



计算机化学化工丛书

Computer Chemistry and Chemical Engineering Series

分子模拟与高分子材料

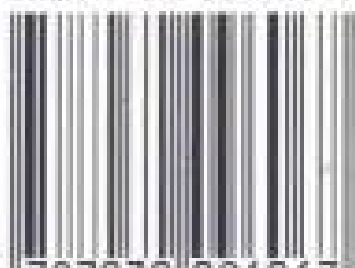
杨小震 著



科学出版社

Computer, Chemistry and Chemical Engineering Series

ISBN 7-03-009606-1



9 787030 096067 >

ISBN 7-03-009606-1/O · 1500

定 价 35.00 元

167



中国科学院科学出版基金资助出版



国家自然科学基金委员会资助出版

计算机化学化工丛书

分子识别与高分子材料

本书附盘可从本馆主页 <http://lib.szu.edu.cn/>
上由“馆藏检索”该书详细信息后下载，
也可到视听部复制



A0965889

科学出版社

2002

内 容 简 介

本书为《计算机化学化工丛书》之一。

本书介绍近年来飞速发展的令世人瞩目的分子模拟技术及其在高分子材料研究和设计中的应用。全书共十八章,第一章至第六章介绍分子模拟的基本原理和分子模拟中的五种有效方法——分子力场、分子力学方法、分子动力学方法、分子蒙特卡洛方法和介观模拟;第七章至第十八章介绍分子模拟在材料研究和设计中的应用,包括:分子模拟软件模拟(MP)、分子识别与催化剂的选择性、催化剂活性的预报、高分子链构象态的跃迁、高分子链统计尺寸预报、高性能树脂的性能预报、高分子玻璃态的运动与玻璃化转变、高分子链的结晶行为、高分子的相容性、高分子受限链的熵与焓、高分子的构象弹性和分子光谱的预报。

本书介绍了分子模拟在材料研究和设计中的最新成果,不仅对各类从事高分子研究和设计的人员有重要的参考价值,而且对相关的科研人员、技术人员、研究生均有很高的参考价值。

本书还附有一张作者研制的分子模拟软件(MP1.0)的光盘。

图书在版编目(CIP)数据

分子模拟与高分子材料/杨小震著. —北京:科学出版社,2002
(计算机化学化工丛书/许志宏主编)
ISBN 7-03-009606-1

I. 分… II. 杨… III. 计算机应用-高分子材料-设计 IV. TB324
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 045756 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年6月第一版 开本:850×1168 1/32
2002年6月第一次印刷 印张:10 1/2
印数:1—3 000 字数:266 000

定价:35.00元(附光盘)

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

《计算机化学化工丛书》序

本丛书自出版以来，深受广大读者欢迎，现已出版 100 余种，现正继续出版中。

得很快,仅做到这一点显然还是不够的。我们特别注意到近年来,Internet 网络的高速发展已经给我们的时代带来了巨大变化。到 1999 年 7 月,Internet 已经是一个连接 5600 多万个节点的一个网络系统,它上面的文本信息已经超过 600 亿字节。这些信息一个最大的长处是时间的滞后最少,易于通过计算机获取。

如果能将科学数据库在网上的功能,由数据的存取扩大到运算、绘图、模拟等多方面,必将极大地推动科学数据库工作的发展和广泛使用。在 21 世纪,将逐步可以做到,人们在用户端将数据从库中取出,在服务器端程序系统上计算,结果以图形或多媒体方式输出到用户端。据了解,我们有些作者在自己的工作中已经能够在网上实现数据查询、计算、绘图、三维图形显示等。

进入 21 世纪,Internet 网络系统的应用将更加普及,Internet 网络的客户/服务器的应用将进入千家万户,进入教室和办公室的各个角落。所以,如果能将科学数据库和计算程序库在网络服务器上实现,那么它的普及应用,将会随着计算机网络的推广而推广。

如果有的作者,目前仅能给出单机版本的软件,也欢迎他们能再作一点工作,很快能达到上网服务的目的。相信进入 21 世纪不久,在放户上人们就有可能逐步享受到多种媒体的全方位的科学信息的服务。

这套丛书是我国多位化学化工学科的专家、教授、学者多年辛勤劳动的成果,也是科学出版社、国家自然科学基金委员会优秀研究成果专著出版基金和中国科学院科学出版社基金大力支持的产物,希望它的出版能促进我国 21 世纪计算机化学化工学科的发展,并有助于相关学科发展。

《计算机化学化工丛书》编委会

2000 年 5 月

前 言

人类改造大自然的方法是随着社会物质基础的不断发展而发展的。我们不能想像,在今天修铁路遇到一座山时,我们会用愚公移山的办法一锹一镐地慢慢挖。在飞速发展的 21 世纪,人们对新材料的需求日新月异的变化,占领新材料市场的国际竞争日趋激烈,我国高分子材料的发展显然不能够排除近年来备受青睐的计算机模拟方法,而仅仅采用传统的经验指导的实验方法。计算机模拟既不是实验方法也不是理论方法。它是在实验的基础上,通过基本原理,构筑起一套模型与算法,从而计算出合理的分子结构与分子行为。该结果是可以从实验中观测到的,尽管有一些结果目前尚未观测到或还无法观测到。因此,计算机模拟能够预报分子结构与分子行为。在 20 世纪 80 年代初,傅亨先生等积极举办分子力学的研讨班。从 20 世纪 90 年代初以来,我国的计算机模拟在分子领域的研究与发展,受到国家自然科学基金委与国家高新技术发展计划的支持,在中国科学院与一些高等院校陆续发展起来。从 1997 年召开的全国高分子材料计算机模拟讲习班(成都)的情况来看,从微观、介观到宏观各个层次,国内都有专家在开拓该领域的研究,覆盖了高分子物理的基础、高分子材料加工与高分子材料分子设计等领域。

我的课题组一直从事材料微观的计算机模拟,或者说是“分子模拟”(molecular modelling),就是从原子-分子水平上模拟分子体系的结构与性能。由分子模拟得到的结构可以与光谱实验上得到的结构数据相对照,所以与其他层次的模拟相比,分子模拟与化学家的知识关联最紧密。尽管分子模拟不可能告诉我们一切,但是已经能够给我们许多帮助。我们的工作主要围绕着发展模拟方法,推动高分子理论的发展与高分子材料设计方法的发展。本书

· v ·

综述了我们近来研究工作的一些进展,并对我们发展的 MP1 分子模拟软件作了详细的说明,还附带一张该软件的压缩文件的光盘。

由于水平和学识所限,难免有不妥甚至谬误之处,恳请读者不吝赐教。

杨小震

2001 年 2 月于北京

《计算机化学化工丛书》
编 委 会

主 编 许志宏

副主编 杨小震

编 委 (以姓氏笔画为序)

马沛生	王淀佐	王 夔	许 禄
李 科	来鲁华	陈丙珍	陈冀胜
陈凯先	陈念貽	陈敏伯	陈维明
杨友麒	严新建	林少凡	郑崇直
周家驹	胡鑫尧	俞汝勤	郭传杰
郭 力	袁身刚	麻德贤	惠永正
潘忠孝			

目 录

第一章 分子模拟概论	1
1.1 新领域	1
1.2 原子水平的模拟	2
1.3 计算机实验	4
1.4 检验理论筛选实验	7
1.5 第三种科学研究的方法	10
第二章 分子力场	12
2.1 振动光谱与力常数	12
2.2 内坐标	13
2.3 光谱力常数力场	14
2.4 经验势函数力场	17
2.4.1 DREIDING 力场	18
2.4.2 UNIVERSAL 力场	22
2.4.3 COMPASS 力场	27
2.5 电荷平衡法	31
2.5.1 电荷依赖于原子能量	32
2.5.2 静电平衡	33
2.5.3 交叠校正	35
2.5.4 QEq 计算结果比较	36
参考文献	36
第三章 分子力学方法	38
3.1 基本原理	38
3.2 结构优化方向	40
3.3 体系边界	42
3.3.1 周期边界	43

3.3.2 非周期边界	43
3.4 体系的压强	45
参考文献	46
第四章 分子动力学方法	47
4.1 基本原理	47
4.2 数值算法	49
4.2.1 标准 Verlet 算法	49
4.2.2 Summed Verlet 算法	50
4.3 抽样统计与宏观性质	51
4.4 统计系综的实现	54
4.4.1 等温统计	55
4.4.2 等压统计	56
4.5 体系的外力场	58
参考文献	59
第五章 分子蒙特卡洛法	60
5.1 真实分子蒙特卡洛法	61
5.1.1 简单抽样方法	64
5.1.2 有偏抽样方法	66
5.2 旋转异构态蒙特卡洛法	69
5.2.1 旋转异构态模型	70
5.2.2 旋转异构态-蒙特卡洛方法	75
5.2.3 旋转异构态模型与平均键构象	76
5.2.4 条件概率和先验概率的计算方法	77
参考文献	82
第六章 介观尺度模拟	85
6.1 介观尺度的计算机模拟	86
6.2 动态平均场密度泛函法	87
6.2.1 原理	87
6.2.2 数值计算	91
6.3 软粒子动力学法	92

6.3.1 原理	93
6.3.2 应用	99
参考文献	100
第七章 分子模拟软件(MP)	101
7.1 概述	101
7.1.1 “分子的性质”	101
7.1.2 软件的概况	102
7.1.3 软件的安装	103
7.2 软件的功能	103
7.2.1 主窗口	103
7.2.2 图形窗口	104
7.2.3 按钮窗口	105
7.2.4 菜单窗口	106
7.3 文件与分子结构	113
7.3.1 存取分子结构文件	113
7.3.2 结构显示功能	113
7.3.3 构造一个分子	115
7.3.4 构造一个多分子体系	119
7.3.5 删除部分分子片段	119
7.3.6 分子结构文件的格式	119
7.4 计算方法	120
7.4.1 分子力学	120
7.4.2 分子动力学	123
7.4.3 构象能量	124
7.4.4 量子力学	127
7.5 分析方法	128
7.5.1 文件信息	128
7.5.2 分子力学计算结果	128
7.5.3 动画显示	128
7.5.4 几何测量	131

第八章 分子识别与催化剂的选择性	132
8.1 分子识别手性六螺烯	132
8.1.1 高分子拆分分子	133
8.1.2 不同的分子间相互作用	135
8.2 不对称催化反应的分子模拟	137
8.2.1 模型的建立	138
8.2.2 修饰剂在足够大铂金属平面上的识别作用	138
8.2.3 修饰剂在铂金属簇上的识别作用	141
8.3 茂金属催化丙烯聚合的头尾选择性	143
8.3.1 计算机实验	146
8.3.2 计算结果及讨论	148
参考文献.....	151
第九章 催化剂活性的预报	154
9.1 中心金属的净电荷	154
9.2 受限几何催化剂	154
9.2.1 分子结构模拟的方法	156
9.2.2 分子结构的实验数据	157
9.2.3 QEq 电荷与 CGM 的活性	159
9.3 不同硅桥联茚基全同立构聚丙烯金属茂催化剂 ...	160
9.3.1 分子模拟方法	161
9.3.2 催化剂设计原理	162
9.3.3 催化剂的结构和电荷	163
9.3.4 催化剂的活性	164
9.3.5 催化剂的立构选择性	165
9.4 超支化催化剂	166
9.4.1 研究对象	167
9.4.2 分子模型及计算方法	167
9.4.3 分子力场的合理性	169
9.4.4 Fz 系列的活性	169
9.4.5 G 系列的活性	170

· x ·

9.5 非桥联锆茂催化剂的温度效应	171
9.5.1 催化剂构象态的搜索	172
9.5.2 催化剂构象态的动态行为	177
9.5.3 实验结果及讨论	181
参考文献	184
第十章 高分子链构象态的跃迁	188
10.1 低能量通道及侧基的协同取向行为	189
10.2 聚甲基丙烯酸三苯甲基酯螺旋分子链的构象态 跃迁	191
10.3 高分子构象态跃迁机理	193
参考文献	198
第十一章 高分子链的局部构象与统计尺寸的预报	199
11.1 侧基取向模型	199
11.2 聚丙烯酰胺	201
11.3 聚(3-乙基噻吩)	202
参考文献	207
第十二章 高性能树脂的性能预报	209
12.1 高分子晶体结构的模拟	210
12.2 力学性质的模拟	216
参考文献	219
第十三章 高分子玻璃态的运动与玻璃化转变	220
13.1 聚合物玻璃态的分子运动从单键到多键单元 的特征	220
13.2 聚合物在玻璃化转变前后的构象态跃迁行为	225
13.3 高玻璃化转变温度材料的估算	230
参考文献	232
第十四章 高分子链的结晶行为	234
14.1 模拟方法和模型	235
14.2 聚乙烯链在结晶过程中形态的变化	236
14.3 结晶过程中体系的能量变化	242

14.4	单链的内聚阶段和本体的晶体熔融过程	247
14.5	结晶过程中回转半径的变化	248
14.6	片晶的扭动	249
	参考文献	250
第十五章	聚合物的共混	252
15.1	热力学基础	252
15.2	描述聚合物溶液的理论	254
15.3	描述聚合物共混的理论	256
15.4	模拟分子间相互作用参数	258
	参考文献	259
第十六章	高分子受限链的熵与焓	261
16.1	RIS 蒙特卡洛法	261
16.2	单分子链的玻璃态	261
16.2.1	受限链模型	263
16.2.2	分子链的生成	264
16.2.3	取样方法和样本数的确定	265
16.2.4	分子链的构象能量与 DSC 实验结果	266
16.3	高分子的链构象分布	271
16.3.1	复杂的高分子链构象问题	271
16.3.2	末端距与构象能	272
16.3.3	高分子链空间构象分布的复杂性	277
	参考文献	278
第十七章	高分子的构象弹性	279
17.1	构象弹性的原理	280
17.2	构象弹性的理想形变行为	282
17.3	链构象态分布函数	286
17.4	形变中的自由能	287
17.5	简单拉伸	288
17.6	橡胶大形变的物理	290
17.7	化学结构对形变的影响	291

17.8 内能项弹性力·····	292
17.9 聚合物的构象弹性的理论张力·····	293
17.10 温度依赖性 ·····	294
参考文献·····	295
第十八章 分子光谱的预报 ·····	297
18.1 从分子动力学到振动光谱·····	298
18.1.1 “内坐标相关法”基本原理·····	300
18.1.2 内坐标相关法的应用 ·····	302
18.2 高分子液态拉曼光谱的模拟·····	306
18.2.1 计算方法 ·····	307
18.2.2 聚氧乙烯的构象分布 ·····	308
18.2.3 聚乳酸的柔顺性 ·····	311
参考文献·····	316

第一章 分子模拟概论

1.1 新 领 域

计算机模拟在分子领域的应用从 20 世纪 60 年代至今已发展到了一个崭新的阶段^[1,2]。这个新阶段的特点是,计算机模拟不仅能提供定性的描述,而且能模拟出高分子材料的一些结构与性能的定量的结果;计算机模拟不再仅仅是理论物理学家手中的武器,它也已经逐步成为实验化学家与实验物理学家必不可少的工具。这个新阶段出现于 20 世纪 90 年代初,是基于 3 个方面的发展:分子力场的发展、模拟分子体系算法的发展和计算机硬件软件的发展。

分子力场的发展,主要是从仅能够描述一些简单的高分子体系(如聚乙烯)的分子力场发展到能够模拟大多数高分子体系的分子力场。该发展使化学上不同的高分子的结构与性能能够被描述出来,使计算机模拟从不便区别化学特征的理论物理研究小组走到了能在化学上区别的高分子材料的分子设计实验室。该发展使一种新的方法脱颖而出,它区别于用立方格或金刚石格子的棱边组成高分子链的模拟方法,该法可称作“分子模拟法”。

模拟分子体系算法的发展,主要是从描述简单的非真实分子体系的算法发展到能够描述复杂的真实分子体系的算法。该发展使我们不单能计算绝对温度为零的真空中的孤立分子(如量子力学计算的),绝对温度为零的分子体系(如分子力学计算的),而且还能计算任何温度下的分子体系的结构与性质。该发展使我们克服了用蒙特卡洛法仅能够描述不同温度下分子结构的特征,却不能描述随温度变化而引起体系宏观物理性质的变化中分子结构的变化过程。该发展使我们不但能够模拟静态的分子体系,而且能

够模拟分子在不同物理相态的运动行为。

计算机硬件软件的发展,主要是计算机的速度快到能够模拟真实分子体系而价格便宜到一般实验室可以购买;分子模拟法的软件具有方便的操作界面(如几乎不用键盘操作),并且商品化了。解决各种物理问题的软件像实验仪器一样,分门别类,有发展成为“计算机实验仪器”的趋势。

分子模拟的方法中主要有 4 种:量子力学方法,分子力学方法,分子动力学方法和分子蒙特卡洛(蒙特卡洛)方法。其中,用量子力学可以描述电子结构的变化,而分子力学可以描述基态原子结构的变化。这两种方法,严格地讲,描述的是绝对零度的分子结构。用分子动力学可以描述各种温度的平均结构,结构的物理变化过程。分子的蒙特卡洛方法通过玻尔兹曼因子的引入能够描述各种温度的平均结构。就获取某种状态的统计平均结构这一点而言,分子的蒙特卡洛方法往往比分子动力学方法更有效。当研究短时间尺度的动力学过程时,分子动力学具有不可替代的优势。

1.2 原子水平的模拟

分子模拟法是用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子的

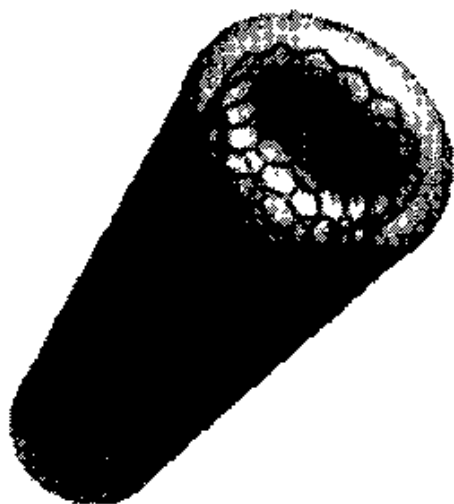


图 1.2.1 碳纳米管的空间结构与范德华半径描述的管的外形

结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理与化学性质。分子模拟法不但可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为(如分子链的弯曲运动、分子间氢键的缔合与解缔行为、分子在表面的吸附行为、分子的扩散等)。该法能使一般的实验化学家,实验物理学家方便地使用分子模拟方法,在屏幕上看到分子的运动像电影画面一样幅幅逼真。

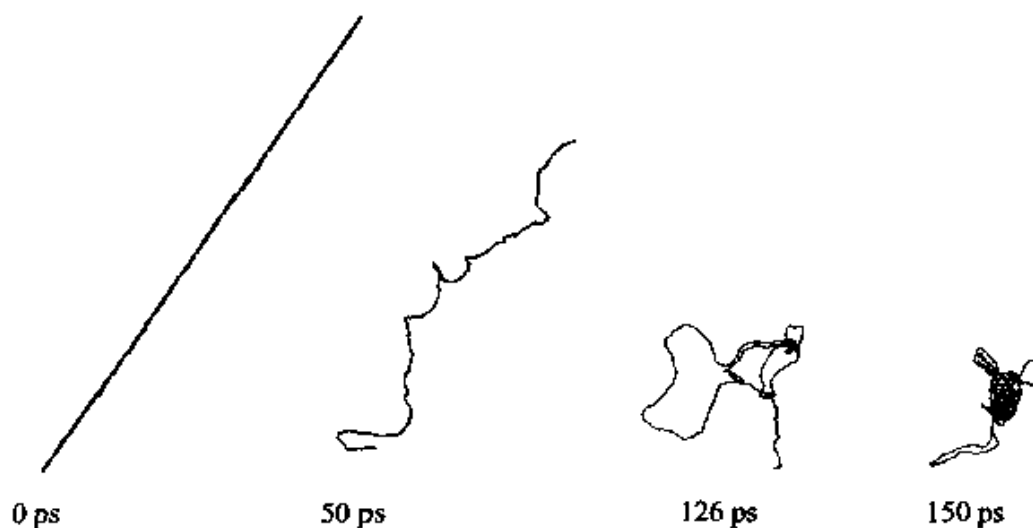


图 1.2.2 分子动力学描述的聚乙烯分子链的凝聚行为
图中的时间单位是皮秒(10^{-12}s)

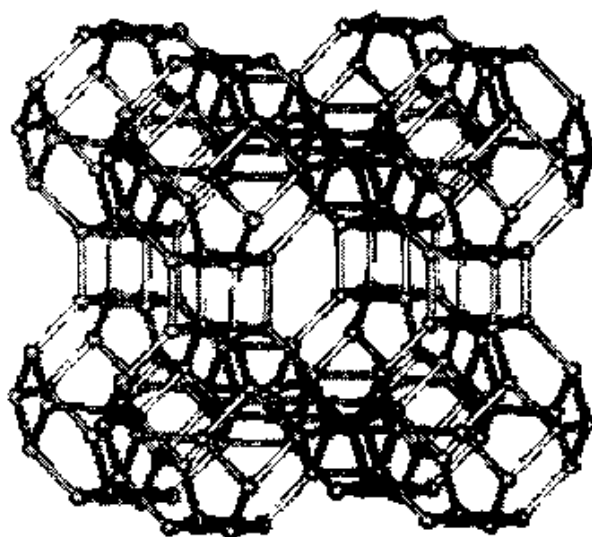


图 1.2.3 由硅原子组成的分子筛的空间结构

分子模拟法集现代计算化学之大成,包括量子力学法、蒙特卡洛法、分子力学法及分子动力学法。其中,分子动态法具有其他方法所没有的特点,即有“动能”项及分子结构的变化做为时间的函数。不像一般量子力学、分子力学与蒙特卡洛法仅用势能项描述

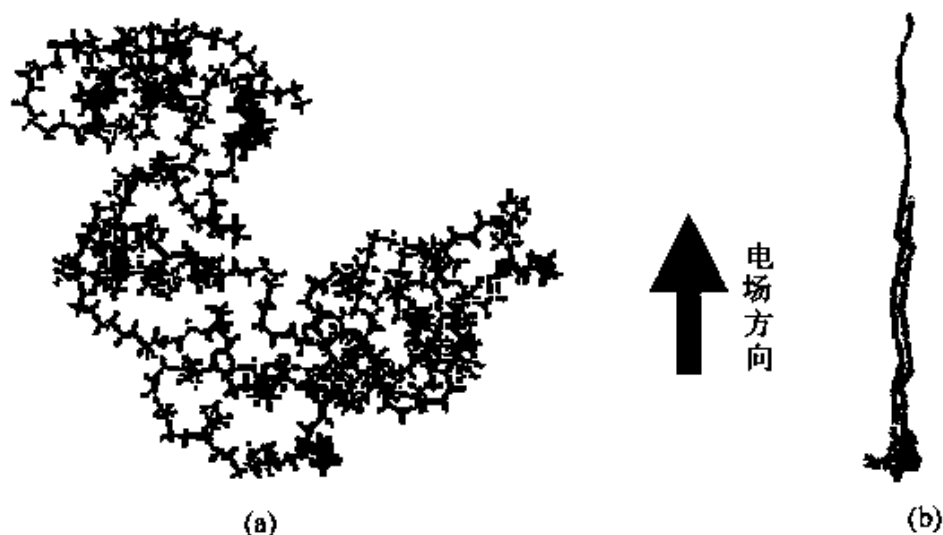


图 1.2.4 聚乙烯分子链在电场下的取向行为(a)→(b)

分子体系。往往描述的是真空状态、绝对温度为零的分子结构。由于动能是温度的函数,该法能够模拟各种温度下的多分子体系。这对于计算有温度效应与时间效应的玻璃化转变、结晶过程、输运过程、膨胀过程、弛豫过程以及在外力场中的形变过程等是非常重要的。

1.3 计算机实验

由于没有近似(除力场的函数与参数是从实验中得到的之外)而遵从严格的物理定律,分子模拟法也被称做“计算机实验”方法。一方面,它可以用来模拟、研究现代物理实验方法尚难以为计的物理现象与物理过程,如分子在各种表面上的动态行为、玻璃态的分子结构、分子运动的特征、化学上不同的高分子链聚集结构的稳定性及力学过程等,从而发展新的理论;另一方面,它可以用来缩短新材料研制的周期,降低开发成本。在屏幕上设计出化学上或拓扑上不同的分子,通过分子模拟预报出新分子各种稳定的聚集结构,进而预报它们应具有的物理化学性质,筛选新材料的设计方案。

分子模拟法不但可以模拟分子体系中的物理问题,也可以模

拟分子体系的各种光谱。例如：分子的晶体、非晶体的 X 光衍射图；NMR 的二维与多维谱；低能电子衍射谱；高分辨电子衍射图；红外光谱与拉曼光谱等。这些光谱的模拟可以帮助我们合理地解释实验结果，也可以帮助我们发现一定的分子结构的聚集特征应该具有什么样的光谱特征，而该特征又应当是实验中得到的重要信息。

作为计算机实验，(计算机 + 分子模拟软件)可以看作是一种实验仪器。通过人的操作，可以得到有用的“实验数据”。从获得实验数据的角度来看，与现代大型物理分析仪器(X 光衍射、核磁共振、振动光谱等)相比，它仍然有价格便宜、结果可信的优点。特别是从分子设计的角度，要知道改变一个基团，或一种构象，光谱应有何种变化。或者回答要达到一种分子光谱的特征分布，需要改变哪些分子结构的问题时，计算机实验更加方便。与传统的大型分析仪器相比，当要获得分子间相互作用程度的实验数据时，或者是当改变了一个基团之后与另一个分子之间的相互作用情况时，使用计算机仪器得到的数据应当是更加方便、准确、可靠。因为实验上难以得到单个分子之间的相互作用的数据。

在石油化工的水系统中，结垢是常见的问题。根据不同的水质而采用不同的除垢剂及使用高效率的除垢剂是必要的。由于实



图 1.3.1 20 个短链聚氧乙烯聚集体的相互作用模拟实验

验手段的限制,人们尚不能看到除垢剂如何起作用。因此,在除垢剂的设计上仍然凭经验,难以做到有的放矢。分子模拟技术以其对分子的结构、分子间相互作用与运动行为的精确描述,以及清晰的图像、动画的显示而成为解决此类问题的有力工具。

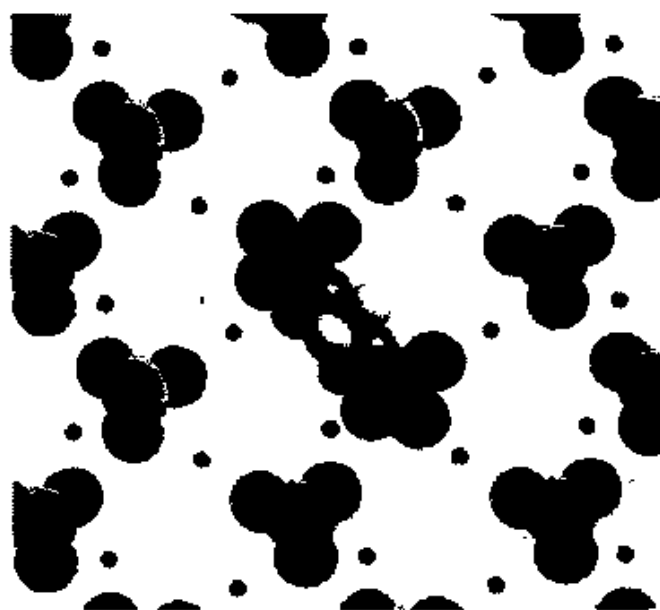


图 1.3.2 除垢分子“打入”结垢分子晶体表面的情景

除垢剂的功能是阻止、破坏结垢分子形成晶体的过程。这是宏观上除垢剂的使用导致的结果。在微观上,分子模拟技术可以帮助我们先构筑一个结垢的分子晶体的表面(如硫酸钡的),然后把做好的除垢剂分子放在该表面上进行能量优化,就可以发现除垢剂分子是以什么样的空间取向、在什么部位与晶体表面上的哪些基团亲合,以及除垢剂分子是如何混在硫酸钡分子中,进入晶体表面晶格的。这是因为除垢剂分子的部分结构的尺寸、相互作用与结垢分子的吻合,而嵌入表面晶格。如图 1.3.2 中,中心的除垢剂分子占据了两个晶格点阵的位置。然而它的露在新生成表面上的结构与结垢分子迥异,从而导致晶格继续生长受阻。高分子的长链如果长在这个除垢剂分子上,它更能在新表面上构筑起一层屏障以增强其功能。在计算机屏幕上的这种实验过程,不但能够得到除垢剂在分子水平上除垢机理的认识,而且可以在合成新

除垢剂以前了解到哪些化学结构的分子能够嵌入结垢晶格表面,而成为最有效的除垢剂。

据统计,国际上(主要是美国)的科研机构 and 名牌大学,领先应用和发展分子模拟技术,发行新杂志,冠以“computational”或“simulation”,建立新学科,推动整个高分子科学向前发展。目前,国际上的 400 多家大公司,主要是跨国集团(包括美孚石油公司、ICI、不列颠石油公司等),在组织人员,购制软件,积极应用该新技术来推动生产。

1.4 检验理论筛选实验

分子模拟正处在这样一个交叉学科的新生长点上,国际上的动向集中在三个方面:一是用分子模拟技术来“扫荡”高分子物理中以往尚不能解决的理论问题与实验问题;二是用分子模拟技术来代替以往的化学合成、结构分析、物性检测等实验而进行新材料的设计;三是分子模拟方法本身的不断发展。

在图 1.4.1 所示的发展中,要求高分子物理理论的材料化,就是要求它能够指导具体的材料。从唯象的描述到分子、原子水平的说明。这种发展导致了运用分子模拟方法,一方面对现有的理论进行检验,另一方面对设计的实验进行筛选。

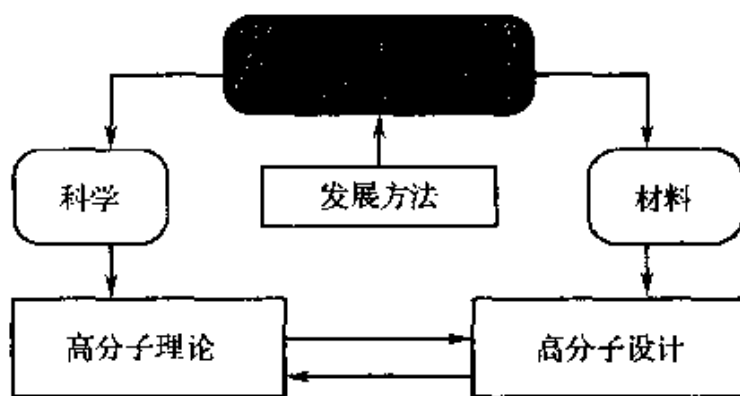


图 1.4.1 分子模拟方法的发展与高分子的科学理论和材料设计的关系

为了得到特定的物理性质,如韧性、吸水性质等,需要选用具有相应性质的高分子,通过共混的物理方法来得到具有该特定性质的高分子材料。然而没有简单可循的方法判断哪些高分子能够共混,从经验上可以提出几十种、几百种可能共混的高分子组分的方案。若从实验上来回答哪些方案是有效的,需要的时间很长。一般以年为单位计算。其中的环节包括:化学合成、结构鉴定和物性检验。用分子模拟的方法来解决这个问题会大大地缩短所用的时间。整个过程分两部分:一是用分子模拟法来评价各种方案的可行性;二是最佳的几个方案的实施。用分子模拟法来进行判断所需的时间是以月为单位计算的。

分子模拟方法是在屏幕上通过选择各种化学结构基团或片段,合成出所需的高分子链。计算设计方案中两种高分子间的相互作用,计算两组分混合的自由能。从而计算出描述该两组分组成的变化,温度的变化而成为均相成分分离成两相的相图。由此可以判断该方案是否能得到在材料使用温度区间两组分生成的是均相的热力学稳定的共混材料。

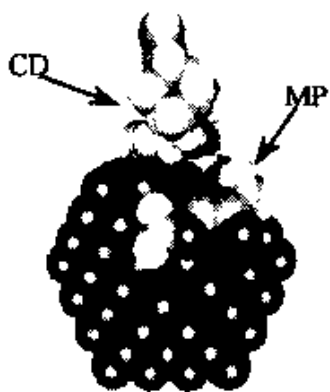


图 1.4.2 MP 在有 CD 的铂簇表面上的选择性氢化反应

化学家的研究思维活动主要是在原子分子水平上。除了分子内花样繁多的拓扑结构以外,分子间的相互作用是化学家经常考虑而又难以得其解的问题之一。分子模拟可以帮助我们认识其中的一些机理,检验一些理论。

在丙酮酸甲酯(MP)的氢化反应中,金属铂是催化剂。在这个体系中反应速度特别慢,产物不具有手性特征。当该体系再加入另一种分子(CD)后,反应速度加快,且 90% 以上的产物具有手性特征。CD 到底扮演了什么样的角色可以通过分子模拟进行考察。结果发现,CD 的存在使 MP 在金属铂表面上的吸附能降低,对该分子的吸附的构型有选择性。美国科学家 Baker 的理论认为铂簇的直径小子 3 nm 时将

失去选择性。我们的分子模拟的结果说明,铂簇的直径小到1.5nm时仍然有选择性。该结果得到了刘汉范教授实验的证实,检验了 Baker 理论的误区。

烯烃的醛化是石油工业中重要的加工工序。使用具有空间阻碍基团的磷酸化合物可以有效地影响催化剂的选择性。烯烃的醛化是双键的加成反应。催化活性中心是磷酸化合物络合的铑原子(Rh)。如图1.4.3所示,当打开双键后是末端的碳与铑相接,则生成线性醛化合物;否则 α 碳与铑相接生成支化的醛化合物。为了生成更多的线性产物,可以改变磷酸化合物上的取代基。由于该取代基较大并且位于催化中心周围的某些方向,它们造成了一个在活性中心周围部分区域的空间屏障。这些区域是反应物分子不能进入的。也就是说,反应物靠近催化中心的空间取向受到了限制。该取向的差别直接影响烯烃双键两端的哪一个碳与铑成键,是生成线性还是生成支化产物。这样两种产物产率的比应当基于反应物靠近催化中心时各种空间取向的概率。该概率可以从反应物在催化中心的各种空间取向的自由能求出。也可以近似地从它们的势能中求出。这就要建立如图示的催化剂中心与反应分子相互作用的模型,计算出各种取向的构型之间的能量差。能量

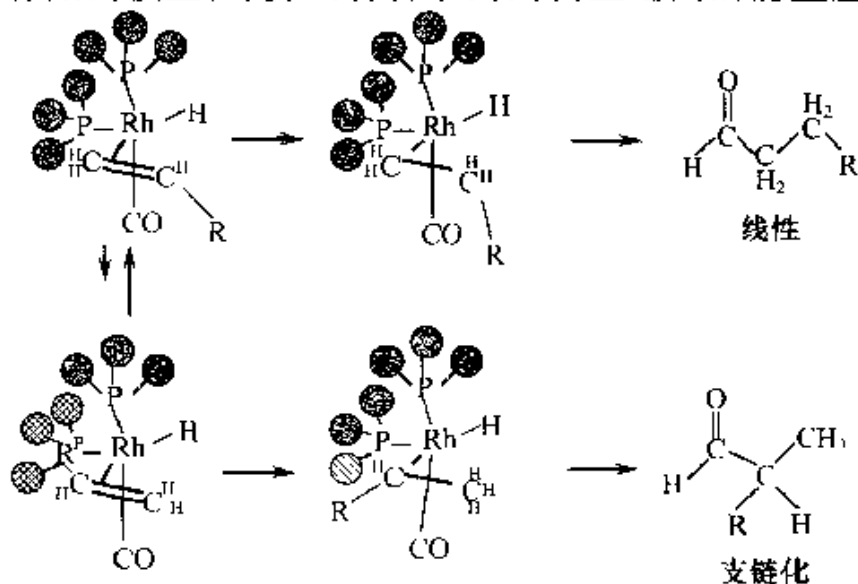


图 1.4.3 烯烃进行醛化的分子模拟示意图

低的其存在的概率大于能量高的。通过设计不同取代基的磷酸化合物络合而成的催化中心,并计算烯烃在上而的各种取向的构型之间的能量差,从而评价、筛选各种设计方案的优劣,得到催化剂选择性机理的正确认识,得到优秀催化剂设计方案的可靠选择。用同样的方法研究 Ziegler-Natta 催化剂的选择性,来控制等规立构高分子的合成(见第八章)。

1.5 第三种科学研究的方法

人类认识客观世界是通过各种实践活动来进行的。对于自然科学的真理的认识,千百年来,人们是通过实验方法与理论方法来实现的。实验方法是人们通过观测特定体系在一定的内部与外部各种条件下的变化的结果,说明一定的客观规律。理论方法是人们选用一定的物理模型,假定一些数学关系,来描述客观事物变化的规律。尽管使用理论方法的科学家大约仅占人类总数的百分之几,然而,这两种作为科学研究的方法早已深入人心,如图 1.5.1 所示。

