

外力诱导吸附高分子单链的拉伸分子动力学研究^{*}

王 禹 章林溪[†]

(温州大学物理系, 温州 325027)

(2007 年 6 月 20 日收到, 2007 年 9 月 25 日收到修改稿)

采用拉伸分子动力学方法研究聚乙烯单链在真空中从一个强吸附表面被拉伸的动力学过程. 当聚乙烯单链从中间 1/3 处被拉伸时, 通过理想弹簧可测量其平均力 f , 发现在拉力与拉伸距离的曲线上出现了两个平台, 这与实验结果非常一致, 同时研究了在这个过程中链的形状变化情况, 发现形状变化经历了四个阶段. 当聚乙烯单链的一端与吸附表面成一定倾斜角拉伸时, 发现通过理想弹簧测量到的平均吸附力 f 与倾斜角 θ 在 $\theta > 20^\circ$ 的范围里总保持线性关系, 并且其斜率随着拉伸速度的增加而增加. 在 $\theta < 20^\circ$ 的范围里, f 趋向于一个定值 78.0 pN.

关键词: 拉伸分子动力学, 聚乙烯链, 吸附现象

PACC: 8120S, 8200

1. 引 言

高分子链的吸附一直是令人感兴趣的问题. 这种吸附现象在工业上广泛被应用于例如胶体散射的絮凝化和稳定性、生物适配性和色谱层析分离技术等方面. 另外, 在生物工程、纳米技术等新兴学科中, 高分子链的吸附也扮演着一个重要的角色, 例如生物大分子被吸附在细胞膜上, 蛋白质分子被吸附在 DNA 链上, 因此, 深入研究高分子链的吸附行为, 对许多学科的发展有着重要的意义. 然而, 由于实验条件的限制, 一直以来很难从分子层面上研究高分子链吸附的微观物理行为. 最近, 人们采用 Single-Molecular Force Spectroscopy (SMFS) 在实验上测量了被吸附在固体界面上的高分子链的力学特性^[1-6]. 人们还研究了高分子链在固液界面上的吸附行为, 并获得了许多重要的微观物理信息, 例如吸附形态和能量等, 这些工作为高分子链的吸附提供了重要的微观实验基础. 另外, 计算机模拟对高分子理论的完善和发展起了重要的推动作用^[7-10]. 拉伸分子动力学 (steered molecular dynamics)^[11-13] 是最近发展起来的一项新的计算机模拟技术, 这种方法以传统的分子动力学为基础, 并模仿 Atomic Force

Microscope (AFM) 或 SMFS, 用一个虚拟的外力来诱导一个生物分子或高分子, 其结果可以直接对比实验, 并可以完成目前实验条件下无法完成的理想实验. 本文采用拉伸分子动力学来研究吸附高分子链的构象与力学性质. 另外, 由于高分子链的行为是动态的, 但以前的拉伸分子动力学模拟通常只运行一次, 在一次模拟中记录这条高分子链所有的行为是不可能的, 因此, 为了弥补这种缺陷, 在我们的研究中, Monte Carlo^[8-10] 方法中的统计平均思想被引入拉伸分子动力学. 一方面可以从理论上解释实验工作, 另一方面提供一些在现有实验条件下无法获取的重要信息.

2. 模型和算法

分子动力学往往基于一个实际的分子模型. 在这里选择了聚乙烯链 (polyethylene chains) 为研究对象. 采用单位原子聚乙烯模型 (the united atom model of polyethylene)^[14]. 在这个模型中, 把每一个 (CH₃) 或 (CH₂) 都看作一个原子. 这样, 在计算中可以减少大量的自由度, 大大提高其计算能力, 这个模型已经被证明是合理的^[15].

在这个模型中, 总的势能由 5 部分组成: 键伸缩

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 20574052, 20774066), 教育部“新世纪优秀人才支持计划” (批准号: NCET-05-0538) 和浙江省自然科学基金青年人才项目 (批准号: R404047) 资助的课题.

