

专题: 生物分子模拟中的机器学习

高分子塌缩相变和临界吸附相变的计算机模拟和机器学习

罗启睿¹⁾ 沈一凡²⁾ 罗孟波^{2)†}

1) (杭州链坊科技有限公司, 杭州 310013)

2) (浙江大学物理学院, 杭州 310027)

(2023 年 6 月 28 日收到; 2023 年 7 月 23 日收到修改稿)

高分子的塌缩和临界吸附是高分子科学中的两个重要相变现象, 两者均伴随着高分子构象的显著变化. 本文利用朗之万动力学方法和动力学 Monte Carlo 方法分别模拟了高分子的塌缩和临界吸附, 同时获得了不同温度下大量的高分子构象数据. 机器学习方法利用模拟得到的大量伸展无规线团态和塌缩液滴态、脱附态和吸附态构象数据训练神经网络, 学习高分子不同状态的特征, 快速准确地分析不同温度的高分子构象信息, 得到对应的塌缩相变温度和临界吸附温度. 结果表明机器学习能正确给出高分子体系的相变温度, 这为机器学习技术研究高分子的相变提供了新的思路和方法.

关键词: 高分子, 塌缩, 临界吸附, 机器学习**PACS:** 05.70.Jk, 36.20.Ey, 64.70.km**DOI:** 10.7498/aps.72.20231058

1 引言

机器学习是一种人工智能技术, 其基本思想是通过建立多层神经网络模型来实现对数据的学习和识别^[1,2]. 机器学习使用大量的数据进行训练, 可以自动从数据中提取出最优的特征表示, 并在多个层次上逐步抽象数据的特征, 从而实现高效的模式识别和分类任务. 机器学习已成为图像识别、语音识别、自然语言处理、材料信息等领域的重要技术, 并在多个领域得到广泛应用^[3-6]. 近年来, 机器学习也开始应用于材料研究和性能预测、高分子相变和玻璃态转变的研究中^[7-9].

高分子相变是指高分子材料在不同温度及不同条件下发生的相变现象, 包括熔融、结晶、凝胶化等过程, 也包括高分子在溶液中的塌缩相变和在平面上的临界吸附相变. 这些相变现象与高分子材

料的物理性质密切相关, 对高分子材料的制备和应用具有重要作用. 塌缩相变是高分子稀溶液中一个重要的现象, 随温度的变化高分子发生从伸展无规线团态到塌缩液滴态的转变, 从而引发相分离. 塌缩相变在纳米材料制备、药物传递等很多领域有广泛的应用^[10]. 此外, 高分子链在界面的吸附是高分子科学和生物物理的重点研究领域之一. 高分子在表面的吸附可以改变表面的性质, 在制备高分子复合材料、改善材料表面性能、制备生物医用材料, 以及印刷电路等许多技术和生物应用中有重要作用^[11-13]. 因此, 聚合物的塌缩和吸附相变得到了实验、理论和模拟的广泛研究^[14-17]. 其中, 研究塌缩相变温度和临界吸附温度是高分子科学研究中的重要基础问题.

高分子的构象统计性质可以用均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 和均方回转半径 $\langle R_G^2 \rangle$ 等统计物理量来描述. 高分子的塌缩相变和临界吸附相变伴随着高分子

† 通信作者. E-mail: luomengbo@zju.edu.cn

构象的显著变化, 因此可以利用机器学习来智能化分析高分子的不同构象, 实现高分子状态的自动分析和判断. 机器学习从大量的高分子构象数据中学习得到高分子构象的特征, 从而通过构象数据快速准确地判断高分子所处的状态. 目前, 机器学习在分子构象预测、分类、聚类等方面都取得了不错的成果^[6,18]. 例如, 使用卷积神经网络 (CNN) 可以有效地预测高分子的二级结构和三级结构^[19]. 这些方法为高分子材料的设计和优化提供了新的思路 and 手段.

本文用朗之万动力学方法产生了稀溶液中不同温度的高分子构象, 利用均方回转半径 $\langle R_G^2 \rangle$ 随温度的变化确定了高分子塌缩相变的温度, 机器学习则通过计算伸展无规线团态和塌缩液滴态的概率得到高分子塌缩相变的温度. 本文也用动力学 Monte Carlo 方法模拟了低接枝密度的接枝高分子的临界吸附现象, 利用吸附链节数的涨落确定了高分子临界吸附温度, 同时获得了不同温度的大量高分子构象, 然后机器学习通过计算高分子处于脱附态和吸附态的概率得到高分子临界吸附相变的温度. 研究发现模拟和机器学习得到的高分子塌缩相变温度和临界吸附相变温度几乎相同. 动力学 Monte Carlo 和朗之万动力学是研究高分子热力学性质的两个重要的模拟方法, 本文分别用这两种模拟方法模拟了高分子的塌缩和临界吸附相变, 并分别与机器学习进行了比较.

2 模型和研究方法

利用计算机模拟和机器学习的方法研究稀溶液中高分子的塌缩相变温度和低接枝密度的接枝高分子的临界吸附温度. 对于稀溶液中高分子的塌缩相变, 用朗之万动力学方法模拟了高分子均方回转半径 $\langle R_G^2 \rangle$ 随温度的变化, 估算了塌缩相变温度; 对于接枝高分子在吸引平面上的临界吸附, 采用动力学 Monte Carlo 方法模拟了吸附链节数随温度的变化, 估算了临界吸附温度. 然后利用大量不同状态的高分子构象数据对神经网络进行训练, 完成训练后的神经网络从不同温度的高分子构象中计算出高分子处于塌缩液滴态及吸附态的概率. 最后, 利用从机器学习得到的高分子状态概率变化的极大值估算高分子塌缩相变温度和临界吸附温度, 并与模拟结果进行了比较.