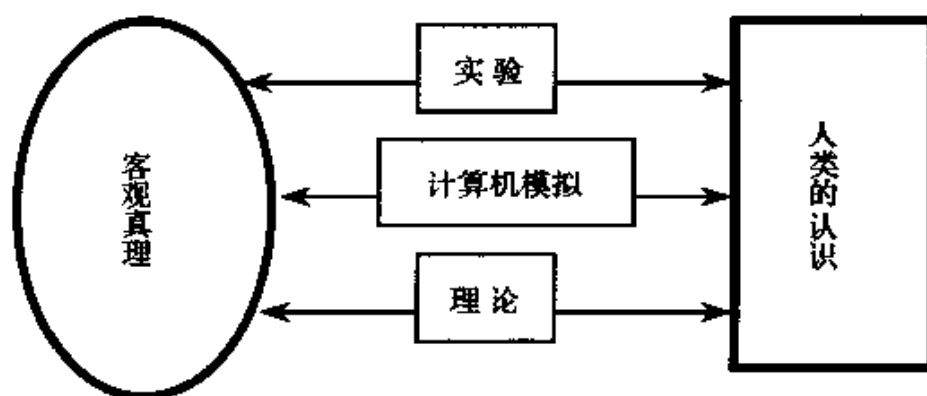


图 1.5.1 人类认识客观世界的第三种方法

当历史的车轮隆隆驶人 21 世纪时,计算机的飞速发展使通过大量的计算来模拟客观事物的变化成为可能。这就是计算机模拟方法。它既不用观测真实的客观事物,也不用假定数学关系,而是凭借着合理的分子结构模型与物理原理,按部就班地计算出客观

事物变化的过程与结果。因此我们说,这是不同于传统的那两种方法,而是人类认识客观世界的第三种方法,或人类的第三种科学研究的方法。

第二章 分子力场

分子力场是分子模拟中一个十分重要的概念,它是用经典力学进行分子模拟的基石。分子力场是原子分子尺度上的一种势能场,它描述决定着分子中原子的拓扑结构与运动行为。从量子力学上说,描述决定分子中原子的拓扑结构与运动行为的是分子的电子结构的本征性质。也就是说,分子的基态波函数确定了该体系的分子力场。从经典力学上说,分子力场是由一套势函数与一套力常数构成的。由此可以追溯到 20 世纪初,双原子分子的振动光谱的计算。当时,振动能量通过物理上的“谐振子”模型表达,其中势函数就是二次函数。因此,从这一点上讲,最早的分子力场,可以说就是在分子的振动光谱频率的计算中产生的。后来,在 20 世纪 50 年代分子力学建立与发展的时期,分子力场又被充分地发展起来了。

从历史上看,分子力场经历了振动光谱频率计算时期与分子力学发展时期。或者说,分子力场有“光谱力常数力场”与“经验势函数力场”之分。

2.1 振动光谱与力常数

在双原子分子的振动频率的计算中,用简单的二次函数就可以确定振动能量与力常数 K 的关系

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2}Kr^2 \quad (2.1.1)$$

由于只有两个原子,一个函数即可确定其空间结构。对于多原子分子,一个函数就难以确定其结构。例如水分子,用上述这个在

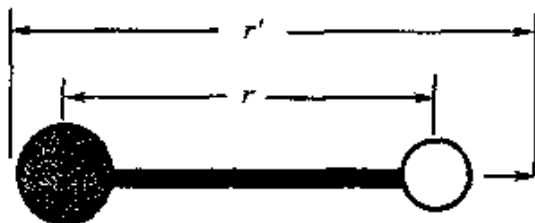
长度上确定化学键的函数，能够确定氢原子与氧原子之间的距离，即 H—O 键的长度，但尚不能确定两个氢原子间的距离。另外，在确定分子结构的描述上还有许多更加复杂的情况。为此，人们采用了对分子的内坐标的描述方法来确定分子结构的描述。

2.2 内 坐 标

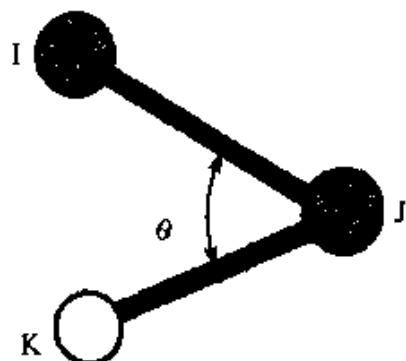
提起坐标系，人家都熟悉笛卡儿空间坐标系。对于一张桌子，当笛卡儿坐标系一确定，它处在空间中的任何位置时，它的结构都能够被该坐标系描述得清清楚楚。然而，在不同位置时结构的坐标数据不同，结构内部是否发生变化，需要从坐标数据计算出来。如果我们主要关心的是结构内部发生的变化，我们需要的是另一种坐标系。它是以确定内部结构的几何作为度量单位的。比如，以各种部位的几何长度，或以各种部位的结构形成的角度等的变化作为度量单位。这样的坐标系所确定的结构不变时，该结构的坐标数据将不随整体结构的空间位置的变化而变化。这样的坐标系即“内坐标系”(internal coordinates)，有时称“内位移坐标系”(internal displacement coordinates)。

描述分子结构的内坐标有 4 种：键伸缩内坐标、键角弯曲内坐标、面外弯曲内坐标和二面角扭转内坐标。其中，面外弯曲内坐标在分子力学的发展中转变成确定 sp^2 或 sp^3 轨道杂化结构的反转内坐标。

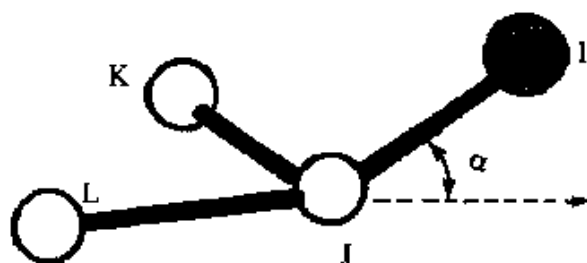
(1) 键伸缩内坐标 Δr ，其中： $\Delta r = r' - r$ 。



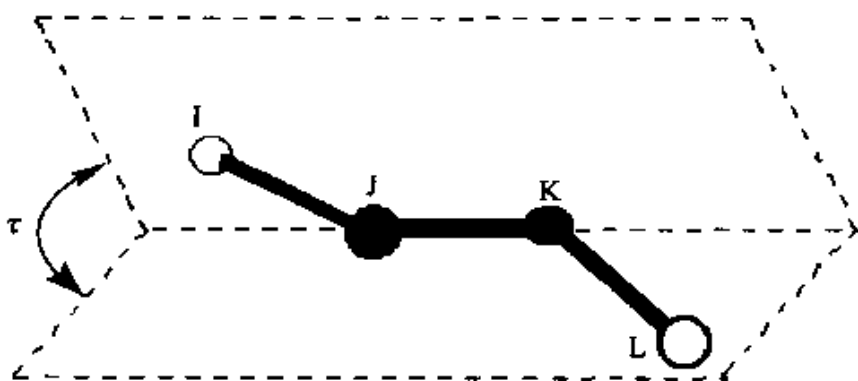
(2) 键角弯曲内坐标 $\Delta\theta$ ，是 $\angle IJK$ 的变化。



(3) 面外弯曲内坐标 $\Delta\alpha$, 是键 IJ 与平面 JKL 的夹角的變化。



(4) 二面角扭转内坐标 $\Delta\tau$, 是平面 IJK 与平面 JKL 所夹角的變化。



2.3 光谱力常数力场

在多原子分子的振动势能的表达上, 仍然使用二次函数, 把内坐标与振动能量的变化联系起来。这样, 对于一个分子体系的势能可用

$$V = \frac{1}{2} \sum_i K_i (\Delta R_i)^2 \quad (2.3.1)$$

表示,其中 i 针对所有的内坐标, R_i 为第 i 个内坐标, K 为相应的力常数。这种表达是内坐标描述的势能矩阵的对角元之和。一般认为,非对角元即交叉项不可忽视,而光谱力常数力场包括

$$V = V_{\text{对角元}} + V_{\text{交叉项}} \quad (2.3.2)$$

第 i 个内坐标与第 j 个内坐标的交叉项势能的通式为

$$V_{ij} = \sum f_{ij}(\Delta R_i, \Delta R_j) \quad (2.3.3)$$

在光谱学家的实践中,有意义的交叉项是 Δr_i 与 Δr_j , Δr_i 与 $\Delta \theta_j$, $\Delta \theta_i$ 与 $\Delta \theta_j$ 。因此,具有 n_1 个 Δr 、 n_2 个 $\Delta \theta$ 、 n_3 个 $\Delta \alpha$ 和 n_4 个 $\Delta \tau$ 内坐标的分子体系,其光谱力常数力场通常表达为

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_1} K_i^r (\Delta r_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_2} K_i^\theta (\Delta \theta_i)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_3} K_i^\alpha (\Delta \alpha_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_4} K_i^\tau (\Delta \tau_i)^2 \\ & + \sum_{ij} f_{ij}^{rr} (\Delta r_i, \Delta r_j) + \sum_{ij} f_{ij}^{r\theta} (\Delta r_i, \Delta \theta_j) \\ & + \sum_{ij} f_{ij}^{\theta\theta} (\Delta \theta_i, \Delta \theta_j) \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

其中前 4 项是对角元项,后 3 项为交叉项。使用的力常数能够从光谱实验中得到,也可以从理论方法求解的势能矩阵元的二阶导数得到

$$K_R = \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \quad (2.3.5)$$

$$f_{RR'} = \frac{\partial^2 V}{\partial R \partial R'} \quad (2.3.6)$$

对于水分子,两个氢原子与一个氧原子,共有 3 个内坐标,由 Δr_1 、 Δr_2 与 $\Delta \theta$ 构成。由于 Δr_1 与 Δr_2 是同一种内坐标,都是 $\Delta(\text{H—O})$,具有相同的力常数 K_r ,从力常数矩阵

$$\begin{matrix} \Delta r_1 & \Delta r_2 & \Delta \theta \\ \Delta r_1 & \left[\begin{matrix} K_r & f_{rr} & f_{r\theta} \\ f_{rr} & K_r & f_{r\theta} \\ f_{r\theta} & f_{r\theta} & K_\theta \end{matrix} \right] \\ \Delta r_2 & \\ \Delta \theta & \end{matrix} \quad (2.3.7)$$

可以看出,总共需要 4 种力常数。用这些内坐标代入式(2.3.4),其结构的小幅度变化可以得到该分子力场的描述。

在振动光谱频率的计算中,用上述势能构成的分子体系的哈密顿表达的运动方程,按 Wilson 的 GF 矩阵法求解^[1],能够得到各种振动自由度的该分子结构的最大振幅,以及相应的振动频率。

用光谱力常数分子力场计算纤维素分子链的受力形变从而求得力学模量出现在 1934 年。用该分子力场调整优化分子的初始结构出现在 20 世纪 60~70 年代^[2]。

然而,该分子力场有一些难以克服的弱点:(1)力常数在不同分子体系间的移用性差;(2)多余坐标问题;(3)没有表达非键相互作用。所谓“力常数在不同分子体系间的移用性差”,是指化学基团相同的内坐标在不同的分子结构中时会有不同的力常数。这是因为,在光谱力常数分子力场中内坐标与力常数是一一对应的,内坐标总数为 $3N-6$ 。一个基团附近的化学结构的变化将引起该基团电子结构的变化。该变化影响到与之对应的力常数。对于化合物 $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ 与化合物 $\text{Ph}-\text{CO}-\text{Ph}$ (Ph 为苯基),它们都含有羰基 $\text{C}=\text{O}$ 。对于羰基伸缩内坐标,其力常数在两个化合物中却不一样,前者比后者大。也就是说,从前者得到的力常数, $K_{\text{C}=\text{O}}$,不能够用到后者的羰基上。这就是光谱学家讨论的“力常数移用性差”的问题。这是光谱力常数分子力场的弱点之一。

多余坐标问题,是说一个分子体系的内坐标数超出了该体系的自由度。 N 个原子的分子体系的线性独立的自由度为 $3N-6$ 。水分子有三个原子,自由度为 3,体系的全部内坐标恰好也为 3。然而,对于甲烷分子,原子数为 5,自由度为 9,而体系的全部内坐标为 10,多余一个内坐标。由于一个分子体系的力常数矩阵是对

应于 $3N-6$ 个内坐标,或者说每个力常数都有确定的内坐标相对应。多余坐标的出现将会使力常数不确定。为此,人们采用对称组合的内坐标,如苯分子的键角弯曲内坐标共有 18 个,表达成 12 个对称内坐标而去掉 6 个多余内坐标^[1],从而给分子体系的内坐标表达与分子力场的广泛使用带来不便。

2.4 经验势函数力场

经验势函数力场与光谱力常数力场不同。定义该分子力场,不但要指定函数形式,还要指定力场参数,即力常数。这样一来,两种力场可以有相同的函数形式,但是不相同的力场参数。此外,具有相同函数但不同的力场参数,或不同函数形式的力场,却可以给出精度接近的结果。一个力场应被视为一个整体,不可以分成独立的能量项,或用不同力场之间的力场参数相互混杂。因为任何一种逾越该整体的运用都将是一种新的近似。然而,同一力场中的一些项目却足以独立于其他项(尤其是键伸缩项和键角项),并在一般情况下进行可以接受的近似。

用于分子模拟的力场最初被设计用来再现结构性质,后来被用来预测其他性质,如分子光谱。然而分子力学目前尚不能比较精确地预测分子光谱。尽管如此,尝试预测包含在参数化过程的性质是有益的。

函数形式和力场参数的可移植性是分子力场的一个重要性质。移植性意味着同样一套参数可以用来模拟一系列相关分子,而无需为每一个单独分子重新定义一套参数。如果我们想用力场来做预测,那么移植性显然是非常重要的。只有对一些特别需要精确运算的小体系,才有必要针对指定分子开发新的模型。

对分子力学做深入的分析时,应该切记这一点,就是力场是经验性的,对分子力场而言不存在真正正确的形式。当然,如果一种函数形式表现得比另一种形式好,只能说这种形式更可取。一般来讲,多数力场采用了相同的函数形式,并假设这是个最优的函数

形式。当然,这种模型遵从了现存体系中的相互作用的有用的物理图像,但其函数应该有更好的形式,尤其是在开发针对新一族分子的力场时。用于分子力场中的函数形式常常在精确度和计算效率之间妥协,最精确的函数形式可能是相当费时的。随着计算机性能的提高,采用更复杂精确的函数形式越来越变得可能了。另外一点值得考虑的是,函数形式应该有利于进行能量优化和分子动力学计算,即要求函数相对于原子坐标易于求一阶导数和二阶导数。

大多数力场共同面对的概念就是“原子类型”。进行量子力学计算的输入值,必须指明原子核存在时的原子序号,以及体系构型、总电荷和自旋多重度。对分子力场而言,总电荷和自旋多重度不必明确指明,但需要给体系中的每个原子分配原子类型。这种原子类型,不仅仅指某个原子的原子序数,还包括原子的杂化状态,有时也指原子的局部环境。例如,大多数力场都对这样三类碳原子做以区分,即 sp^3 杂化碳(四面体构型)、 sp^2 碳(三角形)和 sp 杂化碳(线形)。每种力场参数都可以用这些原子类型来表示,所以四面体碳的参比键角应是 109.5° , 三角形碳的键角应是 120° 。在一些力场中,这种原子类型反映了邻居环境和杂化状态,并可以扩展到其他原子。常常可以发现,用来模拟特定族类分子的力场往往使用特定的原子类型,而不像具有一般用途的力场那样。

当然,分子力场有它的不足:①不能描述电子的跃迁(包括质子的吸附);②不能描述电子转移现象;③不能描述质子的传递(如酸碱反应)。但这不影响其优越性的发挥。

事实上,到目前为止,人们已经发展了多种分子力场,如 CFF^[3]、MM2、MMP2、MM3^[4]、AMBER^[5]、CHARMM^[6]、DREIDING^[7]、UFF^[8] 以及 COMPASS^[9] 等。

2.4.1 DREIDING 力场

1990 年,Mayo 和 Goddard^[7] 建立了一个有历史意义的分子力场——DREIDING。因为它第一次突破了分子力场仅能描述少数

有限的原子组成的分子,而成为能够描述大量的有机物、生物分子和所有主族无机分子的普适的分子力场。很有特点的是,该分子力场基于原子轨道杂化的简单原则提出同类力常数合并的概念,即对于不同原子组成的单键(C—C, C—O, C—N 等)具有同一的力常数。它们的差别体现在成键半径的几何参数上。总势能为键合能与非键合能之和

$$V_{\text{总}} = V_{\text{键合}} + V_{\text{非键合}} \quad (2.4.1)$$

键合能包括四项

$$V_{\text{键合}} = V_{\text{键伸缩}} + V_{\text{键角弯曲}} + V_{\text{中心排斥}} + V_{\text{扭转}} \quad (2.4.2)$$

这四项与 2.2 节描述的四种内坐标是一样的,或者说,键合项的势能是内坐标的函数

$$V_{\text{键伸缩}} = \frac{1}{2} K_r (r - r_0)^2 \quad (2.4.3)$$

$$V_{\text{键角弯曲}} = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.4.4)$$

$$V_{\text{中心排斥}} = \frac{1}{2} C (\cos\alpha - \cos\alpha_0)^2 \quad (2.4.5)$$

$$V_{\text{扭转}} = \frac{1}{2} K_\tau [1 - m \cos(n\tau)] \quad (2.4.6)$$

其中:中心排斥项是 2.2 节中的面外弯曲内坐标的另一种表达。在本分子力场中,不但要表达传统的 sp^2 杂化的面外弯曲的结构,还要表达 sp^3 杂化的四面体结构。当 IJKL 各原子在同一个平面,即符合 sp^2 杂化时, $\alpha_0 = 0^\circ$; 当 IJKL 各原子处于四面体的结构时, $\alpha_0 = 54.74^\circ$ 。式(2.4.5)中的常数 $C = K_\alpha / \sin^2 \alpha_0$ 。该势函数并未使用 $\Delta\alpha$ 而是使用 $\Delta\cos\alpha$ 。这是为了避免在 sp^2 杂化的结构趋于 180° 或 0° 时得不到零的导数。

在扭转势能项(2.4.6)中, K_τ 是位垒高度力常数, n 为函数的周期性,如 C—C 键的周期性为 3。 m 为相因子,当顺式能量为极小时, $m = +1$; 当顺式能量为极大时, $m = -1$ 。有时候,一个键的扭转势能需要多重周期函数表达,即每一种周期性都有一个相同

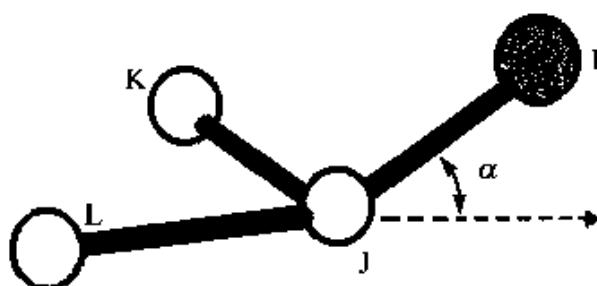


图 2.4.1 DREIDING 力场中的中心排斥能量项所涉及
的四个原子与线-面夹角 α

的表达式,只是 K_r 、 n 、 m 不同,然后加和。在 DREIDING 力场中,对于 σ 键, $K_r = 2.0 \text{ kcal/mol}$ 。并且对于重叠扭转内坐标要实施均分的原则。如:乙烷的两个碳共有重叠的扭转内坐标 $3 \times 3 = 9$ 个。因此,计算每个内坐标的力常数为 $2/9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于双键, $K_r = 45 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如:取代的乙烯的两个碳共有重叠的扭转内坐标 $2 \times 2 = 4$ 个,因此计算每个内坐标的力常数为 $45/4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在 DREIDING 力场中,原子种类的标识使用 5 个字符的长度。头两位字符表示一种元素,如 C_ 代表碳,Sn 代表锡;第三个字符表示该原子的轨道杂化状态,如为 1 代表 sp^1 ,2 代表 sp^2 ,3 代表 sp^3 ,R 代表共轭的 sp^2 ;第四位表示包含氢原子的个数,如 C_32 代表用一个组合原子近似的 CH_2 基团;第五位用来表示一些特殊的情况,如 H---A 代表一个可以形成氢键的氢原子。

非键合能包括三项

$$V_{\text{非键合}} = V_{\text{范德华}} + V_{\text{静电}} + V_{\text{氢键}} \quad (2.4.7)$$

该分子力场在计算非键合能时,采取排除 12、13 或包括 14 原子对的原则。其中

$$V_{\text{范德华}} = D_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.4.8)$$

定义的参数是描述同核原子的,不同原子的情况采用组合平均方法。如几何平均方法

$$(D_0)_{ij} = \sqrt{(D_0)_i (D_0)_j} \quad (2.4.9)$$

$$(r_0)_{ij} = \sqrt{(r_0)_i (r_0)_j} \quad (2.4.10)$$

或用算术平均方法

$$(r_0)_{ij} = \frac{1}{2} [(r_0)_i + (r_0)_j] \quad (2.4.11)$$

$$V_{\text{静电}} = C_0 \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (2.4.12)$$

其中, $C_0 = 332.0637$ 使得到的能量的单位是 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$V_{\text{氢键}} = D_0 \left[5 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 6 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{10} \right] \quad (2.4.13)$$

采用 12-10 指数的函数, 并定义产生氢键的几何条件为: 给体原子 D, 氢原子与受体原子 A 所成角度的补角 θ 应在 $175^\circ \sim 180^\circ$, 而 DA 之间的距离 r 要小于 $3\text{\AA}$ 。

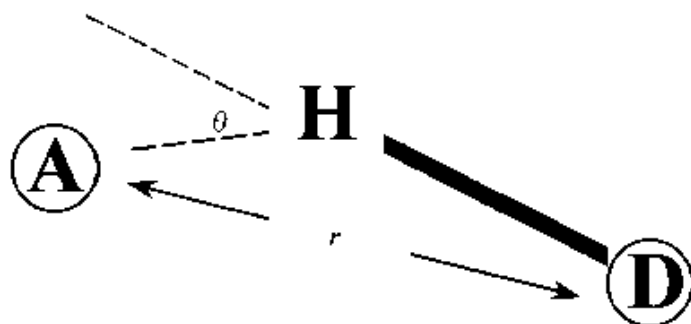


图 2.4.2 氢键的几何(D 为给体, A 为受体)与产生氢键的几何条件: $175^\circ < \theta < 180^\circ$, $r < 3\text{\AA}$

表 2.4.1 与表 2.4.2 给出了部分 DREIDING 力场的共价键的几何参数与范德华相互作用参数。对于键伸缩力常数, $K_r(n) = 700n \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}$ 。其中 n 为键级。对于键角弯曲力常数, $K_\theta = 100 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2}$ 。对于中心排斥力常数, 在平面结构或有四个键连接的四面体结构时, $K_a = 40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2}$ 。当遇到三个键的四面体结构时(如 NH_3), $K_a = 0$ 。更详细的关于 DREIDING 2.01 分子力场的各种参数, 在本书后附的软盘中, 请查阅。文件名为“Dreiding.par”。

表 2.4.1 DREIDING 力场的几何参数(部分)

原子	R_0	θ_0	原子	R_0	θ_0
H_	0.330	180.0	Si3	0.937	109.471
B_2	0.790	120.0	P_3	0.890	93.3
C_3	0.770	109.471	S_3	1.040	92.1
N_2	0.615	120.0	Cl	0.997	180.0
O_R	0.660	120.0	Ga3	1.210	109.471
F_	0.611	180.0	Fe	1.285	90.0

表 2.4.2 DREIDING 力场的范德华相互作用参数(部分)

原子	R_0	D_0	原子	R_0	D_0
H	3.1950	0.0152	C_R1	4.2300	0.1356
H_A	3.1950	0.0001	C_34	4.2370	0.3016
C	3.8983	0.0951	C_33	4.1524	0.2500
N	3.6621	0.0774	C_32	4.0677	0.1984
F ²⁺	4.5400	0.055	C_31	3.983	0.1467
O	3.4046	0.0957	Ga	4.3900	0.4000
F	3.4720	0.0725	Ge	4.2700	0.4000
Cl	3.9503	0.2833	As	4.1500	0.4100
Br	3.9500	0.3700	Al	4.3900	0.3100
I	4.1500	0.5100	Sn	4.4700	0.5500

2.4.2 UNIVERSAL 力场

UNIVERSAL 力场(UFF)是 1992 年由 Rappé 及其合作者开发完成的^[8]。它是一种优越的、具有更普适用途的力场。参数遍及整个元素周期表。所有的 UNIVERSAL 分子力场参数按照一套元素、杂化、连接性的规则产生。其合理性已被许多结构类型仔细证实过。这些结构类型包括：主族化合物^[10]、有机化合物^[11]以

及金属络合物(如虚原子)^[12]。UNIVERSAL 力场是与电荷平衡(QEq)^[13]方法协同开发的。因此,建议电荷平衡计算方法与UNIVERSAL力场一同使用。

首先,UFF 总势能的表达中没有氢键项,即非键合项中只有两项

$$V_{\text{非键合}} = V_{\text{范德华}} + V_{\text{静电}} \quad (2.4.14)$$

UFF 的原子类型也是由五个字符构成。除元素名称外,另有如下的其他特征:

(1) 前两个字符代表元素符号。

(2) 第三个字符代表杂化态或构型,如:1 = 线形,2 = 三角形(sp^2),R = 共扼键中的一个 sp^2 原子,3 = 四面体(sp^3),4 = 平面四边形配位,5 = 三角双锥形配位,6 = 八面体配位。

(3) 第四个和第五个字符指示了诸如氧化态等的特征,如:Rh6+3 代表八面体的 Rh 处于 +3 价的氧化态;H_b 指示一个乙硼烷桥联氢类型;O_3_z 代表适合于分子筛的结构氧类型。

UFF 是纯粹的对角、简谐力场。其键伸缩描述为简谐振动形式,键弯曲采用三项的 Fourier 余弦函数展开式,二面角和面外弯曲采用余弦 Fourier 展开式;van der Waals 作用采用 Lennard-Jones 函数表达,静电相互作用描述为原子点电荷并符合具有距离依赖性的 Coulomb 定律。

下面分项简介使用的能量项的函数形式:

(1) 键伸缩

键伸缩能 E_b 只依赖于键接的两个原子间的键长 R 的变化

$$E_b = \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} K_b (R - R_0)^2 \quad (2.4.15)$$

其中: R_0 为键长,单位为 Å; K_b 为力常数,单位为 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-2}$ 。

该力场的特殊之处在于 R_0 的定义

$$R_0 = r_i + r_j + r_{\text{BO}} + r_{\text{EN}} \quad (2.4.16)$$

其中:前两项是各个原子的成键半径; r_{BO} 是键级校正, r_{EN} 是电负

性校正。采用 Pauling 类型的键级校正来改善单键的成键半径,该分子力场有

$$r_{BO} = -\lambda(r_i + r_j)\ln n \quad (2.4.17)$$

其中: n 为键级; $\lambda = 0.1332$ 。电负性的校正采用 O'Keeffe 和 Brese^[14] 的表达

$$r_{EN} = r_i r_j (\sqrt{\chi_i} - \sqrt{\chi_j})^2 / (\chi_i r_i + \chi_j r_j) \quad (2.4.18)$$

例如,对于 Si—O₃ 键,电负性校正值是 0.0533。

这里,伸缩力常数不像在 DREIDING 力场中基本是简单分类而不变的。UFF 的伸缩力常数要一个一个地求出来。它依据这样的假定,键合是由离子项 Z_i 的吸引(包括对 H₂)和 Pauling 的短程排斥项来主宰。该力常数为(kcal·mol⁻¹)

$$K_b = 664.12 \frac{Z_i Z_j}{R_0^3} \quad (2.4.19)$$

算出酰胺基上的 C—N 键的伸缩力常数为 1293kcal·mol⁻¹·Å⁻²。

(2) 键角弯曲

在 UFF 力场中,有关键角的形变都采用傅里叶级数展开式。原因是:①不会碰到奇异点;②适合分子动力学模拟中发生的大形变的情况;③可以直接调整各级参数 C_n ,以满足物理与边界的需要。键角弯曲内坐标如 2.2 节所描述,由 IJK 原子构成一个夹角 θ 。该键角弯曲的能量只是键角 θ 的函数,表示为

$$E_\theta = K_\theta [C_0 + C_1 \cos(\theta) + C_2 \cos(2\theta)] \quad (2.4.20)$$

其中: $C_2 = 1/[4 \sin^2(\theta_0)]$, $C_1 = -4C_2 \cos(\theta_0)$, 而 $C_0 = C_2[2\cos^2(\theta_0) + 1]$ 。 θ_0 取自表 2.4.3,而 K_θ 需要计算。同计算伸缩力常数一样的近似,从该角度能量的二阶导数求得

$$K_\theta = \beta \frac{Z_I Z_K}{r_{IK}^5} r_{IJ} r_{JK} [r_{IJ}^3 r_{JK} (1 - \cos^2 \theta_0) - r_{IK}^2 \cos \theta_0] \quad (2.4.21)$$

其中: $\beta = 664.12/r_{IJ} r_{JK}$ 。

表 2.4.3 UFF 分子力场的原子参数(部分)

原子	键合		非键合			有效电荷 Z_i (静电单位)
	R_i /Å	ν_{ij} /°	λ_i /Å	D_{ij} /kcal·mol ⁻¹	ξ	
H ₁	0.354	180.0	2.886	0.044	12.0	0.712
C ₃	0.757	109.47	3.851	0.105	12.73	1.912
N _R	0.699	120.0	3.660	0.069	13.407	2.544
Zr ₃₊₄	1.564	109.47	3.124	0.069	12.0	3.667
Si ₃	1.117	109.47	4.295	0.402	12.175	2.323
O _{3_z}	0.528	146.0	3.500	0.060	14.085	2.300

(3) 二面角(扭转)

如 2.2 节所描述,二面角指平面 IJK 和平面 JKL 之间的夹角,正值表示由 J 到 K 顺时针旋转; $\theta = 0^\circ$ 表示顺式(cis)构象; $\theta = 180^\circ$ 表示反式(trans)构象。其能量表达仍用级数展开。通过设定 $C_0 \approx 1$, $C_n = \cos(n\tau_0)$, 我们有

$$E_\tau = \frac{1}{2} K_\tau [1 - \cos(n\tau_0) \cos(n\tau)] \quad (2.4.22)$$

其中: K_τ 为旋转势垒,单位为 kcal·mol⁻¹。当 J 原子与 K 原子都是 sp³ 杂化的, $n = 3$, $\tau_0 = 180^\circ$ (或 60°)。当 J 原子为 sp² 杂化的而 K 原子是 sp³ 杂化的, $n = 6$, $\tau_0 = 0^\circ$, 这时, $K_\tau \approx 1$ kcal·mol⁻¹。当 J 原子与 K 原子都是 sp² 杂化的, $n = 2$, $\tau_0 = 180^\circ$ (或 60°)。各种原子组合的位垒常数来自于表 2.4.4 中位垒参数的几何平均

$$K_{sp^3} = \sqrt{V_J V_K} \quad (2.4.23)$$

对于 sp² 杂化的,用下式求得

$$K_{sp^2} = 5 \sqrt{U_J U_K} [1 + 4.18 \ln(BO_{JK})] \quad (2.4.24)$$

其中: BO_{JK} 是该键的键级; U_i 是确定的常数。对于从第二周期到第六周期的元素,该值分别为 2.0, 1.25, 0.7, 0.2, 0.1。

表 2.4.4 扭转位垒的参数

原子	V_t /kcal·mol ⁻¹	原子	V_t /kcal·mol ⁻¹	原子	V_t /kcal·mol ⁻¹
C_3	2.119	S_3	0.484	Sb3	1.100
N_3	0.450	Ge3	0.701	Te3	0.300
O_3	0.018	As3	1.500	Pb3	0.100
Si3	1.225	Se3	0.335	Bi3	1.000
P_3	2.400	Sn3	0.199	Po3	0.300

(4) 面外弯曲 (中心排斥)

如图 2.4.1 所描述,UFF 所指的面外弯曲为 IJ 键与平面 JKL 的夹角 α 。由 α 波动带来的能量变化是

$$E_\alpha = K_\alpha (C_0 + C_1 \cos \alpha + C_2 \cos 2\alpha) \quad (2.4.25)$$

对于 C_2 和 C_R 的 sp^2 类型的原子, $C_0 = 1, C_1 = -1, C_2 = 0$ 。如果是碳与 O_2 相连, $K_\alpha = 50 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于乙烯和苯的共振的碳碳键, $K_\alpha = 6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5) 范德华相互作用

UFF 的范德华相互作用采用 Lennard-Jones 形式

$$E_{\text{vdw}} = D_0 [(R_0/R_{ij})^{12} - 2(R_0/R_{ij})^6] \quad (2.4.26)$$

输入值为 R_0 和 D_0 。

由于计算长程相互作用时巨大数目的原子对需要处理。为提高计算效率,引入截断函数,如样条函数

$$S(R_{ij}^2, R_{\text{on}}^2, R_{\text{off}}^2) \quad (2.4.27)$$

其中: $R_{ij} \geq R_{\text{off}}$ 时, $E = 0$; $R_{\text{on}} \leq R_{ij} \leq R_{\text{off}}$ 时, E 逐渐地平滑地下降到 0。UFF 默认的截断距离 $R_{\text{on}} = 11\text{\AA}$, $R_{\text{off}} = 14\text{\AA}$ 。引入截断函数后,范德华能量表达式为

$$E_{\text{vdw}} = \sum_{R_{ij} < R_{\text{outoff}}} E_{\text{vdw}} S(R_{ij}^2, R_{\text{on}}^2, R_{\text{off}}^2) \quad (2.4.28)$$

(6) 静电相互作用

静电相互作用的表达式为

$$E_{\text{静电}} = C_0 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right) \quad (2.4.29)$$

其中: q_i 和 q_j 表示电荷, 电子单位; R_{ij} 为原子间距离, Å; ϵ , 介电常数, 真空时, $\epsilon = 1$; C_0 为转换因子, $C_0 = 332.0637$ 。静电能的单位是 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

考虑到静电相互作用是比范德华相互作用更强的长程作用, 在保证计算精度的前提下, 有必要引入势能截断函数, 以减少计算量。UFF 的静电势能截断函数与范德华的相同, 因此, 静电相互作用的最终表达式为

$$E_{\text{静电}} = C_0 \sum_{R_{ij} < R_{\text{cutoff}}} E_{\text{静电}} S(R_{ij}^2, R_{\text{on}}^2, R_{\text{off}}^2) \quad (2.4.30)$$

2.4.3 COMPASS 力场

COMPASS 一词出自 Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies。这是第一个出自量子力学从头计算的力场。该力场不但能够模拟孤立分子的结构、振动频率、热力学性质等, 重要的是它能够模拟出更准确的凝聚态的结构与性质。后者是以往的分子力场所不及的, 因为一般分子力场中非键合项的原子对势函数以及力常数是从单原子分子体系的数据组合而来的, 并未做更严格的考核。而在 COMPASS 中不同了, 非键相互作用势函数与力常数是在分子动力学模拟分子液体与晶体中不断优化出来的。另外, MM2、DREIDING、UFF 等力场的振动频率计算结果误差很大, 一般平均超过 100cm^{-1} , 对于键角弯曲振动峰要差到 200cm^{-1} 以上。在 COMPASS 中该误差已降到 $30 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ 。

为了得到对势能面更加准确的描述, COMPASS 采用更加复杂的一套势能函数。其函数形式与 CFF^[14] 力场是一致的, 即采用级数展开达三项的形式。如键伸缩能

$$E_b = k_2(b - b_0)^2 + k_3(b - b_0)^3 + k_4(b - b_0)^4 \quad (2.4.31)$$

还有键角弯曲能、扭转能都采取三项加和三个力常数。除了一般的面外弯曲能外,该分子力场增加了大量的交叉项,包括:键伸缩/键伸缩,键伸缩/键角弯曲,键伸缩/扭转,键角弯曲/扭转,键角弯曲/键角弯曲等能量项。对于非键合能量项部分,不同之处在于范德华能采用 Lennard-Jones-9-6 函数

$$E_{\text{范德华}} = \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.4.32)$$

在可测量的同种原子对参数 ϵ 、 r^0 的基础上,采用六次方平均的方法,而不是二次方平均,计算不同种原子对的参数

$$r_{i,j}^0 = \left(\frac{(r_i^0)^6 + (r_j^0)^6}{2} \right)^{1/6} \quad (2.4.33)$$

$$\epsilon_{i,j} = 2 \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \left(\frac{(r_i^0)^3 \cdot (r_j^0)^3}{(r_i^0)^6 + (r_j^0)^6} \right) \quad (2.4.34)$$

为了验证 COMPASS 力场的有效性,孙淮及其他研究者曾经对单个分子、液态分子及晶体分子共 28 类分子进行模拟验证。各类分子除了包括大多数普通的有机分子,还有气态小分子和高分子材料。其中高分子材料有:烷烃^[15]、聚氧乙烯^[16]、聚硅氧烷^[17]、聚氨酯^[18]、聚硅烷^[19]、聚磷腈^[20]和芳族聚酯^[21]。