[†] E-mail: lxzhang@zju.edu.cn

振动势 E_{stretch} 、键弯曲振动势 E_{bend} 、二面角扭曲势 E_{torsion} 、非成键相互作用势 E_{vdw} 和吸附作用势 E_{surface} ,

$$E_{\text{stretch}} = \sum_{i=2}^n \frac{1}{2} k_s (r_i - r_0)^2, \quad (1)$$

这里 $k_s = 634 \text{ kcal}(\text{mol } \text{\AA}^2)$ 和 $r_0 = 1.53 \text{ \AA}$ 都是常数 ($1 \text{ cal} = 4.19 \text{ J}$, $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), r_i 表示相邻两个原子 $i-1$ 和 i 之间的距离 ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$, $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$).

$$E_{\text{bend}} = \sum_{i=3}^n \frac{1}{2} k_\theta (\cos\theta_i - \cos\theta_0)^2, \quad (2)$$

这里 $k_\theta = 120 \text{ kcal/mol}$ 和 $\theta_0 = 1.920$ 都是常数, θ_i 表示相邻两个键 $i-1$ 和 i 之间的键角大小.

$$E_{\text{torsion}} = \sum_{i=4}^n \frac{1}{2} \left[k_\phi^1 (1 - \cos\phi_i) + k_\phi^2 (1 - \cos 2\phi_i) + k_\phi^3 (1 - \cos 3\phi_i) \right]. \quad (3)$$

这里 $k_\phi^1 = 1.6 \text{ kcal/mol}$, $k_\phi^2 = -0.867 \text{ kcal/mol}$ 和 $k_\phi^3 = 3.24 \text{ kcal/mol}$ 都是常数, ϕ_i 表示任意一个扭角的大小.

$$E_{\text{vdw}} = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right], \quad (4)$$

这里 $r_m = 4.5 \text{ \AA}$, $\epsilon_{(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)} = 0.09344 \text{ kcal/mol}$, $\epsilon_{(\text{CH}_3 - \text{CH}_3)} = 0.22644 \text{ kcal/mol}$, 和 $\epsilon_{(\text{CH}_2 - \text{CH}_3)} = 0.14546 \text{ kcal/mol}$ 都是优化常数. r 表示两个非成键原子之间的距离.

另外, 吸附势可表示为^[16]

$$E_{\text{surface}} = \sum_{i=1}^n w \left[\left(\frac{z_w}{z_i} \right)^9 - \left(\frac{z_w}{z_i} \right)^3 \right], \quad (5)$$

这里 $z_w = 4.5 \text{ \AA}$ 是常数, z_i 表示任意一个原子 i 和吸附表面之间的垂直距离. 研究发现, 吸附能参数 w 和吸附力之间基本上保持正比关系^[16]. 这里选择了一个强吸附能参数 $w = 6.0 \text{ kcal/mol}$, 为了使表面对链产生的吸附力等于实验数量级^[3].

图 1 直观地反映了本文研究的两个方面. 图 1 (a) 反映了一条被吸附的高分子链, 在它长度的 1/3 处被弹簧以恒定的速度垂直拉起的过程. 图 1 (b) 反映了一条被吸附的高分子链, 在它的一端被弹簧以恒定的速度倾斜拉起的过程, θ 表示弹簧拉伸的方向和吸附表面成的夹角. 弹簧是模仿 AFM 或 SMFS 中的测力悬臂所设计的, 是拉伸分子动力学所特有的. 根据 Hook 定律, 弹簧所测量到的力满足 $f = k_0(Z_a - Z_b)$. 在这里选择弹簧的弹性系数为 $k_0 = 100 \text{ pN/\AA}$. Z 表示被弹簧拉起的那个原子离吸附表面的垂直距离. 在整个拉伸分子动力学模拟过程中, 链上每个原子加速度被牛顿方程求解, 每一时间

