

聚合物链状分子的构象统计 ——推荐一个高分子实验

陈彦涛^{1,*}, 胡惠媛¹, 杨波¹, 石玉磊^{2,*}

¹ 深圳大学化学与环境工程学院, 广东 深圳 518071

² 深圳浦华系统技术有限公司, 广东 深圳 518129

摘要: 介绍了利用分子模拟对链状分子进行构象统计的实验设计。选取常见且结构简单的聚乙烯作为研究对象, 利用软件Materials Studio对聚乙烯进行建模, 模拟其运动过程, 在微观层面重现了链状分子构象, 验证了构象尺寸的标度理论, 有利于学生对链构象建立形象化认知。该实验设计便于学生在个人电脑上操作, 满足有限的实验课时要求。

关键词: 高分子实验; 聚合物链; 构象统计; 分子模拟

中图分类号: G64; O6

Conformation Statistics of Polymer Chain: A Recommended Polymer Experiment

Yantao Chen^{1,*}, Huiyuan Hu¹, Bo Yang¹, Yulei Shi^{2,*}

¹ School of Chemical and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518071, Guangdong Province, China.

² Shenzhen Puhua System Tech Co., LTD, Shenzhen 518071, Guangdong Province, China.

Abstract: An experimental design on conformation statistics and analysis of polymer chains by means of molecular simulation is introduced in this paper. Polyethylene, which is commonly used and has a simple structure, was selected as the research object, and the "Materials Studio" software was used to construct the polyethylene chain, simulate its thermal relaxation, and verify the scaling theory of conformation size in combination with statistical methods. In this experiment, the latest molecular simulation software was used to reproduce the microscopic images of polymer chains at the microscopic level, which is helpful for students to achieve visual understanding of the concept of "random coils" and deepen their understanding of polymers. In addition, conditions such as vacuum and high temperature were chosen, which considerably accelerate the simulation process and help students quickly obtain reliable experimental results on personal computers and meet the time requirements of the experimental courses.

Key Words: Polymer experiment; Polymer chain; Conformation statistics; Molecular simulation

高分子拥有数目巨大的构象, 这是与小分子的重要区别, 也是学习高分子课程过程中的重点与难点。现行的高分子教科书通常会给出构象尺寸与聚合度(或链长)之间的标度关系, 但无规线团、标度关系等概念较为抽象, 难以与现实中的实例进行对照, 增加了学生对链构象的理解难度。此外, 因没有便捷的测量手段, 高分子实验课程里面也极少有与构象统计相关的实验内容。

收稿: 2021-10-08; 录用: 2021-11-24; 网络发表: 2021-12-09

*通讯作者, Emails: ytchen@szu.edu.cn (陈彦涛); syl@puhuasys.com (石玉磊)

基金资助: 广东省高等教育教学改革项目; 深圳大学混合式课程改革项目

随着计算机硬件性能的飞速提升及计算化学软件的逐步完善,国内多所高等院校逐步开设了完整的计算化学课程^[1]、分子模拟课程^[2],或者融入到化学实验课程中^[3]。杨海洋等人^[4]首先把分子模拟引入到高分子物理实验课程中,利用自编程序验证了二维高分子链构象的标度关系。殷勤俭等人^[5]把商业化的分子模拟软件Materials Studio引入到高分子物理实验课程中,重现了聚丙烯酰胺在水溶液中的链构象。笔者根据本校教学要求,重新设计了模拟流程,忽略溶剂分子,在真空、高温环境下模拟了聚乙烯链状分子的布朗运动过程,获得了聚乙烯的链构象分布及链长标度关系,便于学生利用个人电脑、在有限的课程学时(< 3 h)内完成该模拟实验。

1 实验目的

- (1) 了解分子模拟计算聚合物性质的基本原理;
- (2) 初步掌握利用软件构建聚乙烯、热力学弛豫及构象分析的基本操作;
- (3) 加深对聚合物构象标度关系的理解。

2 基本原理

2.1 高分子链构象统计

高分子材料的各种性能,如光、电、磁以及机械力学性能,都与链构象密切相关。高分子链构象就是分子链在空间中的形状和尺寸。由于碳碳 σ 键内旋转,高分子链具有一定的柔性。假定高分子链含有 n 个碳碳单键,每个单键有 m 个不同的旋转取向,该条长链可能的构象数为 m^n ; n 通常超过100,可见构象数是一个天文数字,这使得链构象具有统计性。

