

外力驱动作用下高分子链在表面吸附性质的计算机模拟

李洪 艾倩雯 汪鹏君 高和蓓 崔毅 罗孟波

Computer simulation of adsorption properties of polymer on surface under external driving force

Li Hong Ai Qian-Wen Wang Peng-Jun Gao He-Bei Cui Yi Luo Meng-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 168201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180468

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180468>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I16>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[元胞方法与蒙特卡洛方法相结合的薄膜生长过程模拟](#)

Cellular method combined with Monte Carlo method to simulate the thin film growth processes

物理学报.2015, 64(3): 038201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038201>

[结合实际刻蚀数据的离子刻蚀产额优化建模方法](#)

An optimization method for ion etching yield modeling combined with factual etching data

物理学报.2014, 63(24): 248201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248201>

[基于刻蚀速率匹配的离子刻蚀产额优化建模方法](#)

An optimization method for ion etching yield modeling based on etching velocity matching

物理学报.2014, 63(4): 048201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048201>

[基于压缩表示的离子刻蚀仿真三维表面演化方法](#)

A 3D profile evolution method of ion etching simulation based on compression representation

物理学报.2013, 62(20): 208201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.208201>

[基于三维元胞模型的刻蚀工艺表面演化方法](#)

A three-dimensional surface evolution algorithm based on cellular model for etching process

物理学报.2013, 62(10): 108201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.108201>

# 外力驱动作用下高分子链在表面吸附性质的计算机模拟\*

李洪<sup>1)</sup> 艾倩雯<sup>1)</sup> 汪鹏君<sup>1)†</sup> 高和蓓<sup>2)‡</sup> 崔毅<sup>1)</sup> 罗孟波<sup>3)††</sup>

1) (温州大学数理与电子信息工程学院, 温州 325035)

2) (温州职业技术学院信息系, 温州 325035)

3) (浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2018年3月17日收到; 2018年4月14日收到修改稿)

采用退火法模拟研究受外力  $F$  驱动的高分子链在吸引表面的吸附特性. 通过高分子链的平均表面接触数  $\langle M \rangle$  与温度  $T$  之间的关系计算临界吸附温度  $T_c$ , 并发现  $T_c$  随着  $F$  的增加而减小; 进而通过高分子链的均方回转半径分析外力驱动作用对高分子链构象的影响, 并从回转半径极小值或者垂直外力方向的  $y$  和  $z$  分量的变化交叉校验临界吸附点  $T_c$ . 模拟计算了处于吸附状态的高分子链随着外力  $F$  的增加是否会发生吸附状态到脱附状态的相变以及发生相变所需施加的外力是否由温度所决定. 模拟结果表明: 两种不同温度下高分子链的吸附性质和构象性质受外力驱动作用而产生不同现象, 在温度区间  $T_c^* < T < T_c$  时会发生脱附现象, 而在  $T < T_c^*$  时不会发生脱附现象.

**关键词:** 高分子链, 吸附, 协同运动算法, 蒙特卡罗方法

**PACS:** 82.20.Wt, 82.35.Lr, 87.10.Rt

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180468

## 1 引言

近年来, 随着高分子在化学工业和生物领域的应用<sup>[1,2]</sup> 日益增加, 研究控制高分子性质的物理机制对高分子的应用具有重要的意义<sup>[3]</sup>. 从自然界中的天然橡胶、蛋白质到工业应用的胶体、色谱层析法等都与高分子的吸附现象相关, 高分子链在吸引表面上吸附特性的研究受到人们的广泛关注<sup>[4-12]</sup>. 以往对高分子链在具有吸引作用界面上的研究, 主要集中在高分子链在表面上的临界吸附温度和构象在吸附过程中的变化<sup>[9-13]</sup>. 高分子链与表面之间相互作用强度是影响高分子吸附的主要因素, 如果表面存在强相互吸引作用, 那么高

分子链在表面的吸附量增加, 高分子链趋于在表面附近形成较薄的吸附层; 而当高分子链与表面相互吸引作用较弱时, 表面上的高分子链伸展, 在溶液中形成分子刷<sup>[14]</sup>. 在分子溶液中增加外力驱动作用将影响高分子的吸附及吸附态的构象<sup>[15]</sup>. 高分子链的尾端或中间某一个单体受到外力作用, 其构象将受外力大小和方向的影响<sup>[16-18]</sup>. 因此, 高分子链在具有吸引作用的表面附近受外力驱动作用下的吸附性质研究具有重要的意义和应用前景.