2.1 模型

采用粗粒化的珠簧高分子模拟, 链长为 N 的高分子链由直径为 σ 的链节组成. 为简化模拟系统并加快模拟速度, 将溶剂看成背景. 溶剂分子与高分子的随机相互作用提供模拟系统的随机力, 而高分子运动带动溶剂分子的运动则表现为高分子链受到溶剂的黏滞力. 图 1 给出了两个模拟系统的高分子示意图: 稀溶液中高分子和低接枝密度的孤立接枝高分子. 在这两个系统中, 高分子链之间相互作用可以忽略, 因此模拟系统内只考虑一条高分子链. 高分子链内的相互作用包括成键链节之间的相互作用和非成键链节之间的相互作用, 接枝高分子链还存在链节与平面的相互作用.

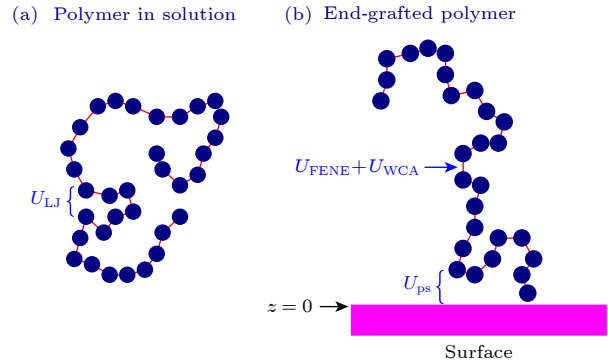


图 1 模拟高分子的示意图 (a) 稀溶液中的高分子; (b) 低接枝密度的孤立接枝高分子
Fig. 1. Schematic diagram of simulated polymers: (a) A polymer in dilute solution; (b) an isolated grafted polymer at low grafting density.

成键链节之间的相互作用包含有限伸展的非线性弹性 (finitely extensible nonlinear elastic, FENE) 势:

$$U_{\text{FENE}}(b) = \begin{cases} -\frac{1}{2}KR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{b}{R_0} \right)^2 \right], & b < R_0, \\ \infty, & b \geq R_0; \end{cases} \quad (1)$$

以及链节-链节之间成对的纯排斥 Weeks-Chandler-Andersen (WCA) 势^[20]:

$$U_{\text{WCA}}(b) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{b} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{b} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & b < 2^{1/6}\sigma, \\ 0, & b \geq 2^{1/6}\sigma. \end{cases} \quad (2)$$

这里 b 是键长, $K = 30\epsilon/\sigma^2$ 是键的弹性系数, $R_0 = 1.5\sigma$ 是最大键长, ϵ 是 WCA 势的相互作用强度.

FENE 势和 WCA 势的共同作用决定了键的平均长度约为 1σ . 高分子中非键连的链节之间的相互作用采用截断的 Lennard-Jones (LJ) 势:

$$U_{\text{LJ}}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \\ -4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{\text{cut}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{\text{cut}}} \right)^6 \right], & r < r_{\text{cut}}, \\ 0, & r \geq r_{\text{cut}}, \end{cases} \quad (3)$$

其中 r 是链节之间的空间距离. 为了加快计算速度, LJ 相互作用的计算在 r_{cut} 处截断. 如果取 $r_{\text{cut}} = 2^{1/6}\sigma$, LJ 势演变为 WCA 势, 链节之间只考虑短程的排斥作用. 如果取 $r_{\text{cut}} > 2^{1/6}\sigma$, 模拟还考虑链节之间的相互吸引作用. 在塌缩相变的研究中, 取 $r_{\text{cut}} = 2.5\sigma$, 链节之间的吸引作用在低温下引起链的塌缩; 而在临界吸附的研究中, 取 $r_{\text{cut}} = 2^{1/6}\sigma$, 高分子链节之间为纯排斥作用, 高分子总是处于伸展无规线团状态.

在临界吸附的研究中, 高分子的一端接枝在平面上. 平面位于 $z = 0$, 接枝链节中心位于 $z = 1$ 的位置. 假定一个厚的无限大平面, 高分子链节与平面的相互作用势取 [21]:

$$U_{\text{ps}}(z) = \begin{cases} \epsilon_{\text{ps}} (3/2) (2/5)^{1/2} \\ \times \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right] + U_{\text{c}}, & z < z_{\text{c}}, \\ 0, & z \geq z_{\text{c}}. \end{cases} \quad (4)$$

这里 z 是链节离开平面的垂直距离, ϵ_{ps} 是平面的吸引强度, 取截断距离 $z_{\text{c}} = 4\sigma$ 和

$$U_{\text{c}} = -\epsilon_{\text{ps}} \left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{2}{5} \right)^{1/2} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{z_{\text{cut}}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z_{\text{cut}}} \right)^3 \right].$$

当 $z_{\text{min}} = 0.8585\sigma$, U_{ps} 取极小值 $-\epsilon_{\text{ps}}$. 当链节位于 $z_{\text{min}} < z < 1.22\sigma$ 时, 势能值小于 $-0.5\epsilon_{\text{ps}}$, 认为这样的链节为吸附链节. 模拟中平面的吸引强度 ϵ_{ps} 固定为 ϵ .

模拟中的物理量均是约化的无量纲量, 取长度单位 $\sigma = 1$, 能量单位 $\epsilon = 1$, 和链节的质量为质量单位 $m = 1$. 温度的单位为 ϵ/k_{B} , 其中 k_{B} 是玻尔兹曼常数.