作为一个高质量的分子力场,COMPASS 除了具有上述优点外,还是第一个把以往分别处理的有机分子体系的力场与无机分子体系的力场统一的分子力场。COMPASS 能够模拟小分子与高分子,一些金属离子、金属氧化物与金属。它所覆盖的领域正是近年来材料科学发展所需要的。

COMPASS 在处理有机与无机分子体系时采取了分类别处理的方式,然而所有的参数都按同样的方式得到。因此,两类体系的混合仍然能够被合理地描述出来:对于有机共价分子体系,COMPASS 采用 CFF 分子力场的基本模式;对于金属卤化物或纯的离子体系,COMPASS 采用离子模型处理;对于金属本体的结构,用 LJ 9-6 函数式描述范德华相互作用;对于金属与过渡金属氧化物,采用了一个准离子模型。

2.4.3.1 共价键模型类

对所有的有机分子和无机共价键分子,包括小分子与高分子,使用 CFF 的函数形式。总能量由成键的(包括主项和交叉项)和非键的两部分相互作用构成

2.4.3.2 离子模型类

COMPASS 采用了一个简单的离子模型^[22],包括静电项和范德华项。在该模型中,每个原子都处理成非键的粒子,即粒子间没有特殊的拓扑连接方式与特殊的距离,而粒子的堆砌结构是依赖于不同离子之间的强的静电引力与范德华斥力决定的。在此模型中,不采用键端电荷差确定原子电荷的方法。

2.4.3.3 准离子模型类

所谓“准离子模型”即处理的原子体系介乎于纯离子与共价键体系之间。这里仍然采用了在离子模型中使用的方式,把每个原子描述成非键合的粒子。该模型的能量是由两部分组成:直接接触原子间的能量和不接触原子间的能量。对于不接触原子间的能量,仍然用静电能与范德华能公式。对于直接接触原子间的能量,采用下式

$$E_{ij} = \epsilon \{ \exp[-2\alpha(r_{ij} - r_{ij}^0)] - 2\exp[-\alpha(r_{ij} - r_{ij}^0)] \} f_s + (1 - f_s) \frac{C_6}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.4.35)$$

其中

$$f_s = \frac{1}{1 + e^{20(r_{ij} - r_{ij}^0)}} \quad (2.4.36)$$

即摩斯色散函数与静电相互作用项的加和。

2.4.3.4 金属模型类

用分子力场的方法准确地描述金属与金属合金是一个很难的

课题。COMPASS 仍然使用比较粗糙的模型来描述纯金属的本体。所用参数来自于对体系的晶格能与结构的能量优化的结果。金属原子仍然处理成非键合的粒子,其相互作用通过 LJ9-6 函数计算。其参数的贡献既包括接触原子间的,也包括远程原子间的。也就是说,这两种相互作用用同一参数、同一函数一揽子计算出来。这种近似的优劣需要实践的考察。

表 2.4.5 COMPASS 分子力场覆盖的化学结构

名 称	分子式
A 类	
烷烃	C_nH_{2n+2}
烯烃	C_nH_{2n}
炔烃	C_nH_n
苯与芳香族	$C_6H_6, -C_6H_5, C_{12}H_{10}$
环烃	C_nH_{2n}
醚	$-R-O-R-$
Acetals	$-C(OR)_2-$
醇	$-R-OH$
酚	$Ar-OH$
胺	$-NR_2$
氨	NH_3
醛与酮	$-CO-$
羧酸	$-COOH$
酯	$-COO-$
碳酸	$-OCOO-$
酰胺	$-CONH-$
氨基甲酸盐/尿烷	$-OCONH-$
硅氧烷	$-Si-O-Si-$
硅烷	$-Si-Si-$
气体分子	$O_2, N_2, H_2, H_2O, CO, CO_2, CS_2, SO_2, SO_3, NO,$ $NO_2, NH_3, He, Ne, Ar, Kr, Xe$
卤代烷	$R-X (X = F, Cl)$
腈	$-N \equiv PX_2- (X = F, Cl, NR, OR, R)$
硝基	$-NO_2$
氰代烷	$R-CN$
异氰	$RNCO$

续表

名 称	分子式
硫醚	RSR
巯基	RSH
Amineoxides	NR ₃ O
芳香卤化物	Ar—Cl, Ar—F
Cyanide	—N≡C—O
Nitrates	R—O—NO ₂
B类	
金属	Al, Na, Pt, Pd, Au, Ag, Sn, K, Li, Mo, Fe, W, Ni, Cr, Cu, Pb, Mg
金属离子	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
金属氧化物	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, MgO, CaO, SrO, BaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SnO ₂ , SiO ₂

2.5 电荷平衡法

由于经典的分子力学和分子动力学的计算中,都要考虑静电相互作用,因而如何更接近实际地描述分子中原子所带的净电荷,显得尤为重要。在诸多的描述分子内电荷分配的方法中,电荷平衡法(QEq)^[13]是颇有创意的一种。

QEq 是一种确定分子内部电荷分布的实验性近似,需要的数据是原子的离子化势、电子亲和势以及原子半径。因此,QEq 方法得到的电荷反映分子环境的变化。其数值可以与实验得到的偶极距以及通过精确 *ab initio* 计算的电子势能而得到的原子电荷很好地吻合。一个分子的几何构型确定后,相应的净电荷可由 QEq 方法方便地得到。QEq 方法可以广泛地适用于任何材料,如高分子、陶瓷、半导体、生物材料及金属等的电荷分配。

分子中原子的电荷随分子构型的变化而变化,是 QEq 有别于其他方法的长处之所在。而以往的方法中^[23-26]分子中的电荷在初始构型下分配后,各个原子上的净电荷就被固定住。尽管在后

续的优化计算中构型发生变化,相应的静电环境也有变化,净电荷仍取初始值。这种惯性融合在静电势的介电常数中,自然会给计算带来额外的不确定性。

下面简介电荷平衡(QEq)方法分配分子内原子电荷的主要原理。

2.5.1 电荷依赖于原子能量

孤立原子的能量随电荷而变化,选定中性参考点后(后续公式中的 Q 代表电荷),原子 A 的能量可表达为^[27]

$$E_A(Q) = E_{A0} + Q_A \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} + 1/2 Q_A^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0} + \dots \quad (2.5.1)$$

只计二阶导数以前的项,当 $Q = \pm 1$ 时分别有

$$E_A(+1) = E_{A0} + \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} + 1/2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0} + \dots \quad (2.5.2)$$

$$E_A(0) = E_{A0} \quad (2.5.3)$$

$$E_A(-1) = E_{A0} - \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} + 1/2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0} + \dots \quad (2.5.4)$$

经过简单的加减处理,很容易得到

$$\left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} = 1/2(IP + EA) = \chi_A^0 \quad (2.5.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0} = IP - EA \quad (2.5.6)$$

其中: IP 和 EA 分别代表离子化势和电子亲合势, χ_A^0 代表电负性。

为了理解二阶导数项 $\partial^2 E / \partial Q^2$ 的物理意义,可从只有一个占有轨道的中性原子来考虑。假设轨道函数为 ϕ_A ,对阳离子来说,轨道是空的;对阴离子来说,轨道中含两个电子。此时体系的 IP 和 EA 之差为

$$IP - EA = J_{AA}^0 \quad (2.5.7)$$

其中: J_{AA}^0 代表 ϕ_A 轨道中两个电子之间的库仑排斥作用。当然,

轨道的最优形状随添加额外的电子而改变,对电子亲核势的精确描述需要构型相互作用,所以由上式导出的 J_{AA}^0 值要与用 Hartree-Fock 波函数(量化方法)计算的 J_{AA}^0 值有所差别。

将式(2.5.5)~(2.5.7)带回式(2.5.1),并取至二阶导数项,得到如下的形式

$$E_A(Q) = E_{A0} + \chi_A^0 Q_A + 1/2 J_{AA}^0 Q_A^2 \quad (2.5.8)$$

其中 χ_A^0 和 J_{AA}^0 可直接从原子数据导出。不过,原子的电离能 IP 和亲核能 E_A 对存在于原子中的交换作用能需要矫正,而对分子则不必矫正。这原因在于原子中存在未配对的电子自旋,而分子中一般是自旋配对的,所以对分子来讲直接使用 χ_A^0 和 J_{AA}^0 。

J_{AA}^0 粗略地与原子的尺寸成反比,可以定义一个特征原子尺寸 R_A^0

$$J_{AA}^0 = 14.4 / R_A^0 \quad \text{或} \quad R_A^0 = 14.4 / J_{AA}^0$$

这里的转换因子 14.4 是为了保证 R_A^0 的单位是埃($\text{\AA}$), J_{AA}^0 的单位是电子伏特(eV)。此方程导出了一些原子的特征尺寸,如 $R_H^0 = 0.84\text{\AA}$, $R_C^0 = 1.42\text{\AA}$, $R_L^0 = 3.01\text{\AA}$ 。这些数值与相应的同极键的距离粗略对应。

使用像式(2.5.8)类的二次方关系,其适用范围有所限制。特别是,超出全空或全充满的电子价层之外的范围 χ 和 J 是无效的。一般要把如下几个原子的电荷加以限制

$$\begin{cases} -7 < Q_{Li} < +1 \\ -4 < Q_{Li} < +4 \\ -2 < Q_O < +6 \end{cases} \quad (2.5.9)$$

在此范围之外,取 $E_A(Q) = \infty$ 。

2.5.2 静电平衡

为了计算最优的电荷分布,需要估计原子间的静电能,

$$\sum_{A < B} Q_A Q_B J_{AB}$$

其表达式中的 J_{AB} 是原子 A 和 B 的库仑相互作用能,它依赖于 A 和 B 之间的距离 R_{AB} 。这样可以得到全部静电能

$$E(Q_1 \cdots Q_N) = \sum_A (E_{A0} + \chi_A^0 Q_A + 1/2 Q_A^2 J_{AA}^0) + \sum_{A < B} Q_A Q_B J_{AB} \quad (2.5.10)$$

可以改写成

$$E(Q_1 \cdots Q_N) = \sum_A (E_{A0} + \chi_A^0 Q_A) + 1/2 \sum_{A < B} Q_A Q_B J_{AB} \quad (2.5.11)$$

此时假设 $R \rightarrow 0$ 时, $J_{AA}(R) \rightarrow J_{AA}^0$ 。

将能量 E 对电荷 Q_A 求导,得到原子尺寸的化学势

$$\chi_A(Q_1 \cdots Q_N) = \frac{\partial E}{\partial Q_A} = \chi_A^0 + \sum_B J_{AB} Q_B \quad (2.5.12)$$

或

$$\chi_A(Q_1 \cdots Q_N) = \frac{\partial E}{\partial Q_A} = \chi_A^0 + J_{AA}^0 Q_A + \sum_{B \neq A} J_{AB} Q_B \quad (2.5.13)$$

其中, χ_A 是所有原子上的净电荷的函数。为了达到平衡,必须使原子的化学势相等,进而导出 $N-1$ 个条件

$$\chi_1 = \chi_2 = \cdots = \chi_N \quad (2.5.14)$$

再加上总电荷条件

$$Q_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N Q_i \quad (2.5.15)$$

共计 N 个方程用于解出给定结构的平衡自恰电荷。这些 QE_q 方程可以表达成

$$\mathbf{CD} = -\mathbf{D} \quad (2.5.16)$$

其中, $\mathbf{D}$ 是一个差的矢量

$$\begin{aligned} D_1 &= -Q_{\text{总}} \\ D_i &= \chi_i^0 - \chi_1^0 \quad (i \geq 2) \end{aligned} \quad (2.5.17)$$

而 $\mathbf{C}$ 是同长度的矩阵

$$C_{1i} = Q_i$$

$$C_{ij} = J_{ij} - J_{1j} \quad (i \geq 2) \quad (2.5.18)$$

不等式(2.5.9)作为判据,在按式(2.5.16)~(2.5.18)求解原子电荷时使用。如果有原子超出范围,就将这个电荷固定为边界条件。定义非固定原子的 D 如下

$$\begin{aligned} D_i &= \chi_i^{0F} - \chi_1^{0F} \\ D_1 &= - (Q_{\text{总}} - \sum_{B \text{ 固定}} Q_B) \end{aligned} \quad (i \neq 1)$$

其中

$$\chi_A^{0F} = \chi_A^0 + \sum_{B \text{ 固定}} J_{AB} Q_B \quad (2.5.19)$$

2.5.3 交叠校正

为了求解式(2.5.16),首先需要指定相距 R 的两个原子单位电荷的库仑作用能的形式。A、B 距离较远时

$$J_{AB} = 14.4/R \quad (2.5.20)$$

如果 A、B 距离短到使 A、B 交叠在一起,式(2.5.20)将不再有效了。事实上,对式(2.5.20), $R \rightarrow 0$ 时

$$J_{AB}(R) \rightarrow \infty$$

此时 J_{AB} 将接近于与 J_{AA} 和 J_{BB} 相关的有限值。对式(2.5.20)的交叠校正对于链接的原子是很大的。

有许多方法可以评价两个电荷分布的交叠程度。Rappé^[13] 采用原子密度间的库仑积分来表示交叠。因为原子密度可从精确的 Hartree-Fock (HF) 或原子上的低密度计算方法中得到。如前所述,在运用 QEq 方法时,使用单个 Slater 轨道可以描述原子密度。对于一个外层价键轨道是 ns 、 np 或 nd 的原子,可以构建一个正交的 ns Slater 轨道函数形式

$$\phi_{n\zeta}^{\text{Slat}} = N_n r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.5.21)$$

其中 N_n 是正交系数。原子的平均尺寸为

$$R_A \equiv \langle r \rangle = (2n+1)/(2\zeta_A) \quad (2.5.22)$$

自然地,可以从原子 A 的价键轨道指数

$$\zeta_A = \lambda(2n + 1)/(2R_A) \quad (2.5.23)$$

关联而来。其中 R_A 是原子 A 的共价半径,以原子单位表示($a_0 = 0.52917\text{\AA}$,晶体结构实验数据)。

式(2.5.23)中的可调整参数 λ 表示式(2.5.22)给出的平均原子尺寸与晶体共价半径 R_A 的差值。对整个元素周期表内的元素, λ 取同一个值。此外,包含在 Slater 函数中的双原子库仑积分 J_{AB} 也可以在不同距离时由 ζ_A 和 ζ_B 给出评价。

在明确了基本计算方法后, Rappé^[13] 利用碱金属的卤化物,运用来自实验的数据,如偶极距、键长等,拟合出式(2.5.23)中的 λ 为 0.5。进一步得到含氢化合物中氢的库仑排斥作用项 J_{HH} 与电荷的依赖关系是

$$J_{HH}(Q_H) = (1 + Q_H/\zeta_H^0)J_{HH}^0 \quad (2.5.24)$$

2.5.4 QEq 计算结果比较

为了检验电荷平衡方法,选用一组既有 *ab initio* 净电荷,又有实验电荷的物质进行对比。QEq 在实验构型下计算,采用数据是电负性、等势(idempotential)和原子半径。对比的结果表明计算的与实验的符合是令人满意的。实验净电荷是采用实验拟合最低静电力矩得到的^[13],而 *ab initio* Hartree-Fock 方法采用拟合静电势得到理论的净电荷。通过比较理论电荷值和实验电荷值发现,有关准确性的标准是难以寻找的。但无论如何有一点是必须确信的,就是 QEq 电荷与实验值和理论值都吻合得很好。

参 考 文 献

- [1] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [2] T. Shimanochi. Vibration Spectroscopy and Its Chemical application. Tokyo: Univ. of Tokyo, 1977
- [3] S. Lifson, A. Warshel. J. Chem. Phys., 1968, 49, 5116.
- [4] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Li, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 8551.
- [5] S. J. Weiner, et al, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 765.

- [6] B. R. Brooks, et al, *J. Comp. Chem.* , 1983, 106, 187
- [7] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, *Journal of Phys. Chem.* , 1990, 94, 8897.
- [8] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* , 1992, 114, 10024
- [9] H. Sun, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 7338
- [10] C. J. Casewit, K. S. Colwell, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* , 1992, 114, 10046.
- [11] C. J. Casewit, K. S. Colwell, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* , 1992, 114, 10035.
- [12] A. K. Rappé, K. S. Colwell, C. J. Casewit, *Inorg. Chem.* , 1993, 32, 3438
- [13] A. K. Rappé, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* , 1991, 95, 3358.
- [14] M. O'keefe, N. E. Brese, *J. Am. Chem. Soc.* , 1991, 113, 3226
- [15] J. R. Marple, M. J. Hwang, T. P. Stockfisch, U. Dinur, M. Waldman, C. S. Ewig, A. T. Hagler, *J. Comput. Chem.* , 1994, 15, 162.
- [16] H. Sun, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 7338.
- [17] D. Rigby, H. Sun, B. E. Eichinger, *Polym. Int.* 1997, 44, 31.
- [18] H. Sun, D. Rigby, *Spectrochim. Acta. Part A* 1997, 53, 1301.
- [19] H. Sun, *Macromolecules*, 1994, 26, 5924.
- [20] H. Sun, *Macromolecules*, 1995, 28, 701.
- [21] H. Sun, P. Ren, J. R. Fried, *Comput. Theor. Polym. Sci.* 1998, 8, 229.
- [22] H. Sun, *J. Comput. Chem.*, 1994, 15, 752.
- [23] Z. Peng, C. S. Ewig, M.-J. Hwang, M. Waldman, A. T. Hagler, *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 7243
- [24] a) D. E. Williams, S. R. Cox, *Acta Crystallogr.* , Sect. B 1984, 40, 404;
b) D. E. Williams, D. J. Houpt, *Ibid.* 1986, 42, 286;
c) D. E. Williams, L. Y. Hsu, *Acta Crystallogr.* , Sect. A 1985, 41, 296;
d) S. R. Cox, D. E. Williams, *Ibid.* 1981, 37, 293.
- [25] a) S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case, U. C. Singh, C. Ghis, et al, *J. Am. Chem. Soc.* , 1984, 106, 765;
b) S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. T. Nguyen, D. A. Case, *J. Comput. Chem.* , 1986, 7, 230.
- [26] R. Brooks, R. E. Brucoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swamlaathan, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* , 1984, 4, 187
- [27] W. J. Jorgenson, J. Tirado-Riives, *J. Am. Chem. Soc.* , 1988, 110, 1657.
- [28] R. P. Iczkowski, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* , 1961, 83, 3547.

第三章 分子力学方法

分子力学方法可以被看作是一种用经典力学方法描述分子的结构与几何变化的方法。它用各种弹簧来连接分子体系中的原子。就从这种弹簧连接原子的模型出发,我们可以追溯到 19 世纪初的双原子分子的经典力学模型,或许我们可以说,分子力学始于此。然而,目前人们谈分子力学方法多指 20 世纪 60 年代发展起来的用经典力学计算分子结构性质的方法^[1]。这种方法依赖于所有弹簧的性质,也就是说,分子力学方法依赖于分子力场。另外,由于该法没有描述体系的动能,严格地说,其结构应当是在绝对温度为零的条件下。当然,分子力场对此是起决定性作用的。而多数分子力场描述的分子内的几何是以室温的结构为根据的。

3.1 基本原理

实际上,许多希望用分子模拟方法解决的问题,对于量子力学方法来讲体系过大而无法处理。因为量子力学面对体系中的电子,即便是忽略了一些电子的半经验方法仍然要处理大量粒子,因而计算是比较耗时的。分子力学方法,忽略电子的运动只计算与原子核位置相关的体系能量。分子力学可以计算含有大量原子的体系。在一些情况下,分子力学可以提供与高水平量子力学计算同样精确的答案,而只用相当少的一部分机时。当然,分子力学不能提供与依赖分子的电子分布的性质。

分子力学得以使用,取决于几种假设的合理性。

首先是“Born-Oppenheimer”近似下对势能面的经验性拟合。

由量子力学知道,对完整的、具有时间依赖性的 Schrödinger

方程进行简化,在非相对论及无时间依赖性的情况下,得到简化形式的 Schrödinger 方程

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (3.1.1)$$

其中: H 为体系的 Hamiltonian 算符; ψ 是与原子核(R)和电子(r)位置相关的波函数。

由于式(3.1.1)太复杂,对实际的分子体系很难得到精确解,所以需要进一步简化。基于“Born-Oppenheimer”近似,其物理模型可描述为:原子核的质量是电子质量的 $10^3 \sim 10^5$ 倍,电子速度远远大于原子核的运动速度,每当核的分布形式发生微小变更,电子立刻调整其运动状态以适应新的核场。这意味着,在任一确定的核分布形式下,电子都有相应的运动状态;同时,核间的相对运动可视为所有电子运动的平均作用结果。所以电子的波函数只依赖原子核的位置,而不是他们的动能。于是“Born-Oppenheimer”近似认为,电子的运动与原子核的运动可以分开处理,可以把式(3.1.1)分解成电子运动方程(3.1.2)和核运动方程(3.1.3)

$$H_e \Psi(r; R) = E \Psi(r; R) \quad (3.1.2)$$

$$H_n \phi(R) = E \phi(R) \quad (3.1.3)$$

其中: H_e 、 H_n 分别代表电子运动和核运动方程的 Hamiltonian 算符; $\Psi(r; R)$ 和 $\phi(R)$ 分别代表电子运动和核运动方程的波函数。

方程(3.1.2)中的能量 $E(R)$,常被称为势能面,仅仅是原子核坐标的函数。相应地,方程(3.1.3)所表示的为在势能面 $E(R)$ 上的核运动方程。

直接求解方程(3.1.2),采用的方法就是从头算(*ab initio*),如 Gaussian, Hondo, GAMESS, Dmol 和 Turbomole 等常用程序。使用半经验方法,如 ZINDO, MNDO, MINDO, MOPAC 和 AMOPAC,则是将方程求解过程中的积分进行参数化的拟合。这样的量化计算,都是把电子的波函数和能量处理成原子核坐标的

函数。

由于量子化学求解电子波函数和势能面耗时巨大,常常把势能面进行经验性的拟合,成为力场,由此构成了分子力学方法的基础。

方程(3.1.3)的能量是(3.1.2)中的势能面,因而可从求解方程(3.1.2)得到。由于原子核质量远远大于电子的质量,量子力学效应将无足轻重,将方程(3.1.3)用 Newton 运动方程替代,势能面采用力场拟合,就构成了分子动力学的基础(见第四章)。

由此说来,正是由于“Born-Oppenheimer”近似,才能把能量表示成原子核坐标的函数,进而用拟合方法求解势能面,促进了分子力学的发展。

其次,分子力学使用了简单的作用模型,对体系相互作用的贡献来自诸如键伸缩、键角的开合、单键的旋转等等。即使使用类似 Hooke 定律这样的简单函数,也能令力场运转良好。

另外,可移植性是力场的一个关键属性。正因为这种移植性,使得已开发的仅在少量情况下通过测试的一套参数,可以用来解决更广泛范围内的问题。进一步讲,从小分子得来的数据可以用来研究类似高分子的大分子。

分子力学的计算是为了得到合理的分子结构。对于单个分子来说,就是得到合理的键长、键角以及相应的二面角。对于多分子的聚集体系来说,就是要得到合理的分子间堆砌的构型。所谓“合理”,就是符合分子力场的描述。

3.2 结构优化方向

自己开始给定的分子结构的几何参数、空间坐标在分子力场中不一定处在最稳定的位置,即该结构的能量比较高。如何确定能量极小(或最小)时分子中各个原子的确定坐标(位置),才是目的。求解势能面(也称超曲面)的过程,就是求函数极值的过程,方法很多,但遵循的原则比较简单。以一个具有多重独立变量的函

数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, 达到极小值时, 应该满足的条件是该函数的一阶导数为 0, 且二阶导数大于 0, 即

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x_i} = 0 \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0 \end{cases} \quad (3.2.1)$$

以比较简单的牛顿法为例, 对分子结构的优化过程如下:

(1) 选定一个分子的初始结构($X(i), Y(i), Z(i)$);

(2) 找出分子中的全部内坐标;

(3) 建立该分子体系的势能表达式;

(4) 计算该势能对笛卡儿坐标的一阶、二阶导数;

(5) 计算出结构优化所需的笛卡儿坐标的增量;

(6) 得到新的结构, 重复步骤(4)、(5)、(6), 达到设定的判据为止。这个判据又称评价函数, 是个均方根梯度(RMS), 表达为

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{g^T g}{3N}} \quad (3.2.2)$$

式中: g 为势能的一阶导数矩阵; g^T 为 g 的转置矩阵; N 为分子中的原子数。

一般来讲, 原子的空间坐标用矢量表示

$$\mathbf{X} = [x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_n, y_n, z_n]^T$$

对于势能的一阶导数为

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} \frac{\partial V}{\partial X_1} \\ \frac{\partial V}{\partial X_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial V}{\partial X_n} \end{bmatrix}$$

其二阶导数为

$$G = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial X_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial X_1 \partial X_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial X_1 \partial X_n} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial X_2 \partial X_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial X_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial X_2 \partial X_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial X_n \partial X_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial X_n \partial X_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial X_n^2} \end{bmatrix}$$

计算到上述第五步时,计算结构优化所需的笛卡儿坐标的增量,即要得到式中的增量 Δ

$$X_{i+1} = X_i + \Delta \quad (3.2.3)$$

为此,要从分子势函数的梯度或一阶导数 g 算起,一阶导数的负方向是体系的优化方向。对 g 按 Taylor 级数展开有

$$g(X + \Delta) = g(X) + G\Delta \quad (3.2.4)$$

当逼近到能量优化的极小状态时,有

$$g(X + \Delta) = 0 \quad (3.2.5)$$

把式(3.2.5)带回到式(3.2.4),得到牛顿法的基本方程

$$-g(X) = G\Delta \quad (3.2.6)$$

从而得到所需的笛卡儿坐标的增量

$$\Delta = G^{-1}(-g(X)) \quad (3.2.7)$$

目前,比较有效的计算方法是共轭梯度法。该法克服了牛顿法在远离极小点时步长太小,以及最速下降法在接近极小点时方向不准的弱点。

3.3 体系边界

因为突破了量子力学处理原子个数少的限制,分子力学方法可以描述几万个原子的分子体系。然而,那也就是几十个立方埃见方的尺寸,与真实样品的尺寸相差甚远。如果我们就把这几万个原子拿来进行分子力学计算,就相当于把这几万个原子放在真空中,像一个液滴。如果你模拟的是几个厘米尺寸大小样品中的

部分分子,这样直接去计算是不合理的。需要对模拟体系的边界进行处理。通过该处理,使处在边界上的原子感到它们并不在样品与真空的边界上,而是感到它的前面是样品分子,它的后面也是样品分子,同在本体中一样。

3.3.1 周期边界

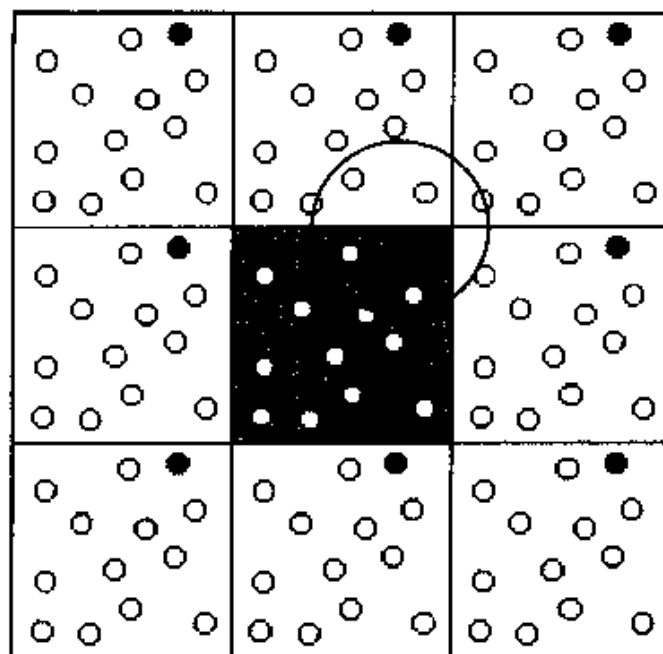
周期边界(periodic boundary condition)是在晶体中出现的。对于任意一个晶胞,其前后左右上下都有一个一模一样的晶胞。该晶胞的六个面都是周期边界。因为每一个晶胞里的原子的空间结构都是一样的。对于高分子晶体,在 c 轴方向上高分子的主链穿过周期边界。该边界涉及到势能相互作用中的键合相互作用项以及非键合相互作用项。在晶胞的 a 、 b 轴方向上,其边界上仅有势能相互作用中的非键合相互作用项。

对于非晶高分子体系,其周期边界的特征和小分子(单原子分子)液态体系的相同。即在边界上的相互作用都是势能相互作用中的非键合相互作用项。不同的是在几何上。一般来说,中心的格子是立方格子。三维周期边界除了中心格子以外还有 26 个镜像格子。从二维来看,如图 3.3.1(a)所示。对于小分子液态体系,其边界基本保持立方格子的面。然而,对于高分子体系,其边界看起来凹凸不平,见图 3.3.1(b)。

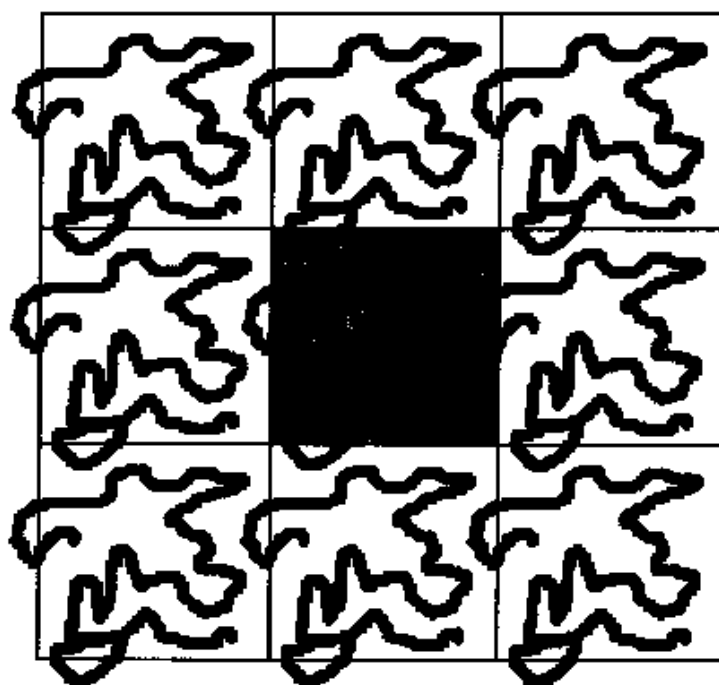
如果沿着边界面切下来,其结构状态与小分子的还是相同。从图 3.3.1(a)中可以明显地看出,黑色原子在与中心格子内的两个原子以及上方镜像中的两个原子和右上方镜像中的一个原子有非键相互作用的有效距离。中心格子内的每一个原子都通过这样的巡查,计算它们的非键相互作用,致使它们感到它们是在本体的相互作用环境之中。

3.3.2 非周期边界

分子模拟中并不都是使用周期边界,在许多情况下,如对于液滴体系,溶液中沉淀的分子团簇,并不需要周期边界。一般可以采



(a)单原子分子



(b)链状高分子

图 3.3.1 三维周期边界的二维示意图

取非周期的边界,如图 3.3.2。图中的外壳,即阴影部分是体系的边界区。边界区内的分子可以设计为位置固定的。体系中部的分子是可以移动的。

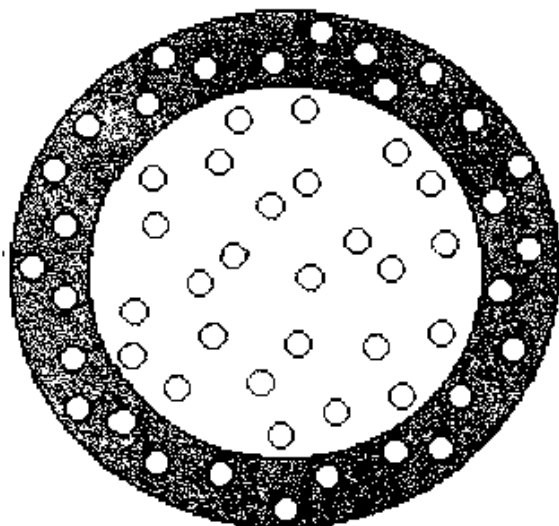


图 3.3.2 球形的非周期边界示意图

当然也可以把 X-Y 平面作为外表面成为体系的边界。当该表面被赋予一定物质的相互作用性质后,就能够描述该体系的分子与该物质表面因相互作用而产生的结构。如用该无限大外表面的边界条件来模拟聚乙烯在表面上的结晶特征。

3.4 体系的压强

尽管是分子力学计算,当有确定的体积时,如周期边界中的格子,体系中的原子通过力场就会对边界面产生压力。压力的调整是通过压力因子 μ 来调整原子的坐标 (μX) 与分子体系的空间 (μd)。 d 为格子三个边的向量。即调整原子的位置向量与格子三个边的向量。该系数定义为

$$\mu = \left[1 - \frac{h}{\tau} (P_0 - P) \right]^{1/3} \quad (3.4.1)$$

其中: P_0 是外部恒压池的压力; τ 为阻尼常数,其值一般在 0.1 ~

0.4 ps。

在没有动能的情况下,分子体系的即时压力从分子力场对形成的结构所做的功中求出

$$P = \frac{1}{3V} \left[\sum_{i < j} r_{ij} \cdot f_{ij} \right] \quad (3.4.2)$$

其中: r_{ij} 是原子*i*与原子*j*之间的距离; f_{ij} 是原子*j*受原子*i*的力。

参 考 文 献

- [1] S. Lifson, A. Warshel, J. Chem. Phys., 1968, 49, 5116.