伴随高分子物理实验研究的发展, 高分子的理论计算与模拟也发展成为高分子学科的一种重要研究手段<sup>[19-21]</sup>. 粗粒化分子动力学可以模拟研究高分子链的构象性质<sup>[22]</sup> 和生物大分子的能量及结构<sup>[23]</sup>. 外力对高分子链构象的影响也可以采

\* 国家自然科学基金(批准号: 11775161, 11474222)、浙江省自然科学基金(批准号: LY17A040007)和浙江省教育厅项目(批准号: Y201738867)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangpengjun@wzu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: bogolyx@163.com

†† 通信作者. E-mail: luomengbo@zju.edu.cn

用模拟方法研究<sup>[16-18]</sup>. 高分子链由于分子热运动而具有各种不断变化的构象, 并且在某个时间的构象是完全随机的, 构象数量非常大, 然而蒙特卡罗方法可以直接模拟高分子链的随机性问题. 单个高分子链的构象统计也是一个复杂的计算问题, Metropolis的重要性抽样方法可以有效地模拟计算高分子链的性质<sup>[24-27]</sup>. 本文采用键长涨落模型和协同运动算法模拟在吸引表面附近的高分子链受到恒定的外力场驱动作用, 研究了外力驱动作用对高分子链吸附性质的影响以及通过构象形变来交叉校验临界吸附点.

## 2 模拟模型

高分子链模型采用三维的简立方格模型, 其中链长为 $N$ 的高分子链由 $N$ 个单体组成, 高分子链中相邻的单体通过键长可涨落的键相连, 其键长取值为 $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}$ . 高分子链的两端均为自由即非接枝的高分子链, 高分子链被放置在两个平行表面之间, 表面间距 $D > N^v$ , 其中 $v = 0.588$ 为Flory指数. 因此, 在 $Z = 0$ 和 $Z = D$ 处分别放置一个均质且不可穿透的表面, 在 $Z = 0$ 处的表面对高分子链单体具有吸引作用, 而在 $Z = D$ 处的表面对高分子链不存在吸引作用, 目的是使高分子链不会远离具有吸引作用的表面, 在模拟中取 $D = 100$ . 高分子链在 $X$ 和 $Y$ 方向将满足周期性边界条件. 在两个表面间施加一个平行于 $X$ 轴正方向的均匀外力场, 在整个模拟过程中高分子链上的每个单体一直受到该恒定的外力场驱动作用, 当构象发生变化时,

力的方向始终保持不变. 单体与单体之间的相互关系如下: 1) 所有单体均满足自回避的条件, 即两个单体不能占据同一个格点; 2) 键与键之间不允许交叉; 3) 非键相邻单体之间仅考虑体积排斥作用.

模拟过程如下: 首先采用Rosenbluth-Rosenbluth链生长方式<sup>[28]</sup>随机地生成一条链长为 $N$ 的高分子链, 在生成过程中, 每个单体有26个可选择的矢量方向; 然后, 让高分子链做随机的布朗运动, 在整条高分子链中随机选择一个单体进行运动, 单体在运动时有6个矢量方向 $\{(1, 0, 0), (-1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, -1, 0), (0, 0, 1), (0, 0, -1)\}$ , 并通过键长涨落算法<sup>[26,27]</sup>和协同运动算法<sup>[29-31]</sup>产生新的构象. 当选定的单体在尝试运动后有三种可能的情况, 如图1所示: 1) 单体 $k$ 尝试运动后, 前后两端的键都超出键长范围, 如图1(a)和图1(b)所示, 尝试运动失败, 保留原始位置; 2) 单体 $i$ 尝试运动后, 两端的键仍然满足键长范围, 如图1(a)所示的单体 $i$ 按箭头方向运动后如图1(c)所示, 这种情况下采用键长涨落算法产生新的构象; 3) 单体 $i$ 尝试运动后, 一端的键仍然在允许的键长范围内, 但另一端的键超出了键长范围, 如图1(d)所示, 单体 $i$ 按箭头方向运动, 此时按协同运动算法, 超出键长范围这端的近邻单体依次向前一单体位置运动, 直到遇到可以满足键长允许条件的单体 $j$ 为止, 从而产生新的构象. 运用Metropolis重要性抽样方法来确定新构象的接受概率 $P$ , 即 $P = \min\{1, \exp(-\Delta E/K_B T)\}$  ( $K_B$ 为玻尔兹曼常数,  $\Delta E$ 为新旧构象产生的能量差). 其能量变化从

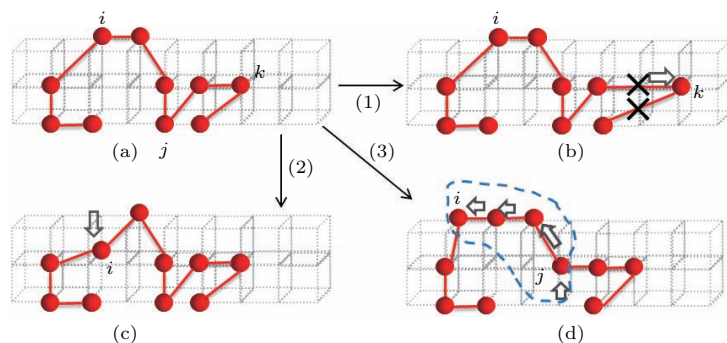


图1 高分子链中单体尝试运动的示意图 (a) 尝试运动前的状态; (b) 单体 $k$ 尝试往右运动, 相邻两键均断开, 尝试运动失败; (c) 单体 $i$ 尝试向下运动, 满足键长涨落条件; (d) 单体 $i$ 尝试向左运动, 然而单体 $i$ 到 $j$ 之间的所有单体进行协同运动  
Fig. 1. Schematic diagram of the monomer in polymer attempt to move: (a) The state of polymer before movement; (b) the monomer  $k$  tries to move right; then two bonds between monomer  $k$  and its adjacent monomers are disconnected so that the trying movement is failure; (c) the monomer  $i$  tries to move downward, two bonds both meet the bond fluctuation conditions; (d) the monomer  $i$  tries to move left, however, all the monomers from  $i$  to  $j$  try to move cooperatively.