2.2 朗之万动力学方法

高分子链节的运动方程采用朗之万 (Langevin) 方程:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla U + \mathbf{F}^{(\text{T})} - \eta \mathbf{v}_i, \quad (5)$$

其中 $-\nabla U$ 代表相互作用力, $\mathbf{F}^{(\text{T})}$ 是热运动随机力, $-\eta \mathbf{v}_i$ 是黏滞力. $\mathbf{F}^{(\text{T})}$ 具有高斯分布, 其平均值为 0, 涨落为 $6\eta k_{\text{B}} T$. 链节的位置和速度的演化过程采用修正 velocity-Verlet 算法.

模拟的时间单位为 $\tau_0 = (m\sigma^2/\epsilon)^{1/2}$. 模拟中黏滞系数取 $\eta = 1$, 模拟的时间步长取 $\delta t = 0.01\tau_0$, 每间隔 δt 时间高分子链节的位置和速度同步演化一次.

采用模拟退火的方法得到高分子不同温度的构象. 从高温的初始无序态高分子构象出发, 缓慢地降低模拟温度, 前一个温度的高分子构象作为后一个温度的高分子初始构象. 在每个温度, 长时间模拟得到平衡态, 然后用更长的模拟时间统计高分子链的模拟数据. 由于温度的改变非常小, 高分子构象的平衡通常都比较快. 为了选择正确的模拟时间, 会先对少量样本做一个预模拟, 观察与高分子构象相关的物理量的收敛过程, 估算出平衡时间和弛豫时间.

2.3 动力学 Monte Carlo 方法

在动力学 Monte Carlo 方法中, 高分子链的整体运动通过高分子链节的局域移动来实现. 高分子链节的局域运动导致高分子链构象的变化, 这种构象变化可以通过构造一个 Markov 过程来实现, 即假定高分子链原来处于构象 $\{\mathbf{r}\}$, 通过链节运动以一定的转移概率 $P(\{\mathbf{r}\} \rightarrow \{\mathbf{r}'\})$ 得到新的构象 $\{\mathbf{r}'\}$. 链节局域运动成功与否采用 Metropolis 算法决定, 即该转移概率 P 取 $P = \min[1, \exp(-\Delta E/k_{\text{B}}T)]$, 其中 ΔE 是构象转变前后的能量差, 即 $\Delta E = E\{\mathbf{r}'\} - E\{\mathbf{r}\}$.

链节的每次局域运动对应于链节在 x , y 和 z 方向分别移动 dx , dy 和 dz , 其中 dx , dy 和 dz 是介于 $(-\Delta, \Delta)$ 之间均匀分布的随机量, 模拟中取 $\Delta = 0.1\sigma$. Monte Carlo 的时间单位为 Monte Carlo 步 (MCS), 1 个 MCS 中每个高分子链节平均运动一次. 与朗之万动力学模拟相同, 动力学 Monte Carlo 方法也采用退火模拟的方法得到高分子构象随温度的变化.

2.4 机器学习

采用机器学习中的监督学习模式, 建立了基于

神经网络的分类器. 高分子链的空间构象通过链节序列的数据来表示, 每个数据点代表每个链节所处的空间位置. 在塌缩相变的研究中, 链节序列的数据反映了高分子链处于伸展无规线团态或塌缩液滴态; 而在临界吸附相变的研究中, 链节序列的数据反映了高分子链属于吸附或者非吸附两种状态的一种. 机器学习的任务是: 神经网络分析输入的高分子构象的链节序列数据, 正确输出该高分子构象所属的状态概率. 经典的机器学习方法有循环神经网络 (recurrent neural network, RNN) 及长短期记忆 (long-short term memory, LSTM) 等神经网络结构 [22]. 但是对于高分子链来说, 循环神经网络可能存在一定问题. 循环神经网络会认为后时刻输入的内容与前面时刻输入的内容完全无关, 因此后输入的链节数据可能会赋予极高的判断权重, 而早期的链节数据会被“遗忘”, 这与所有链节等效的物理事实不符. 而长短期记忆神经网络可以克服这个问题. 与一般的前馈神经网络不同, 长短期记忆神经网络可以利用前后数据的时间序列对输入进行分析, 在自然语言处理方面有广泛的应用 [22].

考虑到高分子链节的顺序排列性, 长短期记忆神经网络可以有效地处理高分子构象的长数据特征, 从而正确得到高分子链节数据与高分子链构象类型的映射关系. 因此, 本文处理高分子链的构象数据的核心神经网络的是长短期记忆网络. 图 2 给出了机器学习进行数据处理的流程图.

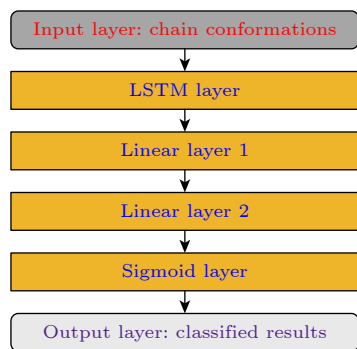


图 2 机器学习的流程图

Fig. 2. Flowchart of machine learning.

长短期记忆神经网络的 LSTM 层接收高分子链各个链节的空间坐标信息, 并和当前的 LSTM 层状态进行计算, 输出新的状态. 完成高分子链构象所有链节数据的计算后, LSTM 层最后输出的状态向量是该高分子链构象在高维嵌入空间中的一

个表达. 接下来的两个线性层都做数据的空间降维工作. 第一个线性层负责将数据从高维嵌入空间变换到一个较低维的隐藏空间, 第二个线性层再将隐藏空间变换到最后的标签空间. 激活层用 sigmoid 函数将数据转换成 (0, 1) 之间的数, 然后输出层输出该值表示该高分子构象中处于所属状态的概率.