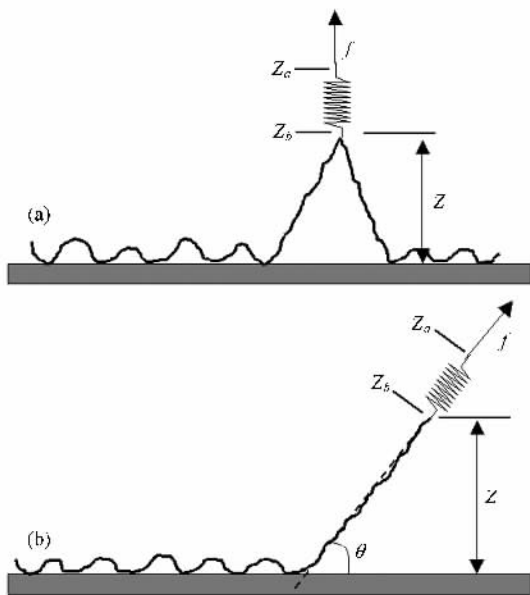


图 1 (a) 理想弹簧以恒定速度从链长 1/3 处垂直拉伸被吸附单链的示意图; (b) 理想弹簧以恒定速度从链一端倾斜拉伸被吸附单链的示意图

步的速度和位置被 Beeman 算法^[17]更新. 这里时间步长取 1 fs . 另外, 系统的温度被 Berendsen 算法^[18]保持恒温, 这里系统温度保持在 280 K . 我们的模拟是在真空中进行的. 在真空中模拟, 不需要计算溶液分子的作用, 这样可以大大减少计算量, 使得在计算能力有限的条件下, 进行样本统计成为可能. 另外, 人们也经常用分子动力学方法在真空中对聚乙烯单链进行研究^[19,20].

模拟开始时, 一条链长 $N = 100$ 的聚乙烯单链根据旋转异构模型^[21]被随机生成, 并被放置在吸附表面上. 接着对它运行 10^8 分子动力学步, 使它在

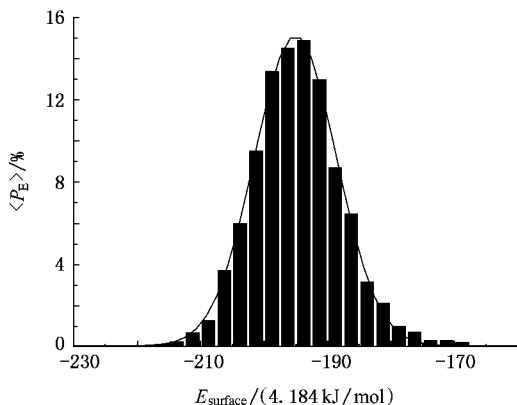


图 2 $N = 100$ 的聚乙烯单链在 $w = 6.0 \text{ kcal/mol}$ 的吸附表面上, 5000 次统计后的吸附能 E_{surface} 的分布状态 (图中横坐标上, 柱的每一层厚度为 2.5 kcal/mol , 拟合的曲线为高斯分布)

吸附表面上达到热平衡,然后,理想弹簧开始以恒定的速度拉伸这条链,各种参数同时记录下来。

上面的两种拉伸过程都重复计算了 5000 次,但每一次,聚乙烯链的初始构象都不同。因此,我们最后获得的是更有价值的统计平均结果,这样,许多湮没在热涨落中的重要信息可以清晰地被观察到。图 2 反映了,5000 次统计链在表面上达到热平衡后的吸附能的分布状态。图中横坐标上,柱的每一层厚度为 2.5 kcal/mol。发现吸附能总分布在 -210—-170 kcal/mol 的范围里,并在 -195 kcal/mol 处,吸附能的分布含量达到最大值约 15%。

3. 结果及讨论

3.1. 垂直拉伸被吸附的聚乙烯单链

以一个恒定的速度在聚乙烯链的链长 1/3 处垂直拉伸。由于计算机能力的限制,以前的拉伸分子动力学中所采用的拉伸速度要比实验中所采用的速度大 7—9 个数量级。在这里采用的拉伸速度要比以前的拉伸分子动力学中所采用的拉伸速度要低 2—3 个数量级,这样更有利于和实验对比。