吸附能和外力驱动能两个方面来考虑: 1) 单体与下表面之间存在相互吸引作用, 其作用强度为  $\varepsilon = -1$ , 高分子链每次运动前后接触能变化记为  $\Delta E_s = \varepsilon \Delta M$ , 其中  $\Delta M$  为运动前后高分子链在表面接触数的变化量; 2) 单体均受到沿  $x$  轴正方向的外力  $F$  驱动作用, 高分子链每次运动受外力驱动产生的能量变化记为  $\Delta E_F = \sum_k \Delta x_k F$ , 其中  $\Delta x_k$  为协同运动团簇中的每个单体  $k$  在  $X$  方向上发生的位移; 3) 每次运动前后产生的能量变化为  $\Delta E = \Delta E_s + \Delta E_F$ .

在模拟过程中, 高分子链中的单体不断地进行布朗运动, 我们把蒙特卡罗步 (MCS) 作为一个时间计量单位, 在每一个蒙特卡罗步中高分子链的所有单体试图平均运动一次. 在每个温度下, 高分子链都将经历时间  $\tau = 2.5 \times N^{2.13}$  MCS [9] 来达到一个平衡状态, 在后续的  $100\tau$  MCS 记录高分子构象样本. 对于链长为  $N$  的高分子链, 均产生 1000 个独立构象用来对结构求平均, 以确保研究结果的准确性.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 无外力驱动作用时高分子链的吸附特性

高分子链随着温度降低会产生从脱附状态到吸附状态的转变, 该相变点称为临界吸附点, 在此温度称为临界吸附温度  $T_c$ . 高分子链的吸附特性可以通过不同温度下平均表面接触数  $\langle M \rangle$  来表示. 图 2 描述了高分子链在不同温度的平均表面接触数  $\langle M \rangle$  与链长  $N$  的关系. 我们可以通过分析在不同温度下高分子链的  $\langle M \rangle$  来估计无限长高分子链的临界吸附点, 即采用有限尺寸标度方法来计算高分子链的临界吸附温度  $T_c$ , 其标度关系可以表示为 [10,32,33]

$$\langle M \rangle = N^\phi (a_0 + a_1 t N^{1/\delta} + O((t N^{1/\delta})^2)), \quad (1)$$

(1) 式中  $t = (T - T_c)/T_c$  标度温度,  $\phi$  为交叉指数和  $1/\delta$  为另一个临界指数. (1) 式清晰地表达了  $\langle M \rangle$  的值在不同温度下有着不同的变化行为. 当温度  $T$  从  $T > T_c$  到  $T < T_c$  变化时, 变量  $t N^{1/\delta}$  的符号会发生改变. 当  $T = T_c$  时, 平均表面接触数  $\langle M \rangle$  与链长  $N$  之间存在一个幂律关系:

$$\langle M \rangle = a_0 N^\phi. \quad (2)$$

在标度理论中, 临界吸附温度  $T_c$  和交叉指数  $\phi$  可以描述高分子链的吸附特性 [9]. 它们可以从平均表面接触数  $\langle M \rangle$  与链长  $N$  的指数关系计算得到. 为更精确地计算临界吸附温度  $T_c$ , 在  $T_c$  附近其他温度的平均表面接触数  $\langle M \rangle$  可以通过模拟数据的二次插值计算来获取. 通过以上方法, 我们计算得到了在外力  $F = 0$  时高分子链的临界吸附温度  $T_c = 1.95$  和指数  $\phi = 1$ . 其临界吸附温度大于未采用协同运动算法所得到的  $T_c = 1.65$  [9], 两者差异的原因是高分子模型中采用不同的运动方式.

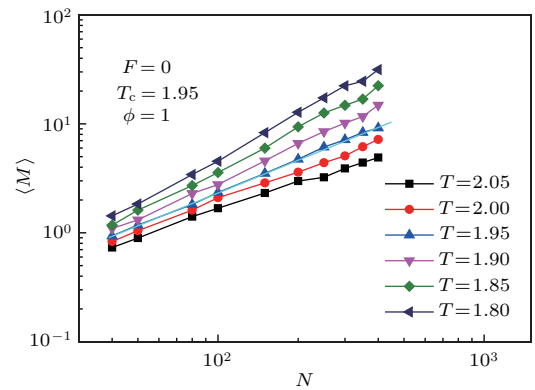


图 2 在临界吸附温度附近  $\langle M \rangle$ - $N$  的双对数关系, 其中  $\langle M \rangle$  为平均表面接触数;  $N$  为高分子链的链长,  $N = 40-400$ ; 外力  $F = 0$ ; 临界吸附温度  $T_c$  为 1.95; 交叉指数  $\phi$  为 1

Fig. 2. The double logarithmic plot of  $\langle M \rangle$ - $N$  near the critical adsorption temperature, where  $\langle M \rangle$  is the average number of surface contacts and  $N$  is the chain length. The polymer chain is changed from  $N = 40$  to 400. The critical adsorption temperature  $T_c$  is 1.95 and the cross-index  $\phi$  is 1.