监督学习需要有一个训练过程, 因此先对神经网络进行训练和验证. 收集高温和低温的高分子构象, 假设在这两种温度下, 几乎只会生成对应两种状态的高分子链构象, 取其中 75% 的数据作为训练集, 剩余 25% 的数据作为验证集. 我们设置验证的成功概率大于 0.9999 以保证我们的学习效果. 本文的神经网络模型使用二分类交叉熵损失 (binary cross entropy loss) 作为损失函数, 使用 AdamW 优化器 [23]. 在训练时, 二分类交叉熵损失结果意味着神经网络输出结果和期望结果的差异, 重复训练过程直到损失收敛. 图 3 给出了损失随训练次数的变化. 由图 3 可以看到, 损失随训练次数的增加先快速下降, 然后快速收敛到一个稳定值. 根据图 3 的结果, 在训练次数达到 40 的时候, 认为该机器学习模型已经收敛. 因此在实际训练中, 设置训练次数为 40, 在确保模型效果的情况下节约计算时间.

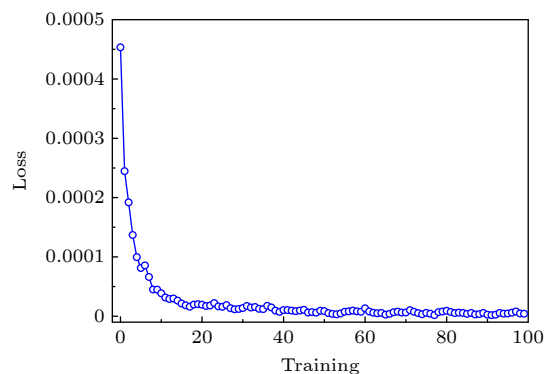


图 3 机器学习中的损失随训练次数的变化

Fig. 3. Loss in machine learning varies with the number of trainings.

完成长短期记忆神经网络训练以后, 把高温和低温之间的其他温度的高分子链构象作为测试集, 判断各个温度下的高分子构象处于给定状态的概率. 最后对同一温度的所有高分子构象的状态概率求平均, 得到该温度下高分子处于某一状态的统计平均值.

本文的神经网络模型中 LSTM 层使用双向

LSTM 结构, 内部为三层双向 LSTM, 每层单方向有 200 个隐藏神经元, 共有 1200 个神经元. 第一线性层有 400 个隐藏神经元, 第二线性层有 80 个隐藏神经元, 最后的激活层有一个 sigmoid 神经元. 因此处理 1 个数据的神经元数目为 1681. 输入层使用 1000 的批大小, 即一次同时输入和处理 1000 条高分子构象数据. 这样, 神经网络模型中总神经元数量达到 1681000. 机器学习使用 Python 语言, 基于 PyTorch 框架搭建了机器学习程序, 在支持 CUDA 的 Nvidia GPU 上运行. 为了能处理不同长度的高分子链的数据, 把每条数据长度固定为 80, 长度不足的数据会自动用 0 补齐. 对不同链长的高分子构象均得到相同的结论, 因此本文给出的数据是模拟中所用的最大链长的计算结果.

3 高分子的塌缩相变

在塌缩相变的研究中, 还考虑了高分子链节之间的短程屏蔽库仑势^[24], 即把高分子链视作聚电解质. 引入静电相互作用大幅降低了塌缩相变温度, 也同时降低了模拟的温度区间, 减小了热运动的无序涨落, 从而可以使用较大的模拟时间步长, 加快模拟的速度. 用朗之万动力学方法模拟了链长 $N = 64$ 的高分子构象性质随温度的变化, 图 4 给出了高分子的均方回转半径 $\langle R_G^2 \rangle$ 对温度的依赖关系. 模拟在一个考虑周期性边界条件的三维立方系统中进行, 系统的尺寸 L 取约为最高模拟温度 ($T = 3.2$) 高分子的方均根回转半径的 10 倍, 即 $L \approx 10 \langle R_G^2 \rangle^{1/2}$. 每个高分子构象的平方回转半径定义为高分子链节距离质心的平均平方距离, 即

$$R_G^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_c|^2, \quad (6)$$

其中 \mathbf{r}_j 是链节的位矢; \mathbf{r}_c 是高分子质心的位矢. $\langle R_G^2 \rangle$ 是 76000 个独立高分子构象的平均. 高分子的 $\langle R_G^2 \rangle$ 随着温度的降低而减小, 表明高分子构象发生了从高温的伸展无规线团 (coil state, C 态) 态到低温的紧缩液滴 (globule state, G 态) 态的转变, 即塌缩相变. 塌缩相变温度 T_c 通常定义为 $\langle R_G^2 \rangle$ 随温度变化最快时对应的温度, 即 $d\langle R_G^2 \rangle/dT$ 极值处. 从图 4 的插图, 得到 $T_c = 0.5$, 这之前的模拟结果接近^[24].