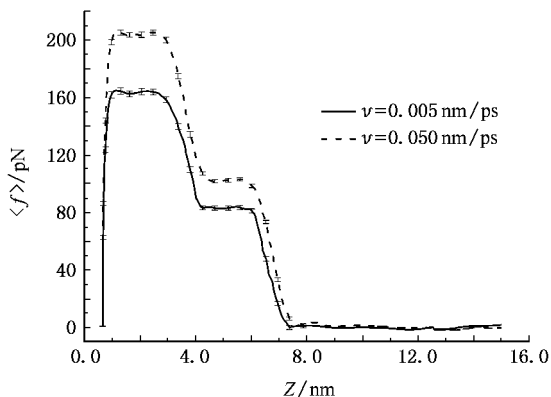


图 3 分别以 0.05 Å/ps 和 0.50 Å/ps 两个速度从链长 1/3 处对 $N = 100$ 的聚乙烯单链垂直拉伸时,被弹簧所测量到的平均力 f 和拉伸距离 Z 之间的关系,同时给出了模拟误差

图 3 表示分别以速度 $v = 0.05 \text{ Å/ps}$ 和 $v = 0.50 \text{ Å/ps}$ 垂直拉伸一条长为 100 的链 1/3 处时,被弹簧所测量到的平均力 f 和 Z 之间的关系,同时给出了计算误差。随着 Z 的增加, f 曲线突然上升,然后经历两个力平台,最终降为零。当链刚从 1/3 处被拉起时,首先弹簧必须克服相当于来自两根链的吸附力,这时的情况就像图 1(a)中那样,因此第一个

力平台的值比较大。当拉到 $Z = 30 \text{ Å}$ 左右时,短的那部分链离开了吸附表面,这时弹簧只要拉一根链,因此 f 下降到了第二个平台。当拉到 $Z = 60 \text{ Å}$ 左右时,链完全离开了吸附表面, f 降为零。人们在实验上^[3]用 SMFS 探头拉伸一条高分子单链的中间某处,这种有趣的阶梯力平台现象也被观察到。

在实验中^[3],他们所采用的拉伸速度范围为 460—4600 nm/s。发现在这个速度范围里,所测量到的链和吸附表面之间的吸附力不随拉伸速度的变化而变化。他们认为在这种低速拉伸条件下,整个拉伸过程接近平衡态拉伸,因此所测量到的吸附力并不随拉伸速度的变化而变化。在图 3,可以发现分别以 0.05 Å/ps 和 0.50 Å/ps 这两个速度拉伸时, f 并不相同,并且 f 随拉伸速度增加而增大。我们在模拟中所采用的拉伸速度比实验中^[3]所采用的要大 6—7 个数量级,因此,这样的拉伸速度已经超越了平衡态范围,是非平衡态的拉伸过程。所以 f 随拉伸速度的变化而变化。这样获得了现有实验条件下所无法获取的信息。图 4 表示,以 0.005—2.0 Å/ps 的速度拉伸这条链,先后两个力平台的比值与拉伸速度的关系。在图 4 中发现,无论以多大的速度拉伸,两个平台的比值总保持 2 倍关系,并不随拉伸速度的变化而变化。

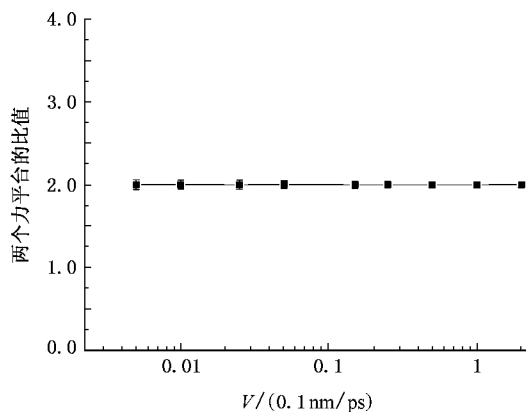


图 4 从链长 1/3 处对 $N = 100$ 的聚乙烯单链垂直拉伸时,两个力平台的比值与拉伸速度之间的关系

为了分析在拉伸过程中这条链的形状构象变化,计算了回转半径张量 S ,定义如下:

$$S = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N S_i S_i^T = \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