#### 3.2 外力驱动作用下高分子链的吸附特性

图 3 展示了高分子链的平均表面接触数  $\langle M \rangle$  与链长  $N$  的双对数关系, 其中外力  $F = 0.3$ , 温度为  $T = 3.0, 2.0, 1.6, 1.2, 1.0$  和  $0.5$ . 从图中可观察到受外力驱动作用下高分子链的平均表面接触数  $\langle M \rangle$  与链长  $N$  之间都呈线性关系, 且不同温度下的曲线几乎平行. 由此可知, 采用有限尺寸标度方法不能计算高分子链在外力驱动作用下的临界吸附温度  $T_c$ , 即不同温度下高分子链在  $\langle M \rangle$  与  $N$  的关系中具有相同的标度指数. 因此, 下面主要以链长  $N = 200$  的较长高分子链为研究对象.

链长为  $N = 200$  的高分子链平均表面接触数  $\langle M \rangle$  与温度  $T$  的关系如图 4 所示, 其中外力  $F = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$  和  $10.0$ . 高温时, 高分子链平均表

面接触数  $\langle M \rangle \rightarrow 0$ . 随温度  $T$  的降低,  $\langle M \rangle$  发生伪相变, 且其伪相变温度随着外力  $F$  的增大而减小. 当温度  $T \rightarrow 0$  时, 高分子链几乎全部被吸附到了表面上, 即  $\langle M \rangle \rightarrow N$ .

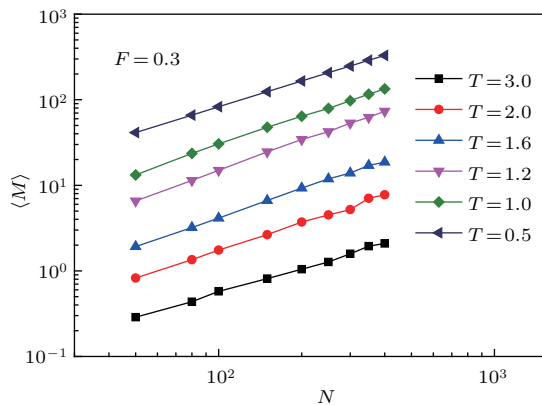


图3 在不同温度下高分子链的平均表面接触数  $\langle M \rangle$  与链长  $N$  的关系, 其中外力  $F = 0.3$ , 链长  $N = 40\text{--}400$   
 Fig. 3. The relationship between the average number of surface contacts  $\langle M \rangle$  and the chain length  $N$  at different temperatures  $T$ , where the external force is  $F = 0.3$ , and the chain length is from  $N = 40$  to  $400$ .

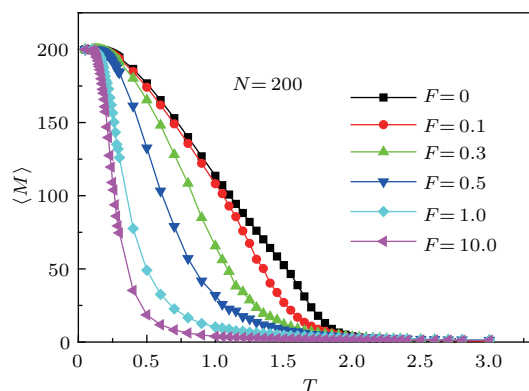


图4 平均表面接触数  $\langle M \rangle$  与温度  $T$  的关系  
 Fig. 4. The relationship between the average number of surface contacts  $\langle M \rangle$  and the temperature  $T$ .

在  $\langle M \rangle$ - $T$  的关系中, 我们对高分子链的表面接触数的中间数据进行线性拟合, 以其延长线与横轴的交叉点来粗略估计在外力  $F$  驱动作用下的临界吸附温度  $T_c$ . 我们得到  $T_c$  与  $F$  的关系, 如图5所示, 可见  $T_c$  随着  $F$  的增大而减小, 但是当  $F > F^*$  时临界吸附温度  $T_c$  不再变化, 即  $T_c^* = 0.41$ , 其中  $F^* \approx 2$  (目测估计值). 由外力  $F$  和温度  $T$  构造了高分子链从脱附状态 (desorbed state, DS) 到吸附状态 (adsorbed state, AS) 的伪相图, 如图5所示, 其插图的三种构象分别为 (a) 吸附态  $F = 0.1$ ,

$T = 1.0$ , (b) 脱附态  $F = 10, T = 1.0$  和 (c) 吸附态  $F = 10, T = 0.2$ .