对于高分子理想链或无扰链而言,链运动可以用无规行走来描述,链构象呈现无规线团形式,其回转半径 R_g 与聚合度 N 的标度关系可表示为:

$$R_g^2 \propto N^\alpha \quad (1)$$

式中 N 是重复单元数, α 为标度因子,其大小为1。

对于真实链,如聚乙烯长链, $N \approx 2n$, $\alpha = 1.2$ ^[6]。这是由于原子间相互作用导致的排除体积效应。排除体积效应引起链构象扩张,也即其回转半径增大。但回转半径与聚合度之间仍然符合式(1)所示的标度关系。这说明该标度关系反映了聚合物的链状本质,而标度因子体现了排除体积效应。

2.2 分子模拟

早在20世纪50年代末,人们就开始利用大型计算机开展模拟实验。伴随着计算性能的日益增强,以及计算方法的逐步完善,计算机模拟已经被广泛应用在科学研究中,成为继理论方法与实验方法之后的第三种重要研究手段。

分子模拟是一种分子层次的模拟方法,把体系内各原子(或基团)作为基本运动单元,也即粒子,通过牛顿经典力学求解各个粒子的运动轨迹,获得系统的宏观热力学、动力学性质。具体而言,系统内 N 个粒子被抽象化为 N 个质点,根据实际情况被赋予三维空间坐标、质量、电荷及化学键;质点间相互作用通过力场进行描述,主要可分为键长、键角等成键相互作用及范德华、库伦等非键相互作用。力场决定了每个质点的受力情况,基于牛顿运动方程获得各质点的加速度,每隔一段时间后更新各质点的速度及坐标。长时间迭代之后,即可获得系统内各质点的运动轨迹。结合统计方法对运动轨迹进行各种分析,即可获得具有实际应用意义的计算结果。

BIOVIA Materials Studio是一款商业化的计算模拟软件,集成了分子领域的多个建模方法,并且提供了方便易用的图形化界面。Materials Studio专门为材料科学领域研究者开发,通过预测和理解分子微观结构与材料宏观特性之间的关系,解决当今化学、材料工业中的一系列重要问题。

本实验以聚乙烯为研究对象,学习用Materials Studio软件构建聚乙烯长链分子,模拟其运动过程,并统计分析长链的回旋半径,对高分子构象理论进行验证。

3 软硬件需求

硬件配置: CPU处理器(i5-7200U); 内存(16GB);
操作系统: Windows 7及更新版本;
模拟软件: BIOVIA Materials Studio软件(2019版)^[7]。

4 实验步骤

4.1 分子结构建模

打开Materials Studio软件, 从菜单栏依次选择File | New Project, 建立名为“PE scaling”的新项目。随后从菜单栏选择Build | Build Polymers | Homopolymer, 在弹出的“Homopolymer”对话框中, 为“Library”选择“olefins”, 为“Repeat unit”选择“ethylene”, 为“Tacticity”选择“Isotactic”, 设置“Chain length”为16。点击“Build”按钮, 生成聚合度为16的聚乙烯长链, 其原子坐标信息存放在名为“Polyethylene”的坐标文件内, 把文件名称修改为PE16, 如右所示:  PE16, 对应图1②。本实验生成的文件及说明参见图1。