其中 $S_i = \text{coK}(x_i, y_i, z_i)$ 表示的是第 i 个原子三维位

置坐标纵列, S_i^T 为相应的转置坐标. 最后计算得到的张量 S 将起对角化, 然后按照大小顺序排列, 得到三个特征值 L_1^2 , L_2^2 , 和 L_3^2 ($L_1^2 \leq L_2^2 \leq L_3^2$). 按照这三个特征值, 形状因子 δ [22, 23] 被定义为

$$\delta = 1 - 3 \frac{L_1^2 L_2^2 + L_2^2 L_3^2 + L_1^2 L_3^2}{(L_1^2 + L_2^2 + L_3^2)^2}, \quad (7)$$

δ 是一个反映形状特征的参数, 它总是在 0 到 1 之间变化. 当 δ 趋向于 1 时, 链的形状趋向于直棒状. 当 δ 趋向于 0 时, 链的形状趋向于一个球状.

图 5 表示分别以速度 $v = 0.05 \text{ \AA/ps}$ 和 $v = 0.50 \text{ \AA/ps}$ 垂直拉伸一条长为 100 的链 1/3 处时, 链的形状因子 δ 和 Z 之间的关系. 随着 Z 的增加, δ 首先下降, 在大约 $Z = 30 \text{ \AA}$ 处, 到达一个最小值. 然后上升, 在 $Z = 60 \text{ \AA}$ 处, 到达一个最大值. 接着, δ 迅速下降, 最终保持一个稳定值 $\delta = 0.4$. 为了更加清楚地描述这个有趣的过程, 在图 5 的不同拉伸阶段添加了四个可能形状的示意插图. 在开始时, 链躺在吸附表面, 它被来自表面的强吸附力拉长, 这时它像一个躺着的盘形. 当链逐渐被拉起时, 链的部分已经自由, 并发生局部的折叠, 因此在 $Z = 30 \text{ \AA}$ 处, 它的形状像一个椭球体. 当链继续被拉伸时, 它被逐渐拉长, 到了 $Z = 60 \text{ \AA}$ 处, 它几乎已经被拉挺, 因此这时候它像一个棒状. 接着, 这条链被拉着离开表面, 由于内力的作用迅速发生折叠, 最终, 它的形状为一个准球体.

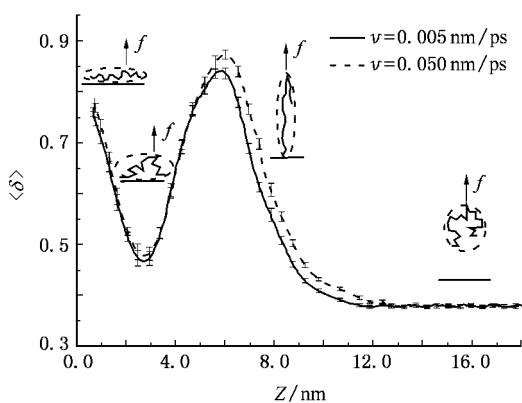


图 5 分别以 0.05 \AA/ps 和 0.50 \AA/ps 两个速度从链长 1/3 处对 $N = 100$ 的聚乙烯单链垂直拉伸时, 形状因子 δ 和拉伸距离 Z 之间的关系, 同时给出了模拟误差

3.2. 倾斜拉伸被吸附的聚乙烯单链

在具体的实验中, 倾斜的拉伸更容易发生, 更为普遍, 因此研究倾斜拉伸更有实际价值. 在这里让

弹簧倾斜的拉伸 $N = 100$ 的聚乙烯单链的一端, 像在图 1(b) 中所表示的那样, 弹簧的拉伸方向和吸附平面成的角度为 θ .