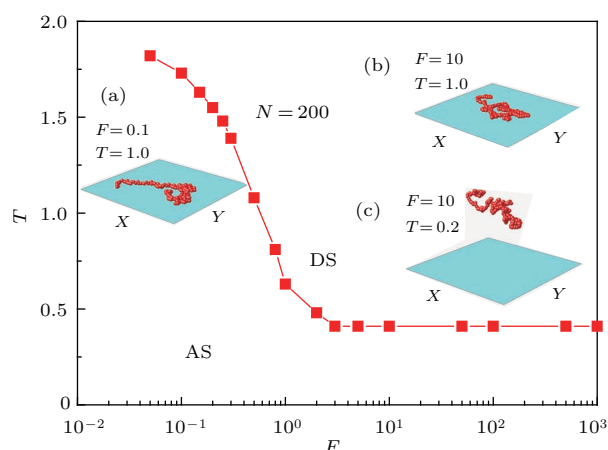


图5 高分子链的温度  $T$  与外力  $F$  的伪相图 其中链长  $N = 200$ , DS 为脱附态和 AS 为吸附态; 插图的三种构象分别为 (a)  $F = 0.1, T = 1.0$ , (b)  $F = 10, T = 1.0$  和 (c)  $F = 10, T = 0.2$   
 Fig. 5. The pseudo-phase diagram of the polymer chain between the desorbed state (DS) and the adsorbed state (AS) for the temperature  $T$  and the external force  $F$ , in which the chain length is  $N = 200$ . Three conformations of the insets are (a)  $F = 0.1, T = 1.0$ , (b)  $F = 10, T = 1.0$  and (c)  $F = 10, T = 0.2$ .

### 3.3 外力驱动对高分子链构象的影响

高分子链在表面的吸附会伴随着其构象的变化, 均方回转半径  $\langle R_G^2 \rangle$  可以描述高分子链的构象, 其计算公式为

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2, \quad (3)$$

其中,  $N$  为高分子链的链长,  $\mathbf{r}_i$  为高分子链中第  $i$  个单体的位置矢量,  $\mathbf{r}_{cm}$  为高分子的质心位置矢量, 其计算公式为

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i. \quad (4)$$

为了研究吸引表面附近的高分子链构象受到外力驱动的影响, 我们模拟了高分子链的均方回转半径  $\langle R_G^2 \rangle$  及  $X, Y, Z$  方向的分量  $\langle R_G^2 \rangle_X, \langle R_G^2 \rangle_Y, \langle R_G^2 \rangle_Z$  与外力  $F$  的关系, 如图6所示, 其中温度  $T = 1$ . 当外力  $F$  较小时, 高分子链的  $\langle R_G^2 \rangle$  及其分量随  $F$  的增大而保持不变, 即此时的外力  $F$  不足以使高分子链构象发生变化. 当外力  $F$  进一步增大时  $\langle R_G^2 \rangle$  的  $X$  和  $Y$  分量出现了分叉, 随着外力  $F$  的增加  $\langle R_G^2 \rangle_X$  逐渐增大, 垂直外力的  $Y$  方向

$\langle R_G^2 \rangle_Y$  变小, 而且回转半径  $\langle R_G^2 \rangle$  随外力  $F$  的增加而减小, 即外力驱动作用使高分子链构象发生形变. 直到  $F = F_c$  时,  $\langle R_G^2 \rangle$  达到极小值, 此时  $\langle R_G^2 \rangle_Y$  减小到极小值而  $\langle R_G^2 \rangle_Z$  增大到极大值, 而且它们的值相等后随外力  $F$  的增加都几乎不再变化, 此时在垂直外力方向的  $Y$  和  $Z$  分量相等, 说明没有受到表面的限制即高分子链处于脱附状态. 当外力增大到一定值后, 高分子链的  $\langle R_G^2 \rangle$  及其三个分量随  $F$  的增大而几乎不再变化. 因此, 高分子链的临界吸附点也可以从高分子链的  $\langle R_G^2 \rangle$  极小值, 或  $Y$  和  $Z$  分量的变化 (即高分子链构象形变) 来粗略估计.

为了从高分子链构象角度进一步说明高分子链在表面吸附受外力的影响, 我们分别计算了均方回转半径在  $Y, Z$  方向上的分量  $\langle R_G^2 \rangle_Y$  和  $\langle R_G^2 \rangle_Z$  与温度  $T$  的关系, 如图 7 所示. 从图 7 可以观察到, 高温时高分子链  $\langle R_G^2 \rangle$  这两个分量的值相等, 然后在  $T = T_c$  出现分叉,  $\langle R_G^2 \rangle_Y$  随温度  $T$  的减小而增大,  $\langle R_G^2 \rangle_Z$  随温度  $T$  的减小而减小. 其原因是在临界吸

附温度以下高分子链受到表面吸引作用而靠近表面, 又因为体积排斥作用使高分子链沿表面发生伸展.  $\langle R_G^2 \rangle_Y \langle R_G^2 \rangle_Z$  分叉点的温度值随着外力  $F$  的增加而减小, 且与其临界吸附温度  $T_c$  相一致.