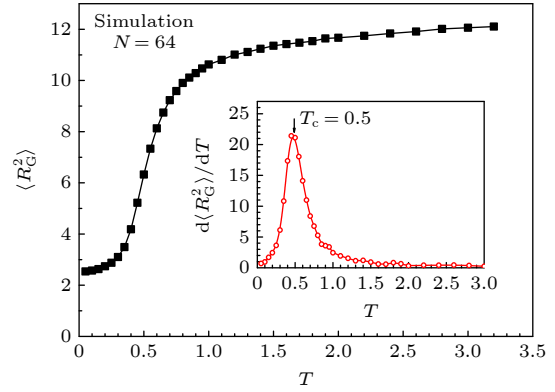


图 4 高分子均方回转半径 $\langle R_G^2 \rangle$ 与温度 T 的关系的朗之万动力学模拟结果. 插图给出了 $\langle R_G^2 \rangle$ 对 T 的导数与 T 的关系
Fig. 4. Simulation results of the mean square radius of gyration $\langle R_G^2 \rangle$ versus temperature T . The inset presents the $\langle R_G^2 \rangle$ derivative of T in relation to T .

比较了不同温度下高分子构象的差别, 图 5 给出了 3 个特殊温度下 (极低温、塌缩相变温度和极高温) 高分子 R_G^2 的归一化概率分布 $P(R_G^2)$. 在极低温 $T = 0.01$, 从图 5(a) 的分布可以看到不同构象的 R_G^2 差别极小, R_G^2 分布在 2.5 到 3 之间很小的区间范围内. 如图 5(a) 插图所示, 高分子的构象是一个紧缩的液滴状. 而在远高于塌缩相变温度的高温, 如图 5(c) 的温度 $T = 3.2$, 高分子 R_G^2 的变化范围很宽, R_G^2 主要变化范围为从 10 到 60, 远大于紧缩液滴状的 R_G^2 . 这表明, 虽然高分子的构象很多, 但基本上都处于伸展的无规线团状, 如图 5(c) 的插图. 在塌缩相变温度 $T_c = 0.5$, 如图 5(b) 所示, 高分子 R_G^2 的变化范围从 4 到 30, 涵盖了近紧缩液滴状构象和伸展无规线团状构象. 我们看到随着温度的变化, 高分子构象的分布也随之发生变化, 这正是机器学习的基础.

然后用基于长短期记忆神经网络的机器学习方法计算了高分子链处于塌缩态的平均概率 P_G . 每个温度下高分子的构象数目均为 76000. 在机器学习的训练阶段, 假定高分子在模拟的最低温 ($T = 0.01$) 均处在 G 态而在模拟的最高温 ($T = 3.2$) 都处于 C 态. 这种假定的合理性通过成功率大于 0.9999 的构象验证得到保证. 对长短期记忆神经网络训练以后, 机器学习自动计算不同温度的高分子处于塌缩态的概率. 高分子链处于塌缩态的平均概率 P_G 随温度的变化结果见图 6. 由图 6 可以看到, P_G 随温度的升高而下降, 表明高分子的构象发生了从 G 态到 C 态的转变, 在 $T = 0.5$ 附近构象的

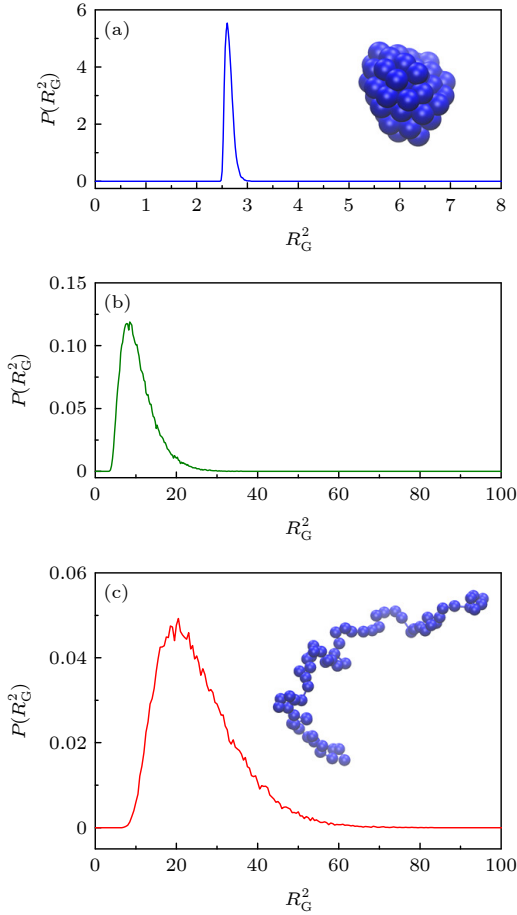


图 5 高分子平方回转半径 R_G^2 在温度 $T = 0.01$ (a), 0.5 (b) 和 3.2 (c) 的概率分布. 插图分别给出了 $T = 0.01$ 和 3.2 时高分子的典型构象

Fig. 5. Plots of the probability distribution of square radius of gyration R_G^2 for polymer at temperatures $T = 0.01$ (a), 0.5 (b), and 3.2 (c). The insets show the typical polymer conformations at $T = 0.01$ and 3.2 .

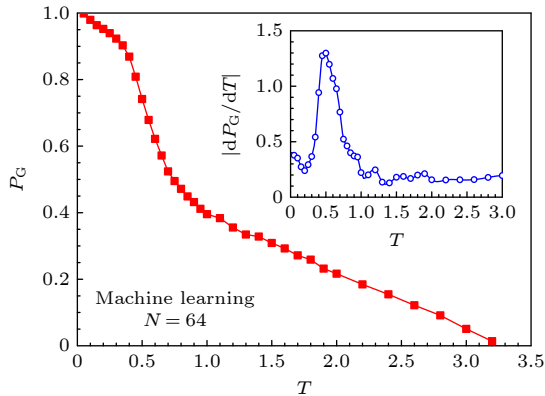


图 6 高分子处于塌缩态的平均概率 P_G 与温度 T 关系的机器学习结果. 插图给出了 $|dP_G/dT|$ 随 T 的变化.