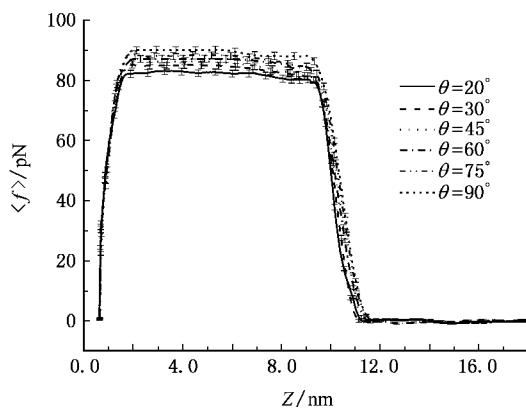


图 6 以速度 0.10 \AA/ps 从链一端用不同倾斜角对 $N = 100$ 的聚乙烯单链拉伸时, 被弹簧所测量到的平均力 f 和拉伸距离 Z 之间的关系, 同时给出了模拟误差

图 6 表示用速度 $v = 0.10 \text{ \AA/ps}$ 分别以角度 $\theta = 20^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ 拉伸时, 弹簧测量到的平均力 f 和 Z 之间的关系. 当 $\theta = 90^\circ$ 时, 就相当于垂直拉伸. 这里发现由于吸附的作用, 不管以任何角度拉伸, 都有一个力平台出现. 但是, 吸附力平台的数值不同, 斜拉角度 θ 越大, 力的数值也越大. 为了更加深入地了解吸附力和斜拉角度 θ 的关系, 我们研究了在三个不同的拉伸速度 $v = 0.02 \text{ \AA/ps}, 0.10 \text{ \AA/ps}, 0.50 \text{ \AA/ps}$ 下的拉力 f 和 θ 的关系, 结果见图 7. 在图中的数据点是计算结果, 发现在三个不同的速度下, 当斜拉角度在 $20^\circ < \theta < 90^\circ$ 的范围里, 拉力 f 和 θ 近似满足线性关系. 但是对于这三个不同的拉伸速度 $0.02 \text{ \AA/ps}, 0.10 \text{ \AA/ps}, 0.50 \text{ \AA/ps}$, 直线的斜率不同, 分别是 $0.0295, 0.0920, 0.1761$. 拉伸速度越大, 拉力 f 随角度 θ 的变化越剧烈. 当拉伸速度 $v < 0.02 \text{ \AA/ps}$ 时, 这种效应就不太明显了, 因此可认为, 低速拉伸是一种近似平衡态拉伸的过程. 然而, 当斜拉角度 $\theta < 20^\circ$ 时, 随着角度的减小, 拉力 f 逐渐向下偏离原来的线性关系. 拉伸速度越大的情况, 偏离得也越多. 当斜拉角度 θ 趋向于零时, 拉力 f 对于所有的拉伸速度都趋向于一个定值 78 pN . 当 $\theta = 0^\circ$ 这种极限情况时, 链沿着表面被拖曳. 由于我们所采用的吸附模型中 [16], 表面对链只有垂直方向的吸附作用力, 而在水平方向上, 表面和链之间并没有直接的摩擦力. 当链沿着水平面被拖曳时, 在开始的一段时间里, 链的一部分已经被拉伸, 另一部

分还没有运动,还停留在吸附表面上.因此,两部分之间会有微弱的吸引力,如果两部分交叠的话,还会形成微弱的摩擦力.对于快的拉伸速度 0.50 \AA/ps ,这个平均的拉力 f 约为 4.0 pN .当链的运动速度和拉伸速度最后达到一致时,弹簧测到的拉力为零.然而,对于 0.02 \AA/ps 、 0.10 \AA/ps 这两个低速度,链的后面部分有足够的时间跟上前面已经被拉伸的部分,整条链几乎是同步运动的,弹簧测到的拉力即使在开始阶段也几乎为零.因此,在不同角度的拉伸过程中,拉力 f 主要是由垂直方向的吸附力所贡献的.