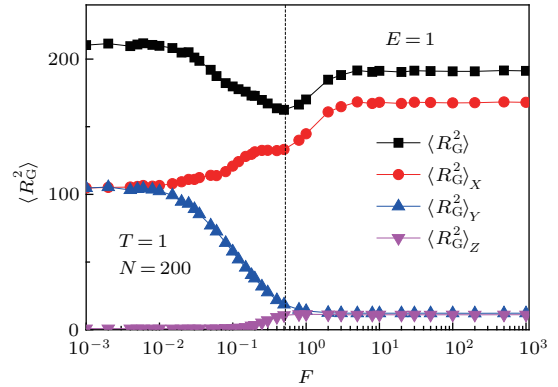


图 6 高分子链均方回转半径  $\langle R_G^2 \rangle$  以及  $X, Y, Z$  方向分量与外力  $F$  的关系

Fig. 6. The mean square radius of gyration  $\langle R_G^2 \rangle$  and its components at the different external force  $F$ .

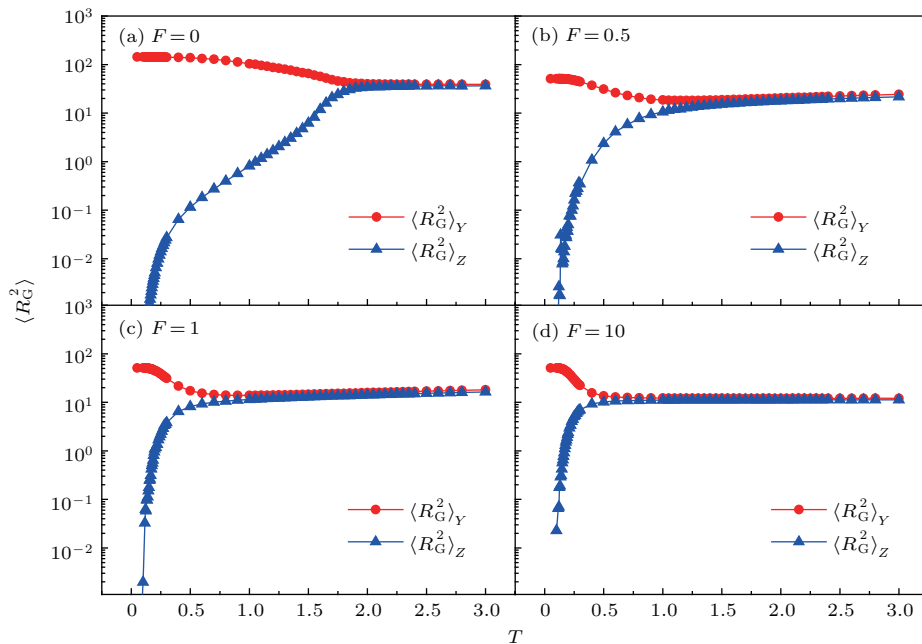


图 7 均方回转半径在  $Y, Z$  方向上的分量  $\langle R_G^2 \rangle_Y$  和  $\langle R_G^2 \rangle_Z$  与温度  $T$  的关系, 其中链长  $N = 200$ , 外力  $F = 0, 0.5, 1.0$  和  $10$

Fig. 7. The components of mean square radius of gyration in the  $Y, Z$  direction  $\langle R_G^2 \rangle_Y$  and  $\langle R_G^2 \rangle_Z$  at different temperature  $T$ , where the chain length is  $N = 200$  and the external forces are  $F = 0, 0.5, 1.0$  and  $10$ .

高分子链在表面的吸附性质与温度相关, 我们根据图 5 的伪相图, 选择两个温度  $T = 1.2 (> T_c^*)$  和  $0.2 (< T_c^*)$  来说明高分子链吸附和构象受外力  $F$  驱动的不同作用. 高分子链的平均表面接触数  $\langle M \rangle$  和均方回转半径在  $Z$  方向上的分  $\langle R_G^2 \rangle_Z$  与外力  $F$  的关系如图 8 所示. 当  $T = 1.2$  时,  $\langle M \rangle$  随外

力  $F$  的增大而减小, 而且其  $\langle M \rangle$  值逐渐趋于 0, 即高分子链发生了由吸附状态向脱附状态的转变; 当  $T = 0.2$  时,  $\langle M \rangle$  随外力  $F$  的增大而减小, 但  $\langle M \rangle$  仍然接近  $N$ , 即高分子链中虽存在部分单体脱附但整条链仍处于吸附状态. 当  $F = 0$  时,  $T = 1.2$  和  $0.2$  时  $\langle R_G^2 \rangle_Z \rightarrow 0$ , 高分子链处于接近表面的

吸附状态. 而随着  $F$  的逐渐增大, 温度  $T = 1.2$  时  $\langle R_G^2 \rangle_Z$  单调递增直到  $F > 0.4$  后保持不变, 此时  $\langle R_G^2 \rangle_Z$  明显大于 0, 其中  $F_c = 0.4$  与图 5 中的相应值一致; 而温度  $T = 0.2$  时即使外力  $F > 2$  后  $\langle R_G^2 \rangle_Z$  仍然接近于 0, 其值明显小于温度  $T = 1.2$  时的  $\langle R_G^2 \rangle_Z$ , 说明高分子链仍然在吸引表面附近. 因此, 在温度  $T = 1.2$  时, 当外力  $F$  足够大时, 使高分子链发生从吸附状态到脱附状态的相变, 而在温度  $T = 0.2$  时随外力增加没有发生脱附相变. 在两个不同温度  $T > T_c^*$  和  $T < T_c^*$ , 高分子链吸附性质和构象性质受外力驱动作用的不同影响, 其性质与图 4 的伪相图相一致.

