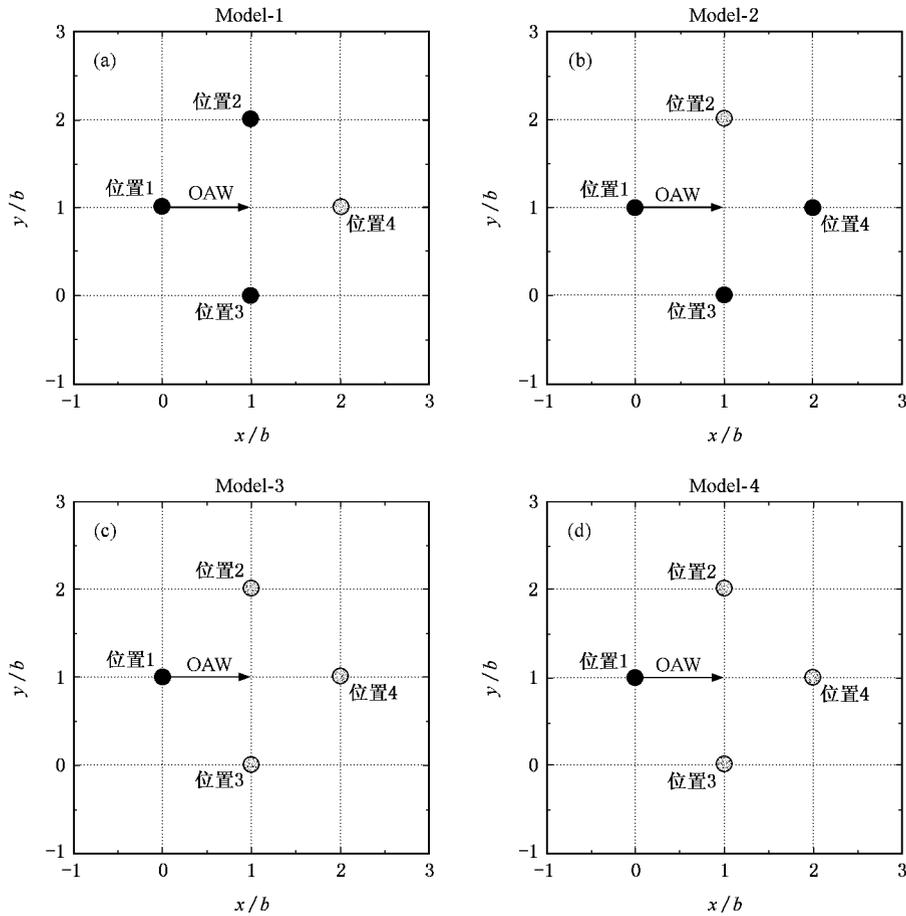


图 1 它回避行走模型的四个模型系统示意图(图中箭头所示的是上一次行走方向,黑点表示可以行走的下一个位置,灰点表示按一定条件回避行走,圆圈表示不可行走的位置)

点中的一个行走. 当 $p = 0$, 同样为无规行走, 而当 $p = 1$ 时, 位置 3 是被完全回避的. 该模型系统描述的是行走侧面的它回避效应.

Model-3 如图 1(c) 所示, 下一次的行走选择方法是在上一次行走方向左、右两侧遇到其他分子链的概率均为 p_s ($0 \leq p \leq 1$), 正前方遇到其他分子链的概率为 p_h , 其中 $p_h + 2p_s = 1$. 该模型系统描述的是行走正前方与侧面的它回避效应的相互消长关系.

Model-4 如图 1(d) 所示, 下一次的行走选择方法是正前方的位置 4 始终是被完全回避的, 左右两侧遇到其他分子链单元的概率均为 p_s ($0 \leq p \leq 1$). 该模型系统描述的是行走正前方完全回避的前提下, 侧面的它回避效应.

下面通过计算机模拟, 对上述模型系统的行走过程的末端距平方的系综平均值 R^2 与行走步数 N 的关系进行计算与分析.

3. 计算结果与讨论

图 2 所示的是对 Model-1 当 $p = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 和 1.0 时, R^2 与 N 关系的计算结果. 可以发现, R^2 与 N 的关系可以用如下的规律很好地描述:

$$R^2 = b_r^2 N. \quad (1)$$

该结果表明, 与无规行走相比(对应 $p = 0$ 的情形) 高分子线团的空间尺度被压缩, 具体地, 在 $p = 1$ 时(即在正前方总是遇到其他分子链), R^2 被压缩到原来的一半. 为了描述这种线团的压缩效应, 这里定义如下的压缩因子,

$$r = (b_r/b)^2. \quad (2)$$

图 2 插图所示的是对 Model-1, γ 与 p 的关系. 从中可以发现, 随正前方遇到其他分子链概率 p 的增大, γ 减小, 表明压缩效应增强. 另外, γ 与 p 之