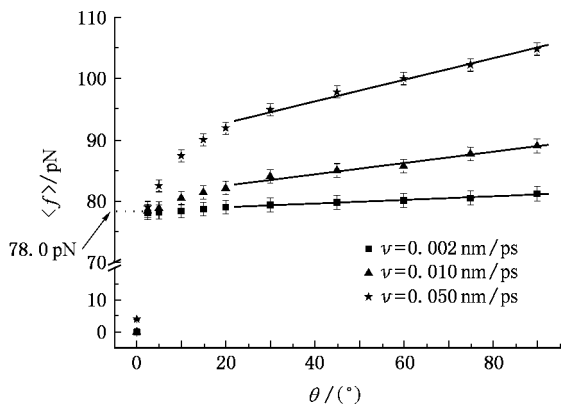


图7 分别以 0.02 \AA/ps 、 0.10 \AA/ps 和 0.50 \AA/ps 三个速度从链一端对 $N = 100$ 的聚乙烯单链倾斜拉伸时,被弹簧所测量到的平均吸附力 f 与拉伸倾斜角 θ 之间的关系(图中数据点表示计算结果,并被拟合成直线),同时给出了模拟误差

图8表示用速度 $v = 0.10 \text{ \AA/ps}$ 分别以角度 $\theta = 20^{\circ}$ 、 30° 、 45° 、 60° 、 75° 、 90° 拉伸时,形状因子 δ 和 Z 之间的关系.比较图5,可以认为,不管在链的哪一处拉伸,形状都经历着类似的变化.再看图8,发现在链没脱离吸附表面前,不管以任何角度拉伸,链的形状变化几乎是相同的.当链脱离表面后,拉伸角越小,链折叠得越快.因为,链在离开表面前,它主要在垂直表面的方向上被拉长,当脱离表面的时候,它主要是向上折叠.角度小的拉伸,弹簧垂直向上的分速度小,因此链能更快地赶上弹簧并折叠成为

一个准球体.

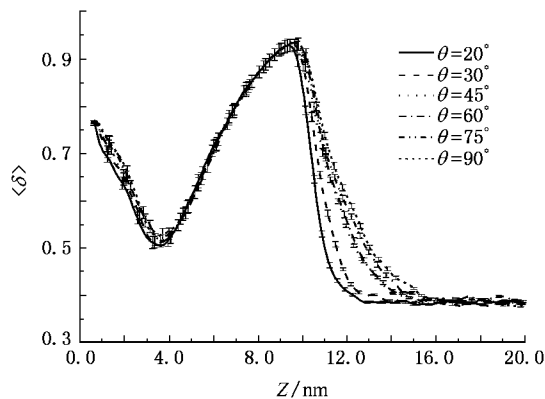


图8 以速度 0.10 \AA/ps 从链一端用不同倾斜角对 $N = 100$ 的聚乙烯单链拉伸时,形状因子 δ 和拉伸距离 Z 之间的关系,同时给出了模拟误差

4. 结 论

在这里采用拉伸分子动力学方法研究聚乙烯单链在真空中从一个强吸附表面被拉伸的动力学过程.首先研究聚乙烯单链从中间 $1/3$ 处被拉伸的过程,从理想弹簧测量到的平均力 f 与拉伸距离的曲线上出现了两个力的平台,这与实验结果非常一致.并且这两个平台的比值总保持2,与拉伸速度无关.同时,还观察到力随拉伸速度增加而增大的非平衡态效应.在研究链的形状变化时,发现这个过程中形状变化经历了四个阶段:盘形、椭球形、棒形和准球形.接着研究从聚乙烯单链的一端倾斜拉伸的过程,发现在 $\theta < 20^{\circ}$ 的范围里,理想弹簧测量到的平均吸附力 f 与倾斜角 θ 总保持线性关系,其斜率随着拉伸速度的增加而增加.在 $\theta < 20^{\circ}$ 的范围里, f 趋向于一个定值 78.0 pN .这些研究一方面对现有的实验进行证实,另一方面对未来的实验研究进行理论预测,这能加深人们对高分子吸附现象的认识.