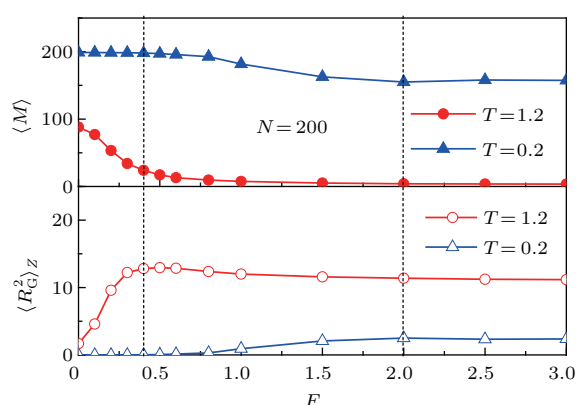


图 8 (a) 高分子链平均表面接触数  $\langle M \rangle$  和 (b) 均方回转半径在  $Z$  方向上的分量与外力  $F$  的关系

Fig. 8. (a) The average number of surface contact  $\langle M \rangle$  and (b) the component of the mean square radius of gyration in the  $Z$  direction at different external force  $F$ .

## 4 结 论

本文采用键长涨落模型和协同运动算法模拟在吸引表面附近并受到平行表面的外力驱动作用的高分子链的热力学性质, 研究了高分子链在不同大小的外力作用下的吸附特性. 模拟发现高分子链的临界吸附温度  $T_c$  随外力  $F$  的增大而减小, 据此构建了链长  $N = 200$  的高分子链的脱附状态和吸附状态相对于温度  $T$  和外力  $F$  的伪相图. 我们从高分子链的构象角度交叉校验了高分子链的临界吸附点, 发现从高分子链的  $\langle R_G^2 \rangle$  的极小值与从其  $Y$  和  $Z$  分量的变化估计的临界吸附点相一致. 最后讨论了温度  $T > T_c^*$  和  $T < T_c^*$  两种情况的高分子链吸附性质和构象性质受外力驱动作用的不同现象, 当  $T_c^* < T < T_c$  时, 处于吸附态的高分子链随着外力  $F$  驱动作用的增加发生脱附, 然而当  $T < T_c^*$  时,

高分子链不会受外力  $F$  驱动作用发生脱附现象, 这与高分子链吸附和脱附的伪相图性质相一致.

## 参考文献

- [1] Wackerlig J, Schirhagl R 2016 *Anal. Chem.* **88** 250
- [2] Wackerlig J, Lieberzeit P A 2015 *Sens. Actuator B: Chem.* **207** 144
- [3] Ma Y Q, Zhang Z X, Hu Z J, Cheng K, Jia Y X 2016 *Sci. Techn. Innov. Herald.* **13** 186 (in Chinese) [马余强, 张泽新, 胡志军, 贾玉玺 2016 科技创新导报 **13** 186]
- [4] Kantor Y, Kardar M 2017 *Phys. Rev. E* **96** 022148
- [5] Tong H P, Zhang L X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 058701 (in Chinese) [仝焕平, 章林溪 2012 物理学报 **61** 058701]
- [6] Napolitano S, Sferrazza M 2017 *Adv. Colloid Interface Sci.* **247** 172
- [7] Perezdeulate N G, Sferrazza M, Cangialosi D, Napolitano S 2017 *ACS Macro. Lett.* **6** 354
- [8] Chen S H, Lü Q, Guo J C, Wang Z K, Sun S Q, Hu S Q 2017 *Acta Polym. Sin.* **4** 716 (in Chinese) [陈生辉, 吕强, 郭继成, 王志坤, 孙霜青, 胡松青 2017 高分子学报 **4** 716]
- [9] Li H, Qian C J, Wang C, Luo M B 2013 *Phys. Rev. E* **87** 012602
- [10] Eisenriegler E, Kremer K, Binder K 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 6296
- [11] Milchev A 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 103101
- [12] Li H, Qian C J, Luo M B 2012 *J. Appl. Polym. Sci.* **124** 282
- [13] Plascak J A, Phl M, Bachmann M 2017 *Phys. Rev. E* **95** 050501
- [14] Qi S, Klushin L I, Skvortsov A M, Schmid F 2016 *Macromolecules* **49** 9665
- [15] Liu L J, Chen W D, Chen J Z, An L J 2014 *Chin. Chem. Lett.* **25** 670
- [16] Manca F, Giordano S, Palla P L, Cleri F, Colombo L 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 244907
- [17] Li J, Hu W B 2015 *Polym. Int.* **64** 49
- [18] Wang Y, Zhang L X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3281 (in Chinese) [王禹, 章林溪 2008 物理学报 **57** 3281]
- [19] Wu C X, Yan D D, Xing X J, Hou M Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 186102 (in Chinese) [吴晨旭, 严大东, 邢向军, 厚美琪 2016 物理学报 **65** 186102]
- [20] Yan D D, Zhang X H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 188201 (in Chinese) [严大东, 张兴华 2016 物理学报 **65** 188201]
- [21] Jiang Y, Chen Z Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 178201 (in Chinese) [蒋滢, 陈征宇 2016 物理学报 **65** 178201]
- [22] Jiang Z, Dou W, Sun T, Shen Y, Cao D 2015 *J. Polym. Res.* **22** 236
- [23] Jiang Z T, Dou W H, Shen Y, Sun T T, Xun P 2015 *Chin. Phys. B* **24** 379
- [24] Luo M B, Zhang S, Wu F, Sun L Z 2017 *Front Phys.* **12** 128301
- [25] Zhou Z C, Wang Y T 2017 *Chin. Phys. B* **26** 038701
- [26] Li H, Gong B, Qian C J, Luo M B 2015 *Soft Matter* **11** 3222
- [27] Li H, Qian C J, Luo M B 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 164901