第四章 分子动力学方法

分子动力学方法,也称作分子动态法。由于分子力场所描述的是静态性质的势能,而真实分子的构象除受势能影响外,还受到外部因素如温度、压力等条件的影响。在这种情况下,分子动力学的计算应当是更合实际的、符合真实状态的计算方法。

4.1 基本原理

在 Born-Oppenheimer 近似^[1]的范围内,考虑一个具有 N 个作用单元的体系,这个体系的 Hamilton 量可以用广义坐标的形式表述如下^[2]

$$\begin{aligned} q &= (q_1, q_2, \dots, q_n) \\ p &= (p_1, p_2, \dots, p_n) \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

$$H(q, p) = K(p) + V(q) \quad (4.1.2)$$

对作用单元是分子的体系来说,广义坐标 q 可以有多种形式,视应用的方便而定。它既可以是笛卡儿坐标(每个原子的或核的),也可以是分子质心的笛卡儿坐标加分子的取向变量(在需要把分子看成一个刚性体的时候)。而广义动量 p 在任何情况下都表示一组共轭动量。通常动能部分 $K(p)$ 有如下形式

$$K(p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2) \quad (4.1.3)$$

而势能部分 $V(q)$ 则包含了所有分子内/分子间相互作用的全部信息

$$V(q) = \sum_i v_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (4.1.4)$$

求解方程(4.1.4),可以采用量子力学方法,也可以运用分子力学方法。在解量子力学方程、确定了电子与原子核的各种可能分布的基态能量后,自然可以得到一个“Born-Oppenheimer”势能面。它描述了体系中原子的运动所要消耗的势能。然而,在目前,量子力学要处理一个成千上万个原子的分子体系,显得无能为力。相反,在处理大的分子聚集体系、生物大分子及高分子体系时,运用分子力学来描述体系的势能,越来越受到人们的重视。正如上节所述,分子力学通过分子力场确实能够较好地表达分子体系的势能。

当动能与势能都表达清楚后,就可以建立该体系的运动方程

$$\begin{cases} \dot{P} = -\frac{\partial H}{\partial q} \\ \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \end{cases} \quad (4.1.5)$$

在笛卡儿空间进行数值积分求解。体系的温度与各原子的平均速度有关

$$3k_B T = \sum_{i=1}^n m_i (\vec{v}_i \cdot \vec{v}_i) / n \quad (4.1.6)$$

其计算过程如图 4.1.1 所示。

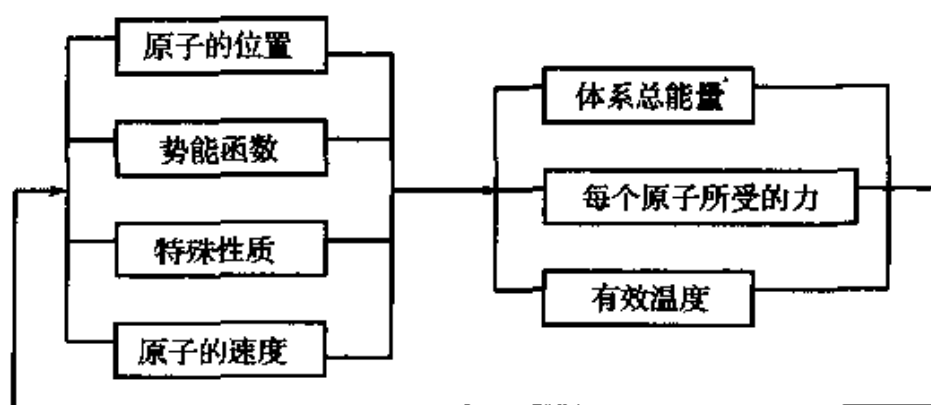


图 4.1.1 分子动力学基本原理流程图

从原子的位置、键接方式、各种势能函数、原子的速度计算出体系的总能量。然后计算各个原子在该力场中的势能梯度。每个

原子在分子力场中所受的力计算出来以后,按照牛顿第二定律,就可以计算原子的运动行为。这是一个不断迭代的过程。步长约 1 飞秒(1 飞秒 = 10^{-15} 秒)。足够次数的循环迭代将完成体系运动方程的积分过程,而得到一个多体问题的解,和在相空间(即原子的位置及动量坐标的空间)中的运动轨迹。这样,分子体系中每个原子的行为都记录在案,描述得清清楚楚。

4.2 数值算法

4.2.1 标准 Verlet 算法

描述分子运动的方程是众所周知的牛顿方程

$$m_i \frac{d^2 X_i}{dt^2} = F_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4.2.1)$$

其中 X 包括 x, y, z 三组分。它们的单位分别为: $X - \text{\AA}$; $F - \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$; m — 原子单位 ($C = 12.00$); 时间单位 — $t_0 = 0.04888742 \text{ ps} = 48.88742 \times 10^{-15} \text{ s}$ 。

式(4.2.1)也可以表达为

$$m\ddot{X} = F \quad (4.2.2)$$

加速度在时间上是连续函数,在计算中,我们把时间表达成分立的

$$t_n = nh \quad (4.2.3)$$

其中: t_n 是到达第 n 步的时间; h 是时间增量(一般为 0.001ps, 或 1 飞秒)。

定义

$$\dot{X}_n \approx \frac{(X_{n+1} - X_{n-1}))}{2h} \quad (4.2.4)$$

进而有

$$\begin{aligned} \ddot{X}_n &= \frac{(\dot{X}_{n+1} - \dot{X}_{n-1}))}{2h} \\ &= (X_{n+2} - 2X_n + X_{n-2})/4h^2 \end{aligned}$$

$$\approx (X_{n+1} - 2X_n + X_{n-1})/h^2 \quad (4.2.5)$$

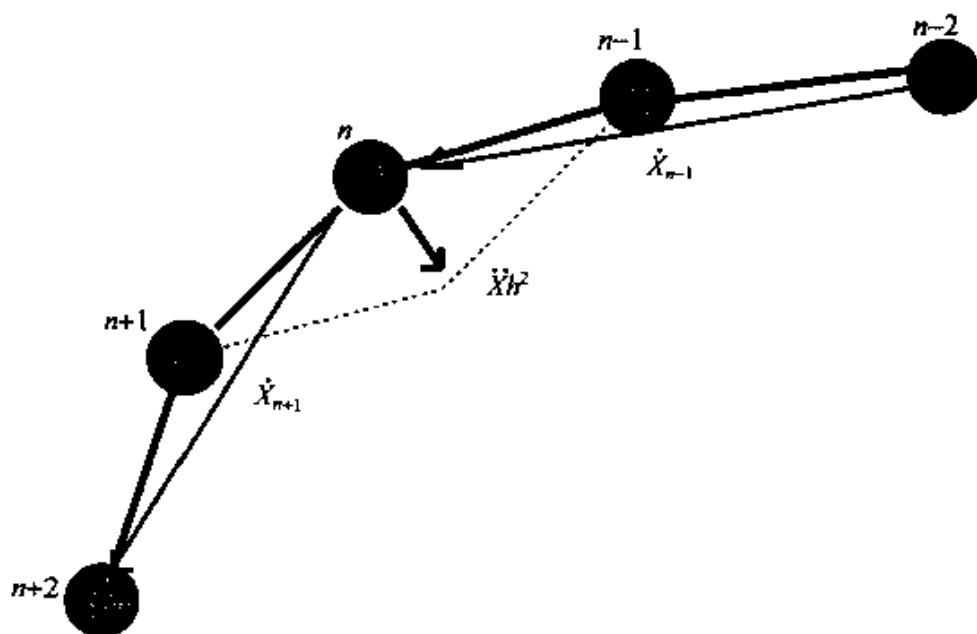


图 4.2.1 标准 Verlet 方法数值解示意

也可看作是位移矢量 $(X_{n+1} - X_n)$ 、 $(X_n - X_{n-1})$ 和 $\ddot{X}h^2$ 的组合关系。从而导出 Verlet 方程

$$X_{n+1} = 2X_n - X_{n-1} + \ddot{X}h^2 \quad (4.2.6)$$

这样,在确定的空间位置 X_n ,时间间隔 h ,该原子所受的力(进而有 $\ddot{X}$),以及上一步原子的位置 X_{n-1} ,就可以直接求得下一步该原子的位置。

4.2.2 Summed Verlet 算法

Summed Verlet 方法^[3]比一般的 Verlet 方法计算动态行为的准确度高。在数值计算中,一般是通过前一步的原子的位置、速度和目前的原子的位置、速度,来确定下一步的速度,进而确定原子的位置坐标。在 Summed Verlet 方法中,描述原子位置时是描述的第 $n-1$ 步,第 n 步与第 $n+1$ 步的。而描述原子速度时是描述第 $n-0.5$ 步与第 $n+0.5$ 步的。该法定义

$$\dot{X}_{n-0.5} = \frac{X_n - X_{n-1}}{h} \quad (4.2.7)$$

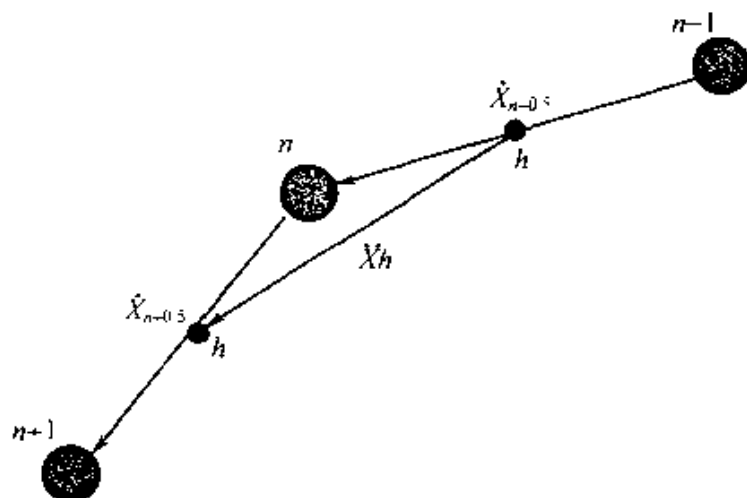


图 4.2.2 Störmer-Verlet 方法数值解示意

$$\dot{X}_{n+0.5} = \frac{X_{n+1} - X_n}{h} \quad (4.2.8)$$

那么,第 n 步的加速度可包含在下面的表达中

$$\dot{X}_{n+0.5} - \dot{X}_{n-0.5} = \frac{X_{n+1} - X_{n-1} - 2X_n}{h} = h\ddot{X}_n \quad (4.2.9)$$

进而有

$$\dot{X}_{n+0.5} = \dot{X}_{n-0.5} + h\ddot{X}_n \quad (4.2.10)$$

$$X_{n+1} = X_n + h\dot{X}_{n+0.5} \quad (4.2.11)$$

这样,我们就得到了第 $n+1$ 步的坐标位置。然而我们还需要知道每一步的速度用来考察体系的温度,因此定义

$$\dot{X}_n = \frac{\dot{X}_{n+0.5} + \dot{X}_{n-0.5}}{2} \quad (4.2.12)$$

4.3 抽样统计与宏观性质

计算机模拟 MD 产生的是微观水平的信息,要把它转变成体系的宏观性质必须借助于统计力学,为简单计,考虑一个单组分宏观体系。体系的热力学状态由一组热力学参数来决定(比如,作用

单元数 N , 温度 T , 压力 p), 其他的热力学性质都可以通过状态方程和热力学基本方程推出。即便是像扩散系数 D 、剪切黏度 η 、结构因子 $S(k)$ 这些和体系的微观结构或动力学直接相关的量也都是状态函数。它们的值完全由少数几个表征体系热力学状态的量(比如 N 、 p 、 T)来决定, 而不是由那些决定体系瞬时力学状态的原子的坐标、动量等来决定。

任何实验能观测的宏观性质 A_{obs} 都可看成是 $A(\Gamma)$ 的时间平均, 即^[1]

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{time}} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{\text{time}} = \lim_{t_{\text{obs}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{obs}}} \int_0^{t_{\text{obs}}} A(\Gamma(t)) dt \quad (4.3.1)$$

其中: Γ 表示相空间中的一个点; t_{obs} 表示一个有限的积分时间限。转换成离散形式有

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{time}} = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{obs}}} A(\Gamma(t)) \quad (4.3.2)$$

$$\delta_t = t_{\text{obs}} / \tau_{\text{obs}} \quad (4.3.3)$$

其中: δ_t 为模拟的时间步长; τ_{obs} 表示模拟中离散积分的步数。由于大量分子的 $A(\Gamma(t))$ 的时间演化非常复杂, Gibbs 等提出了以系综平均来代替时间平均的办法。简单地说, 即把系综看成是相空间中一系列的点, 这些点的分布有一个概率密度 $\rho(\Gamma)$ 。这个函数取决于用于描述系统的固定的宏观参数(如 NPT, NVT 等)。其中每一个点代表一个典型的特定时刻的系统。每一个系统都有其时间演化规律。根据 Liouville 定律, 在时间演化过程中没有系统消失, 也没有系统创生, 即概率密度是 $\rho(\Gamma)$ 保守的, 即

$$d\rho/dt = 0 \quad (4.3.4)$$

其中 d/dt 是时间的全微分, 对 (r_i, p_i) 广义坐标体系有

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \dot{r}_i \cdot \nabla_{r_i} + \sum_i \dot{p}_i \cdot \nabla_{p_i} \quad (4.3.5)$$

或

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \quad (4.3.6)$$

定义 Liouville 算子 L

$$iL = \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \quad (4.3.7)$$

所以有

$$d/dt = \partial/\partial t + iL \quad (4.3.8)$$

由 Liouville 定律有

$$\frac{\partial \rho_{\text{ens}}(\Gamma, t)}{\partial t} = -iL\rho_{\text{ens}}(\Gamma, t) \quad (4.3.9)$$

这里 ens 代表任何热力学体系。该方程说明,在相空间中,热力学体系的概率密度 ρ_{ens} 在某点的变化速率与该点的进出量相关。其解为^[2]

$$\rho_{\text{ens}}(\Gamma, t) = \exp(-iLt)\rho_{\text{ens}}(\Gamma, 0) \quad (4.3.10)$$

其中指数部分可展开为

$$e^{-iLt} = 1 - iLt - \frac{1}{2}L^2t^2 + \dots \quad (4.3.11)$$

而同时任何一个不显含时间的函数 $A(\Gamma)$ 的运动方程有如下的共轭形式^[4a]

$$\dot{A}(\Gamma(t)) = iLA(\Gamma(t)) \quad \text{或} \quad A(\Gamma(t)) = \exp(iLt)A(\Gamma(0)) \quad (4.3.12)$$

对平衡系综来说,其时间演化很特殊,当一个系综从特定的状态 $\Gamma(\tau)$ 变化到下一个状态 $\Gamma(\tau+1)$ 时,另一个体系同时从状态 $\Gamma(\tau-1)$ 变化到 $\Gamma(\tau)$ 来取代它。如果只有一条轨迹穿过相空间中所有概率密度不为 0 的点,那么每一个系综将最终经过所有的状态点

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{ens}} = \sum_{\Gamma} A(\Gamma)\rho_{\text{ens}}(\Gamma) \quad (4.3.13)$$

这样的体系称为是“各态历经的”。对多体体系来说,走完这个轨迹的时间(称为蓬加莱重入时间 Poincaré)非常长,这样,我们就可以用某一时刻所有系综的状态来代替单个系综走完全部轨迹所经历的状态,也就是说系综平均代替了时间平均。

4.4 统计系综的实现

由统计力学, 正则系综的概率密度 $\rho_{\text{NVT}}(\Gamma)$ 正比于 $\exp(-H(\Gamma)/k_{\text{B}}T)$ 。配分函数为^[2]

$$Q_{\text{NVT}} = \sum_{\Gamma} \exp[-H(\Gamma)/k_{\text{B}}T] \quad (4.4.1)$$

或

$$Q_{\text{NVT}} = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \int dr dp \exp[H(r, p)/k_{\text{B}}T] \quad (4.4.2)$$

其对应的热力学函数 Helmholtz 自由能 A 。在正则系综中, 能量可以取所有的值, 能量涨落并不为 0。由于能量是保守的; 系综的时间演化发生在一系列独立的等能量面上; 每一个能量面都有一个加权因子 $\exp[-H(\Gamma)/k_{\text{B}}T]$ 。这样, 尽管 $\rho_{\text{NVT}}(\Gamma)$ 是真正意义上的 Liouville 方程的静态解, 但相应的运动方程就不是正则系综的令人满意的抽样方法。产生一系列状态点的抽样方法必须要在不同等能量面间转变, 以使得一条轨迹就能经过相空间中所有概率密度不为 0 的点, 从而产生正确的权重。这在下面将予以详述。

对等焓-等压系综, 概率密度正比于 $\exp[-(H + PV)/k_{\text{B}}T]$ 。值得注意的是, 当求平均时, 出现在指数中的量焓 $H = \langle H \rangle + P\langle V \rangle$ 。也就是说体积 V 已成了构成状态点 Γ 的一个微观量(当然还包括 r, p)。其配分函数可表述如下

$$\begin{aligned} Q_{\text{NPT}} &= \sum_{\Gamma} \sum_V \exp[-(H + PV)/k_{\text{B}}T] \\ &= \sum_V \exp(-PV/k_{\text{B}}T) Q_{\text{NVT}} \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

同样对体积的求和也可写成积分的形式

$$Q_{\text{NPT}} = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \cdot \frac{1}{V_0} \cdot \int dV \int dr dp \exp[-(H + PV)/k_{\text{B}}T] \quad (4.4.4)$$

其对应的热力学函数是 Gibbs 自由能 G

$$G/kT = -\ln Q_{\text{NPT}} \quad (4.4.5)$$

恒定 NPT 系综的抽样方法必须既能反映能量的变化也能反映样本体积的变化。同样地,也可把构型性质从动力学性质中分离开来,并设计一个蒙特卡洛过程来遍历构型空间。显然,这个系综的构型积分可写为

$$Z_{\text{NPT}} = \int dV \exp(-PV/k_B T) \int dr \exp[-\Phi(r)/k_B T] \quad (4.4.6)$$

4.4.1 等温统计

等温统计已被研究了 20 多年。Nosé 的工作是这一方面的一个里程碑。他的工作表明,用平滑、确定、时间可逆的相空间轨迹能够产生正则分布^[4b]。Nosé 的方法称为扩充体系方法——让体系与一个热池接触来使之保持等温,能量在体系和热池间流动^[5]。以 NVT 系综为例,考虑一个有 N 个粒子的体系采用笛卡尔坐标,体积为 V ,势能为 $\Phi(r)$ 。增加一个自由度 s ,体系和 s 间的相互作用可用下式表示为

$$v_i = s \dot{r}_i \quad (4.4.7)$$

其中: v_i 是粒子 i 的真实速度。它可解释为体系和热池间的热交换。假定变量 s 具有势能,其中 f 为体系的自由度, T_{eq} 为平衡温度。势能形式的选择保证了正则系综的获得,这是可以证明的。这样整个扩充体系的 Lagrangian 函数可写成

$$L = \sum_i \frac{m_i}{2} s^2 \dot{r}_i^2 - \Phi(r) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - (f+1)k_B T_{\text{eq}} \ln s \quad (4.4.8)$$

其中: $\Phi(r)$ 表示相互作用势函数。变量 Q 具有(能量·时间²)单位,它决定了温度涨落的时间尺度。同时 $1/2 Q \dot{s}^2$ 表示 s 的动能,由 Lagrangian 方程

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{a}} \right) = \frac{\partial L}{\partial a} \quad (4.4.9)$$

(a 为上述变量中的一个)可推出体系的加速度方程为

$$\ddot{r}_i = -\frac{1}{m_i s^2} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} - 2 \cdot \frac{\dot{s}}{s} \cdot \dot{r}_i \quad (4.4.10)$$

s 的运动方程为

$$\dot{Q} \dot{s} = \sum_i m_i s \dot{r}_i^2 - \frac{(f+1)k_B T_{eq}}{s} \quad (4.4.11)$$

可以证明,上述运动方程产生了温度 T_{eq} 下正则系综的抽样方法。变量 s 的物理意义可解释成时间步长的尺度因子,也就是说真实的时间步长可由下式得到

$$\begin{aligned} \delta t' &= \delta t / s \\ \zeta &\equiv p_s / Q = \dot{s} \end{aligned} \quad (4.4.12)$$

基于 Nosé 的方法 Hoover 提出了一种改进方法^[4]。他引入了一个相当于热力学摩擦系数的新变量,其方程和 Nosé 的方程很类似,只是不再需要尺度因子

$$\begin{cases} \dot{q} = p/m \\ \dot{p} = F(q) - \zeta \cdot p \\ \dot{\zeta} = [\sum_i p_i^2 / m - f k_B T] / Q \end{cases} \quad (4.4.13)$$

这两种方法有两个问题值得注意:第一,上述结果是在假定惟一的保守量是总 Hamiltonian 量(H)的条件下得出的。而事实上,体系还有两个保守量:总动量和角动量。这一点造成的偏差的量级正比于 $1/N$ (相对于正则系综)。对总动量保守的校正可通过把 Lagrangian 函数中的 f 替为 $f-3$ 来完成。第二个问题是参数 Q 的选择。Nosé 讨论过参数 Q 的选择。 Q 值太大会使热池和体系间的能量流动太慢。当 $Q \rightarrow \infty$ 时,就变成了常规的 MD 了。另一方面,如果 Q 值太小,体系能量会出现长时间的,不易衰减的振荡,从而导致难以达到平衡。

4.4.2 等压统计

Nosé 关于等温统计的方法很容易推广到恒定 NPT 系

综^[2,5c]。具体做法是把系统和一个外变量(格子的体积)耦合在一起。这种耦合类似于真实体系中的一个“活塞”所起的作用,这个“活塞”具有“质量” Q (实际单位为质量·长度²)。其动能为

$$K_v = \frac{1}{2} Q \dot{V}^2 \quad (4.4.14)$$

对应的势能为

$$\nu_v = PV \quad (4.4.15)$$

体系的势能、动能可用尺度因子来表示

$$\begin{cases} r = V^{1/3} s \\ \nu = V^{1/3} s \end{cases} \quad (4.4.16)$$

$$\begin{cases} \nu(r) = \nu(V^{1/3} s) \\ K = \frac{1}{2} m \sum_i \dot{\nu}_i^2 = \frac{1}{2} m V^{2/3} \sum_i \dot{s}_i^2 \end{cases} \quad (4.4.17)$$

运动方程可由整个体系的 Lagrangian 函数得出。其中类似地,参数 Q (“活塞质量”)是一个可调参数。值太小会使格子的尺寸发生振荡,并且这种振荡很难被分子的随机运动所衰减。 Q 值太大又会使(体积) V 空间的遍历变得太慢,无限大的 Q 会使模拟变成普通的 MD。

Parrinello 和 Rahman 将这种方法加以推广^[6],使得格子的形状也能发生变化。这一技术对研究固体来说很有用。它允许相变的发生。这种方法中尺度化坐标通过下面的方程引进

$$r = U s \quad (4.4.18)$$

其中: U 称为矩阵,它的三列分别代表格子的三个边的矢量。格子的体积可由下式给出

$$V = |U| = \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \times \mathbf{u}_3 \quad (4.4.19)$$

当格子的形状发生变化时, U 也发生变化。这样格子的“势能”就可表述为

$$\nu_v = PV \quad (4.4.20)$$

“动能”可写成

$$K_v = \frac{1}{2} Q \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \dot{U}_{\alpha\beta}^2 \quad (4.4.21)$$

运动方程同样可由 Lagrangian 方程得出

$$m\ddot{s} = U^{-1}F - mG^{-1}\dot{G}\dot{s} \quad (4.4.22)$$

$$Q\ddot{U} = (p - 1P)V(U^{-1})^T \quad (4.4.23)$$

其中: $G = U^T U$ (T 表示转置) 是张量, P 表示模拟体系所要达到的压力, 1 表示单位张量, 而 U^{-1} 的表达式可由 MD 格子的倒易晶格矢量得到。这里的压力张量与 Nosé 方法中的压力张量 p 起着相同的作用, 用标度化后的变量来表示可写成

$$p_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i m (U\dot{s}_i)^T_{\alpha} (U\dot{s}_i)_{\beta} + \sum_i \sum_{j>i} (U s_{ij})_{\alpha} (F_{ij})_{\beta} \right) \quad (4.4.24)$$

这里, 等式右边的第一项是动能, 第二项是分子力场对形成的结构做的功。 F_{ij} 是 j 作用到 i 上的力。

就方法本身而言, MD 中还有很多其他系综的统计方法, 适合于研究具有不同特点的物理现象。如为了克服表面效应——表面的分子与内部的分子存在着不同的作用力环境^[7], 而引入周期边界以及势能截断的概念, 见本书第 26 页和第 42 页, 这里不作详细介绍。

4.5 体系的外力场

在体系中加入外力场是很方便的。如, 加入一个电场 E , 沿着 X 轴方向。带净电荷 q 的原子就受到一个力

$$f = qE \quad (4.5.1)$$

这个力累加到该原子上。在结构演变的过程中, 每一次从新位置量出所受的电场力都累加到该原子上, 该原子的演变行为总是受到外电场的控制。我们在自己新近开发的 MP2 分子模拟软件中加入了外电场。在外电场下, 我们研究了像聚乙烯这样非极性的高分子链。其结果出人意料: 由于在氢原子与碳原子上带有微弱的相反的净电荷, 致使该链在一定时间的演变之后, 形成了特定的

取向结构,见图 1.2.4。

参 考 文 献

- [1] N. L. Allinger, Molecular Mechanics In: Theoretical and Computational Methods for Organic Chemistry (Ed by S. J. Formosinho, I. G. Csizmadia, and L. G. Arnaut). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- [2] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford.
- [3] W. C. Swope, et al., J. Chem. Phys., 1982, 76, 637.
- [4] a) D. A. McQuarrie, Statistical mechanics, Harper and Row, New York, 1976;
b) W. G. Hoover, Physical Review A, 1985, 31(3) 1695
- [5] a) S. Nosé and M. L. Klein, Mol. Phys. 1983 50, 1055;
b) S. Nosé and M. L. Klein, Phys. Rev. Lett. 1983, 50, 1207;
c) S. Nosé and M. L. Klein, J. Chem. Phys. 1983, 78, 6928.
- [6] a) M. Parrinello, and A. Rahman, Phys. Rev. Lett. 1980, 45, 1196;
b) M. Parrinello, and A. Rahman, J. Appl. Phys. 1981, 52, 7182;
c) M. Parrinello, and A. Rahman, J. Chem. Phys. 1982, 80, 860.
- [7] M. Born, T. V. Karman, Physik. Z. 1912, 13, 297.

第五章 分子蒙特卡洛法

蒙特卡洛(Monte Carlo)方法早在 20 世纪 50 年代就被应用到高分子科学的研究之中。先驱性的工作是 Wall 在为研究高分子链的排除体积问题时所做的蒙特卡洛模拟^[1-3]。由于计算机技术的飞速发展和普及,目前蒙特卡洛的应用几乎涉及到高分子科学中的各个领域,并在许多高分子科学的重大理论问题的研究中发挥了其独特的作用,为现代高分子科学理论基础的建立和发展起到了十分重要的推动作用。

与常规的数值计算相比,蒙特卡洛的算法十分简单,模型直观并能跟踪体系的演化,原则上不受任何条件的限制。因此人们有时直接把它称为“计算机试验”。在分子科学中应用蒙特卡洛法的出发点在于,高分子链体系存在着大量的不确定性问题。比如高分子链上重复单元的序列分布问题、高分子链的构象分布问题、官能团的支化和凝胶化问题、高分子链的热降解和辐射降解问题等,无一不是随机性问题。蒙特卡洛方法本身正是一种随机抽样方法^[4,5],其最基本的思想是:为了求解数学、物理及化学问题,建立一个概率模型或随机过程,使它的参数等于问题的解;当所解的问题本身属随机性问题时,则可采用直接模拟法,即根据实际物理情况的概率法则来构造蒙特卡洛模型,然后通过对模型或过程的观察或抽样试验来计算所求参数的统计特征,最后给出所求解的近似值。在分子科学中运用的蒙特卡洛方法主要采用直接模拟方法^[4]。

本章简要介绍真实分子的蒙特卡洛方法,其中包括简单抽样方法与有偏的抽样方法,而后介绍旋转异构态(Rotational Isomeric States,简称 RIS)蒙特卡洛法。我们认为,后者是模拟计算长链分子的热力学量的较方便、快速的方法,尤其在描述 Θ 条件下链体

系的构象性质方面,具有普通的蒙特卡洛方法不具备的真实性与高效性。

5.1 真实分子蒙特卡洛方法

所谓分子蒙特卡洛方法就是使用真实分子模型的蒙特卡洛方法。讲述蒙特卡洛方法在分子科学中的应用已有专著^[6]。采用真实分子的键长、键角等的蒙特卡洛方法,也是俗称“非格子的蒙特卡洛法”是本书着重介绍的。这种方法的优点是得到的结果可以和各种高分子材料的分子的性质相对照。例如:高分子骨架键的构象态分布、各种构象的比例、基团的取向分布、分子链的偶极矩、均方末端距等。

当你做分子模拟的时候,在什么情况下要用到蒙特卡洛方法呢?一般是在这样的情况下,即你所面对的体系有很多很多的结构状态,多得数不清。而你需要得到体系的统计平均性质。可行的办法是寻找一组有代表性的结构状态,或者最可几的一组样本,来进行统计平均。蒙特卡洛就是寻找这组最可几样本的方法。

蒙特卡洛方法(MC)主要依靠伪随机数发生器。当要产生一条 $A:B=3:7$ 的 AB 共聚分子链时,既要保证生成的分子链上 $A:B=3:7$,又要保证 A 与 B 的连接顺序是随机的。这就需要一伪随机数发生器。它产生的随机数是均匀地分布在 0 至 1 的范围内。这样,当产生的随机数小于 0.3 时,加上 A 单体;当产生的随机数大于 0.3 时,加上 B 单体。最终将满足设定条件,产生一条 $A:B=3:7$ 的共聚分子链。

得到最可几的一组样本后,确定所有的结构状态或分子构型



图 5.1.1 伪随机数在 0~1 之间均匀分布

$\{\xi \cdots \cdots\}$ 。体系的性质 A , 来自所有分子构型 ξ 的统计平均

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\xi) \exp[-E(\xi)/kT] d\xi}{\int \exp[-E(\xi)/kT] d\xi} \quad (5.1.1)$$

其中分母为配分函数

$$Z = \int \exp[-E(\xi)/kT] d\xi \quad (5.1.2)$$

在 Flory 的链分子统计力学中, 他把高分子链骨架键内旋转的连续构象态近似为分立的构象态, 如反式构象态(t)和旁式构象态(g)。它们的二面角可能像聚乙烯那样在 180° 和 60° , 有些高分子的这些构象态的二面角偏离很大。有的骨架键的构象态不是三个, 而是因化学结构的不同而有所不同(见本书第十一章 11.3 节)。

下面通过一个非常简单的例子说明从适当数量的样本计算分子体系的统计性质, 如构象概率与均方末端距。以丁烷为例。按 Flory 的 RIS 模型近似, 丁烷共有三个构象态: t, g, g^- 。因此, 不需要蒙特卡洛方法就能得到全部的结构状态。由于 $E_g = E_{g^-}$, 它们与 E_t 的能量差相同, 为 ΔE 。它们的统计权重 σ , 配分函数 Z , 构象概率与均方末端距见表 5.1.1。

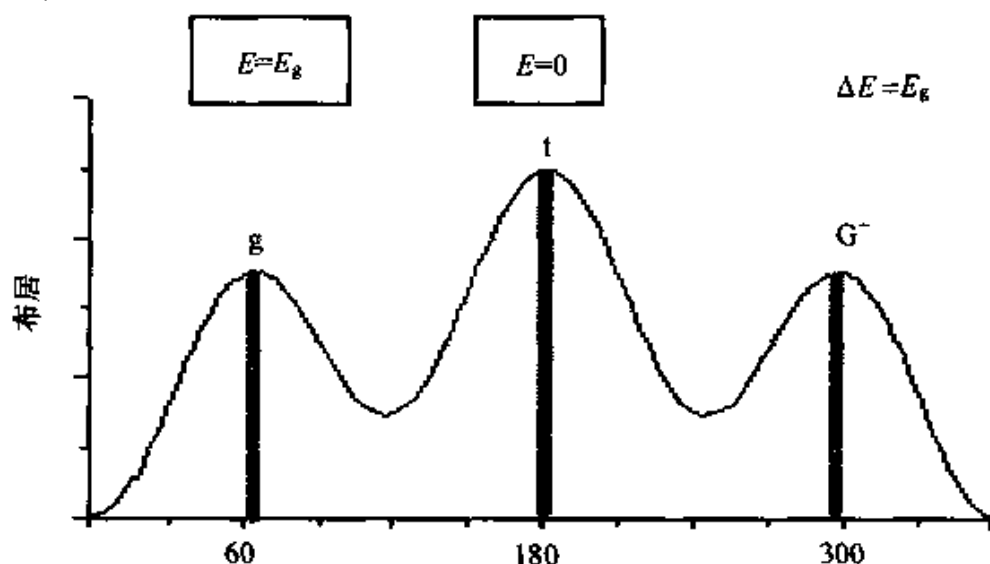


图 5.1.2 丁烷的构象态布居分布

表 5.1.1 丁烷的统计权重、配分函数、构象概率与均方末端距

统计权重	$\sigma = e^{-\Delta E/RT}$
丁烷构象的配分函数	$Z = 1 + 2\sigma$
丁烷的构象概率	$P_t = 1/Z$ $P_g = 2\sigma/Z$
丁烷的均方末端距	$r^2 = (r_t^2 + 2r_g^2\sigma)/Z$

由于高分子链构象的数目是天文数字,要得到所有的构象或样本是不可能的,所以我们只能得到部分样本。该过程的实施叫“抽样”。所谓抽样,就是指从一个巨大的样本总和中抽取一组具有代表性的子样,即最可几的样本,并由此计算所需要的各个统计量。

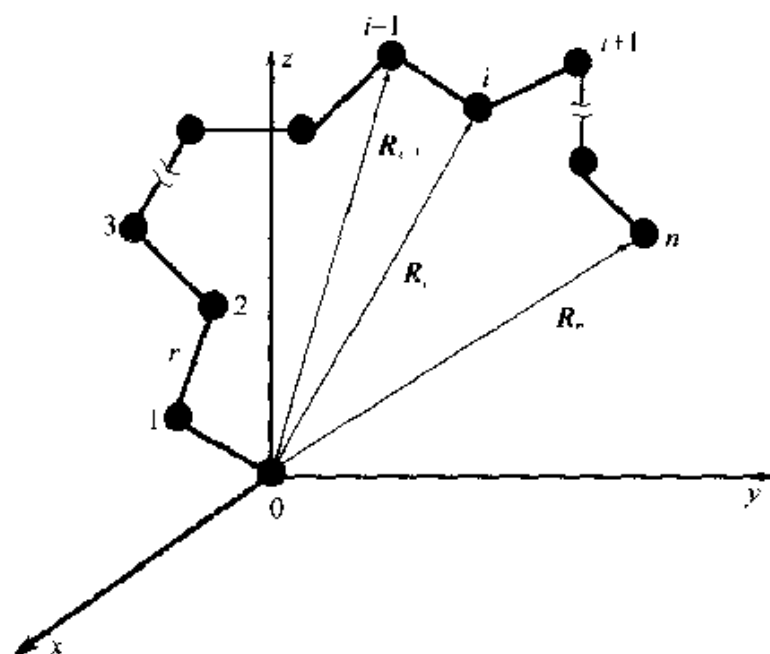


图 5.1.3 高分子链的空间坐标与“键矢量”内坐标 r

对于一条分子链,其瞬态构象可以通过其内坐标即分子链内各个质点的相对位置来表示(图 5.1.3)。设第 i 个原子的空间坐标为 (x_i, y_i, z_i) 或位置矢量 R_i , 对于一条具有 $n+1$ 个主链原子

的线性高分子链, $i = 1, 2, \dots, n$ 。显然, 链的构象统计与链的外部坐标是无关的。因此当我们以编号为 0 的原子为坐标原点, 其他原子的坐标可以用方便的所谓“键矢量”内坐标来表示

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1} \quad (5.1.3)$$

在 MC 中, 第 i 根分子链 $\{\mathbf{r}\}_i$ 是通过依次随机选取某个骨架键的“键矢量” $\mathbf{r}$ 的方法来生成的。通过抽样我们可以获得满足各种链结构和相互作用条件下的物理量 A 的分布的样本。在样本容量足够大时, 对样本进行统计计算来得到所需精度的统计平均值。高分子的构象统计问题, 实际上是一个通过抽样生成各种构象的高分子链的过程。这样一根高分子链也可以说是一个“链构象”或构型。一般说来, 评价一个链构象的抽样方法的主要指标可简单归纳为^[4]: (1) 正确反映链构象的最基本性质; (2) 高效、低费用; (3) “有偏抽样”, 必须校正; (4) 能有效地推广到多链体系。

以下我们对高分子的无热链构象的抽样问题加以讨论。所谓无热链构象即除了原子间的纯体积排除作用外, 不存在其他形式的相互作用。

5.1.1 简单抽样方法

简单抽样 (simple sampling method) 是通过随机确定生成的 σ 键的二面角的方法来产生分子链的。该方法有如下优点^[4]:

(1) 通过一次模拟可以获得有关各种链长和在不同温度下的模型链的信息。

(2) 生成的链在统计上各自完全独立, 因此标准误差分析方法可以用来讨论模拟的误差问题。

该法固然简单, 但从以下分析可见其使用的困难性和局限性^[4]:

(1) 要求样本容量要足够大

热力学理论告诉我们^[7], 在达到热力学极限 ($n \rightarrow \infty$) 时, 任何广延量 (与 n 成正比的量) A 的相对涨落与 $n^{1/2}$ 成反比, 即

$$\frac{\sqrt{(\delta\bar{A})^2}}{\bar{A}} \propto \frac{1}{\sqrt{n}} \quad n \rightarrow \infty \rightarrow 0 \quad (5.1.4)$$

这种性质被称为“强自平均”^[8]。但对高分子链,其均方尺寸($\langle R^2 \rangle, \langle R_g^2 \rangle$)等物理量的相对涨落与链长 n 无关,不存在“自平均”。由于高分子链构象的 MC 模拟中的相对误差与 n 无关而只与样本容量 M 有关,因此要获得高精度的结果必须增加样本容量。

(2) 热平均效率低

简单抽样方法生成的样本链中,有大量是属于高能态构象,当将其乘以玻尔兹曼因子 $e^{-E_i/kT}$ 后来求算 A 的热平均时,这部分链对平均的贡献极小。这样,大量的链因为其能量过高而被白白浪费掉,即所谓“热平均效率低”。按统计力学理论,若不在相变点附近,能量的分布是一个 Gauss 分布^[8],即

$$P(E) \propto \exp[-(E - \langle E \rangle_T)^2 / 2C_v kT^2] \quad (5.1.5)$$

由于能量是一个广延量,因此其相对涨落为

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle_T - \langle E \rangle_T^2}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (5.1.6)$$

可见, $P(E)$ 的分布相当窄,其高度正比于 $n^{1/2}$,宽度正比于 $n^{-1/2}$,分布中心位置在 $\langle E \rangle_T$ 。而由简单抽样获得的样本体系对应于 $\langle E \rangle = 0$ (即 $T = \infty$) 的情况,其概率分布 $P(E)$ 的中心位置在 $E = 0$,分布宽度也正比于 $n^{-1/2}$ 。这两种情况示于图 5.1.4 中。由抽样所得到的构象态具有能量在 $\langle E \rangle_T$ 附近的样本数十分少,在图中体现为两个 Gauss 函数的交叠区域很小,而且随着温度的降低,交叠区域会更小。因此当温度较低时,除了当链长 n 很小外,用简单抽样方法所生成的样本可计算出热平均在实际上是不可取的。

为了克服简单抽样方法对于有限温度下的统计的困难性,我们必须不是完全无规地生成链构象,而是对在温度 T 起重要作用的那些链构象进行择优选择的抽样。此即所谓的“重要性抽样”,