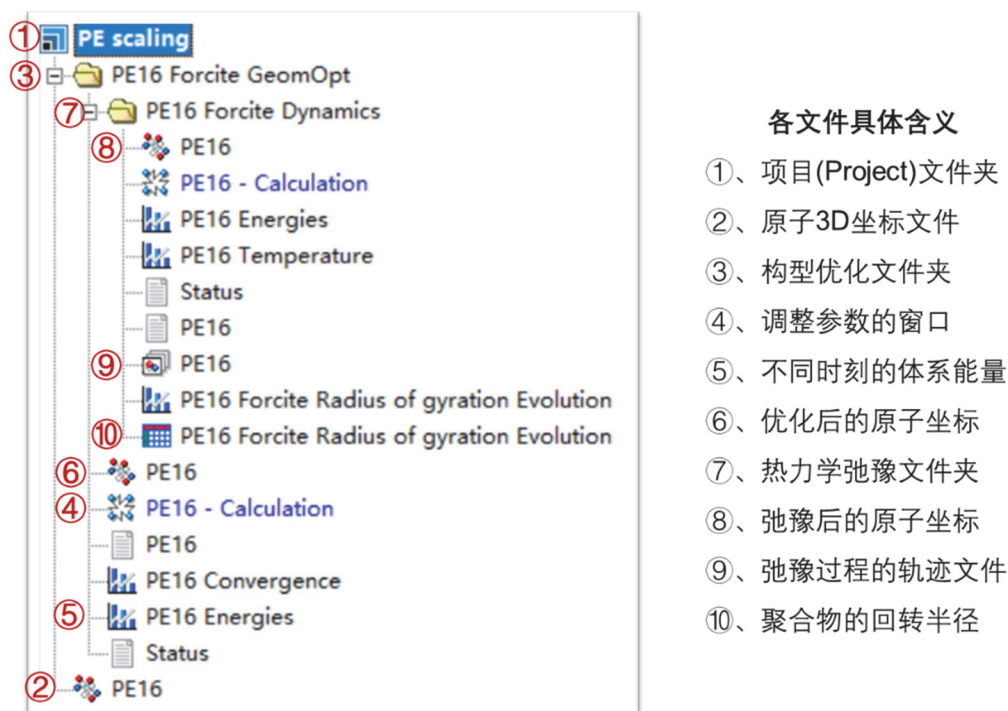


图1 模拟实验中生成的文件及相应含义

4.2 分子结构优化

初始模型可能存在原子拥挤情况, 需要进行结构优化。双击初始结构对应的坐标文件, 即图1②, 激活该文档。从菜单栏依次选择Modules | Forcite | Calculation; 在“Calculation”对话框中为“Task”一栏选择“Geometry Optimization”。力场、电荷等参数保持默认。

作业开始后, 生成名为“PE16 Forcite GeomOpt”的文件夹, 里面包含执行优化任务生成的各种文件。其中,  PE16 Energies, 即图1⑤, 包含了聚乙烯链的能量信息; 图1⑥为结构优化后的坐标文件。结果显示, 聚乙烯链的初始总能量为206.8 kJ·mol⁻¹, 优化后总能量为93.3 kJ·mol⁻¹, 说明聚乙烯初始结构的拥挤程度较低, 优化后仍然保持了锯齿形构象, 如图2所示。

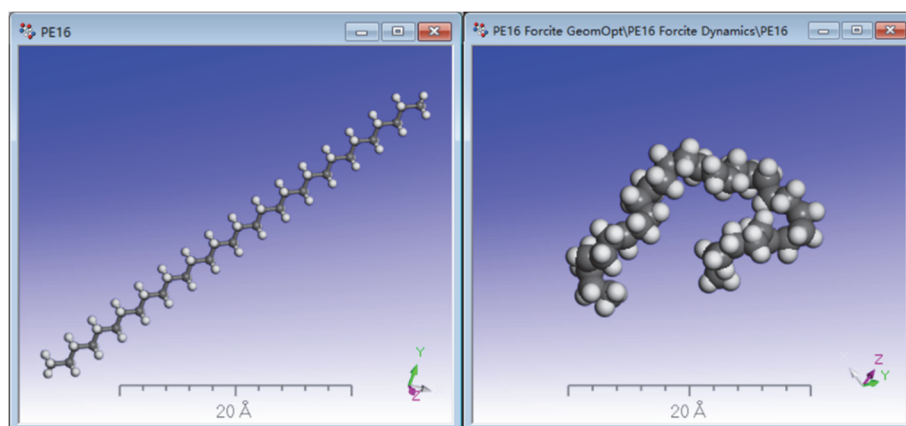


图2 聚乙烯长链的空间构象

左：结构优化后，对应图1⑥；右：热力学松弛后，对应图1⑧

4.3 热力学松弛

接下来继续通过赋予其温度、速度，运行分子动力学模拟来继续构象、结构的松弛过程。双击结构优化后的坐标文件图1②，激活该文档。从菜单栏选择Modules | Forcite | Calculation，为“Task”选择“Dynamic”。点击“More”按钮，为“ensemble”选取“NVT”，设置“Temperature”为2000 K，设置“time step”为0.5 fs，选中“Fix bonds”，防止原子的剧烈运动破坏其共价键。为“Thermostat”选取“Berendsen”，为“Forcefield”选取“Compass II”，其它保持默认。点击“Run”按钮，开始模拟进程。