Fig. 6. Machine learning results of the mean probability of polymer being in the compact globule state, P_G , versus temperature T . The inset shows the change of $|dP_G/dT|$ with temperature T .

转变迅速增加. 图 6 的插图给出了概率随温度的变化率 $|dP_G/dT|$, $|dP_G/dT|$ 的峰值位置在 $T = 0.5$, 表明在 $T = 0.5$ 高分子的状态变化最快, 即机器学习得到的塌缩相变温度为 0.5 , 与模拟结果一致. 这表明机器学习通过学习 C 态和 G 态的高分子构象, 能有效地判断其他高分子的构象特征, 从而给出符合模拟结果的塌缩相变温度.

这里需要指出模拟结果只给出了高分子构象数据和构象性质的统计平均值, 如图 4 所示, 并不能给出高分子处于 G 态和 C 态的概率, 而机器学习则从高分子构象判断出高分子的状态, 如图 6 所示. 虽然模拟和机器学习的一致性不能直接通过状态的概率来比较, 但可以通过临界温度的数值的一致性来比较.

4 高分子的临界吸附相变

高分子的吸附伴随着吸附能量或者吸附链节数的变化, 高温脱附态的吸附能量低而构象熵大, 低温吸附态的吸附能量大而构象熵小. 高分子吸附过程是一个能量和熵的变化和竞争过程, 临界吸附点定义为能量和熵的竞争平衡点. 吸附过程中平均吸附链节数 $\langle M \rangle$ 随着温度的下降而持续增大. 高分子的临界吸附相变通常被认为是连续相变, 在临界吸附相变温度, 由于高分子不断的吸附和脱附, 吸附链节数的涨落 (类似于热容):

$$\sigma_M^2 = \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \quad (7)$$

达到最大^[15,25]. 模拟研究中常利用吸附链节数的涨落来标定高分子链的临界吸附温度^[25].

用动力学 Monte Carlo 方法模拟了链长 $N = 65$ 的接枝高分子链的吸附. 无穷大平面位于 $z = 0$, 平面的边长 L 也取约为最高模拟温度 ($T = 4$) 高分子的方均根回转半径的 10 倍, 即 $L \approx 10 \langle R_G^2 \rangle^{1/2}$, 系统的高度大于高分子完全伸直的长度. 在平行平面的方向考虑周期性边界条件. 高分子的第一个链节中心固定在平面中心位于 $z = 1$ 的位置, 模拟中定义 $z < 1.22$ 的其他链节 (除接枝链节) 为吸附链节. 图 7 给出了链长 $N = 65$ 的高分子吸附链节数的涨落 σ_M^2 与温度 T 的关系. 模拟得到高分子的临界吸附温度约为 $T_{\text{ads}} = 0.9$. 注意到因为本工作中平面对高分子的吸引势 ((4) 式) 是文献 [26] 的 0.95 倍, 我们的模拟结果与之前朗之万动力学的模拟

结果相近^[26]. 图 7 的插图显示了高温的非吸附态 (non-adsorption state 或 desorption state, D 态) 和低温的吸附态 (adsorption state, A 态) 两种典型的高分子构象: 高温时高分子呈现为蘑菇状的脱附态, 低温时高分子呈现为吸附态. 可见, 高分子在吸附前后的构象也发生了明显的变化.

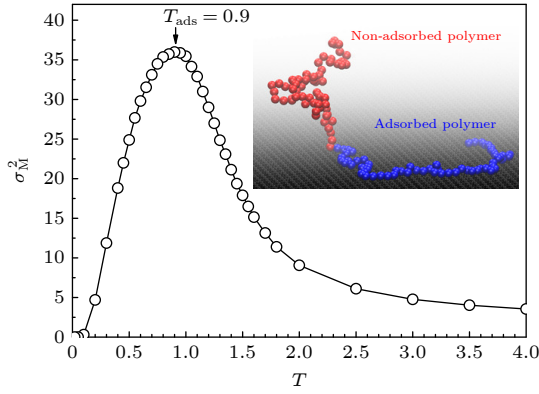


图 7 高分子吸附链节数涨落 σ_M^2 与温度 T 的关系的动力学 Monte Carlo 模拟结果. 插图给出了高温的非吸附态和低温的吸附态高分子构象

Fig. 7. Plot of the fluctuation of adsorption monomer number σ_M^2 of polymer chain versus temperature T . The inset presents non-adsorbed polymer at high temperature and adsorbed polymer at low temperature.

基于长短期记忆神经网络的机器学习通过学习脱附态和吸附态的高分子三维构象, 然后自动给出了不同温度下高分子处于吸附态的平均概率 P_A , 结果如图 8 所示. 这里每个温度的高分子构象数为 248640. 机器学习的结果也显示高分子从低温的完全吸附态过渡到高温的完全脱附态, 与模拟结果一致. 从温度变化率 $|dP_A/dT|$ 随温度的变化可看到, 高分子状态变化最激烈的温度在 $T = 0.9$ 附近, 与模拟得到的临界吸附温度 $T_{\text{ads}} = 0.9$ 一致.