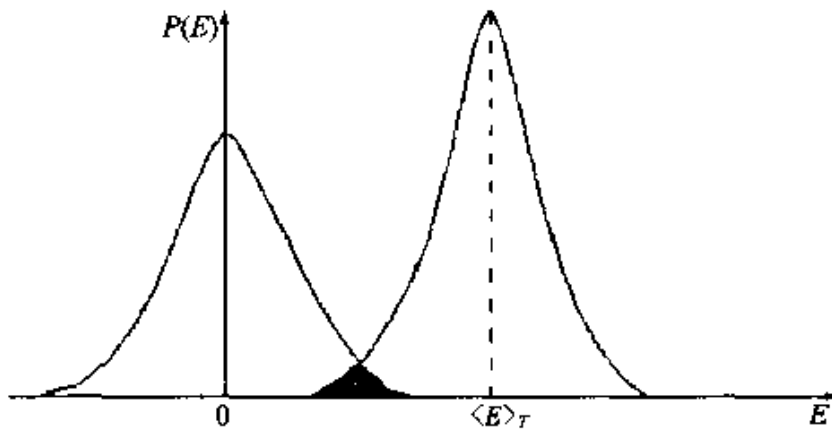


图 5.1.4 能量 E 的概率分布

左边的分布来自简单抽样,右边的表示在一个温度下的样本的能量分布

是 Metropolis 提出的^[9]。该计算流程如图 5.1.5 所示。

5.1.2 有偏抽样方法

有偏抽样方法 (biased sampling method) 是由 Rosenbluth-Rosenbluth(格子模型的 RR 方法)^[10]和 Smith-Fleming(非格子模型的 SF 方法)^[11]等人发展的在自避行走链(SAW)模拟问题中的一个常用方法。其基本思想是为了能够高效的抽样,自避的高分子链在生成过程中有偏的占据空的格点。按这种方法的抽样处理,尽管得到了一根 SAW 链,但其分布函数却与简单抽样法的大不相同^[12]。对格子模型的 SAW 链,每个样本的生成都是等概率的,令其概率为

$$P_N = q_0^{-1}(q_0 - 1)^{-(N-1)} \quad (5.1.7)$$

其中: q_0 为格点的最大配位数; N 为链节数。而由有偏抽样方法得到的一条 SAW 链,其概率为

$$P_N(\{r\}) = \prod_{i=1}^N (k_i)^{-1} \quad (5.1.8)$$

其中 k 为下一步行走时空的格点数。因此,为校正偏差,每条链在计数时要带上一定的权重

$$W_N(\{r\}) = \prod_{i=1}^N k_i / (q_0 - 1) \quad (5.1.9)$$

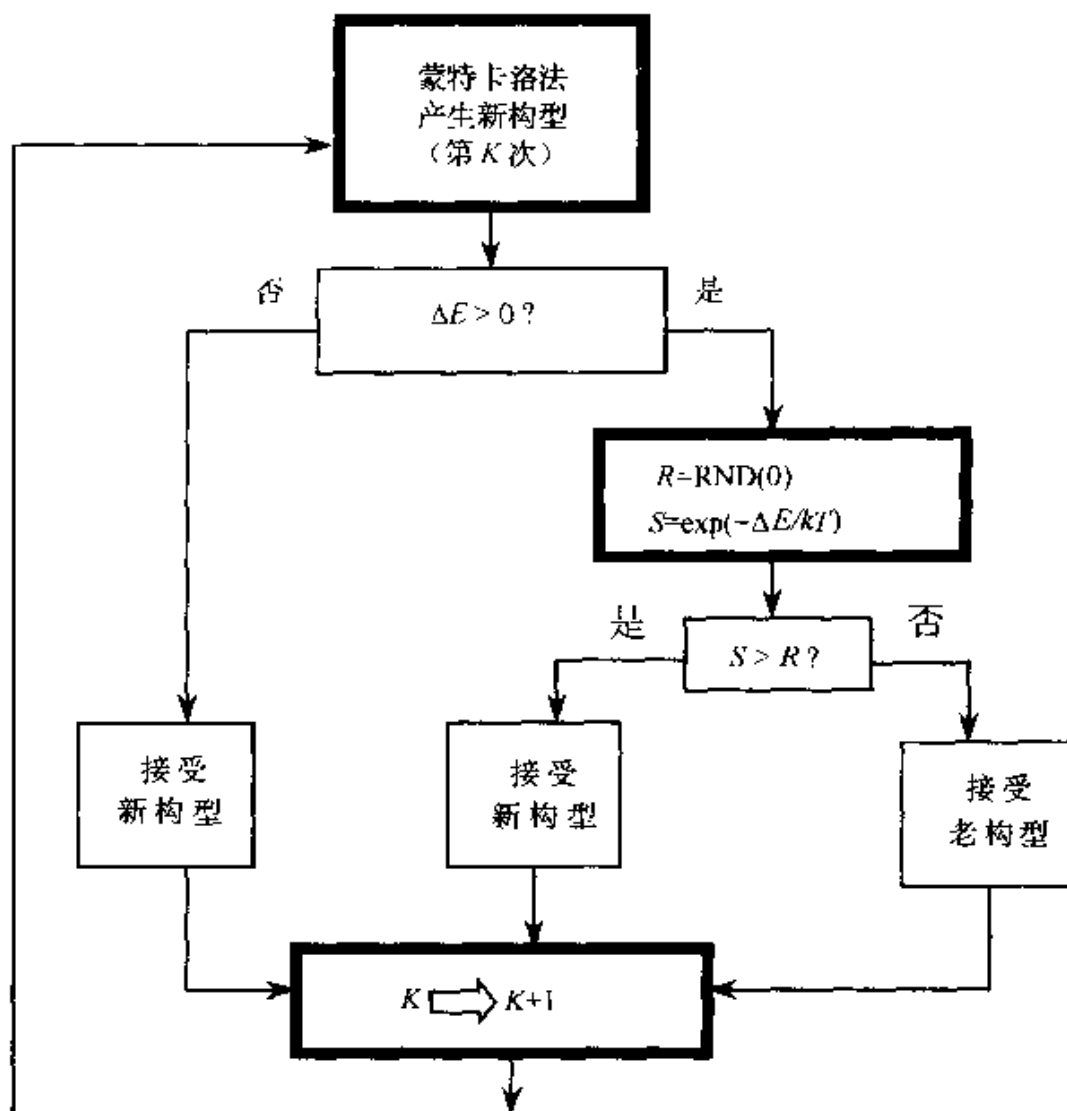


图 5.1.5 Metropolis 的蒙特卡洛方法流程图

用简单抽样法得到的力学量的平均值为可以按式(5.1.1)直接计算,而由有偏抽样方法得到的力学量的平均值为^[10,11]

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1,M} A(\{r\}_i) W_N(\{r\}_i) e^{-E(\{r\}_i)/kT}}{\sum_{i=1,M} W_N(\{r\}_i) e^{-E(\{r\}_i)/kT}} \quad (5.1.10)$$

BSM方法的系统误差将随着样本数的增加而消失^[12],但其相对误差的变化较复杂,随着链长的增加,相对误差变大。因此,尽管RR方法具有很高的效率,但随着链长的增大其可靠性按指

数形式下降^[12]。另外,当链长增加时,RR 方法的抽样效率显著降低。之所以这样,根本原因在于随着链长的增加,统计中起决定作用的权重因子的区域在权重因子的分布中越来越小(随链长的增加呈指数下降)^[12]。由此带来的是,当链长很短时在权重分布中权重大的样本占的概率很大,链长适中时^[12](样本数 32768, $N < 120$),权重为玻尔兹曼分布。这两种情况的统计结果相对误差较小。但当链很长时,权重大的样本出现的概率很小,而对统计结果有贡献的正是这部分样本。因此当样本数不够时,结果的相对误差就很大。要减小相对误差就要尽量增大样本数。但在理论上,增大样本数并不能改变统计权重分布曲线的形状。在研究长链时,要想获得准确的结果,必须充分考虑到这些因素。

对于 SAW 链或受限链的直接抽样法模拟,为满足排除体积或受限的条件,每一条样本链在生成过程中的每一步都必须检验其是否“撞”到其他原子或边界。若发生了这种情况,则该生成的链构象无效。占有那些已达到所需链长 n ,但遵从上述条件的链构象才能被接受。显然,这样生成的能够达到所需链长 n 的链的成功概率很低。Wall 等人的工作表明^[13],简单抽样法中 SAW 链抽样成功的概率随链长 n 呈指数衰减,这就是所谓的“样本损耗”。在 N_0 次链长为 n 的链构象生成的试探中,满足 SAW 条件的链的数目 N 可表示为

$$N = N_0 e^{-\lambda n} \quad (5.1.11)$$

这里 λ 是与格子类型有关的损耗因子。由于损耗问题的存在,使得长链的抽样十分困难,抽样的费用也十分高。为了克服这种由于损耗而引起的严重后果,人们在简单偏倚抽样法的基础上发展了许多改进的抽样方法来降低损耗。

如果按照静态、动态抽样方法分类,这些改进的抽样方法有代表性的主要有:

(A)静态方法:跨大步(Strides)法^[14]、样本复制富集法^[15]、二聚法^[16]、扫描法^[17];

(B)动态方法:蛇行法^[18]、枢轴法^[19]、动态 MC 法^[20]、杂化

MC 法^[21]、键涨落法^[22]、相互作用有偏法^[23]、构型有偏法^[24,25]、中心旋转法^[26]、Gibbs 系综 MC 法^[27]、递归 MC 法^[28]、统计计数法^[29]等。

这些方法虽然在一些范围内应用较有效,但都不能够从根本上解决上面出现的问题。我们以最近常见报道的构型有偏方法为例加以说明。

构型有偏蒙特卡洛方法(Configurational Based Monte Carlo Method)^[24,25]是解决稠密体系单链或多链模拟问题的一种十分有效的方法。该方法最为主要的特点是链在生长过程中对高分子线团内未被占据的部分十分敏感。该方法可用于格子模型链或非格子模型链,其基本思想与 Rosenbluth 方法相同,但在抽样时,该方法是在上一个构型的基础上,将其随机切断,新构型在切断处生长直至达到链长 n 。新的构型是否被接受取决于新旧构型统计权重因子之比,即

$$\text{随机数}(0;1) \leq P_{\text{接受}} = W_{\text{新}} / W_{\text{旧}} \quad (5.1.12)$$

其中: $W_{\text{新}}$ 、 $W_{\text{旧}}$ 分别表示新、旧构型的统计权重因子。通过上式选取的新旧构型的能量在数量级上大都相近,并且能够在统计平均能量值附近取到较多的样本,因此计算结果的误差较小。该方法的缺点在于^[30]:首先,对长链体系,其抽样效率大大降低,在稠密体系中用此方法只能计算链长小于 40 的模型链;其次,将原构型切断后,就人为地在体系中间形成一个空“管道”,在截留构型的基础上重新生长的链段就不可避免地有沿着该“管道”方向生长的趋势,对长链此现象尤为严重;最后,该方法在处理带有取代基的长链分子时,其抽样效率明显降低。

5.2 旋转异构态蒙特卡洛法

高分子链是一个复杂的多原子、多自由度体系,它在熔体、溶液、本体乃至孤立链体系中的构型及构型依赖性质的表征有赖于分子模拟技术及其统计力学的发展,也是与计算机及计算代数方

法的发展分不开的。在本节中,我们介绍旋转异构态(rotational isomeric state,简称 RIS)理论结合蒙特卡洛方法的所谓 RIS-MC 方法^[8,31~47]。这种方法为链状分子的构型及构型依赖性质的表征提供了一种有效的手段。但在实际处理复杂的真实高分子时,却受到了宏观条件的制约,存在着明显的局限性。以下我们首先回顾了该统计方法的基本要点,然后指出了该理论方法存在的不足之处,为本文以后的讨论奠定了基础。

5.2.1 旋转异构态模型

所谓长链分子的 RIS 近似^[48~50],是指在大分子中,用对势能面空间离散态的求和近似代替对构型变量的积分,即将单键连续的内旋转离散化,各个键被看成是处于若干个离散旋转态中的一个。通常这些状态的选择是使其与能量极小值相对应,并且在极小值附近的能量涨落忽略不计,如 5.1 节所述。按该方法的处理,具有内旋转自由度的某种分子集合,可以看作是几个旋转状态中停留着不同概率异构体的平衡混合物。长链分子各个内旋转键均处于几个不同的旋转异构态。这样,链的柔性主要来源不是键在平衡位置附近的振动,而是各内旋转键在几个旋转异构态间跃迁的结果。RIS 理论考虑了优势构型的贡献,使复杂问题简化,作为一种数学手段,使得处理链与分子构象有关的性质时计算公式简单并具有物理直观性。便于在数字计算机上实现。RIS 从 20 世纪 60 年代末发展迄今,无论在预报长链分子的性质,还是在解释实验现象方面,它都有着不可替代的地位。目前大多商用软件^[51]均采用此法来生成长链高分子。

Flory 发展的链分子的统计力学方法就是以 RIS 模型为基础描述生成元矩阵,通过矩阵累乘方法计算高分子统计链结构的各种性质^[48]。其涉及到的有关物理量介绍如下:

5.2.1.1 高分子链结构的表征

(1) 与构型相关的一些物理量

· 70 ·

对于键长为 l_i 的链的平均矢量及它的高阶矩、偶极矩、回转半径(原子到质心的矢量 $\mathbf{S}$)、任意链段间矢量的高阶矩及形体张量等分子尺寸与形状都是表征链构象的物理量。对于链的无扰尺寸,常用如下公式定义,并通过变换矩阵来反馈后一链段在前一链段上的投影^[49]

- 链位移矢量

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^n \prod_{j=1}^i T_j \mathbf{r}_j \quad (5.2.1)$$

- 均方末端矩

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle \equiv \left\langle \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \right)^2 \right\rangle \quad (5.2.2)$$

- 均方回转半径

$$\langle S^2 \rangle \equiv \frac{1}{(n+1)} \sum_{i,j}^n \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \quad (5.2.3)$$

- 特征比

$$C_n \equiv \frac{\langle R^2 \rangle_0}{nl^2} \quad (5.2.4)$$

- 持久长度

$$a_\infty \equiv \sum_{j=i+1}^{\infty} \frac{\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle}{l_i} \approx \frac{l}{2} (C_\infty + 1) \quad (5.2.5)$$

- 矢量的变换矩阵

$$T_i = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & \sin\theta_i & 0 \\ \sin\theta_i \cos\varphi_i & -\cos\theta_i \cos\varphi_i & \sin\varphi_i \\ \sin\theta_i \sin\varphi_i & -\cos\theta_i \sin\varphi_i & -\cos\varphi_i \end{bmatrix} \quad (5.2.6)$$

链构型的依赖性质^[49,50,52~54]包括应力光学参数、立体化学平衡、NMR 耦合常数、二向色性比、电双折射中的 Kerr 常数、均方光学各向异性等。高分子的许多物理、力学性质与构型的空间分布是紧密相关的。

(2) 链无扰尺寸的模型链处理

即使是单个高分子,其链段间的相互作用也是十分复杂的,根

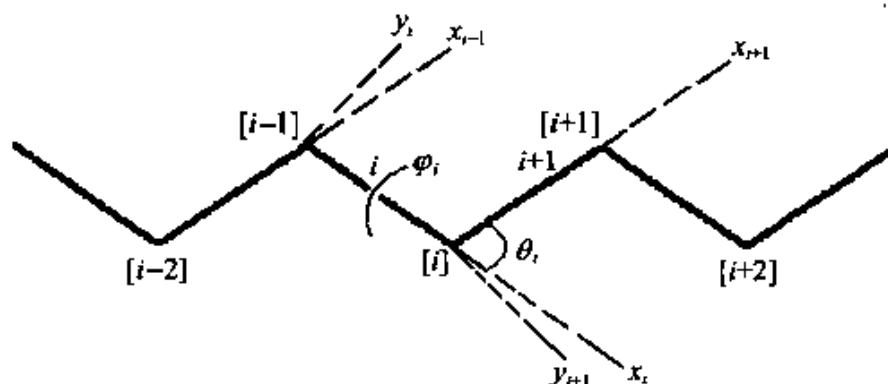


图 5.2.1 高分子链骨架结构的描述

据其相互作用的距离可划分为长程和短程两种。对前者欲从分子结构细节给出结果是异常困难的。然而在 Θ 条件下可近似地消除这种影响,可用光散射、黏度法及荧光光谱等来得到分子尺寸。通过对链分子特征比、偶极矩、温度系数等诸多物理量的实验精确测定,并与理论计算值进行比较,可以反映出我们对链分子内部相互作用的正确理解,及提供有关链分子模型是否合理的判据。在只考虑短程相互作用的前提下,可采用如下简化链模型进行处理:

(a) 链具有近邻相互依赖旋转势:这是模型链的一种普遍情况,考虑近邻键内旋转的相互影响。可处理任意线形分子如乙烯基衍生物。

(b) 对具有可分离构象能的链,即键具有独立旋转势:整个链分子的构象能由各键独自内旋转所具能量之和,键与键之间内旋转的相互影响可以忽略。如:由两种以上键构成的重复单元所组成的链。实例有聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二酯等,结构单元内的键旋转是相互依赖的,但重复单元之间又是相互独立的。

(c) 具有可分离构象能的链的另一种情况是,不仅结构单元之间是相互独立的,而且所有键之间都是彼此独立的。如高性能宇航树脂聚对苯撑苯并二噁唑(polybenzobisoxazole)和聚对苯撑苯并二噻唑(polybenzobisthiazole)就可采取此近似方法。

(d) 对具有可分离构象能的链进一步简化的情况是,链不仅具有相互独立旋转势、固定的键长与键角,且 $E_i(\phi_i)$ 是对称的,即 $\langle \sin \phi_i \rangle = 0$ 。这种势垒的对称性只适于带有对称旁支基团的对称链,如 $\text{-(CH}_2\text{-CR}_2\text{)}_n\text{-}$ 。

(3) 构象概率

通过构象概率的计算可得到链状分子序列结构的信息,并由此推算出对应的光谱信息。

(4) 温度系数

欲求分子尺寸的温度系数,需先求其分子尺寸、配分函数及配分函数的温度系数,并通过超大矩阵相乘的方法才能得到其结果。对构象概率及均方无扰尺寸的温度系数的计算,可以对链的构型,特别是对键构象的能量方面提供重要的信息。

(5) 平衡立体化学构型

在 RIS 处理中认为立体化学平衡是由旋转势垒决定的。其中包含了非键原子与基团的相互作用。一个关于聚丙烯构象分布问题的详细讨论可见文献[55]。

(6) 支化链的构型表征

除相对分子质量、立构规整性、链刚性及交联度外,支化度也是聚合物静态与动态物理性质的重要分子结构参数。许多研究者已把链的支化度及其支化类型与从光散射得到的统计平衡回转半径及从黏度法测得的流体力学半径联系起来。由于分子量、支化度的多分散性及分子链间相互作用的复杂性,支化高分子的理论研究还仅局限在针对自由连接链与立方格子中的蒙特卡洛研究^[62]。无疑,要从分子的结构细节来预言支化对本体性能的影响,首先必须弄清它对孤立高分子的影响。Tonelli^[56]利用三态 RIS 近似考察了三与四官能度支化对支化聚乙烯均方回转半径的影响。发现若不考虑支化度的影响,当两支化点相距 20 个 C—C 键以上时,支化聚乙烯的骨架主链与有同样相对分子质量的线性链都有相近的回转半径。此结果意味着整个支化聚乙烯链的回转半径可用其支化体系的各线性部分回转半径的和差来逼近。

很明显,聚乙烯是一条最简单的链,用传统的分析方法很容易给出各个键的统计权重矩阵^[48]。但对其他不对称的乙烯基链,特别是带有极性大侧基时^[57~60],即使对于线性链,各骨架键的统计权重矩阵也不易得到。涉及到有支化点的情况就更为复杂了。如何评价主链与侧链之间的相互作用,并由此得到各节点的合理的统计权重矩阵及各异构态的位置,一直是链构型统计中的难点,尤其是当支化点距离较短时更为突出。当侧链较短时,侧链的贡献可近似归属到势能面上,因而可沿用线性链的统计方法。带有一至二个环结构单元的梳形支化聚多糖^[61]的链构型就是这样表征的。但当侧链较长时,此种表征方法存在着明显的局限性,必须改进或发展新的方法^[62]。

5.2.1.2 旋转异构态方法的适用范围及局限性

链构象统计过程原则上可适应任意长度的线性链。无论是任意特定序列组分的共聚物链,还是具有任意立体化学构型的不对称链、有规链与无规链,只要不超出计算机容量与数字上下指数限的限制。

在 RIS 理论处理中,生成元矩阵法本身作为统计计算没有引入任何近似,但 RIS 模型是一种近似。由分子力学方法得到的势能面也只是一种近似。由于分子在不同构象时其几何参数有细微的调整,因而实际计算时几何参数也只能采取玻尔兹曼因子平均。这些决定了该方法有如下局限性:

(1) 尚难很好地表征支化和星型高分子,需要发展新的方法。节点处的权重和相互作用很难确定,推广到多链体系尚存在一定的距离^[62]。

(2) 仅适于 Θ 条件下的无扰状态,因难于精细考虑长程相互作用,也就无法用于排除效应下。对于排除体积效应,重整化群方法为处理高分子的构象提供了一条好的思路^[63,64]。

(3) 不能用于处理亚浓溶液或浓溶液体系。

(4) 对于持久长度较大且具有相互依赖旋转势的刚性链,因

RIS 数目少,且优势构象占有绝对的统计权重,链上的少许缺陷能引起链构型很大程度的改变,因而需考虑内坐标涨落^[65]的影响。呈螺旋优势构型的链也对键角与二面角的涨落比较敏感,统计权重矩阵各权重参数的误差也是不容忽视的。链刚性越强或形成螺旋的趋势越强,RIS 描述的精确度也就越差。若刚性链具有可分离构象能,可采用简化链模型及矢量矩阵^[66]方法。

(5) 对带有大侧基及极性侧基的线性链,必须考虑侧基对势能面的影响,要精确计算是比较困难的。

(6) 对具有氢键等链间较强相互作用的体系,例如水解聚丙烯酰胺溶液等,尚不能做较好的描述。

5.2.2 旋转异构态-蒙特卡洛方法

尽管 Flory 的基于 RIS 模型的统计方法尚需进一步的完善,但从 20 世纪 60 年代末发展迄今,无论在预报长链分子的性质,还是在解释实验现象方面,它都有着不可替代的地位。这主要是由于,目前众多的描述高分子链的其他近似模型比如格子模型、珠链模型等仅能描述与高分子线团内部链段分布相关的性质,比如与线团尺寸相关的黏度等。而只有 RIS 可以描述和预报独立于链段分布的性质^[49,50,52-54]。比如计算和解释化学位移、偶极矩以及高分子的光学和电学等性质。这是由于只有 RIS 方法保留了真实分子链的特征,能够反映分子化学结构的详细信息,比如键长、键角以及基团间的距离等。对于离散状态指定适当的统计权重,则以一种真实的方式引入了旋转势垒的效应,可准确反映分子内旋转二面角以及由单键内旋转引起的分子性质的变化及有关的结构信息。因此不仅能对柔性链性质做定量计算,还可以做进一步的定量、定性的解释和预报。更为有意义的是近年来用 RIS 方法处理考虑长程相互作用体系的工作已经出现^[38-43,50],并且还出现了通过在配分函数中引入时间变量来解决动态问题的所谓 Dynamic RIS 方法^[67-71],这就突破了 RIS 方法仅能在 Θ 条件下应用并且仅能解决静态问题的限制。

RIS 方法的用处不单在于直接的矩阵累乘计算,以求得均方末端矩、回转半径、特征比、持久长度、链的偶极矩、柯尔常数及光学性质等,还可同蒙特卡洛方法相结合进行模拟计算。如计算分子链末端矢量、均方回转半径、均方回转半径张量本征值的概率分布,原子对相关函数,散射函数,单链的受力伸长关系等^[31~47]。用在计算机模拟技术来研究真实链的性质时,用 RIS 近似还有以下几个优势:(1)能够对真实分子体系做较好的近似处理;(2)能大幅降低分子的内部自由度数目,简化了模拟计算过程;(3)高分子链中单键的旋转异构态是其所有构象态中最可几的,所以按照 RIS 模型生成的所有高分子链的构型满足玻尔兹曼分布,这使得抽样的效率大大提高。正因为如此,就像我们以上所介绍的,RIS 理论被应用在众多的体系的研究中,如从简单的对称链到复杂的星型链、支化链等,从结构规整的晶体到复杂的生物大分子;从组成简单的均聚物到复杂的共聚物,等等。应用 RIS 理论处理各种分子体系,可以准确地得到分子的几何、结构、热学、力学、声学、电学、光学以及分子光谱(见第十八章)等方面的信息。下面我们就来讨论一下如何用 RIS-MC 方法对高分子构象性质进行模拟计算的。

5.2.3 旋转异构态模型与平均键构象

在 RIS 模型中,平衡态的一个链构象,用键矢量表示, $\{r\}$, 或用骨架键的二面角表示, $\{\varphi\}$ 。它是成千上万种链构象中的一个。每一个键具有相同的生成元 $u_{\zeta\eta}$ 。这种链构象在该系统中的统计权重为 $\Omega_{\{\varphi\}}$ 。该链构象的概率等于其相应的统计权重除以所有可能构型的统计权重之和,而这个和也就是整个链的构型配分函数 Z 。于是一种给定的链构象态的概率为

$$P_{\{\varphi\}} = Z^{-1} \prod_{i=2}^{n-1} u_{\zeta\eta;i} \quad (5.2.7)$$

这里, Z 为构型配分函数

$$Z = \sum_{|\varphi|} \Omega_{\varphi} = \sum_{\varphi} \prod_{i=2}^{n-1} u_{\zeta\eta;i} \quad (5.2.8)$$

$u_{\zeta\eta;i}$ 为该链中第 i 键的统计权重, 对任意个态的 RIS 模型, 其链构象的统计权重矩阵为

$$\begin{array}{c} \text{键 } i \quad \dots\dots\dots \eta \dots\dots \\ \text{键 } i-1 \quad \swarrow \\ \vdots \quad \left(\begin{array}{ccccc} u_{11} & u_{12} & \dots & u_{1\eta} & \dots \\ u_{21} & u_{22} & \dots & u_{2\eta} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \zeta & u_{\zeta 1} & \dots & u_{\zeta \eta} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{array} \right) \end{array} \quad (5.2.9)$$

下面将提到两类概率: 先验概率和条件概率。所谓先验概率是指不考虑其他键的情况下, 键 i 处于 η 状态的概率 $P_{\eta;i}$, 以及键 $i-1$ 和键 i 同时分别处于 ζ 和 η 状态的概率 $P_{\zeta\eta;i}$ 。而条件概率不同于先验概率, 它一定和其他的偶然事件有关(例如当相邻键处于某一状态时)。在第 $i-1$ 键处于 ζ 时, 第 i 键处于 η 状态的条件概率定义为

$$Q_{\zeta\eta;i} = \frac{P_{\zeta\eta;i}}{P_{\zeta;i-1}} \quad (5.2.10)$$

RIS 模型中, 所谓平均键构象的意义就是经过对所有平衡态的构型进行平均, 从 $i=2 \sim (n-1)$ 所有处于某一旋转态 η 的键数目为

$$\langle n_{\eta} \rangle = (n-2) p_{\eta} \quad (5.2.11)$$

下面我们就给出先验概率和条件概率的计算方法。

5.2.4 条件概率和先验概率的计算方法

RIS-MC 方法从头至尾生成一条链, 每一步要选择不同的构象态, 必须计算单键的先验概率和条件概率。根据 Flory 的理

论^[48],在长链分子中第 $i-1$ 个键处于 ϕ' 态时,相邻的第 i 个键处于 ϕ 态的条件概率为(即式(5.2.10)改写为)

$$Q_{i-1,i}(\phi',\phi) = \frac{P_{i-1,i}(\phi',\phi)}{P_{i-1}(\phi')} \quad (5.2.12)$$

其中: $P_{i-1}(\phi')$ 是第 $i-1$ 个键处于 ϕ' 态的先验概率;而 $P_{i-1,i}(\phi',\phi)$ 是第 $i-1$ 个键处于 ϕ' 态时,相邻的第 i 个键处于 ϕ 态的先验概率。

5.2.4.1 对称链的计算方法

这里我们以聚乙烯(PE)链为例,给出对称链的先验概率和条件概率的计算方法。图 5.2.2 表示 PE 的一段分子链骨架。由于

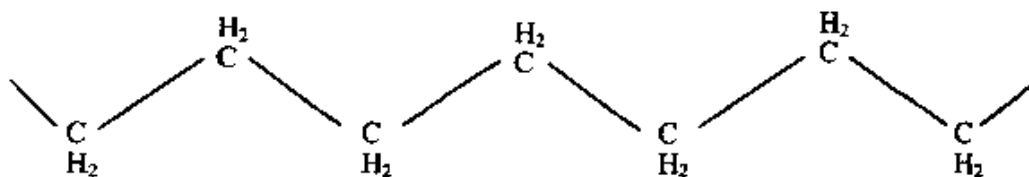


图 5.2.2 处于全反式构象的聚乙烯分子链

PE 链中各个构象单元的化学环境都相同,统计权重矩阵仅有一种,因此计算两类概率的方法比较简单。按照 Flory 等人的结论^[48],在链长增大时,键 i 的先验概率将趋于某一渐近值。在他的计算结果中表明,链长增大到五个键以后,统计平均得到的先验概率已经很接近了。因此我们在计算时,先以 RIS-MC 方法生成两段 $n=10$ 的定长分子链,然后将这两段链以单键或一对键连接在一起,再用式(5.2.13)和(5.2.14)分别求出连接这两条分子链段的单键和一对键的先验概率

$$P(\phi) = Z^{-1} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \left[\prod_{i=1}^n U \right] \left[\frac{\partial(U)}{\partial \ln u(\phi)} \right] \left[\prod_{j=1}^n U \right] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.2.13)$$

$$P(\phi', \phi) = Z^{-1} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \left[\prod_{i=1}^n U \right] \left[\frac{\partial(U)}{\partial \ln u(\phi', \phi)} \right] \left[\prod_{j=1}^n U \right] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.2.14)$$

其中 U 为 PE 链的统计权重矩阵。按 Flory 的结论, PE 的旋转异构态共有三个: 反式 t 、旁式 g 和反旁式 g^- 。在 140℃ 下, U 的形式为

$$U = \begin{bmatrix} 1 & 0.54 & 0.54 \\ 1 & 0.54 & 0.026 \\ 1 & 0.026 & 0.54 \end{bmatrix} \quad (5.2.15)$$

当计算 $\partial(U)/\partial \ln u(\phi)$ 和 $\partial(U)/\partial \ln u(\phi', \phi)$ 时, 得到两个新矩阵。对于 $u(\phi)$ 和 $u(\phi', \phi)$, 该偏导数就是在只保留 ϕ 态和只保留 (ϕ', ϕ) 态的统计权重而其他矩阵元为零的矩阵。例如对于 $u(t)$ 和 $u(t, g)$, 其新矩阵应分别为

$$\frac{\partial(U)}{\partial \ln u(t)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.2.16)$$

$$\frac{\partial(U)}{\partial \ln u(t, g)} = \begin{bmatrix} 0 & 0.54 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.2.17)$$

配分函数 Z 可由下式求得

$$Z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \left[\prod_{i=1}^{2n+1} U \right] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.2.18)$$

按此算法, 由程序得出 PE 的链构象先验概率为

$P(t)$	$P(g)$	$P(g^-)$	$P(t, t)$	$P(t, g)$	$P(t, g^-)$
0.576	0.212	0.212	0.307	0.139	0.139
$P(g, t)$	$P(g, g)$	$P(g, g^-)$	$P(g^-, t)$	$P(g^-, g)$	$P(g^-, g^-)$
0.139	0.0628	0.0055	0.139	0.0055	0.0628

再按照式(5.2.12)求得 PE 链构象的条件概率为

$$Q = \begin{bmatrix} 0.542 & 0.229 & 0.229 \\ 0.691 & 0.292 & 0.016 \\ 0.691 & 0.016 & 0.292 \end{bmatrix} \quad (5.2.19)$$

计算结果与有关文献的报道^[48,50]十分一致。

5.2.4.2 非对称链的计算方法

对于不对称的分子链,由于其中有侧基或嵌段等的存在,造成整个链上构象单元所受到的相互作用不同,其统计权重矩阵也不相同。这使得先验概率和条件概率的计算方法变得相对复杂。我们这里以无规(30%全同二元组——*meso*、70%间同二元组——*race*)聚苯乙烯(PS)单链为例,给出不对称链的先验概率和条件概率的计算方法。图 5.2.3 表示 PS 的一段分子链骨架。在计算先验概率时,方法同上面介绍的一样,即取两段 $n=10$ 的定长分子链,然后将这两段链以单键或一对键连接在一起,再计算出连接这两条分子链段的单键和一对键的先验概率。所不同的是:(1) 这两段分子链的无规立构情况须按一定的无规度(30% *meso*、70% *race*)以 MC 方法生成;(2) 构象单元为两类,即全同二元组(如图 5.2.3 中的 1 标出的一对键)和间同二元组(如图 5.2.3 中的 2 标出的一对键)。这样,根据 Flory 等关于 PS 的结果^[72],我们可由式(5.2.12)~(5.2.14) 计算 300K 下无规 PS 链构象的先验概率和条件概率。

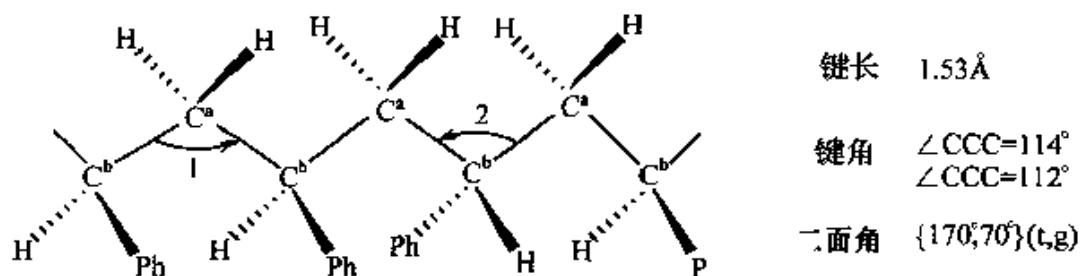


图 5.2.3 全反式的聚苯乙烯分子链的一段

无规 PS 的上述二元组中前一个键的统计权重矩阵为 U' , 后

一个键的统计权重矩阵 U'' 分 *meso* 态和 *race* 态⁷²：

$$\begin{aligned} U' &= \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \\ U_m'' &= \begin{bmatrix} -0.12 & 0.37 \\ -0.37 & 0.0062 \end{bmatrix} \\ U_r'' &= \begin{bmatrix} 1 & 0.017 \\ 0.017 & 0.13 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.2.20)$$

对由 $2n+1$ 个构象单元组成的无规 PS 链, 先验概率可按下式计算

$$\begin{aligned} P'(\phi) &= Z^{-1} [1 \quad 0] \left[\prod_{j=1}^n (U' U_j'') \right] \left[\frac{\partial(U')}{\partial \ln u(\phi)} U'' \right] \\ &\times \left[\prod_{j=1}^n (U' U_j'') \right] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.2.21)$$

$$\begin{aligned} P''(\phi) &= Z^{-1} [1 \quad 0] \left[\prod_{j=1}^n (U' U_j'') \right] \left[U' \frac{\partial(U'')}{\partial \ln u(\phi)} \right] \\ &\times \left[\prod_{j=1}^n (U' U_j'') \right] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.2.22)$$

$$\begin{aligned} P'(\phi', \phi) &= Z^{-1} [1 \quad 0] \left[\prod_{j=1}^n (U' U_j'') \right] \left[\frac{\partial(U')}{\partial \ln u(\phi', \phi)} U'' \right] \\ &\times \left[\prod_{j=1}^n (U' U_j'') \right] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.2.23)$$

$$\begin{aligned} P''(\phi', \phi) &= Z^{-1} [1 \quad 0] \left[\prod_{j=1}^n (U' U_j'') \right] \left[U' \frac{\partial(U'')}{\partial \ln u(\phi', \phi)} \right] \\ &\times \left[\prod_{j=1}^n (U' U_j'') \right] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.2.24)$$

$$Z = [1 \quad 0] \left[\prod_{j=1}^{2n+1} (U' U_j'') \right] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.2.25)$$

计算时样本数取 10^4 , 经过统计平均得到条件概率矩阵

(300K)

$$\begin{cases} Q' = \begin{bmatrix} 0.781 & 0.219 \\ 1.0 & 0.0 \end{bmatrix} \\ Q''_m = \begin{bmatrix} 0.314 & 0.686 \\ 0.987 & 0.013 \end{bmatrix} \\ Q''_r = \begin{bmatrix} 0.987 & 0.013 \\ 0.158 & 0.842 \end{bmatrix} \end{cases} \quad (5.2.26)$$

参 考 文 献

- [1] F. T. Wall, J. Chem. Phys., 21, 19142, 1953.
- [2] F. T. Wall, L. A. Hiller, Jr., D. J. Wheeler, J. Chem. Phys., 22, 1036, 1954.
- [3] F. T. Wall, et al., J. Chem. Phys., 1955, 23, 2314;
F. T. Wall, et al., J. Chem. Phys., 1955, 23, 2314;
F. T. Wall, et al., J. Chem. Phys., 1957, 26, 1742.
- [4] 杨玉良, 张红东. 高分子中的 Monte Carlo 方法. 上海: 复旦大学出版社, 1995.
- [5] Y. A. Shneider Ed., Method of Statistical Testing (蒙特卡洛 Method). Oxford, Pergaman Press, 1964.
- [6] E. Loftus and P. J. Gans, J. Chem. Phys., 1968, 49, 3828.
- [7] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Statistical Physics. Oxford, Pergaman, 1958.
- [8] A. Milchev, K. Binder, D. W. Heermann, J. Phys., 1986, B63, 521.
- [9] Metropolis
- [10] M. Rosenbluth and A. Rosenbluth, J. Chem. Phys., 1955, 23, 356.
- [11] N. C. Smith and R. J. Fleming, J. Phys. A: Math Gen., 1975, 8, 929.
- [12] J. Batoulis and K. Kerner, J. Phys. A: Math. Gen. 1988, 21, 127.
- [13] F. T. Wall, L. A. Hiller, D. J. Wheeler, J. Chem. Phys., 1954, 22, 1036.
- [14] F. T. Wall, D. J. Rubin and L. M. Isaacson, J. Chem. Phys., 1957, 27, 186.
- [15] F. T. Wall, J. J. Erpenbeck, J. Chem. Phys., 1959, 30, 634.
- [16] Z. Alexandrowicz, J. Chem. Phys., 1969, 51, 561.
- [17] H. Meirovitch, J. Phys. A: Math. Gen., 1982, 15, L735;
H. Meirovitch, J. Chem. Phys., 1988, 89, 2514.
- [18] F. T. Wall, F. Handel, J. Chem. Phys., 1975, 63, 4592.
- [19] M. Lal, Mol. Phys., 1969, 17, 57.
- [20] M. J. Kotelyanskii and U. W. Suter, J. Chem. Phys., 1992, 96, 5383.
- [21] B. Mehlig, D. W. Heermann and B. M. Forrest, Phys. Rev. B, 1992, 45, 679.