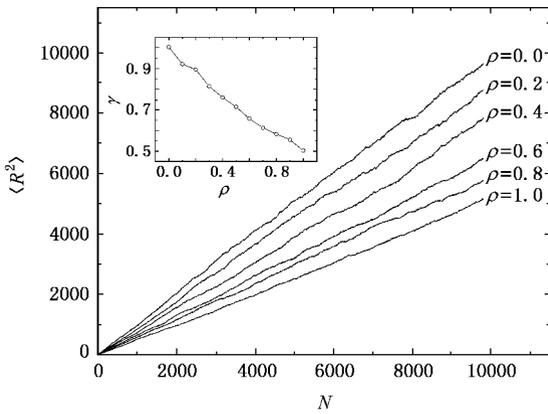


图2 计算所得的 Model-1 的均方末端距 R^2 与行走步数 N 的变化关系(插图是线团的压缩因子 γ 与行走前方它回避概率 p 的关系的计算结果)

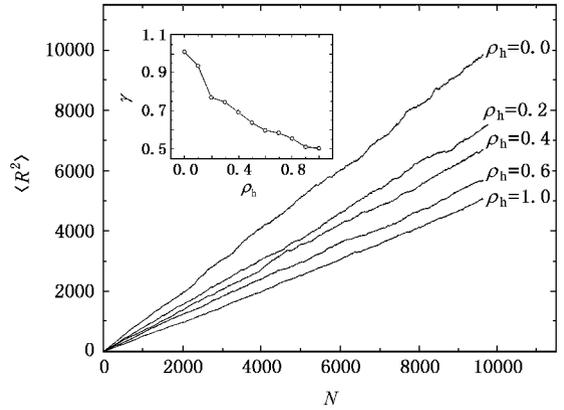


图4 计算所得的 Model-3 的均方末端距 R^2 与行走步数 N 的变化关系(插图是线团的压缩因子 γ 与它回避概率 p_h 的关系的计算结果)

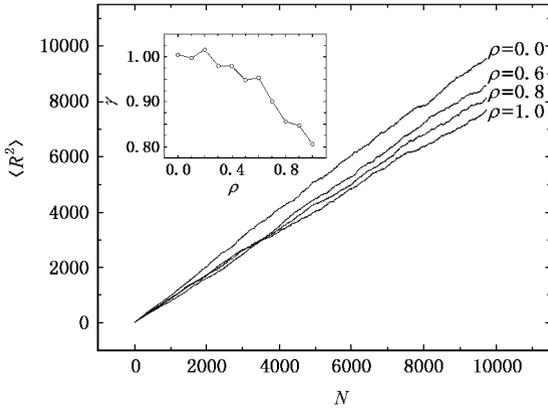


图3 计算所得的 Model-2 的均方末端距 R^2 与行走步数 N 的变化关系(插图是线团的压缩因子 γ 与行走方向侧面它回避概率 p 的关系的计算结果)

描述,即为线性递增关系.虽然在两侧和正前方遇到其他分子链的概率之和不变,但是随正前方遇到其他分子链概率 p_h 的增大, γ 减小,表明压缩效应增强.另外,当 $p_h < 0.5$, γ 递减得较快,而当 $p_h > 0.5$, γ 递减得相对较慢(如图4插图所示),这是与 Model-1 和 Model-2 不相同的地方.

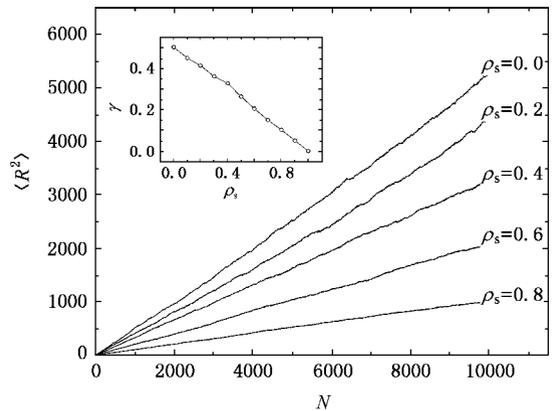


图5 计算所得的 Model-4 的均方末端距 R^2 与行走步数 N 的变化关系(插图是线团的压缩因子 γ 与它回避概率 p_s 的关系的计算结果)

间基本上满足递减的线性关系.