从图 7 的插图可以看到, 吸附链与脱附链构象的最大区别体现为链节离开平面的距离 (z 坐标) 的区别, 即吸附链节数的区别, 而描述高分子构象尺寸的平方回转半径 R_G^2 的差别并不是很明显, 因此我们认为机器学习主要通过区分高分子构象的链节 z 坐标来实现的. 为此, 只让机器学习分析高分子构象的链节 z 坐标, 而忽略它们的 x 和 y 坐标. 图 9 给出了分别利用高分子构象的三维坐标和 z 坐标进行机器学习得到的高分子处于吸附态的平均概率 P_A 与温度 T 的关系. 发现两种方法得到的差别比较小, 说明机器学习在研究临界吸附

时主要分析了构象的 z 坐标. 但在临界吸附温度 T_c 附近, P_A 的值有一些差别, 这说明在 T_c 附近, 三维构象还是对机器学习有一定的影响. 这可能是在 T_c 附近, 高分子构象的变化非常大, 这个时候 z 坐标不能唯一决定 P_A , 高分子状态可能还跟链节的 z 的变化序列相关.

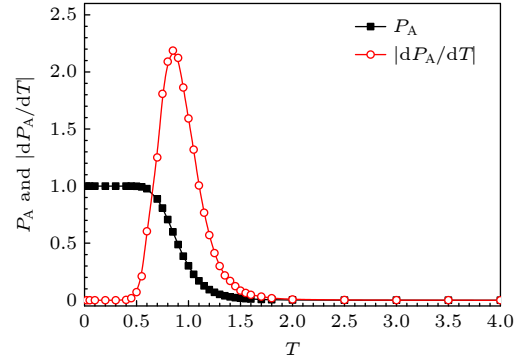


图 8 高分子处于吸附态的平均概率 P_A 和温度变化率 $|dP_A/dT|$ 与温度 T 的关系的机器学习结果

Fig. 8. Plot of the mean adsorption probability P_A of polymer and its temperature change rate dP_A/dT versus temperature T .

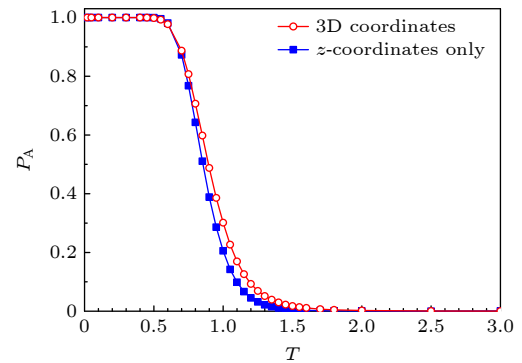


图 9 利用高分子构象的三维坐标和 z 坐标进行机器学习得到的高分子处于吸附态的概率 P_A 与温度 T 的关系

Fig. 9. Relationship between adsorption probability P_A and temperature T obtained by machine learning using the three-dimensional coordinates and z -coordinates only of polymer conformations.

进一步分析了每个高分子构象的机器学习结果与构象性质之间的关联. 关联了总共 248640 个构象的吸附数 M 和链质心高度 z_c 与机器学习得到的每个构象可能处于吸附态的概率 P_A , 找出 P_A 在 $(0, 0.2)$, $(0.2, 0.8)$ 和 $(0.8, 1)$ 三个范围内高分子构象的分布. 图 10 给出了临界吸附温度 $T_c = 0.9$ 时的结果. 发现小的 P_A 对应于小的 M 和大的 z_c , 而大的 P_A 对应于大的 M 和小的 z_c . 这说明机器学习的结果是符合物理预期的. 在 $P_A \in (0.2, 0.8)$

区域有一段重叠区, 在这段重叠区内, 虽然高分子的 M 和 z_c 相同, 但高分子构象变化范围大, 因此具有各种不同的状态和 P_A 值. 这说明 P_A 不是 M 和 z_c 的单值函数, 机器学习对高分子构象的判断还与构象的其他因素有关, 这也与图 9 的结论相符.

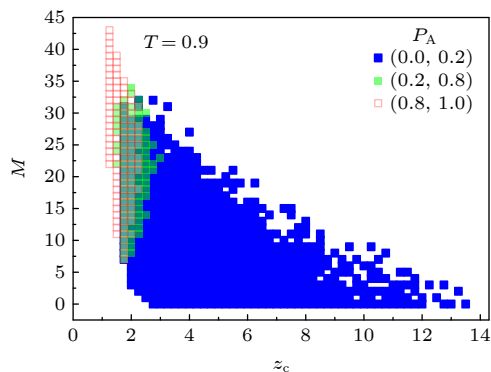


图 10 机器学习得到的吸附态概率 P_A 在 $(0, 0.2)$, $(0.2, 0.8)$ 和 $(0.8, 1)$ 三个范围内高分子构象相对于构象的吸附数 M 和链质心高度 z_c 的分布

Fig. 10. Distribution of polymer conformation relative to the adsorbed number M and the mean height z_c for the adsorption probability P_A obtained by machine learning in three ranges of $(0, 0.2)$, $(0.2, 0.8)$ and $(0.8, 1)$.

5 结 论

本文模拟研究了高分子的塌缩相变和临界吸附相变, 得到了大量的高分子构象数据. 机器学习采用长短期记忆网络作为核心神经网络, 对高分子链构象按塌缩态和吸附态进行了分类统计. 结果表明: 模拟和机器学习得到了相同的塌缩相变温度和临界吸附相变温度, 机器学习的结果符合物理预期. 本文的研究扩展了机器学习在高分子构象识别方面的应用, 有望应用到高分子材料在不同温度下

的相变行为的智能自动分析中.