- [22] I. Carmesin and K. Kremer, *Macromolecules*, 1992, 21, 2819.
- [23] J. Cao and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, 1990, 92, 1980
- [24] J. J. De Pablo, M. Laso and U. W. Suter, *J Chem Phys*, 1992, 96, 6175.
- [25] J. I. Siepmann and I. R. McDonald, *Molec. Phys.*, 1993, 79, 457
- [26] L. R. Dodd, T. Boone and T. N. Theodorou, *Molec. Phys.*, 1993, 78, 961
- [27] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton and D. J. Gildesley, *Molec Phys*, 1988, 63, 527.
- [28] P. Grassberger and R. Hegger, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1995, 7, 3089.
- [29] D. L. Zhao, Y. Huang, Z. R. He and R. Y. Qian, *J. Chem Phys.*, 1996, 104(4), 1672.
- [30] E. Leontidis, J. J. De Pablo, M. Laso and U. W. Suter, *Advances in Polymer Science*, Vol. 116, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1994.
- [31] D. Y. Yoon and P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 1974, 61, 5366.
- [32] W. L. Mattice, *Macromolecules*, 1980, 13, 506.
- [33] W. L. Mattice, *Macromolecules*, 1981, 14, 1491.
- [34] W. L. Mattice and D. H. Napper, *Macromolecules*, 1981, 14, 1066.
- [35] J. E. Mark and J. G. Curro, *J. Chem. Phys.*, 1984, 81, 6408.
- [36] D. N. Theodorou and U. W. Suter, *Macromolecules*, 1985, 18, 1206
- [37] D. N. Theodorou and U. W. Suter, *Macromolecules*, 1985, 18, 1476.
- [38] W. L. Mattice and D. K. Carpenter, *Macromolecules*, 1984, 16, 625.
- [39] W. L. Mattice, *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 5512.
- [40] W. L. Mattice, *Macromolecules*, 1988, 21, 3320
- [41] R. Dodge and W. L. Mattice, *Macromolecules*, 1991, 24, 2709
- [42] Y. Zhan and W. L. Mattice, *Macromolecules*, 1992, 25, 1554.
- [43] Y. Zhan and W. L. Mattice, *J. Chem. Phys.*, 1992, 96, 3279.
- [44] M. Vacatello and D. Y. Yoon, *Macromolecules*, 1992, 25, 2502.
- [45] E. Vilaseca, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 1684.
- [46] P. Cifra and T. Bleha, *Polymer*, 1993, 34, 3716.
- [47] Li X., Yang X., Zhao D., *Polymer*, 1996, 37, 3929.
- [48] Flory P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. New York, Interscience, 1969.
- [49] P. J. Flory, 吴大诚等译, 链状分子的统计力学. 成都: 四川科技出版社, 1990.
- [50] W. L. Mattice and U. W. Suter, *Conformational Theory of Large Molecules*, N. Y., 1994.
- [51] POLYGRAFTM Version 3.1 Manual, Molecular Simulations, 1994;
CERIUSTM 1.6 Manual, Molecular Simulations, 1994

- [52] A. J. Hopfinger, *Conformational Properties of Macromolecules*. New York, Academic Press, 1973.
- [53] M. V. Volkenstein, *Configurational Statistics of Polymer Chains*. New York, Interscience, 1963.
- [54] 陈世元, 沈良骏编著. 分子内旋转和聚合物链构象理论. 长春: 吉林大学出版社, 1989.
- [55] U. W. Suter and P. J. Flory, *Macromolecules*, 1975, 8, 765.
- [56] A. E. Tonelli, Conformational characteristics and flexibility of branched polyethylenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 2972.
- [57] Z. He, X. Yang and M. Xu, Conformational energy and configurational statistics of polyacrylamide. *Chin. Sci. Bull.*, 1994, 39, 1086.
- [58] Z. He, X. Yang, D. Zhao and M. Xu, Computer simulations on unperturbed configurational dimensions of poly(methyl acrylate). Accepted by *Chin. J. Polym. Sci.* in April, 1995.
- [59] Z. He, X. Yang, D. Zhao and M. Xu, On the carbonyl-bond orientations and configurational statistics of poly(methyl acrylate). Submitted to *Polymer* in March, 1995.
- [60] Z. He, X. Yang, D. Zhao and M. Xu, Conformational characteristics of poly(acrylic acid) and poly-(methacrylic acid). Submitted to *Chin. J. Polym. Sci.* in May, 1995.
- [61] B. T. Stokke, T. A. Talashek and D. A. Brant, Influence of aqueous solvation on side chain-backbone interaction in comblike branched bacterial polysaccharides. *Macromolecules*, 1994, 27, 1124.
- [62] Z. Zhou and D. Yan, *J. Chem. Phys.*, 1992, 96, 4792.
- [63] N. L. Allinger, Y. H. Yuh and J. H. Li. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8551.
- [64] S. J. Weiner, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 765—784.
- [65] S. J. Weiner, et al. *J. Comp. Chem.*, 1986, 106, 230.
- [66] B. R. Brooks, et al. *J. Comp. Chem.*, 1983, 106, 187.
- [67] R. L. Jernigan. *Dielectric Properties of Polymers*, F. E. Karasz, ed., New York: Plenum, 1972.
- [68] I. Bahar and B. Erman, *Macromolecules*, 1987, 20, 1368.
- [69] I. Bahar and B. Erman, *Macromolecules*, 1989, 22, 2369.
- [70] I. Bahar, *J. Chem. Phys.*, 1989, 91, 6525.
- [71] I. Bahar and W. L. Mattice, *Macromolecules*, 1990, 23, 2719.
- [72] D. Y. Yoon, P. R. Sundarajan and P. J. Flory, *Macromolecules*, 1975, 8, 776.

第六章 介观尺度模拟

传统的计算机模拟方法集中在微观尺度(分子、原子水平)和宏观尺度(连续介质模型)。由于计算机能力的限制与理论知识储备的不足,位于微观与宏观两端之间的介观尺度一直是没有开垦的处女地。目前,科学家的研究取得了突破性的进展:介观尺度的计算机模拟实现了。介观尺度模拟方法一出现就引起全世界各个角落的热切关注。一些大公司积极支持该项技术的研究与发展。该进展立刻得到了商业界的青睐,日本的 MITI 公司决心拿出 3000 万美元来开发这项技术。

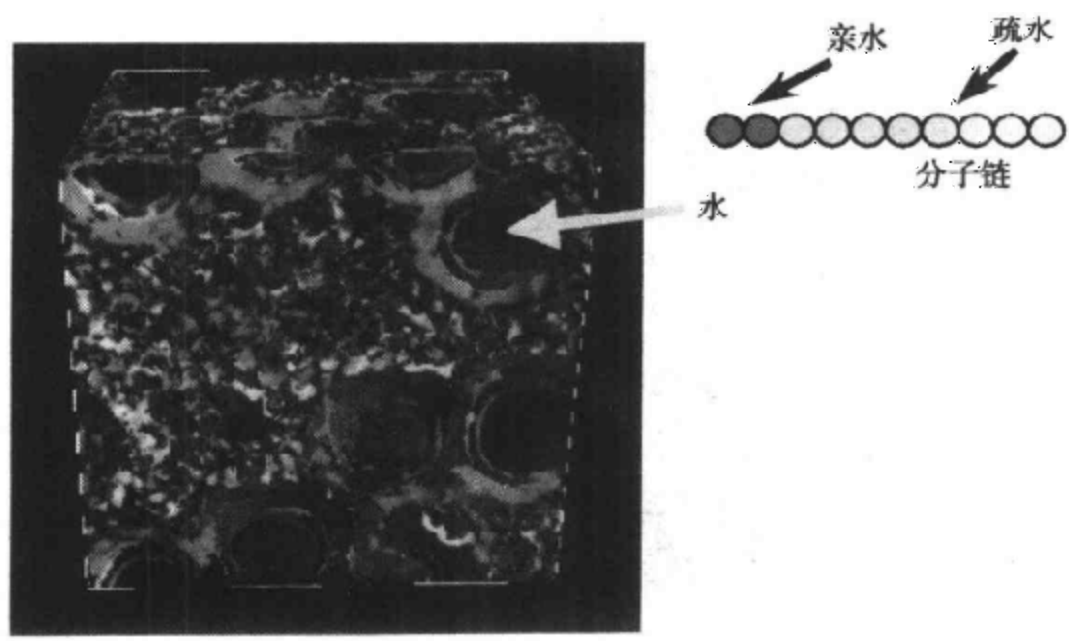


图 6.0.1 介观模拟的含有上面的共聚物 70% 的水溶液所形成的集聚结构

介观尺度的模型能够用比微观的分子模型大很多的基本单元来描述固体材料、各种流体和气体。通过计算机模拟来确定该模型的结构、性质与动态行为。因此,介观尺度模拟方法能够模拟的体系,其空间尺度与时间尺度都远远大于分子模拟方法所能描述

的体系。从而,人们可以用它在纳米至微米尺度上研究复杂流体、聚合物共混体系与结构复杂的材料体系。

Unilever 公司应用介观尺度模拟方法弄清了嵌段共聚物微相分离的复杂行为^[1]。这种嵌段共聚的高分子材料是广泛用于各种食品、洗涤剂、化妆品等的非常有效的表面活性剂。例如,在食品中,它是冰激凌、快餐肉、人造黄油、奶酪及速冻食品的重要添加剂。实验结果表明,改变表面活性剂的头部或尾部集团的大小或它们的化学结构,都能强烈地影响整个体系的结构形态。该结构形态是体系中的分子自己组成的本体结构,决定了产品的最终性质。

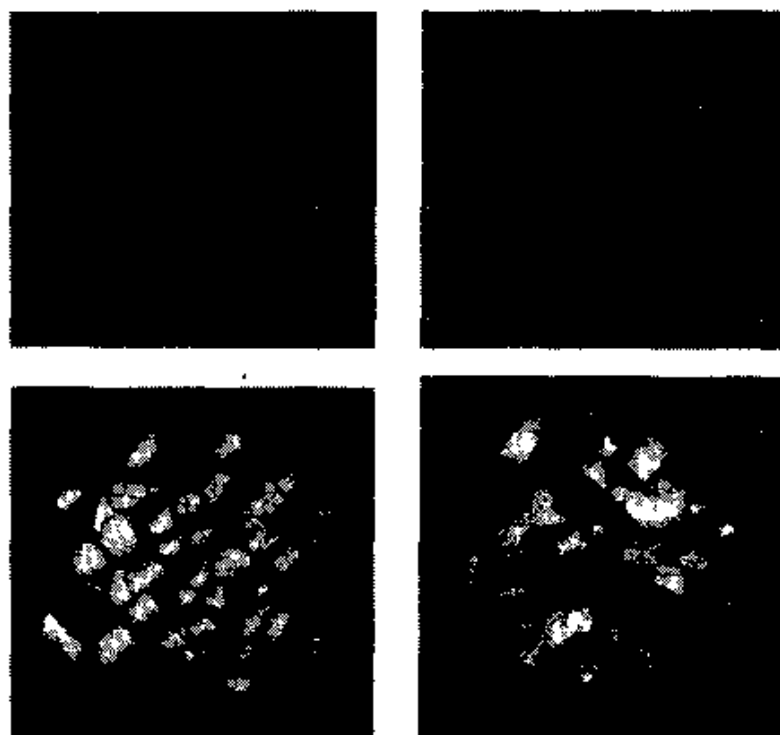


图 6.0.2 共聚物相分离的形态结构随着两种聚合物的组成比而变化

6.1 介观尺度的计算机模拟

1997 年出现的“介观尺度的计算机模拟”填补了宏观计算机模拟与微观计算机模拟之间的空白,有益于解决高分子科学及化

学工程中的许多复杂问题。例如:胶束的形成,胶体絮凝物的生成,乳化过程,流变行为,共聚物与均聚物共混的形态,以及多孔介质流体等。

介观模型描述的固体、液体及气体,其基本单元比分子模型大许多。通过计算机可以模拟该介观模型形成的结构,模拟它具有的性质和它的动力学行为。由于介观模型具有比分子模型大得多的空间尺度与时间尺度,从而使模拟从纳米到微米尺寸的液体、共混体系及结构材料等成为可能。

目前,介观尺度的计算机模拟有两种方法:Fraaije 等的“动态平均场密度泛函法”^[2],俗称“MesoDyn”;Groot 等的“软粒子动力学法”^[3],俗称“DPD”。

6.2 动态平均场密度泛函法

在该模拟中,分子被定义在一个粗粒化的水平上作为“珠链”。每一个珠子是由一个或几个聚合物单体构成的。分子体系的化学性质是由描述各种珠子的材料参数决定的。这些参数如:自扩散系数,Flory-Huggins 相互作用参数,珠子的大小,以及分子的拓扑骨架(链的长度、支化度等)。体系的动态行为用密度泛函的朗之万方程来描述。简而言之,这是一些不同组分的密度的扩散方程,其中描述了随机涨落行为。通过数值反转的方法,各种组分密度的演变过程就被模拟出来了。一般模拟的体系是一个三维周期边界的立方格子,其尺寸在 100~1000nm。由于这样一个方法的实施,把多组分材料微观的化学结构、配比与宏观的结构特征联系起来了,把聚合物科学家与化学工程科学家之间的鸿沟填平了一些。

6.2.1 原理

“动态平均场密度泛函法”,俗称“MesoDyn”。MesoDyn 是基于平均场密度泛函的动态变分理论。该理论依据的定理是,体系的分布函数、密度和外部势能场具有一一对应的映射关系。进而

一个真实的具有相互作用的体系就可以通过一个有效的外场而处理成没有相互作用的理想体系。实际上,满足在同样密度条件下理想体系与真实体系具有相同分布函数的外力场总是可以找到的。因此,该理论用来描述高分子流体是非常有效的。

高分子链的描述是该方法中构筑模型的关键。原则上讲,这里需要的分子链内相关性可以用许多合适的模型来表达。高斯链模型就是其中的一个。由于高斯链模型允许相互作用的分解,从而使计算效率很高。由于高斯链可以作为一个真实分子链的统计模型,或者一个分子力场描述的分子链的统计模型,因此该统计模型的各种性质都能够从高斯链中反映出来。

如上所述,没有相互作用的高斯链是理想体系。加上任何相互作用,如非键合相互作用,就是把理想体系加上了一个有效的外场,使之非理想化了。因此,整个分子的系综可以描述成由 n 个高斯链构成。每个高斯链由 N 个珠子组成。珠子的化学结构分 I 种。在任一时刻,珠子的空间位置都有一个确定的分布 ψ ,从而产生了三维浓度场 $\rho_I(r)$ 。该浓度场的演变,即体系的动力学行为将在下面概述,接着阐述体系的热力学驱动力。

导出该分子系综的扩散动力学关系是基于这样一个假定,每一种珠子的局部变化量正比于局部珠子的浓度与局部的热力学驱动力

$$J_I = -M\rho_I \nabla \mu_I + \tilde{J}_I \quad (6.2.1)$$

其中右边第二项是一个随机流量(与热噪声相关)。它伴随着另一个方程

$$\frac{\partial \rho_I}{\partial t} + \nabla \cdot J_I = 0 \quad (6.2.2)$$

从而导出一个在密度场中的简单对角化的泛函朗之万方程,或称随机扩散方程

$$\frac{\partial \rho_I}{\partial t} = M \nabla \cdot \rho_I \nabla \mu_I + \eta_I \quad (6.2.3)$$

具有正态分布的噪声。然而,由于采用平均场近似而不能够实施

有限的压缩性,致使该体系的总密度的涨落与实际情况不符。因此,要把这个总密度的涨落消除掉,就要引入一个不可压缩的限制条件

$$(\rho_A(r, t) + \rho_B(r, t)) = \frac{1}{v_B} \quad (6.2.4)$$

其中: v_B 是珠子的平均体积。该条件导出“交换”朗之万方程

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = M v_B \nabla \cdot \rho_A \rho_B \nabla [\mu_A - \mu_B] + \eta \quad (6.2.5)$$

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} = M v_B \nabla \cdot \rho_A \rho_B \nabla [\mu_B - \mu_A] - \eta \quad (6.2.6)$$

这里 M 是描述珠子的运动能力的参数。 $M \rho_A \rho_B$ 是动力学系数,它描述了局部交换的机理。因此这个模型对 Rouse 动力学行为是完全有效的。“蛇行”的效应引出动力学系数,该系数覆盖大约整个线团的尺寸。进而引出了离域算符。该算符在非线性区十分复杂,使计算过程变得昂贵。

正态分布的噪声满足涨落-耗散定理

$$\langle \eta(r, t) \rangle = 0 \quad (6.2.7)$$

$$\langle \eta(r, t) \eta(r', t') \rangle = -\frac{2M v_B}{\beta} \delta(t - t') \nabla_r \cdot \delta(r - r') \rho_A \rho_B \nabla_{r'} \quad (6.2.8)$$

并保证通过朗之万方程的时间积分而得到的系综体系,其密度场具有玻尔兹曼分布。

扩散过程的热力学驱动力就是珠子的化学势,已明确地表达在上述方程中。该化学势可以从分子体系的热力学关系中导出。首先,从珠子的分布函数 ψ 得到体系自由能的表达。由于各个珠子的位置是相互关联的,该体系成为多维多体问题。要解决此问题,任何分子链间的相关性都得忽略。因此,该体系就得近似地描述成为在平均场中的一组相互独立的高斯链。

由于这个相互独立的高斯链的分布函数能够准确地分解,密度函数就能够用单链密度函数的乘积来表达。通过该近似,自由能的函数可以表达成

$$F[\psi] \equiv \frac{1}{Q} \int dR (\psi H^{id} + \beta^{-1} \psi \ln \psi) + F^{nid}[\psi] \quad (6.2.9)$$

其中第一项是理想体系的平均哈密顿,它包括内部高斯链的相互作用

$$H^{id} = \sum_{\gamma=1}^n H_{\gamma}^G \quad (6.2.10)$$

其中: H_{γ}^G 是高斯链哈密顿

$$\beta H_{\gamma}^G = \frac{3}{2a^2} \sum_{s=2}^N (R_{\gamma s} - R_{\gamma, s-1})^2 \quad (6.2.11)$$

其中: a 是高斯链的键长参数;下标 s 历经分子链上全部 N 个单元。自由能函数的第二项来自体系状态的 Gibbs 熵的贡献。第三项是非理想部分的贡献,来自分子链间的相互作用。由于平均场的近似,这一项也是由具体的分布函数确定的。综上所述,用密度泛函理论处理分子体系的基本要点,就是把分子链处理成理想体系,忽略掉分子链间的相关性,把密度泛函方法仅仅应用于高斯链内的相关行为。

密度泛函的动力学理论的关键,在于采用粗粒化的时间尺度,使分布函数 ψ 朝着自由能函数 $F[\psi]$ 减小的方向变化。因此, ψ 是状态函数,与历史无关,但与约束条件有关。这个在密度场上的约束条件是通过外部势场 U_I 来实现的。这样,自由能函数在约束条件下最小化的过程使体系的分布函数 ψ 得到了优化。在其中的每一个状态、体系的密度、分布函数和外部势能——对应的关系可以写成

$$\beta F[\rho] = n \ln \Phi + \beta^{-1} \ln n! - \sum_I \int U_I(r) \rho_I(r) dr + \beta F^{nid}[\rho] \quad (6.2.12)$$

最后, Flory-Huggins 类型的非理想部分的相互作用被表达为

$$F^{nid}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \epsilon_{AA}(|r - r'|) \rho_A(r) \rho_A(r') \\ + \epsilon_{AB}(|r - r'|) \rho_A(r) \rho_B(r')$$

$$\begin{aligned}
& + \epsilon_{BA}(|r - r'|) \rho_B(r) \rho_A(r') \\
& + \epsilon_{BB}(|r - r'|) \rho_B(r) \rho_B(r') dr dr' \quad (6.2.13)
\end{aligned}$$

其中 $\epsilon_{IJ}(|r - r'|)$ 是在 r 的 I 珠子与在 r' 的 J 珠子之间平均场的能量相互作用。在理想的高斯链哈密顿的同样内核下,它定义为

$$\epsilon_{IJ}(|r - r'|) \equiv \epsilon_{IJ}^0 \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2a^2}(r-r')^2} \quad (6.2.14)$$

MesoDyn 运行于介观,而表达分子体系的参数来自微观。进行该介观模拟时,这些必要的参数是:

- (1) 由不同种类的珠子连成的高斯链,包括各种珠子的嵌段长度,或是否有支链;
- (2) 高斯链上键的长度;
- (3) 每种珠子的自扩散系数;
- (4) 不同种珠子之间的 Flory-Huggins 相互作用参数。

这些参数的微观信息与规定都已经在上文中阐明了。实际上,在合适的分子力场下各种原子都可以用来构成一个高斯链,从而该高斯链就具有与真实体系相同的响应函数或相关函数。这里要强调的,高斯链可能与真实链存在较大的区别。例如,高斯链可能是支化的,而真实链不是。但这并不要紧,因为我们只要知道从微观到介观的映射关系是什么,特别是每个珠子所代表的是哪些键合的原子。其他的参数可以从几种方法得到。例如,珠子的扩散系数可以从实验中得到,也可以通过分子动力学方法等得到。Flory-Huggins 相互作用参数可以通过分子模拟方法得到,如 Cerius 2 中的 Blends 模块,也可以从基团加合法中估算出来。

通过上面介绍的 MesoDyn 的原理可以看出,该法能够从原子的层次去模拟介观层次的形态结构。多年来存在于微观与介观之间的“天堑”已经在变成“通途”。

6.2.2 数值计算

每一种珠子的外场与密度场之间的一一对应关系是通过高斯

链密度函数建立起来的。另外,化学势与外场及密度场是相互耦合的。这种耦合的朗之万方程在时间的导数与化学势之间建立起联系。最后,噪声源与交换动力学系数相关。这些方程组成一个完备的体系,可以用 Crank-Nicholson 的积分方法有效地在方格点上进行。

由于方程多、计算量大,大约每一个时间步要做 106 层嵌套的 Fredholm 积分,内存消耗的也非常大。对于描述 10 个在网格上的珠子所耗内存就达 1003 比特,因此最好使用所谓“区域分解法”进行并行计算。简单地说,就是划分出子网格每一个对应一个计算机处理器,它们之间的通信确定着沿网格计算的速度,在 8 个 CPU 的 IBM-SP2 巨型机上的并行效率可达 75%。

6.3 软粒子动力学法

1992 年,Hoogerbrugge 和 Koelman^[4]提出了一个新的模拟技术,来自于分子动力学和原胞自动机的结合,从而有效地打开了一个能够在介观的时间与空间尺度上模拟复杂流体的方法,后来发展到 Groot 和 Warren 的软粒子动力学法。

软粒子动力学法(DPD)是一个能够模拟复杂流体的技术,是在分子动力学与气体格子法的基础上发展起来的。由于 DPD 在其运动方程中直接描述了长程的流体力学作用力,因此能够更真实地模拟依赖长程相互作用的相分离的动力学过程,在处理表面活性剂溶液体系与共聚物熔融体系方面大显身手。

在 DPD 方法中,基本单元即“软粒子”是由珠子构成的。珠子间的相互作用都归并到在珠子的半径距离内的三种相互作用力上。这种作用力是作用于珠子对上的保守力,在珠子的数量与线性动量上守恒。它们是:①谐振保守力;②描述黏度的能量耗散力和③随机力。相对于能量耗散力的输出,随机力起到能量输入的作用。这三种短程力在一定的比例下能够使整个体系进入稳定的状态,符合 Gibbs 正则系综。其运动方程的积分能够得到珠子在

相空间中的运动轨迹,从而体系的密度场、序参数、相关函数、应力张量等热力学量就都可以得到了。它优于传统的分子动力学与布朗动力学之处在于它所有的力都是“软”的。因此可以使用一个相对很长的时间步长,相应的模拟时间也就大大缩短了。

在 DPD 模拟中,聚合物是用珠子来构成,进而用来研究如表面活性剂和支化聚合物的形态结构。体系中的一个珠子,可以相当于一个小的液体单元,它们之间的相互作用由能量耗散项与热噪声项构成;也可以相当于真实聚合物的一个链段,其大小与持久长度相当。构成 DPD 聚合物的珠子之间是由简谐力关联。聚合物与聚合物之间的相互作用是通过其中各种珠子之间的保守力、耗散力与随机力实现的。总的来说,在 DPD 模拟中基本的研究对象就是液体珠子与聚合物珠子,然而把聚合物的物理、化学性质映射到 DPD 模拟需要的参数上并不是一个简单的事情。但是,DPD 模拟中的珠子与真实聚合物中的原子、分子之间的关系,已经在 DPD 模拟法中建立起来了。

6.3.1 原理

作为一种动力学方法,对于一个相互作用的多粒子体系随时间的演化行为是由牛顿方程决定的

$$\begin{cases} \frac{\partial r_i}{\partial t} = v_i \\ m_i \frac{\partial v_i}{\partial t} = f_i \end{cases} \quad (6.3.1)$$

其中为简化计,令粒子的质量为 1,所以作用力就等同于加速度。该作用力由三部分组成,并具有可加性

$$f_i = \sum_{j \neq i} (F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R) \quad (6.3.2)$$

加和过程在有效相互作用距离 r_c 之内进行。由于该有效距离是本体系中惟一的长度标度,我们确定 $r_c = 1$ 。上式中作用力的第一项,即保守力,可以描述成沿着粒子中心连线具有比较软的斥力的相互作用

$$F_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij})\hat{\gamma}_{ij} & r_{ij} < 1 \\ 0 & r_{ij} > 1 \end{cases} \quad (6.3.3)$$

其中： a_{ij} 是*i*与*j*间最大的斥力；并有

$$\begin{cases} r_{ij} = r_i - r_j \\ r_{ij} = |r_{ij}| \\ \hat{\gamma}_{ij} = r_{ij} / |r_{ij}| \end{cases} \quad (6.3.4)$$

另外两个力即“耗散力”与“随机力”。耗散力正比于一对珠子之间的相对速度，而减低了其相对动量

$$F_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma\omega^D(r_{ij})(\hat{\gamma}_{ij} \cdot v_{ij})\hat{\gamma}_{ij} & r_{ij} < 1 \\ 0 & r_{ij} > 1 \end{cases} \quad (6.3.5)$$

其中： $\omega^D(r_{ij})$ 是一个短程权重函数。该函数应当使每对粒子的以及整个体系的总动量守恒。随机力也是作用于所有珠子对之间，在限定的距离内有效。也使用一个短程权重函数 $\omega^R(r_{ij})$ ，从而把能量引入研究体系

$$F_{ij}^R = \begin{cases} \sigma\omega^R(r_{ij})\zeta_{ij}\hat{\gamma}_{ij} & r_{ij} < 1 \\ 0 & r_{ij} > 1 \end{cases} \quad (6.3.6)$$

其中： $\zeta_{ij}(t)$ 是一个 δ 相关的随机变量，平均值为零

$$\begin{cases} \langle \zeta_{ij}(t) \rangle = 0 \\ \langle \zeta_{ij}(t) \cdot \zeta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})\delta(t - t') \end{cases} \quad (6.3.7)$$

这里要强调随机力的特别之处。该随机力是成对起作用的，而不是像在布朗动力学中白色噪声是针对每一个独立粒子而加到超阻尼的运动方程上的。因此，不论体系中是否有能量引入，随机力总是保持总的线性动量守恒。

在上述基础上，有两个未知函数 $\omega^D(r_{ij})$ 与 $\omega^R(r_{ij})$ 和两个未知变量 γ 与 σ 。1995 年，Espagnol 和 Warren 指出^[5]，为了得到运动方程的稳态解，并符合 Gibbs 系综以及涨落耗散定理，只有当其中一个权重函数可以被任意选择，从而限定了另一个函数，并且使 γ, σ 与温度相关

$$\begin{cases} \omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 \\ \sigma^2 = 2\gamma k_B T \end{cases} \quad (6.3.8)$$

其中: T 是绝对温度; k_B 是玻尔兹曼常量。为了简单起见, 我们选择

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = (1 - r)^2 \quad (r \leq 1) \quad (6.3.9)$$

与分子动力学不同之处在于, 体系中的粒子不是原子或分子, 而是流体物质的一个较小的区域。它们之间的相互作用是通过一些唯象的力实现的。从上述的牛顿方程起, 我们选择了珠子的质量与半径, 即珠子间相互作用的范围。除非特殊声明, 这个质量与长度的单位都通过除以珠子的质量与半径而成为无量纲量。其中时间单位尚待定义。不必把它直接设定为 1, 我们可以使用能量均分定理来通过温度把全部珠子的速度归一化。这等效于用 $\text{SQRT}[mr_c^2/k_B T]$ 为单位来测量时间。那么, DPD 模拟中的所有变量都是无量纲的了。温度参数确定了初始速度分布的平均值, 由于数值积分方法的准确性, 它是一个常数。由于增加温度将减小上述的无量纲时间间隔, 从而导致积分步长要减小才能得到必要的准确性。为了把模拟的结果与真实体系关联起来, 我们必须通过选择珠子的质量、半径和温度来重新考虑质量单位、长度单位与时间单位。也就是说, 通过对这三个量进行适当地处理, 就可以把它们转变成物理意义明确的单位量。在 DPD 模拟中, r 、 v 、 t 是物理单位上的长度、速度和时间, 定义为

$$\bar{r} = \frac{r}{r_c}, \quad \bar{v} = \frac{v}{\sqrt{k_B \frac{T}{m}}}, \quad \bar{t} = \frac{t}{\sqrt{\frac{mr_c^2}{k_B T}}} \quad (6.3.10)$$

这样一来, 一个 DPD 模拟的结果就能够与许多种物理体系关联起来。具体属于哪一种, 取决于你对珠子的质量、半径、温度和相互作用参数及耗散参数的选择。

在动力学方法中积分求解运动方程是其中的关键。在 DPD 中, 该积分采用了一个改进的 Verlet 算法。其中, 用珠子当前的位置、速度和力来计算下一个时刻的位置与速度。然后再用新的位

置和速度计算新的力,进而修正速度。

$$\begin{cases} r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 f_i(t) \\ \tilde{v}_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \lambda \Delta t f_i(t) \\ f_i(t + \Delta t) = f_i(r(t + \Delta t), \tilde{v}_i(t + \Delta t)) \\ v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (f_i(t) + f_i(t + \Delta t)) \end{cases} \quad (6.3.11)$$

尽管 λ 因子可以有一些选择^[6],一般来说可用 Cerius 2 中选定的 1/2。

选择耗散力与随机力的大小是 DPD 方法中的关键之二。如上所述,耗散力与随机力的大小是由涨落耗散定理关联起来的。这就使其中的一个参数不确定。我们把这个参数定为耗散力。Groot 和 Warren^[3]发现,使用高斯噪声与均匀噪声对体系的运行几乎没有影响,因此简单地使用均匀噪声就可以了。当噪声的幅度大于 $\sigma \approx 8$ 时,他们发现积分运行的结果很不稳定。当 $\sigma = 3$ 时,在温度区间 $k_B T = 1$ 至 $k_B T = 10$,弛豫过程快而合理。因此,在选择这个耗散力参数时,切记选择的温度和该参数不能造成产生的噪声比 $\sigma = 3$ 大,而使模拟结果不可靠。

选择斥力参数是 DPD 方法中的关键之三。因为一旦体系中珠子的质量与半径、搭接的聚合物、温度物理限制、耗散力的幅度和体系大小确定了,就只剩下一个参数待定。这就是描述珠子之间相互作用的斥力参数 a_{ij} 。该参数就是在 DPD 模拟中代表真实体系中原子、分子之间各种复杂相互作用的。

为了把 DPD 流体模拟成一种典型的流体,比如水,其密度的涨落应同真实流体相当。我们可以通过 DPD 流体的状态方程来确定斥力参数。Groot 和 Warren 发现,在中等密度的情况下,如每单位体积含 3~10 个珠子,并且斥力参数在 15~30 之间时,简单 DPD 流体的状态方程为

$$p = \rho k_B T + \alpha \rho^2 \quad (6.3.12)$$

其中： p 是压力； ρ 是密度； $\alpha = 0.101 \sim 0.001$ 。为了确定斥力参数，我们比较了 DPD 流体与水的无量纲可压缩性，采用的方程为

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \quad (6.3.13)$$

对于室温(300K)的水，无量纲可压缩性为 $\kappa^{-1} = 15.9835$ 。通过对状态方程的微分和对水的可压缩性的比较，我们发现 $\alpha\rho/k_B T \approx 75$ 。从原则上讲，我们可以自由选择密度。然而在模拟中需要把珠子之间的一些相互作用最小化，按照 Groot 和 Warren^[3]的研究结果，选择 $\rho \approx 3$ 是简便而可靠的。为了使 DPD 流体具有水的可压缩性，我们必须确定斥力参数为 $\alpha \approx 25k_B T$ ，且 $\rho \approx 3$ 。对于其他密度， $\alpha \approx 75k_B T/\rho$ 。

把体系中的相互作用映射到 Flory-Huggins 理论上是 DPD 方法中的关键之四。当我们能够用 DPD 方法模拟简单流体的体积涨落时，就希望进一步去模拟共聚物熔体或表面活性剂-油-水混合体系，这样一些类似流体体系的相互作用。为此，我们需要弄清在 DPD 珠子之间的相互作用与聚合物混合物的理论之间的关系。从而使模拟中得到的各种行为都能够映射到真实流体的物理相图上。实现该目的的一个方法就是比较从 DPD 流体与从 Flory-Huggins 理论得到的自由能。

Flory-Huggins 的聚合物理论是一个格子理论。其中每一个格点或者是由单体 A 占据，或者是由单体 B 占据。以 N_A 和 N_B 代表每种聚合物的单体数目， ϕ_A 和 ϕ_B 为每种聚合物的体积分数。那么，混合自由能超出理想气体的贡献为

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (6.3.14)$$

在充满的格子中， $\phi_A + \phi_B = 1$ 。 χ 是表示两种聚合物之间的相互作用参数： χ 为正时，两组分要相分离； χ 为负时，它们要混合。混合物的平衡态从自由能的最小化中可以得到。从而导出一个暗含密度的关系

$$\chi N_A = \frac{\ln[(1 - \phi_A)/\phi_A]}{(1 - 2\phi_A)} \quad (6.3.15)$$

如果 χ 从负值开始增加,体系就从相分离开始运行。在自由能最小化的过程中能够找到使体系首先发生相分离的 χ 值。该相点应当是 Spinodal 点。在气体的范德华理论中,该点的生成条件是自由能的一阶、二阶导数都等于零。我们有

$$\chi^{\text{crit}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right) \quad (6.3.16)$$

单组分 DPD 流体的自由能密度是密度的二次函数

$$\frac{f_V}{k_B T} = \rho \ln \rho - \rho + \frac{a \rho^2}{k_B T} \quad (6.3.17)$$

对于一个两组分的流体应当有

$$\begin{aligned} \frac{f_V}{k_B T} &= \frac{\rho_A}{N_A} \ln \rho_A - \frac{\rho_A}{N_A} + \frac{\rho_B}{N_B} \ln \rho_B - \frac{\rho_B}{N_B} \\ &+ \frac{a}{k_B T} (a_{AA} \rho_A^2 + 2a_{AB} \rho_A \rho_B + a_{BB} \rho_B^2) \end{aligned} \quad (6.3.18)$$