[1] Reif M, Oesterhelt F, Heymann B, Gaub H E 1997 *Science* **275** 1295

[2] Reif M, Gautel M, Oesterhelt F, Fernandez J M, Gaub H E 1997 *Science* **276** 1109

[3] Cui S X, Liu C J, Zhang X 2004 *Langmuir* **20** 245

[4] Cui S X, Liu C J, Zhang W K, Zhang X, Wu C 2003 *Macromolecules* **36** 3779

[5] Zhang W K, Zhang X 2003 *Prog. Polym. Sci.* **28** 1271

[6] Cui S X, Liu C J, Wang Z Q, Zhang X 2004 *Macromolecules* **37** 946

- [7] Ji Q , Qiao B F , Zhao D L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1815 (in Chinese) [吉 青、乔宝福、赵得禄 2007 *物理学报* **56** 1815]
- [8] Zhao D L , Huang Y , He Z R , Qian R Y 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 1672
- [9] Sun T T , Zhang L X , Su J Y 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 34702
- [10] Wang Y , Zhang L X 2007 *J. Polym. Sci. Part B. Polym Phys.* **45** 2322
- [11] Grubmüller H , Heymann B , Tavan P 1996 *Science* **271** 997
- [12] Marszalek P E , Lu H , Li H , Carrion-Vazquez M , Oberhauser A F , Schulten K , Fernandez J M 1999 *Nature* **402** 100
- [13] Gullingsrud J , Schulten K 2003 *Biophys. J.* **85** 2087
- [14] Chang J , Han J , Yang L , Jaffe R L , Yoon D Y 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2831
- [15] Hur K , Winkler R G , Yoon D Y 2006 *Macromolecules* **39** 3975
- [16] Celestini F , Fritch T , Oyharcabal X 2004 *Phys. Rev. E* **70** 12801
- [17] Beeman D 1976 *J. Comp. Phys.* **20** 130
- [18] Berendsen H J C , Postma J P M , Gunsteren V , Dinola A , Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [19] Doran M , Choi P 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2827
- [20] Fujiwara S , Sato T 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 6455
- [21] Fukuda M 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 6476
- [22] Jagodzinski O , Eisenriegler E , Kremer K J 1992 *J. Phys. I.* **2** 2243
- [23] Zifferer G , Preusser W 2001 *Macromol. Theory. Simul.* **10** 397

Steered molecular dynamics investigation of force-induced detachment of adsorbed single polymer chains^{*}

Wang Yu Zhang Lin-Xi[†]

(Department of Physics , Wenzhou University , Wenzhou 325027 , China)

(Received 20 June 2007 ; revised manuscript received 25 September 2007)

Abstract

The dynamics of the detachment of single polyethylene (PE) chain from a strongly adsorbing surface in vacuum is investigated by steered molecular dynamics method. When the chain is pulled from the monomer of $N/3$ (here N is the chain length) , there are two force plateaus for the curve of the average force f probed by the ideal spring as a function of pulling distance Z , which agrees well with the experimental results. There are four different stages during the detachment of single polyethylene (PE) chains. As the chains are pulled in an inclined direction from one end , there exist always a linear relationship for average force probed by the ideal spring vs inclination angle θ for $\theta > 20$ degrees. Furthermore , the slope of the line increases with the pulling velocity. However , for $\theta < 20$ degrees , the average force probed by the ideal spring tends to a fixed value of 78.0 pN.

Keywords : steered molecular dynamics , polyethylene chains , adsorption

PACC : 8120S , 8200

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20574052 , 20774066) , and the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-05-0538) , and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. R404047) .

[†] E-mail : lxzhang@zju.edu.cn