- [28] Rosenbluth M N, Rosenbluth A W 1955 *J. Chem. Phys.* **23** 356
- [29] Qin Y, Liu H L, Hu Y 2001 *J. Fluor. Chem.* **14** 417 (in Chinese) [秦原, 刘洪来, 胡英 2001 功能高分子学报 **14** 417]
- [30] Qin Y, Liu H L, Hu Y 2003 *Mol. Simul.* **29** 649
- [31] Gauger A, Weyersberg A, Pakula T 1993 *Macromol. Theory Simul.* **2** 531
- [32] Luo M B 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 044912
- [33] Paul W, Binder K, Heermann D W, Kremer K 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1** 37

## Computer simulation of adsorption properties of polymer on surface under external driving force\*

Li Hong<sup>1)</sup> Ai Qian-Wen<sup>1)</sup> Wang Peng-Jun<sup>1)†</sup> Gao He-Bei<sup>2)‡</sup> Cui Yi<sup>1)</sup> Luo Meng-Bo<sup>3)††</sup>

1) (College of Mathematics, Physics and Electronic Information Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

2) (Department of Information, Wenzhou Vocational and Technical College, Wenzhou 325035, China)

3) (Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

( Received 17 March 2018; revised manuscript received 14 April 2018 )

### Abstract

Monte Carlo simulation is performed to study the adsorption properties of polymers on an attractive surface. Annealing method is adopted to simulate the adsorption characteristics and conformational changes of polymer chains driven by an external driving force  $F$ . In simulations using cooperative motion algorithm, the ensembles of monomers located at lattice sites are connected by non-breakable bonds. When the external force is  $F = 0$ , the finite-size scale method can be used to determine the critical adsorption temperature ( $T_c$ ) of the polymer chain on the attractive surface, but when the external force is  $F > 0$ , the dependence of the average number of surface contacts  $\langle M \rangle$  on the chain length  $N$  is unrelated to temperature  $T$ . Therefore,  $T_c$  cannot be obtained by the finite-size scale method. However, the pseudo-critical adsorption temperature  $T_c$  can be estimated by a function of the average number of surface contacts  $\langle M \rangle$  and the temperature  $T$  for the chain length  $N = 200$ . And then  $T_c$  decreases with external force  $F$  increasing. The phase diagram is obtained for the polymer chain between the desorbed state and the adsorbed state under temperature  $T$  and external driving force  $F$ . Furthermore, the influence of the external driving force on the conformation of the polymer chain is analyzed by the mean square radius of gyration of polymer chains. The critical adsorption point  $T_c$  can be checked roughly by the minimum location of the mean square radius of gyration or by the variation of its components in the  $Y$  and  $Z$  direction perpendicular to the external force. With the increase of the external force  $F$  for adsorbed polymer, the temperature  $T$  can determine whether polymer is changed from the adsorption state to the desorption state and where the force is located at the transformation. There are two different cases, that is, the polymer can be desorbed at the temperature  $T_c^* < T < T_c$  and the polymer cannot be desorbed at  $T < T_c^*$ . In this paper, we discuss these two cases for the adsorption of polymer on the attractive surface: weak and strong adsorption. In the first case, the adsorption is strongly influenced by the external driving force. By contrast, in the strong adsorption, the adsorption is weakly influenced by the external force. Our results unravel the dependence of adsorption of polymer on external driving force, which is also consistent with the phase diagram of adsorption and desorption of polymer chains.

**Keywords:** polymer chain, adsorption, cooperative motion algorithm, Monte Carlo method

**PACS:** 82.20.Wt, 82.35.Lr, 87.10.Rt

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180468

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11775161, 11474222), Zhejiang Provincial Natural Science Foundation, China (Grant No. LY17A040007), and Zhejiang Provincial Education Department, China (Grant No. Y201738867).

† Corresponding author. E-mail: wangpengjun@wzu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: bogolyx@163.com

†† Corresponding author. E-mail: luomengbo@zju.edu.cn