图3所示的是对 Model-2 当 $p = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 和 1.0 时, R^2 与 N 关系的计算结果.结果表明, R^2 与 N 的关系可以用方程(1)很好地描述.该结果也表明,与无规行走相比(对应 $p = 0$ 的情形),高分子线团的空间尺度同样被压缩.但是,与 Model-1 相比,对较小的 p ($p < 0.5$), γ 递减得较为缓慢,当 p 较大时 ($p > 0.5$), γ 递减得较快(如图3插图所示).另外,当 $p = 1, \gamma \approx 0.8$, 而不是 Model-1 的 0.5 , 这也表明行走正前方的它回避效应比侧面它回避效应对线团的压缩效应强.

图4所示的是对 Model-3 当 $p_h = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 和 1.0 时, R^2 与 N 关系的计算结果.同样可以发现, R^2 与 N 关系同样可以用方程(1)来

图5所示的是对 Model-4 当 $p_s = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 和 1.0 时, R^2 与 N 关系的计算结果.表明 R^2 与 N 关系也可以方程(1)很好地描述.由于该模型系统中,正前方的行走总是被回避的,和上述三个模型系统相比,对线团的压缩效应也最强(图5插图所示).另外,与 Model-1 类似, γ 与 p 之间满足递减的线性关系.

上述的四个模型系统都表明,与无规线团相

比^[1-15],本文提出的 OAW 模型能够实现对线性高分子系统的线团尺寸的有效压缩,这与 SAW 模型所预言的线团膨胀效应完全相反^[1,16-20].这也提出了一个有趣的问题,SAW 和 OAW 相互结合的模型,是否能预言线性高分子熔体中高分子链的无规线团结果.目前此工作正在进行中.

4. 结 论

本文提出了线性高分子体系中它排除体积效应

的一个它回避模型,并且针对具体的几个模型系统进行了计算机模拟,计算结果表明:1) R^2 与 N 仍然保持着与无规线团模型一样的线性关系;2)但与无规线团相比,线团的空间尺寸被压缩;3)与两侧方向的回避相比,在行走的前进方向的回避而导致的压缩效应更加明显.

-
- [1] Zallen R , 1988 *Physics of Non-crystalline Solids* , translated by Huang Y ,(Beijing : Beijing University Press)[Zallen R 著 ,黄等译 1988 非晶态物理学 (北京 北京大学出版社)]
- [2] Cerda J J , Sintès T , Chakrabarti A 2005 *Macromolecules* **38** 1469
- [3] Kumar K S , Prakash J R 2003 *Macromolecules* **36** 7842
- [4] Prakash J R 2001 *Macromolecules* **34** 3396
- [5] Graessley W W , Hayward 1999 *Macromolecules* **32** 3510
- [6] Nies E , Wang S , Janssen R H C 1999 *Macromolecules* **32** 2016
- [7] Burkner A , Dunweg B 2000 *Phys. Rev. E* **63** 016701
- [8] Kim J H , Lee S 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 12640
- [9] Kumar H , Prakash J. R 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 3886
- [10] Yamukawa H , Yoshizaki T 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 3295
- [11] Rusanov A I 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 1873
- [12] Liu B , Duweg B 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8061
- [13] Abrams C F , Kremer K 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 3162
- [14] Vlugt T J S , Duweg B 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 8731
- [15] Prerleoni C , Ryckaert J P 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 5545
- [16] Krawczyk J , Prellberg T , Owczarek A L , Rechnittes A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 240603
- [17] Srevestava V , Kremer K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 033454
- [18] Caracciolo S , Guttman A J , Jensen I , Pelissetto A , Rogers A N , Sokal A D 2005 *J. Statistical Phys.* **120** 1037
- [19] Rosenbluth M N , Rosenbluth A W 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 356
- [20] Prellberg T 2001 *J. Phys. A* **34** L599

Modeling the excluded volume effect between the chains in linear polymers^{*}

Zhang Jin-Lu¹⁾ Jiang Jian-Guo²⁾ Jiang Xin-Ge¹⁾ Huang Yi-Neng^{1)†}

¹⁾ College of Physics and Electronic Information and Institute of Condensed Matter Physics and Design, Ili Normal University, Yining 835000, China)

²⁾ Department of Physics and National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 24 December 2006 ; revised manuscript received 11 January 2007)

Abstract

A model of dodging (random) walk is proposed for the excluded volume effect between the chains in linear polymers , and computer simulations were performed for four model systems . The calculated results indicate that : (1) the relationship between the end-to-end distance of the coils R^2 and the walk steps N is still linear , same as that of the random coil ; (2) but the coil size is suppressed compared with that of the random coils ; and (3) the suppression of the coil size produced by dodging in the case of headon encounter is stronger than that in the case of walking abreast .

Keywords : excluded-volume effect , avoiding-walk , random coil , linear polymer

PACC : 0540 , 0250 , 0500

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274028) and the Foundation of Ili Normal University (Grant No. 2006.6—2008.12).

[†] E-mail : ynhuang@nju.edu.cn