作业开始后，生成名为“PE16 Forcite Dynamics”的文件夹，里面包含执行松弛任务生成的各种文件。双击 PE16，即图1⑨，激活轨迹文件。点击“Animation”工具栏中的“Play”按钮，如右所示：，轨迹就如动画一般循环播放，直观地展示出聚乙烯长链的构象变化。

4.4 构象尺寸的统计计算

从菜单栏选择Modules | Forcite | Analysis，对话框里面选取“Radius of gyration evolution”，并点击“Analysis”按钮。分析任务执行完毕，在文件夹中生成名为“PE16 Forcite Radius of gyration Evolution”的图形文件及数据文件。数据文件对应图1⑩，图形文件如图3所示，回转半径 R_g 从1.16 nm迅速下降，并围绕0.7 nm剧烈波动；总体来看，回转半径 R_g 在500 ps以后逐步走平，说明模拟体系进入热力学平衡状态。500 ps以后的轨迹(共1000 ps)被用来进行构象平均尺寸的统计计算。

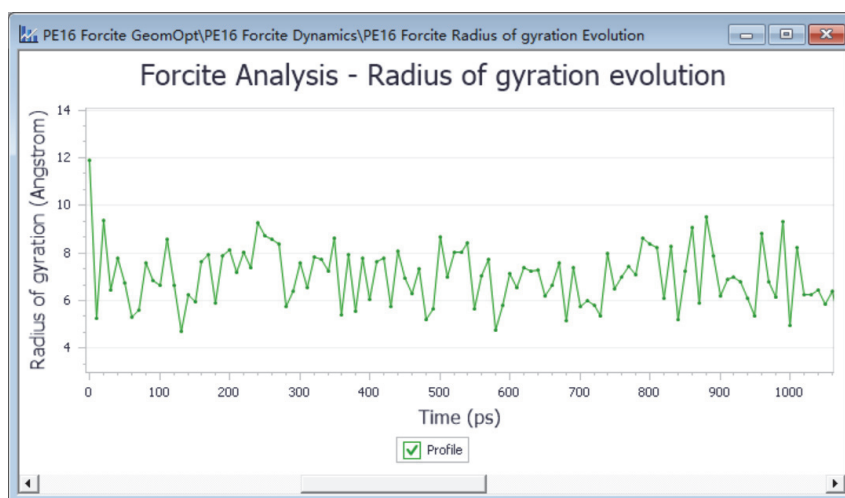


图3 聚乙烯回转半径随时间变化曲线

4.5 改变链长，获取相应构象尺寸

改变聚合物链长，分别设置“Chain length”为32、48、64，重复上述1–4步骤，观察聚乙烯长链的回转半径随时间变化曲线，确保体系进入热力学平衡状态，并有足够长轨迹(≥ 1000 ps)用来进行构象尺寸的统计计算。

5 数据分析

模拟结束，共获得四条回转半径随时间变化曲线，取其最后1000 ps的数据点，利用数据处理软件(如Excel或Origin等)，获得聚合物长链在无热状态下的回转半径平均值。随后，以聚合度 N 为横轴，回转半径 R_g 为纵轴，作双对数图，如图4所示。线性拟合显示斜率为0.585，则标度因子 $\alpha = 1.17$ 。