参考文献

- [1] Hinton G, Deng L, Yu D, et al. 2012 *IEEE Signal Process. Mag.* **29** 82
- [2] Silver D, Huang A, Maddison C J, et al. 2016 *Nature* **529** 484
- [3] Umehara M, Stein H S, Guevarra D, et al. 2019 *NPJ Comput. Mater.* **5** 34
- [4] Iwasaki Y, Takeuchi I, Stanev V, et al. 2019 *Sci. Rep.* **9** 2751
- [5] Chen J Z, Yang C W, Ren J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 144204 (in Chinese) [陈江芷, 杨晨温, 任捷 2021 物理学报 **70** 144204]
- [6] Cencer M M, Moore J S, Assary R S 2022 *Polym. Int.* **71** 537
- [7] Zhang Y, Xu X 2021 *J. Mol. Graphics Modell.* **103** 107796
- [8] Liang Z, Li Z, Zhou S, et al. 2022 *Cell Reports Physical Science* **3** 100931
- [9] Zhang K, Li X, Jin Y, Jiang Y 2022 *Soft Matter* **18** 6270
- [10] Xu Y, Wang Z G 2021 *Macromolecules* **54** 10984
- [11] Milner S T 1991 *Science* **251** 905
- [12] Besteman K, Lee J O, Wiertz F G M, Heering H A, Dekker C 2003 *Nano Lett.* **3** 727
- [13] Duan X, Zhang R, Ding M, Huang Q, Xu W S, Shi T, An L 2017 *Polymer* **122** 125
- [14] Sumithra K, Brandau M, Straube E 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 234901
- [15] Li Y W, Wüst T, Landau D P 2013 *Phys. Rev. E* **87** 012706
- [16] Yang Q H, Wu F, Wang Q, Luo M B 2016 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **54** 2359
- [17] Ziebarth J D, Gardiner A A, Wang Y M, Jeong Y, Ahn J, Jin Y, Chang T 2016 *Macromolecules* **49** 8780
- [18] Bhattacharya D, Patra T K 2021 *Macromolecules* **54** 3065
- [19] Nguyen T, Bavarian M 2022 *Ind. Eng. Chem. Res.* **61** 12690
- [20] Weeks J D, Chandler D, Andersen H C 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 5237
- [21] Chremos A, Glynos E, Koutsos V, Camp P J 2009 *Soft Matter* **5** 637
- [22] Hochreiter S, Schmidhuber J A 1997 *Neural Comput.* **9** 1735
- [23] Loshchilov I, Hutter F 2017 *arXiv:1711.05101 [cs.LG]*
- [24] Luo M B, Tsehay D A, Sun L Z 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 034901
- [25] Yang X, Wu F, Hu D D, Zhang S, Luo M B 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 098202
- [26] Qi H K, Yang X, Yang Q H, Luo M B 2022 *Polymer* **259** 125330

SPECIAL TOPIC—Machine learning in biomolecular simulations

Computer simulation and machine learning of polymer collapse and critical adsorption phase transitions

Luo Qi-Rui¹⁾ Shen Yi-Fan²⁾ Luo Meng-Bo^{2)†}

¹⁾ (*NFTGo, Hangzhou 310013, China*)

²⁾ (*School of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

(Received 28 June 2023; revised manuscript received 23 July 2023)

Abstract

Collapse and critical adsorption of polymers are two crucial phase transitions in polymer science, both are accompanied by significant changes in polymer conformation. In this paper, Langevin dynamics and dynamic Monte Carlo methods are used to simulate the collapse and critical adsorption of polymer, respectively, and corresponding phase transition temperatures are estimated. Meanwhile, a large number of polymer conformations at different temperatures are obtained. In the machine learning method, a large number of extended random coil and collapsed spherical, desorption and adsorption conformations are used to train the neural network, so that the neural network can learn the characteristics of different states of the polymer, and it can quickly and accurately analyze the polymer conformations at different temperatures and obtain the corresponding collapse phase transition temperature and critical adsorption temperature. The results demonstrate that machine learning can correctly calculate the phase transition temperature of polymer system, which provides new ideas and methods for machine learning technology in the study of polymer phase transitions.

Keywords: polymer, collapse, critical adsorption, machine learning

PACS: 05.70.Jk, 36.20.Ey, 64.70.km

DOI: [10.7498/aps.72.20231058](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231058)

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

高分子塌缩相变和临界吸附相变的计算机模拟和机器学习

罗启睿 沈一凡 罗孟波

Computer simulation and machine learning of polymer collapse and critical adsorption phase transitions

Luo Qi-Rui Shen Yi-Fan Luo Meng-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 240502 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231058

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231058>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铅基钙钛矿铁电晶体高临界转变温度的机器学习研究

High critical transition temperature of lead-based perovskite ferroelectric crystals: A machine learning study

物理学报. 2019, 68(21): 210502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190942>

利用神经网络识别高分子链在表面的吸附相变

Recognition of adsorption phase transition of polymer on surface by neural network

物理学报. 2019, 68(20): 200701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190643>

基于波动与扩散物理系统的机器学习

Machine learning based on wave and diffusion physical systems

物理学报. 2021, 70(14): 144204 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210879>

基于机器学习 J_1 - J_2 反铁磁海森伯自旋链相变点的识别方法

Identifying phase transition point of J_1 - J_2 antiferromagnetic Heisenberg spin chain by machine learning

物理学报. 2021, 70(23): 230701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210711>

机器学习辅助绝热量子算法设计

Machine learning assisted quantum adiabatic algorithm design

物理学报. 2021, 70(14): 140306 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210831>

基于机器学习和器件模拟对Cu(In,Ga)Se₂电池中Ga含量梯度的优化分析

Optimization of Ga content gradient in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells through machine learning and device simulation

物理学报. 2021, 70(23): 238802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211234>