令 $a_{AA} = a_{BB}$, 并假定总密度近似不变, 我们有

$$\frac{f_V}{(\rho_A + \rho_B) k_B T} \approx \frac{x}{N_A} \ln x + \frac{(1-x)}{N_B} \ln(1-x) + \chi x(1-x) + \dots \quad (6.3.19)$$

其中我们知道 $x = \rho_A / (\rho_A + \rho_B)$, 并且可以看出

$$\chi = \frac{2a(a_{AB} - a_{AA})(\rho_A + \rho_B)}{k_B T} \quad (6.3.20)$$

DPD 自由能与 Flory-Huggins 自由能的比较说明, 当 χ 参数正比于斥力参数, 如该方程所示, 这两种理论的描述是彼此相符的。Groot 和 Warren^[3]发现, 在 DPD 的单体与聚合物的二元体系中, 当斥力参数 $a_{AA} = a_{BB} = 15.25$ 时, 剩余压力与 $x(1-x)$ 项成正比。然而, 比例常数在斥力参数中 ($a_{AB} = a_{AA}$) 不是线性的。但是, 对于足够大的 χ 值, 平均场理论能给出合理而准确的结果。因此, 我们可以使用上述 DPD 流体的密度和 χ 参数之间的关系

把两个理论关联起来。在二元混合体系的 DPD 模拟中,平均密度是在远离任何相界面的两个均相区里测量的。 χN_A 是从密度经上述表达式($N_A=1$ 为单体体系)的对数得到的,并对斥力参数差作图($a_{AB}=a_{AA}$)来检测该模拟与 Flory-Huggins 理论的相关性。Groot 和 Warren 发现当 $\rho=3.5$

$$\begin{cases} \chi = (0.286 \pm 0.002)(a_{AB} - a_{AA}) \\ \chi = (0.689 \pm 0.002)(a_{AB} - a_{AA}) \end{cases} \quad (6.3.21)$$

需要强调的是,尽管该系数对密度不是线性的,然而这种关系能够从一组固定密度的模拟中求出来。用这种关系就可以把 DPD 模拟中的斥力参数与 Flory-Huggins 理论中的 χ 联系起来。

6.3.2 应用

下面讨论如何用 DPD 珠子之间的相互作用来模拟聚合物。在 DPD 模拟中珠子是通过弹簧连接在一起形成聚合物。用的是简谐力,选定弹簧常数使单体之间有一个合理的距离。该值可以选在珠子之间相关函数的第一个峰值处。更合理的值可以从模拟中得到。该模拟方法与模拟给定体系的状态方程是一样的。这个参数的缺省值是 4。这个弹簧的平衡长度可以简单取为零,当然也可以取其他值。这个珠子间的斥力参数在给定密度 ρ 下为

$$a_{ij} = \frac{75k_B T}{\rho} + (a_{AB} - a_{AA}) \quad (6.3.22)$$

其中第二项在同种珠子之间不存在。聚合物的 χ 参数是从模拟不同的斥力参数与不同的链长中得到的。然后用 $\chi N k_B T / (a_{AB} - a_{AA})$ 对 N 作图, Groot 和 Warren 发现

$$\frac{\chi N k_B T}{(a_{AB} - a_{AA})} = (0.306 \pm 0.003) N \quad (6.3.23)$$

这个关系式使我们能够方便地模拟真实聚合物的性质,如果 χ 增大到 χN 的积趋于常数,相当于上万个单体单元分子链在 DPD 模拟中大约仅需要 10 个珠子。 χ 可以通过分子动力学方法求出,也可以从其他方法求出。

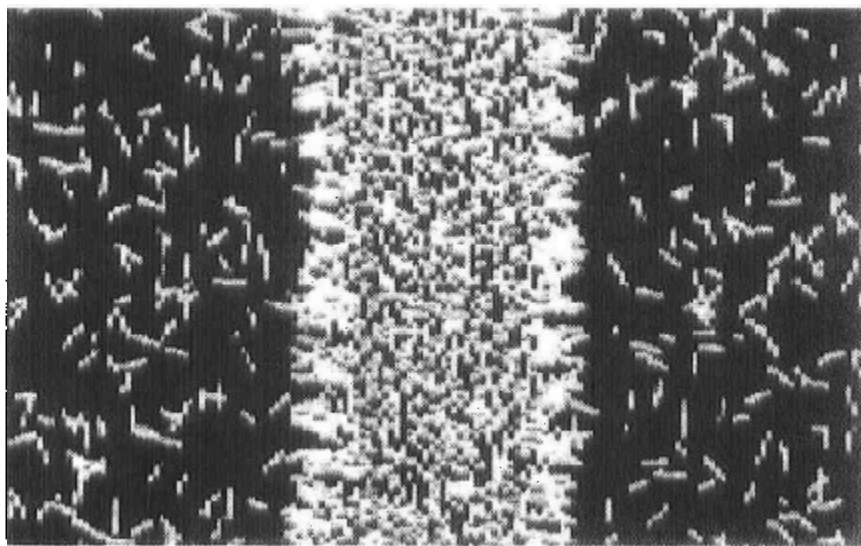


图 6.3.1 用 DPD 方法模拟的聚合物表面活性剂在油/水界面附近的结构细节

参 考 文 献

- [1] R. D. Groot and T. J. Madden, *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 8713.
- [2] J. G. E. M. Fraaije, B. A. C. van Vlimmeren, N. M. Maurits, M. Postma, O. A. Evers, C. Hoffman, P. Altevogt, and G. Goldbeck-Wood, The dynamic mean-field density functional method and its application to the mesoscopic dynamics of quenched block copolymer melts, *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106, 4260.
- [3] R. D. Groot and Warren P. B. Dissipative Particle Dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation, *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 4423 ~ 4435.
- [4] P. J. Hoogerbrugge and J. M. V. A. Koelman. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics, *Europhys. Lett.*, 1992, 19, 155 ~ 160.
- [5] P. Espagnol and P. Warren. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics, *Europhys. Lett.*, 1995, 30, 191 ~ 196.

第七章 分子模拟软件(MP)

7.1 概 述

本章的目的在于向用户介绍我们开发的 Molecular Properties (MP)软件的基本原理与功能。该软件随本书同时发售。该软件主要是面向大专院校和科研院所,对于使用分子力学、分子动态学以及量子力学研究分子性质的教师、学生、研究人员和使用本软件者可起到帮助或辅助作用。

本章共分五节,每节都自成体系,各有侧重,又有相互联系。第一节概述。第二节主要就软件的菜单功能作一般性的介绍,将程序的主菜单窗口及各级菜单窗口的功能及用途作了说明。第三节文件及分子结构,重点在于分子结构文件的存取及分子结构的构造和修改,并介绍一些具体的实例和操作步骤。第四节计算方法中,省略了分子力学、分子动力学的原理部分,具体介绍了构象能量计算的基本原理与计算方法。第五节分析方法,着重描述了通过第四节的计算方法所能得出的结构信息、输出文件、动画显示和几何测量等。用户可根据自己的需要,有选择性地阅读。

7.1.1 “分子的性质”

研究分子的科学主要是化学,也有分子物理学。“分子的性质”是这些学科研究的重要领域。它和人类社会需要的药物与材料息息相关。

化学这门学科被人类社会接受并得以不断发展的原因之一,是它能够为社会提供新的材料。现代社会衣食住行方面日新月异的变化是和新材料的研制与发展分不开的;现代社会高新技术领域惊人的飞跃也是和新材料的研制与发展分不开的。新材料的飞

速发展,使传统的研制方法(单纯的实验方法)难以应付。最近几年,由电脑主宰的能够模拟真实分子体系的结构与行为的方法形成了新的领域,特别有助于新材料的研制,在学术界和工业界都引起了很大的反响。这个新的领域就是“分子模拟”(molecular simulation or molecular modeling)。

分子模拟是用电脑以原子水平的分子模型来模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理与化学性质。分子模拟法不但可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为(如分子链的弯曲运动,分子间氢键的缔合与解缔行为,分子在表面的吸附行为,以及分子的扩散等)。该法能使一般的实验化学家、实验物理学家方便地使用分子模拟方法,在屏幕上看到分子的运动像电影画面一样逼真。

分子模拟是集现代计算化学之大成,包括量子力学法、蒙特卡罗法、分子力学法及分子动态法。其中,分子动态法具有其他方法所没有的特点,不像一般量子力学、分子力学与蒙特卡罗法仅用势能项描述分子体系,往往描述的是真空状态、绝对温度的分子结构。由于动能是温度的函数,该法能够模拟各种温度下的多分子体系。这对于计算有温度效应与时间效应的玻璃化转变、结晶过程、输送过程、膨胀过程、弛豫过程,以及在外力场中的形变过程等是非常重要的。

我们的软件用“分子的性质”命名,是要表明它属于分子模拟范畴。尽管它目前尚处于童年期,然而它已经提供了方便的图像界面与基本的计算方法,其质量可以和国际同类微机软件相媲美。

因为分子力学(Molecular Mechanics)与分子动力学(Molecular Dynamics)的基本原理已经在本书的第三章与第四章中做了较详细的介绍,所以本章不再叙述。

7.1.2 软件的概况

分子力学、分子动力学和量子力学是研究材料性能的强有力

的方法,使用这些方法可以从材料的原子水平通过计算直接得到材料的微观和宏观性质。20 世纪 80 年代以来,国内外已有不少这方面的程序,但是大部分都缺乏友好的用户界面,给程序的使用者带来极大的不便,尤其是对于材料科学家。我们的软件“分子的性质”全部用 C++ 语言编写,充分利用了 C++ 语言面向对象的特性,使得软件结构清晰、完整,易于修改和扩充;同时,我们的软件采用了基于 MS Windows 的图形技术,运行于 MS Windows 3.1 或 MS Windows NT 等操作系统之上,通过图形显示分子的三维结构,使用鼠标器就可方便地构造、修改分子结构以及实现放大、旋转、移动等功能,对于熟悉 MS Windows 的用户可以很快地学会和掌握软件的使用方法。

本软件的使用环境为:

①硬件:CPU386 以上,显示器 VGA 以上,鼠标器,5M 以上的硬盘空间。

②软件:DOS 3.30 以上,运行于 386 增强模式下的 Windows 3.1 以上版本。

7.1.3 软件的安装

首先将软件的压缩文件解压写入计算机硬盘上的目录后,直接运行 MP.EXE 启动 MP 软件,也可以先在任一程序组中建立一个图标,以后可以通过连续按两下图标的方法运行 MP 软件。

7.2 软件的功能

软件的界面由主窗口、图形窗口、按钮窗口和菜单窗口组成,见图 7.2.1。在软件的运行过程中,还会根据需要弹出适当的窗口和对话框。

7.2.1 主窗口

主窗口位于屏幕的右上角,中间有一个大的按钮,按此按钮可

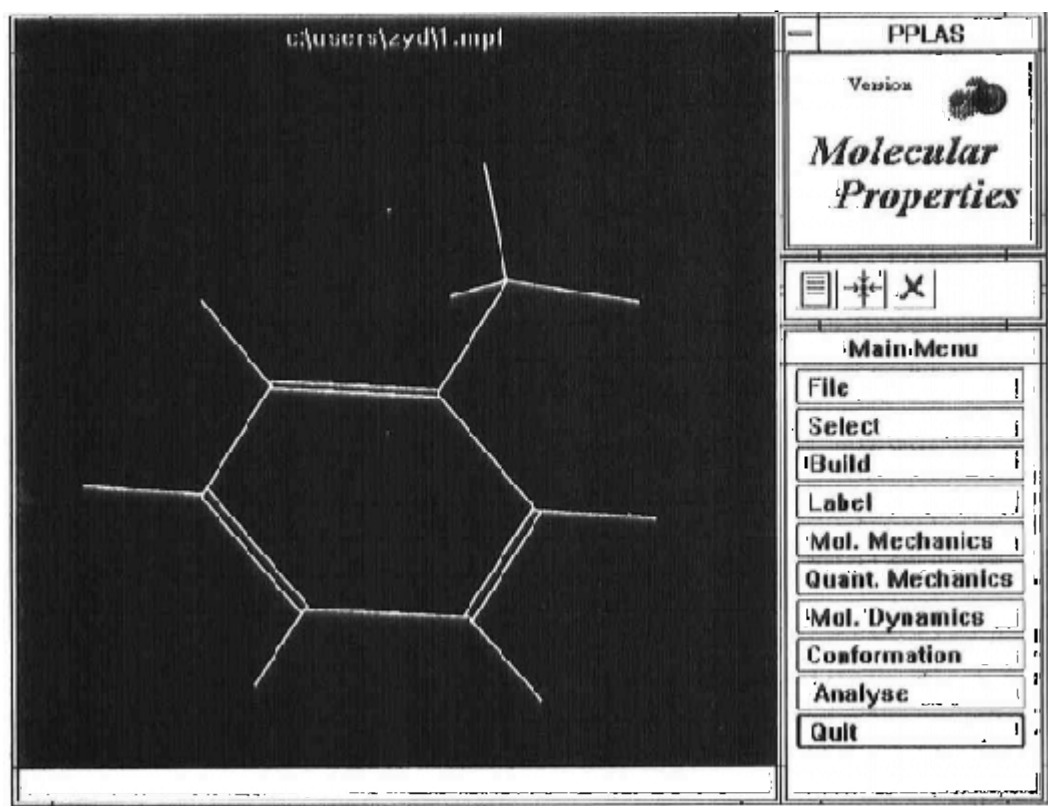


图 7.2.1

以弹出对话框《About》，在此对话框中可以选择显示或隐藏图形窗口和菜单窗口。主窗口标志着 MP 软件的运行,关闭主窗口也就退出了 MP 软件。

7.2.2 图形窗口

屏幕上最大的一个窗口是图形窗口,用来显示三维的分子图形。本软件用线段表示化学键,不同的颜色表示不同的元素,如氢用白色,碳用绿色,也可以给原子加上各种标签,见图 7.2.1。它可以通过主窗口打开或关闭。图形窗口的下部有一提示行,当用鼠标器进行各种操作时,用以显示提示信息。

也可以通过鼠标器对图形窗口中的三维分子图形进行操作,当图形窗口中没有分子时,请不要使用这些操作。

这些操作的具体功能描述如下:

操 作	功 能
鼠标器左键	当光标对准图形窗口中的一个原子时,按鼠标器的左键可以选中该原子,屏幕上用红色的十字表示选中的原子,如果该原子已经被选中,按鼠标器的左键将使该原子取消选中。 注意:如果光标对准的原子不止一个时,这项功能不起作用。
鼠标器右键	在图形窗口中按下鼠标器的右键并保持,光标将变为  。这时如果上下移动鼠标器,分子图形将沿着通过分子中心的水平轴旋转;如果左右移动鼠标器,图形将沿通过中心的垂直轴旋转。
[Shift] + 鼠标器左键	当光标对准图形窗口中的一个原子时,按[Shift] + 鼠标器的左键可以选中该原子所在的分子。如果该分子已经被选中,按[Shift] + 鼠标器的左键将使该分子取消选中。 注意:如果光标对准的原子不止一个时,这项功能不起作用。
[Shift] + 鼠标器右键	在图形窗口中按下[Shift] + 鼠标器右键并保持,光标将变为  。这时如果绕分子中心移动鼠标器,分子图形将沿着通过分子中心且垂直屏幕的轴旋转。
[Ctrl] + 鼠标器左键	在图形窗口中按下[Ctrl] + 鼠标器左键并保持,光标将变为  。这时如果移动鼠标器,分子图形将沿屏幕平面移动。
[Ctrl] + 鼠标器右键	在图形窗口中按下[Ctrl] + 鼠标器右键并保持,光标将变为  。这时如果向上移动鼠标器,分子图形将放大,如果向下移动鼠标器,分子图形将缩小。

7.2.3 按钮窗口

按钮窗口位于主窗口下方,内有三个按钮,实现三个常用的功能,分别是:

主菜单窗口按钮 	按此按钮将使菜单窗口变为主菜单窗口。
居中按钮 	按此按钮后,计算机将根据分子的大小和形状,自动选择合适的放大比例,把分子图形显示在图形窗口的中间。
全不选中按钮 	按此按钮将使所有的原子退出被选中状态。

7.2.4 菜单窗口

菜单窗口位于屏幕的右下角,窗口内有很多菜单项按钮,分别用来实现不同的功能。菜单窗口分为主菜单窗口和子菜单窗口(见图 7.2.2),分别描述如下:



图 7.2.2

7.2.4.1 主菜单窗口

每次进入 MP 时自动显示主菜单窗口,按按钮窗口中的主菜单按钮也可进入主菜单窗口。各菜单项的功能描述如下:

File	弹出文件[File]菜单窗口,进行读入、存盘等文件操作。
Select	弹出选择[Select]菜单窗口,进行原子、分子的选择操作。
Build	弹出构造[Build]菜单窗口,进行分子结构的构造和修改。
Label	弹出标签[Label]菜单窗口,给原子加上各种标签。

续表

Mol. Mechanics	弹出分子力学[Molecular Mechanics]对话框,对分子进行分子力学计算。 注意:如果没有分子时,这项功能不起作用。
Quant. Mechanics	弹出量子力学[Quantum Mechanics]对话框,对分子进行量子力学(CNDO)计算。 注意:如果没有分子时,这项功能不起作用。
Mol. Dynamics	弹出分子动态[Molecular Dynamics]对话框,对分子进行分子动态计算。 注意:如果没有分子时,这项功能不起作用。
Conformation	弹出构象[Conformation]菜单窗口,进行分子构象能量的计算。
Analyse	弹出分析[Analyse]菜单窗口,对计算结果进行分析。
Quit	退出 MP 软件。

7.2.4.2 文件[File]菜单窗口

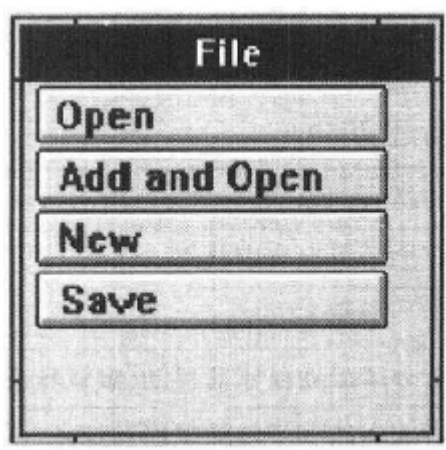


图 7.2.3

各菜单项的功能描述如下:

Open	打开一个扩展名为 mpf 的分子结构文件,同时关闭当前打开的文件。
Add and Open	打开一个扩展名为 mpf 的分子结构文件,同时保留原来的分子,新打开的分子放在屏幕中间,加入原来打开的文件。
New	新建一个分子结构文件,关闭当前打开的文件,新文件自动取名为 noname.mpf。每次进入 MP 软件时都在此状态。
Save	当前打开的分子结构存盘,扩展名为 mpf。

7.2.4.3 选择[Select]菜单窗口

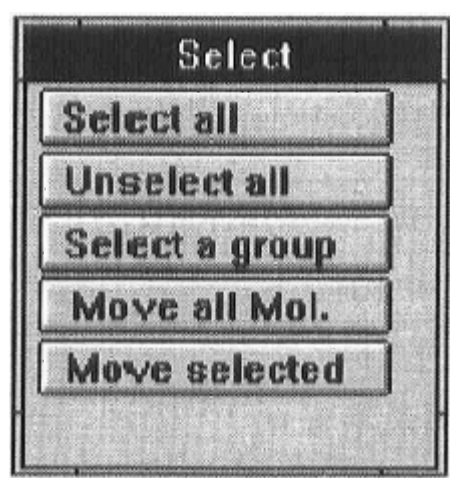


图 7.2.4

各选项的功能描述如下:

Selectall	选中所有的原子。
Unselectall	所有原子退出选中状态。
Selectagroup ^①	选中一组原子。
MovallMol.	所有分子跟随鼠标器移动(默认状态)。
Moveselected	只有选中的分子跟随鼠标器移动(当有两个以上的分子时,可以移动其中的部分分子)。

① 选中一组原子的方法是首先选中起点原子,然后选中终点原子,按[Selectagroup]后,起点原子到终点原子之间的原子将全部被选中,包括支链上的原子。

7.2.4.4 构造[Build]菜单窗口



图 7.2.5

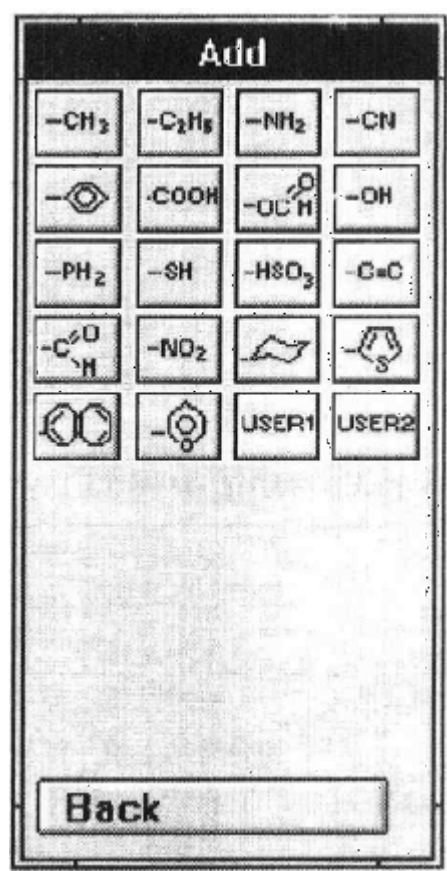


图 7.2.6

各选项的功能描述如下：

Add	弹出[Add]菜单窗口,增加原子基团。只有被选中的氢原子才能连接新的基团。如果不是氢原子,要先用[Change]变为氢原子。
Delete	删除所有选中的原子。包括与选中的原子相连的氢原子。
Bond	改变选中的两个原子之间的化学键。可以改单键或双键,也可以连接两个原子或断开连接。
Change	当有一个原子被选中时,改变原子的属性; 当有两个原子被选中时,改变键长; 当有三个原子被选中时,改变平面角; 当有四个原子被选中时,改变二面角。 注意:平面角和二面角跟原子选中的顺序有关。
Unselectall	所有原子退出选中状态。

7.2.4.5 标签[Label]菜单窗口

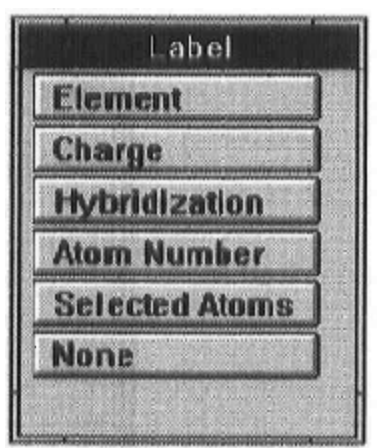


图 7.2.7

各选项的功能描述如下：

Element	标示出每个原子的元素符号。
Charge	标示出每个原子的电荷。
Hybridization	标示出每个原子的杂化状态。
AtomNumber	标示出每个原子的编号。原子编号是软件为了区分每个原子而自动加上的一组号码,从1开始,连续排列。
SelectedAtom	标示出选中原子的原子编号。
None	去掉所有的标签。

7.2.4.6 分子力学[Mol. Mechanics]对话框

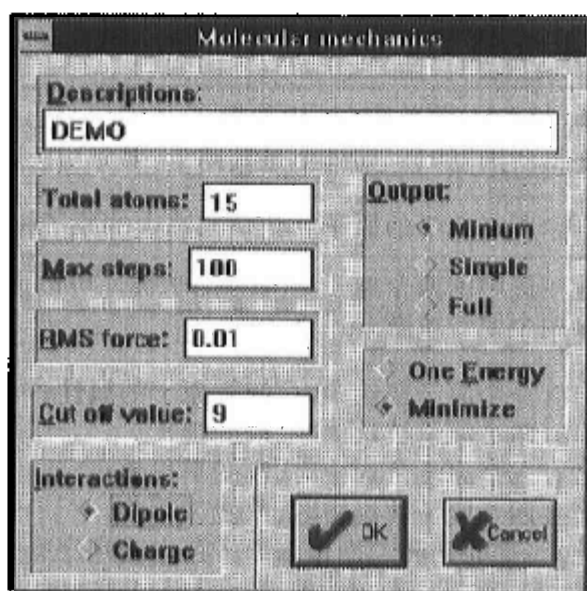


图 7.2.8

按【OK】按钮后就可以进行分子力学计算。计算的结果保存在以.MM为扩展名的文本文件中,优化后的分子结构直接读入内存。

对话框中各选项的功能说明见 7.4 节。

7.2.4.7 量子力学〔Quant. Mechanics〕对话框

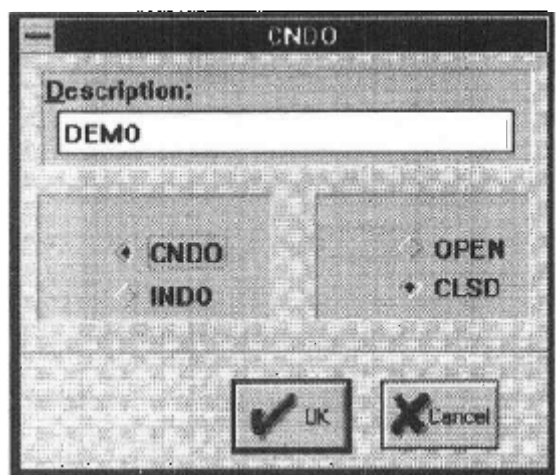


图 7.2.9

按【OK】按钮后就可以进行量子力学计算。计算完成后,结果直接读入内存。

对话框中各选项的功能说明见 7.4 节。

7.2.4.8 分子动态〔Mol. Dynamics〕对话框

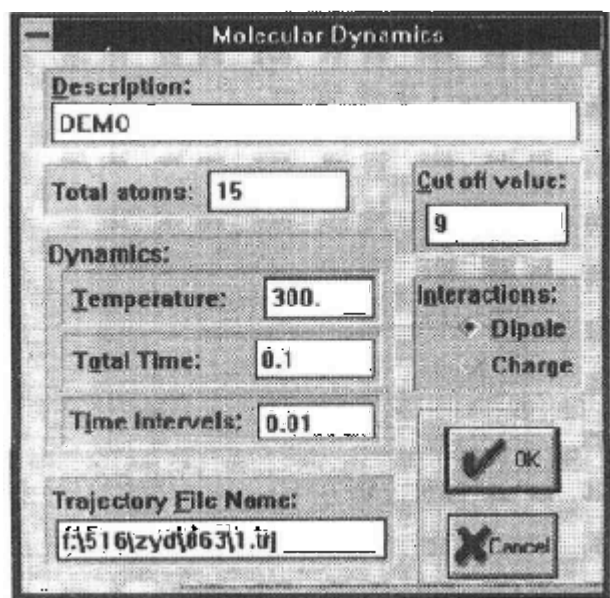


图 7.2.10

按[OK]按钮后就可以进行分子动态计算。计算结果存放在[Trajectory File Name]文件中。

对话框中各选项的功能说明见 7.4 节。

7.2.4.9 构象[Conformation]菜单窗口



图 7.2.11

各选项的功能描述如下：

Torsion one	输入第一个要计算的二面角。方法是先选中二面角的四个原子,然后再按此按钮。
Torsion two	输入第二个要计算的二面角(如果要计算两个扭转角)。
Torsion RUN	进行构象能的计算。根据输入的二面角个数自动选择计算一个或两个扭转角。

7.2.4.10 分析[Analyse]菜单窗口

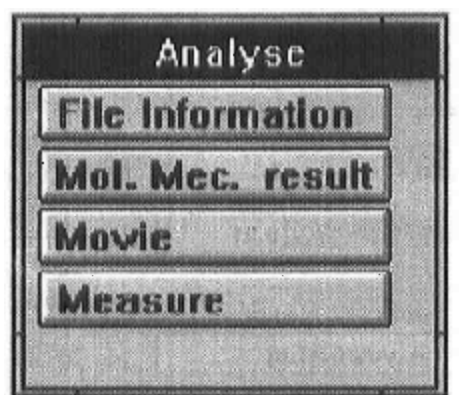


图 7.2.12

各选项的功能描述如下：

File Information	弹出『File Information』对话框,显示有关的文件信息。
Mol. Mec. result	打开以.MM 为扩展名的文件,显示分子力学的计算结果。
Movie	打开『Movie』窗口,动态观察计算结果。
Measure	测量或改变键长、平面角、二面角,功能同『Change』。

详细内容参考 7.5 节。

7.3 文件与分子结构

7.3.1 存取分子结构文件

用户需要存取分子结构文件时,从主菜单窗口上选择『File』功能,出现文件『File』菜单窗口,如图 7.2.3,按『Save』或『Open』键,将会弹出标准的文件对话框,键入文件名后按 OK 键,即可完成相应的操作。

若原先没有分子结构文件就需要建立新的分子结构文件,方法是从主菜单中选择『File』,再选『New』键,建立完分子结构文件之后,选择『Save』存入分子结构文件即可。

7.3.2 结构显示功能

用户取出分子结构模型文件后,选择不同的功能键,可全方位、多视角地观察分子结构模型。

同时按『Ctrl』+ 鼠标器左边的按钮,可将分子上下左右地平移,分子在平移的进程中,屏幕上会出现沿 X 轴和 Y 轴方向的十字架式的箭头,见图 7.3.1。

同时按『Shift』+ 鼠标器右边的按钮,可将分子沿 Z 轴方向旋转。在旋转的进程中,会出现圆形箭头的标示符,见图 7.3.2。

同时按『Ctrl』+ 鼠标器右边按钮,当出现同心圆式的标示符,见图 7.3.3。

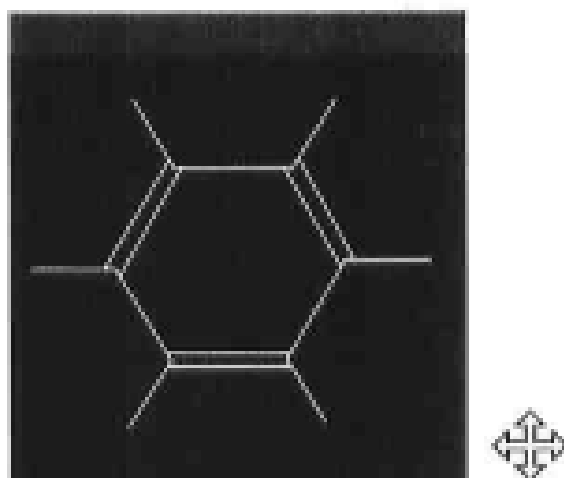


图 7.3.1

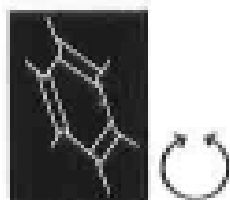


图 7.3.2

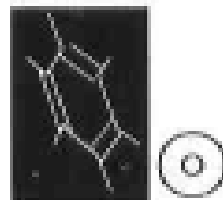


图 7.3.3

同时按[Alt]+鼠标器右边按钮,当出现沿 X 和 Y 轴向的圆形箭头标示符时,拖曳鼠标,可将分子沿着 X 轴或 Y 轴转动,可考察转动中的分子结构模型,见图 7.3.4。

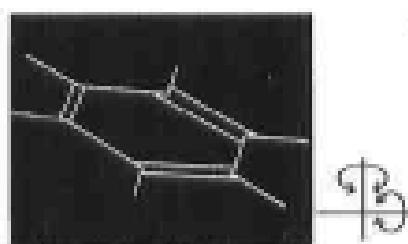


图 7.3.4

除此之外,还可从主菜单窗口上选择[Label],出现如图 7.2.7 所示菜单窗口,选择不同的功能键,可有选择性地将分子结构模型中的元素、电荷、杂化状态、原子序数等标示出来。参见 7.2.4.5 小节。

7.3.3 构造一个分子

构造〔Build〕菜单窗口用来新构造或修改分子结构,参考7.2.4.4小节。具体的方法是按〔Add〕键弹出〔Add〕菜单窗口,在〔Add〕菜单窗口中,每一个按钮代表一个原子基团。选择第一个原子基团,按下相应的按钮后,此原子基团将会显示在图形窗口的中间,选中一个或几个端点的氢原子(用红十字表示选中的原子),按下相应的原子基团按钮后,每个选中的氢原子都被选中的原子基团取代,这时分子可能超出了图形窗口的显示范围,可以用按〔Ctrl〕+鼠标器右键或按钮窗口中的居中按钮使分子全部显示出来,再重复选中氢原子,增加原子基团,直到符合要求。分子搭好后,可以改变其中的任何一个原子,方法是选中该原子后按〔Change〕键,弹出对话框〔Editanatom〕,见图7.3.5,改变原子类型后按OK键即可。

7.3.3.1 苯甲酸甲酯

从主菜单窗口中选择〔Build〕,出现构造〔Build〕菜单窗口,再选择〔Add〕,出现如图7.2.6所示的窗口,从中选取苯环的结构片段,当屏幕上出现苯分子之后,用鼠标器左边按钮标记其中的一个氢原子(注意:当我们想利用某一分子作为母体往外连接基团时,连接点必须在氢原子上完成)。再从〔Add〕窗口中选取羧酸片段,屏幕上立刻呈现出已接上羧酸的苯甲酸分子。用鼠标器再标记苯甲酸上的氢原子,从〔Add〕菜单上选择甲基片段,屏幕上立即出现了苯甲酸甲酯分子的结构示意图。

7.3.3.2 呋喃

从主菜单窗口中选择〔Build〕,出现构造〔Build〕菜单窗口,再选择〔Add〕,出现如图7.2.6所示的窗口,从中选取噻吩的结构片段,屏幕上立即显示出噻吩分子的结构。而我们所想要构建的呋喃分子与噻吩分子的结构差别在于把噻吩分子的硫原子(S)换成

氧原子即可。利用以下方法可将硫原子换成氧原子:用鼠标器左边按钮选择标记噻吩中的硫原子,回到【Build】菜单窗口中选择【Change】,出现如图 7.3.5 所示的框图,从 Element 一栏中选择氧原子(O—2)。(原子后面的数字表示原子的杂化状态,如—2 表示 sp^2 杂化,—3 表示 sp^3 杂化等,依此类推)。屏幕上即出现了呋喃分子的结构模型。再经过 Mol. Mechanics 的计算即可得到几何结构合理的分子结构。

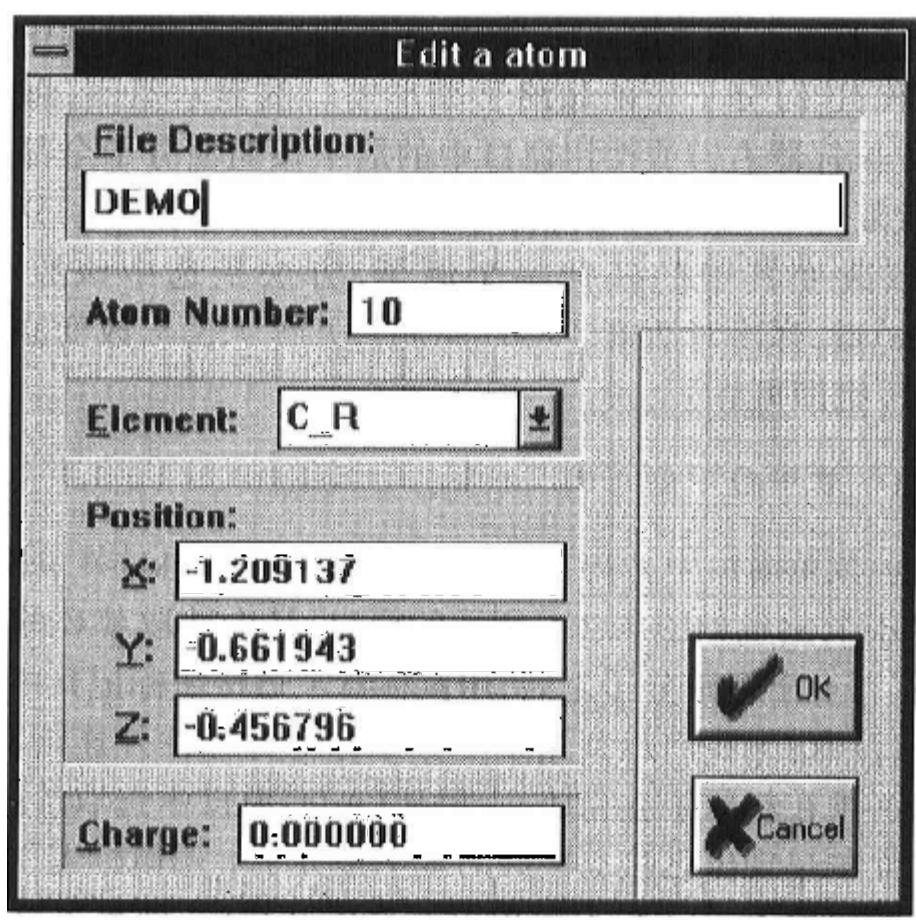


图 7.3.5

7.3.3.3 冠醚(6C3)

从主菜单窗口中选择【Build】,出现构造【Build】菜单窗口,再选择【Add】,出现如图 7.2.6 所示的窗口,从中选取乙基片段,用鼠标器标亮其中的一个氢原子,从【Add】菜单窗口中选取羟基片段(OH),如此重复,直至完成三个乙基片段中间间隔三个氧原子