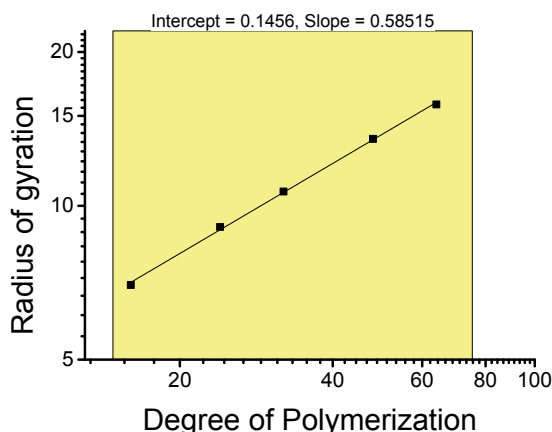


图4 聚乙烯回转半径随聚合度变化曲线

6 思考题

(1) 聚乙烯长链经过结构优化后，其锯齿形链构象基本不变，这是为什么？对聚丙烯酰胺而言，情况如何？

答：聚乙烯长链的侧基为氢原子H，其体积最小；不同侧基间的体积排斥作用非常小，所以在结构优化过程中，聚乙烯锯齿形链构象基本没有被改变。而聚丙烯酰胺侧基为酰胺基团 $-\text{CONH}_2$ ，体积较大，不同侧基间的排斥作用较强，所以在结构优化过程中，侧基只能绕主链错位排列，主链也有可能受近邻侧基排斥而发生形变。

(2) 在2000 K的高温下，聚乙烯分子热运动非常强烈，足以克服相互作用导致的构象势垒。这种状态在分子模拟中称为“无热状态”，此时链状分子也呈现无规线团状构象。请设计模拟流程，证明聚乙烯在该温度下处于“无热状态”。

答：利用Material Studio软件构建链长为32的聚乙烯长链，在真空环境下模拟聚乙烯链状分子的热运动过程，体系温度依次设置为300 K、500 K、1000 K、2000 K、3500 K、5000 K，分别统计聚乙烯长链的回转半径。不难看出，温度升高，长链的回转半径快速增大，但2000 K以后回转半径只是缓慢增加，说明该温度下分子热运动足以克服分子间相互作用，驱使聚合物进入“无热状态”。

(3) 聚合度 N 与回转半径 R_g 的关系为： $R_g^2 \propto N^\alpha$ ；对无规线团而言，标度因子 $\alpha = 1$ 。本实验中，获得的标度因子大于1，这是为什么？

答：本实验中，虽然高温下的分子热运动可以克服各种运动能垒，但是不能超越体积排斥作用带来的无穷高能垒，也即聚乙烯长链的体积排斥作用仍然有效，导致链构象的扩展膨胀，也即标度因子 $\alpha > 1$ 。本次模拟实验中， α 约为1.17，非常接近于理论值1.2；这也说明利用分子模拟可以有效重现聚乙烯链的体积排斥效应。

7 结语

本实验侧重于使用分子模拟软件重现链构象分布及标度关系,不要求学生深入理解分子模拟的基本原理,但要求学生对高分子相关知识有基本了解。本实验的建议名称为“聚合物链状分子的构象统计”或“聚合物链状分子的分子模拟”,已在笔者主讲的“聚合物结构与性能实验”(大三)、“高等物理化学”(研一)等课程中实践多次,有超过100人次的学生使用经验。此外,本实验也可以纳入“高分子化学与物理实验”“物理化学实验”及“计算化学(实验)”等课程的教学中。在授课过程中,若学生没有高分子链标度关系的知识背景,可在数据分析部分去掉对标度因子的计算,仅观察回转半径随链长变化趋势即可;思考题(3)也可以不作要求。

笔者认为,开设类似的分子模拟课程,不但有助于学生从分子层次理解链构象、标度关系等抽象概念,也为学生提供了接触计算化学前沿的机会,从而激发学生进行相关科学研究的兴趣。

参 考 文 献

- [1] 王溢磊, 李隼. 大学化学, **2018**, 33 (10), 25.
- [2] 张恒, 马莹, 刘刚, 张冬菊, 宋其圣, 苑世领. 大学化学, **2019**, 34 (9), 26.
- [3] 杨松, 汤义涵, 徐嘉伟, 刘偲曦, 薛冰, 张致慧. 大学化学, **2021**, 36 (8), 2010036.
- [4] 杨海洋, 朱平平, 何平笙. 高分子物理实验. 第2版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008.
- [5] 殷勤俭, 周歌, 江波. 现代高分子科学实验. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [6] 杨玉良, 张红东. 高分子科学中的Monte Carlo方法. 上海: 复旦大学出版社, 1992.
- [7] Dassault Systèmes BIOVIA, Materials Studio Software, Version 2019; Dassault Systèmes: San Diego, CA, USA, 2019.