后,如图 7.3.6 所示,头尾两端分别为甲基和羟基。而我们想要构建的冠醚分子是乙基和氧氧原子交替出现的环状结构。现在需要做的是把甲基的一个碳氢键和羟基的 OH 键去掉,把其中的碳和氧直接连成键即可。

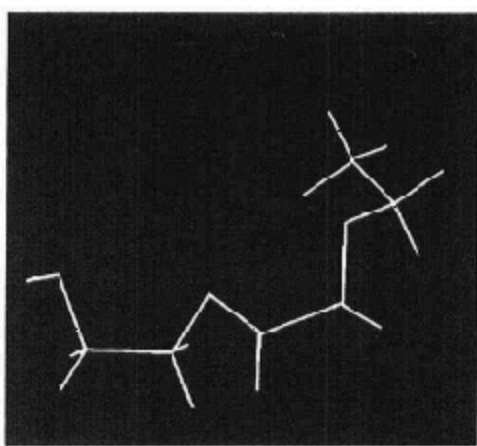


图 7.3.6

消键和连键的方法如下:从『Build』菜单中选择『Change』,出现如图 7.3.7 所示的框图,用鼠标器标记想消键或连键两端的原

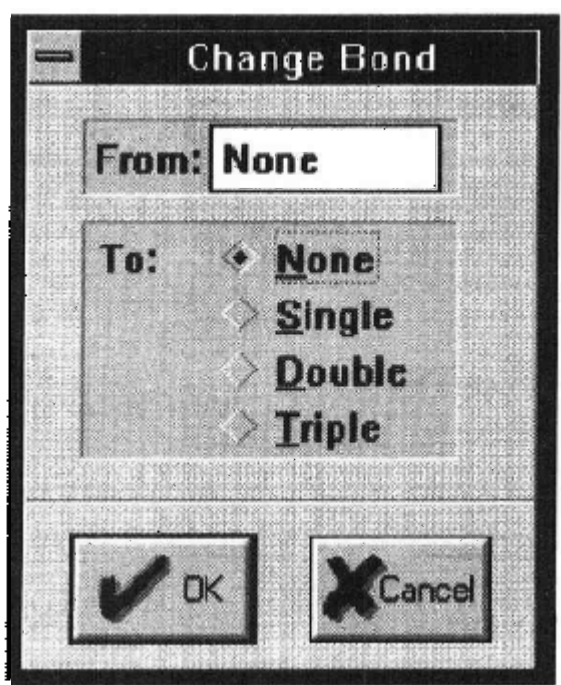


图 7.3.7

子,从【Change】菜单窗口中选择【None】或【Single】即可完成消键或连键的步骤。

7.3.3.4 全同立构聚丙烯

从主菜单窗口中选择【Build】,出现构造【Build】菜单窗口,再选择【Add】,出现如图 7.2.6 所示的窗口,从中选取乙基片段,用鼠标器标亮其中的一个氢原子,从【Add】菜单窗口中选择甲基片段,至此完成了丙烷分子的构建。如果我们认为这个分子片段会经常用到,可用 User1 存起来(见 7.3.6 小节),以便今后经常需要连结丙烷片段时,只需直接调用即可。重复以下的操作:用鼠标器标亮其中的一个氢原子,从【Add】菜单中选择 User1,即可完成聚丙烯分子的构建。

构建完聚丙烯分子结构模型之后,从主菜单窗口中选择【Build】,再选择【Change】,用鼠标器标亮扭转角的四个原子,将 Torsion 角调整为 180,60,180,60……即 TGTG……的构型即可得到全同立构聚丙烯的分子结构模型(如图 7.3.8 所示)。

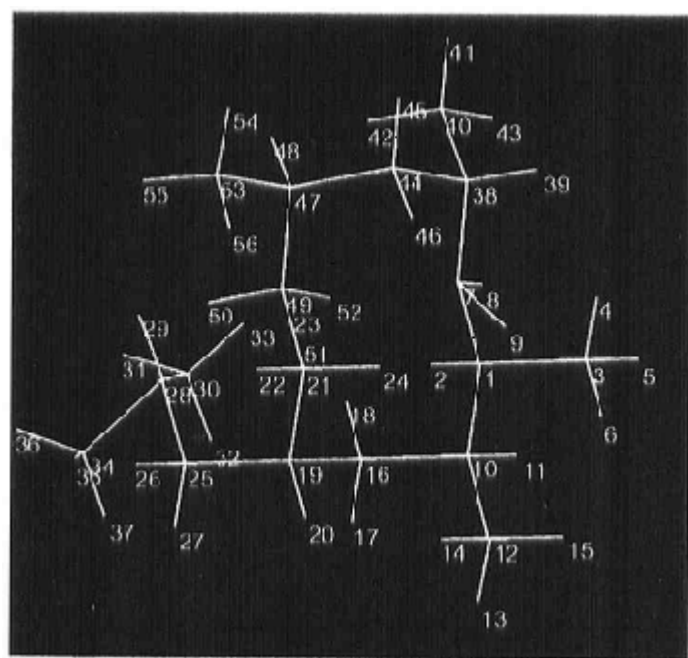


图 7.3.8

7.3.4 构造一个多分子体系

当我们想进行分子间相互作用或溶剂效应的计算时,必须构建多分子体系。

在使用[Add]菜单窗口增加原子基团时,如果没有选中任何原子而按下了代表某一基团的按钮,新的原子基团将会出现在屏幕的中间。因此构造多分子体系的方法是:首先用构建一个分子的方法先构建一个分子,用前面介绍的移动分子的方法将已建立的分子移动到屏幕的某一角,再构建另一分子,依此类推,可构造一个多分子体系。

7.3.5 删除部分分子片段

有时,当我们想要构建的分子和已有的、现成的分子结构很相似,差别只在于部分分子片段不同时,可通过删除部分分子片段来达到我们的目的。方法如下:依次标亮想要删除分子片段上的原子,或用[Selectagroup]标亮想要删除的原子后,从[Build]菜单窗口中选择[Delete],屏幕上出现[Confirm]窗口,按 OK 即可。当我们删除了某些分子片段后,程序会在断键的地方自动生成一个氢原子。

7.3.6 分子结构文件的格式

分子结构文件是以 MPF 为扩展名的文件,例如 LIB 目录下的 ACETYL.MPF 文件:

Molecular Properties

Description acetyl

Molecule 1

atom	1	n	0.03600	-0.04200	-0.01100	C_2	0.00000
atom	2	X	0.05800	-0.43600	0.89800	H_	0.00000
atom	3	n	-0.25000	1.14100	-0.13200	O_2	0.00000

```

atom 4 n 0.33200 -0.85800 -1.15600 C_3 0.00000
atom 5 n 0.52500 -0.88800 -1.83000 H 0.00000
atom 6 n 0.56000 -1.87600 -0.83700 H_ 0.00000
atom 7 n 1.19600 0.45900 -1.68900 H_ 0.00000
connect 1 3 D
connect 1 4 S
connect 1 2 S
connect 4 7 S
connect 4 6 S
connect 4 5 S
End

```

第一行说明这个文件是 MPF 文件,第二行是文件的描述,第三行说明以下是第一个分子。atom 行是原子描述,每个原子一行描述;内容依次为原子编号,辅助说明,X 坐标,Y 坐标,Z 坐标,原子的种类,电荷。辅助说明中的 n 表示没有特别说明,X 表示这个原子是端点原子,端点原子是在《Add》时和其他原子连接的端点,用户可以定义自己的原子基团,用 USER1.MPF 或 USER2.MPF 的名字保存在 LIB 目录下,当在《Add》菜单窗口中按《USER1》或《USER2》时,就可连上用户自己定义的原子基团。用户定义自己的原子基团时一定要正确定义端点原子。connect 行是化学键描述,每个键一行,内容依次为第一个原子的编号,第二个原子的编号,化学键类型(S 表示单键,D 表示双键)。

7.4 计算方法

7.4.1 分子力学

分子都是由原子组成的。原子与原子之间的空间位置,由于键与键之间的伸缩、弯曲和扭转角的变化而不断变化。低能量的排列方式将是占主导地位的。通过分子力学及分子动力学的计

算,可将分子几何以及相应的能量计算出来,并由此得到逼近真实分子体系的知识。

7.4.1.1 基本原理(略)

本软件可计算 200 个原子,可计算孤立分子,也可计算多分子体系。由于范德华相互作用在原子相距 $9\text{\AA}$ 以上贡献很小,本软件增加了距离截断功能(cut-off)。距离截断功能自动把超过限定距离(cut-off value)的能量计算停掉。限定距离可以从屏幕上加入。

7.4.1.2 计算步骤

进行分子力学的计算,进入 MP 程序后,从主菜单窗口上选择『Mol. Mechanics』键,即出现如图 7.2.8 所示的对话框,输入相应的输入输出参数。即可进行分子力学计算。

所需输入输出参数如下:

Description 是关于文件的提示性的描述。

左半栏是文件的输入参数,右半栏是文件的输出参数。

输入参数包括:总的原子数(Total atoms)、最大步长(Max steps)、评价函数(RMS force)、测量能量(One Energy),还有优化能量(Minimize)。

输出参数包括:最简化的输出(Minimum)、简化输出(Simple)和全输出(Full)。

将输入输出参数输入完毕之后,按 OK 键则程序进行分子力学计算,按 Cancel 则退出分子力学计算,返回主菜单。

7.4.1.3 一些分子的计算结果

利用 MP 程序可以进行包括 24 种元素在内的有机及无机分子的分子力学计算。图 7.4.1 是一些分子的计算结果(键长、键角等)。

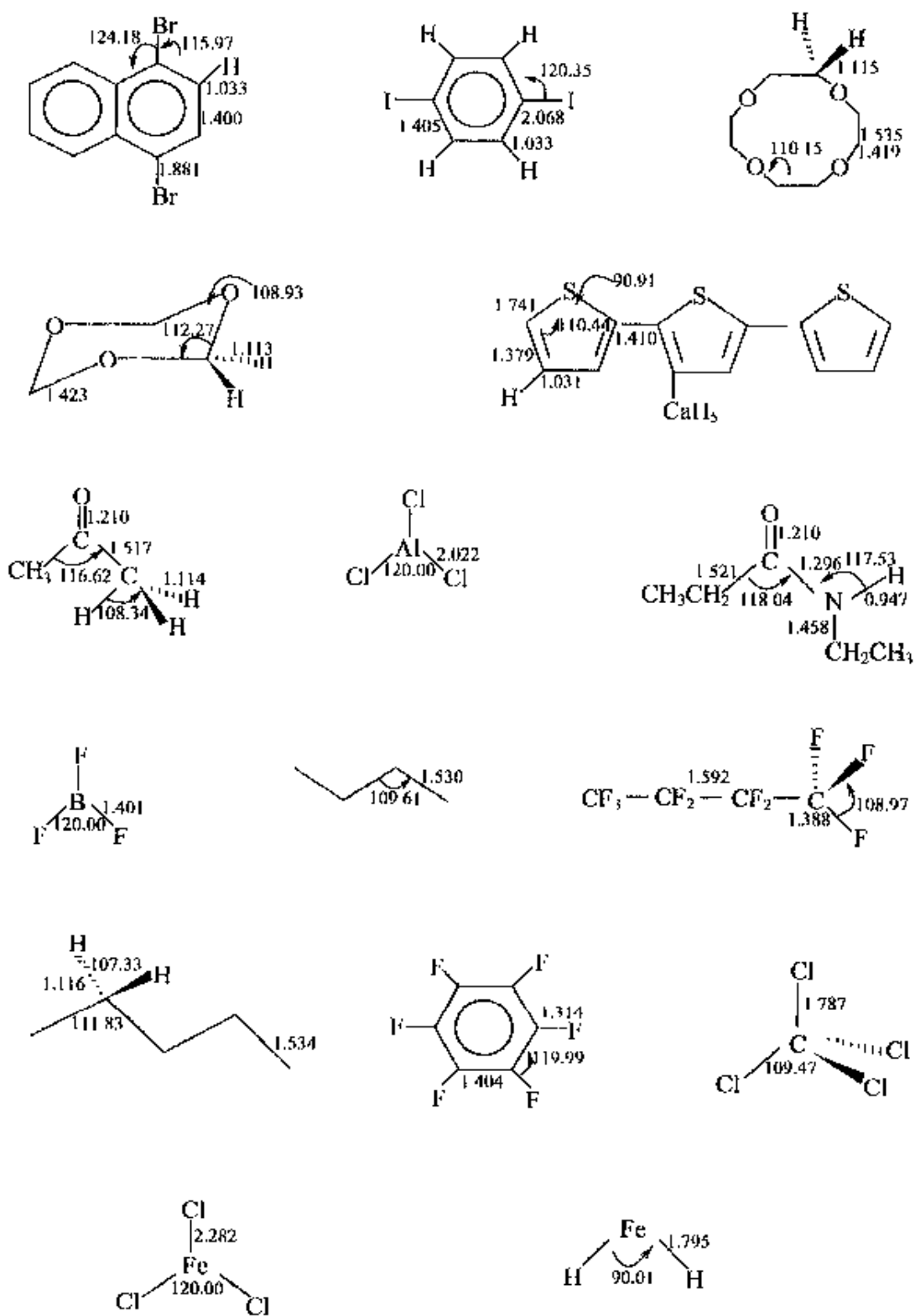


图 7.4.1

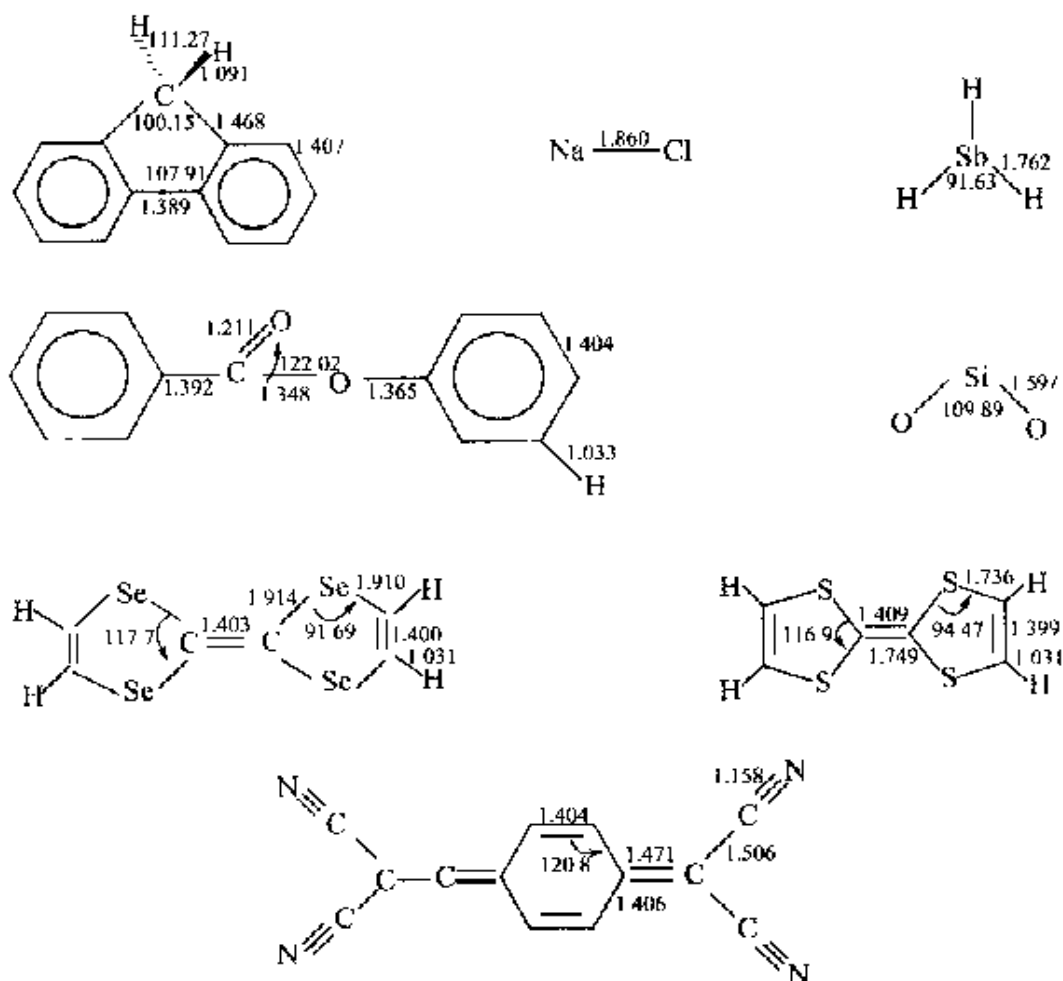


图 7.4.1(续)

7.4.2 分子动力学

分子的构象及能量除了受静态的影响(如伸缩、弯曲及分子间相互作用)外,还受到外部因素(如温度、压力等外界条件)的影响,因而分子动态的计算应当是更切合实际的、符合真实状态的计算方法。

7.4.2.1 基本原理(略)

7.4.2.2 计算步骤

进行分子动力学计算,从主菜单上选择『Mol. Dynamics』,输

入相应的参数,即可进行分子动态的计算。

7.4.3 构象能量

大多数柔性的分子可以在一系列不同的构象态之间变化,因此比较柔性分子的重要任务之一是进行构象态的比较。

尽管大部分的构象态是那些具有低能量的构象态,但是并不是说只有低能量的构象态才能参加分子间的相互作用。

构象能量的计算方法是用在 7.2 节中介绍的构建一个分子的方法构建出某一分子结构模型后,从主菜单窗口中按【Conformation】,屏幕上即呈现出【Conformation】菜单窗口。用鼠标器选中分子结构模型中扭转角 1 的四个原子,如果只计算一个扭转角,则可按【Torsionone】后按【Torsion RUN】,屏幕中即出现如图 7.4.2 所示的对话框。对话框中出现的是关于所建分子进行构象能计算时所需选择的参数,如评价力函数(RMS force),分子间相互作用

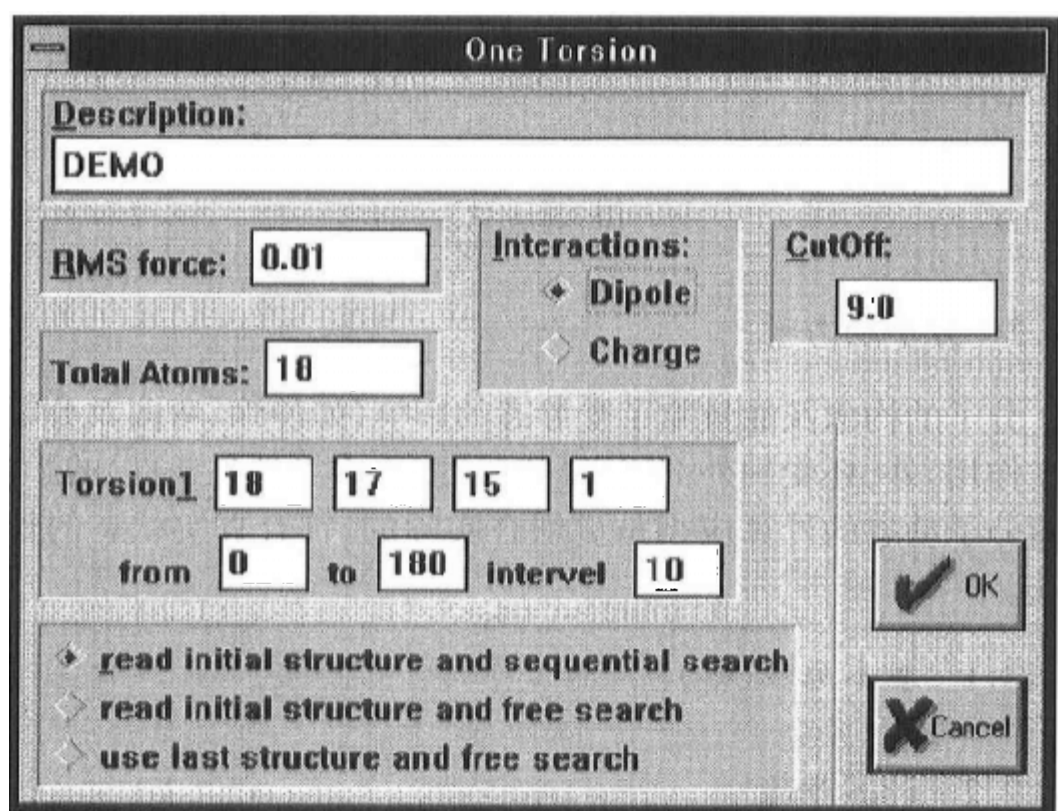


图 7.4.2

的选择:偶极相互作用(Dipole)还是静电相互作用(Charge),距离截断功能的限定距离(Cut-off value),在 Torsion1 中所显示的数字表示所选定扭转角原子的原子序号。从对话框中还可设定进行构象能计算时扭转角的起始角度及间隔角度。对话框最下端的 read initial structure and sequential search, read initial structure and free search, read last structure and free search 分别表示读入初始结构并按顺序查找、读入初始结构并自由查找和读入最终结构并自由查找,在进行构象计算时选择其中一项即可。

特别注意:扭转角的计算范围是 $-180^{\circ} \sim 180^{\circ}$ 。

若要计算两个扭转角,则在选择『Torsionone』之后,用鼠标器选中第二个扭转角的四个原子,再按『Torsion RUN』,在屏幕上即出现如图 7.4.3 的对话框。

Two Torsions

Description:
DEMO

Total atoms: 18 **Cut off value:** 9.0 **Interactions:**
☒ Dipole
☒ Charge

RMS force: 0.01

☒ read initial structure and sequential search
☐ read initial structure and free search
☐ use last structure and free search

Torsion1: 18 17 15 1
 from: 0 to: 180 interval: 10

Torsion2: 17 15 1 2
 from: 0 to: 180 interval: 10

图 7.4.3

对话框中各参数的意义同 Torsion one 一样,输入相应的参数后,选择 OK 即可。

当程序完成计算构象能之后,若想查看计算的结果,可调用 Conformer.out 文本文件,文件中有三列数据,分别对应于扭转角 1(Φ_1),扭转角 2(Φ_2),构象能(E)。

注意:每次计算时,程序会自动将构象能的计算结果存入 Conformer.out 文件。如果想保存数据请记住及时更换文件名存起来。

7.4.3.1 聚丙烯酸甲酯的计算

用在 7.2 中介绍的构建一个分子的方法构建出聚丙烯酸甲酯的分子结构模型,如图 7.4.4 所示,然后从主菜单中按『Conformation』,出现『Conformation』菜单窗口,选中第一个要计算的扭转角(Torsion one)之后,按『Torsion one』,如果还要计算第二个扭转角,则还要在选中第二个扭转角的四个原子之后按『Torsion two』,按下『Torsion RUN』,即会弹出相应的对话框,输入相应的参数后,选择 OK 即可进行聚丙烯酸甲酯的计算。

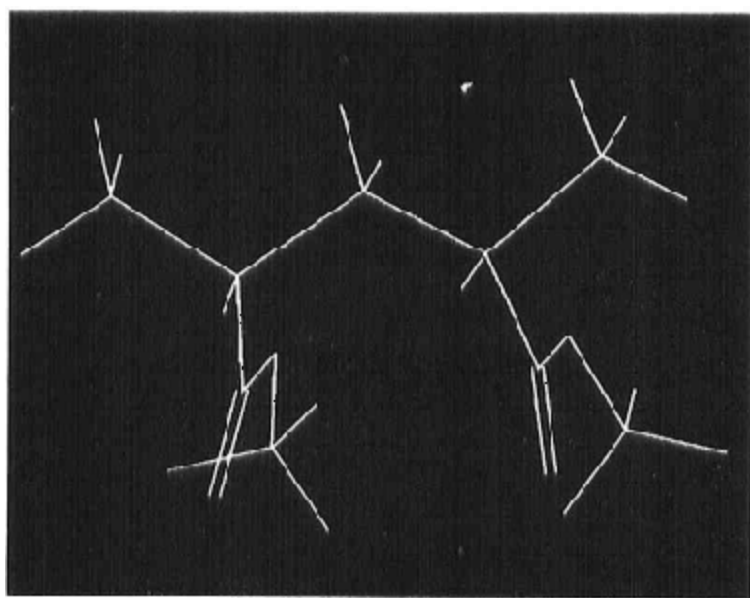


图 7.4.4

7.4.4 量子力学

我们仅提供 CNDO 的第一版(第二版中将会提供 MOPAC6 或 GAUSIAN92),其最大可计算的原子数目为 50 个。计算后的原子电荷可以通过『Label』显示在屏幕上。CNDO 的原理请参阅 Pople 的专著:《近似分子轨道法原理》。

例如,以丙酮分子的量子力学(CNDO)的计算为例,从『Main Menu』中选择『Quant. Mechanics』,当屏幕上出现如图 7.4.5 所示的框图时,选择 CNDO 及开放体系(OPEN)或封闭体系(CLSD)。选择 OK 即开始进行量子力学 CNDO 的计算。

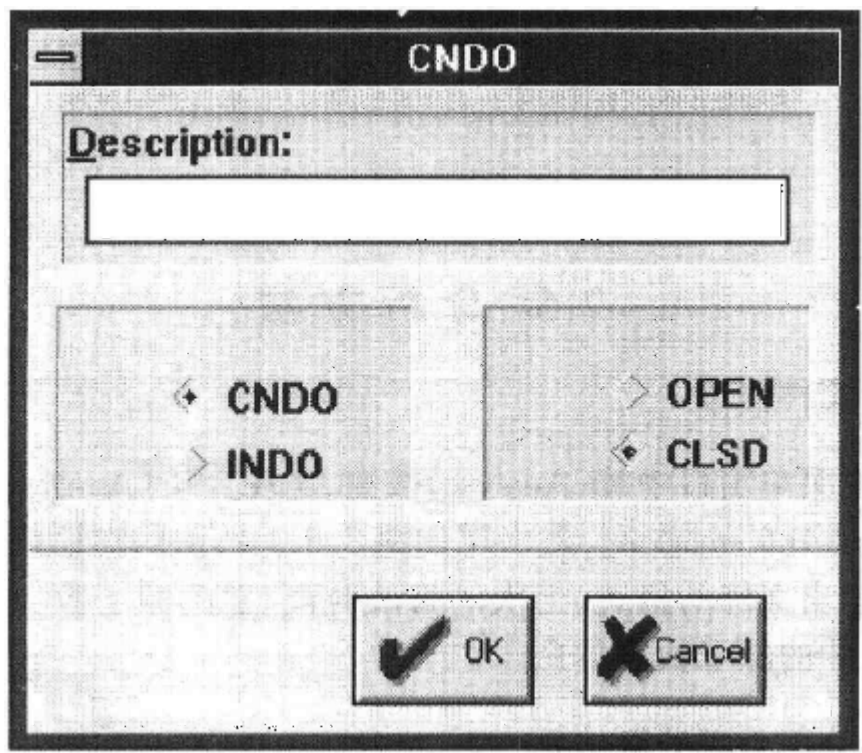


图 7.4.5

计算完 CNDO 后,从『Main menu』中选择『Label』菜单,再从 Label 菜单中选择『Charge』,即可将各原子的电荷显示在分子结构中,如图 7.4.6 所示。

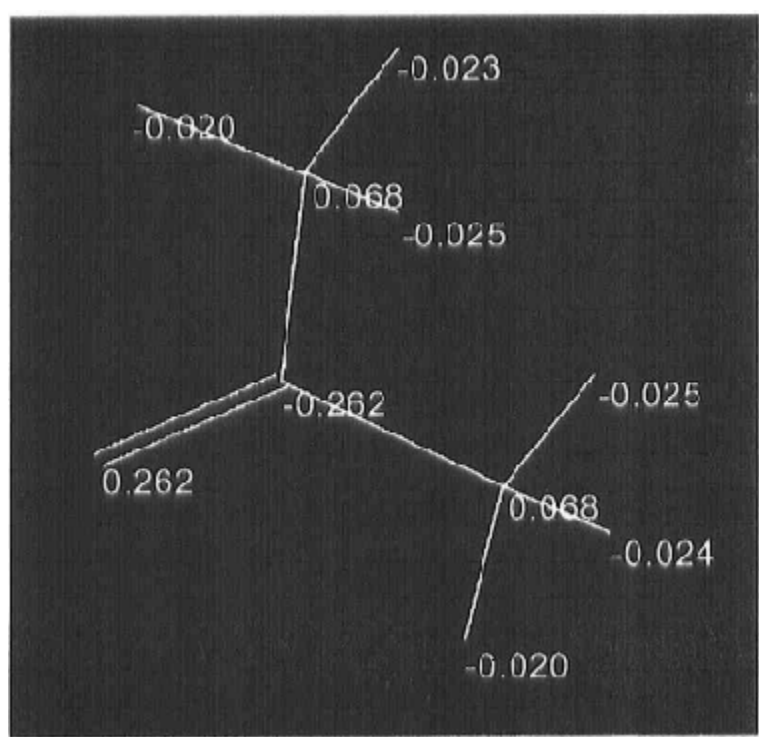


图 7.4.6

7.5 分析方法

7.5.1 文件信息

从主菜单窗口中按〔Analyse〕按钮,出现分析〔Analyse〕菜单窗口,按〔FileInformation〕,就出现如图 7.5.1 所示的对话框,对话框中可显示出文件的描述、上次的修改时间、总的原子数、总的分子数、已选中的原子数等信息。

7.5.2 分子力学计算结果

在分析〔Analyse〕菜单窗口中按〔Mol. Mec. result〕,将会自动打开分子力学计算的输出文件(以 .MM 为扩展名的文件)。

7.5.3 动画显示

在分析〔Analyse〕菜单窗口中按〔Movie〕,可进入动画显示状态。通过如图 7.5.2 所示的对话框打开动画文件(以 .TRJ 为扩

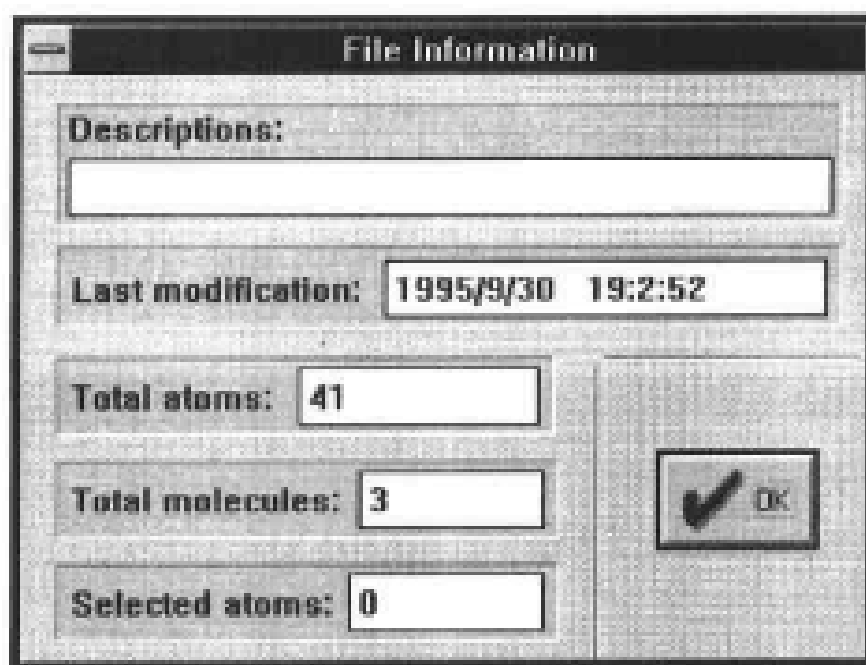


图 7.5.1

展名的文件)后,屏幕将会出现如图 7.5.3 所示的窗口,图形窗口中显示动画文件的第一幅图像。

【Animate】窗口中的四个键  分别表示向后进一步,暂停,向前走一步和连续显示。

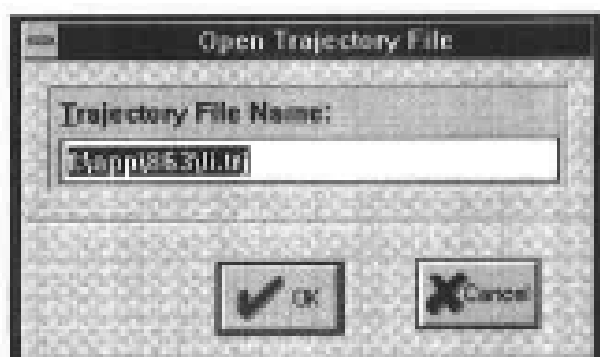


图 7.5.2

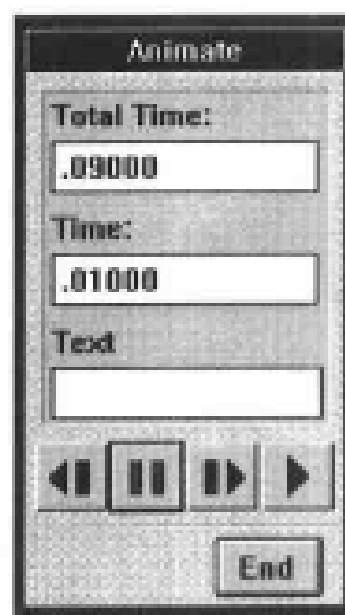


图 7.5.3

还是以丙酮分子为例,选择不同时间瞬间的分子动画图像显示如下:

当时间为 0.01 秒时,丙酮的分子图像如图 7.5.4 所示;

当时间为 0.03 秒时,丙酮的分子图像如图 7.5.5 所示;

当时间为 0.05 秒时,丙酮的分子图像如图 7.5.6 所示;

当时间为 0.07 秒时,丙酮的分子图像如图 7.5.7 所示。

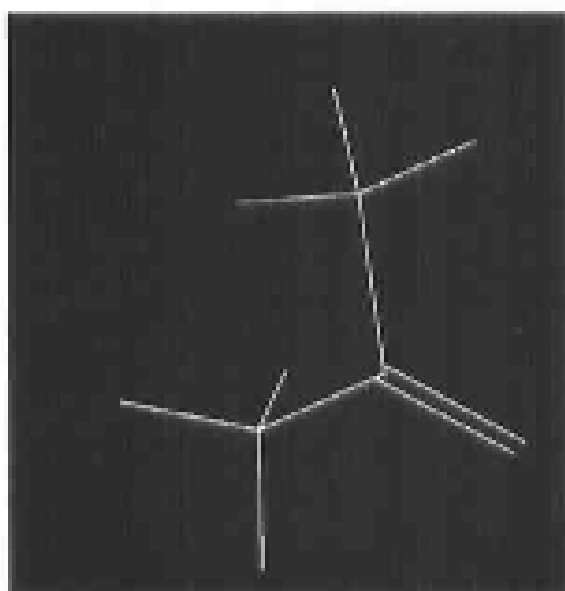


图 7.5.4

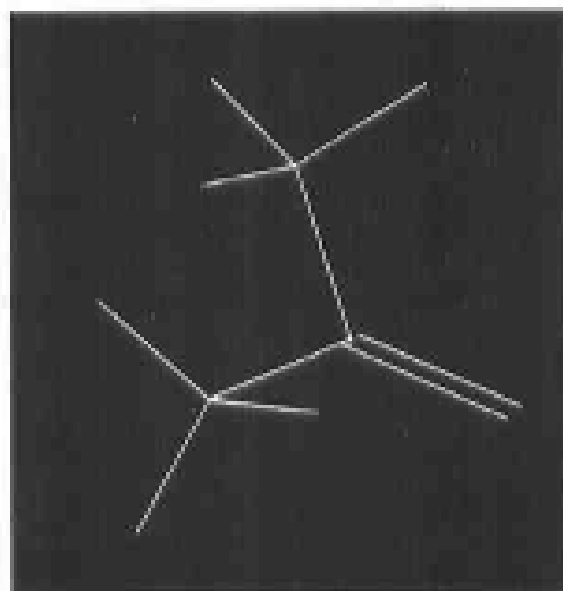


图 7.5.5

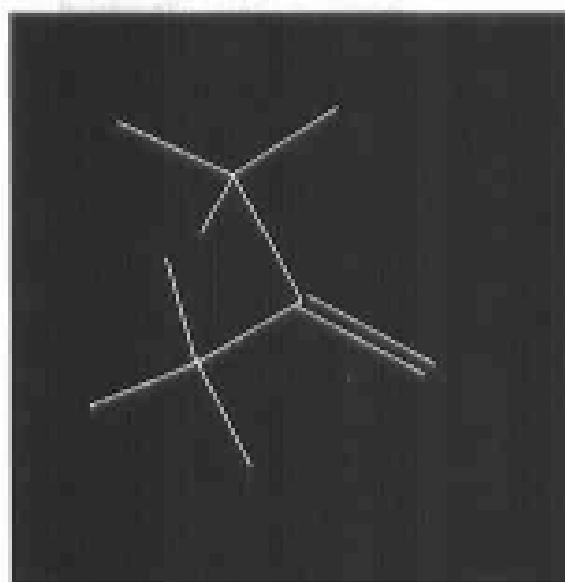


图 7.5.6

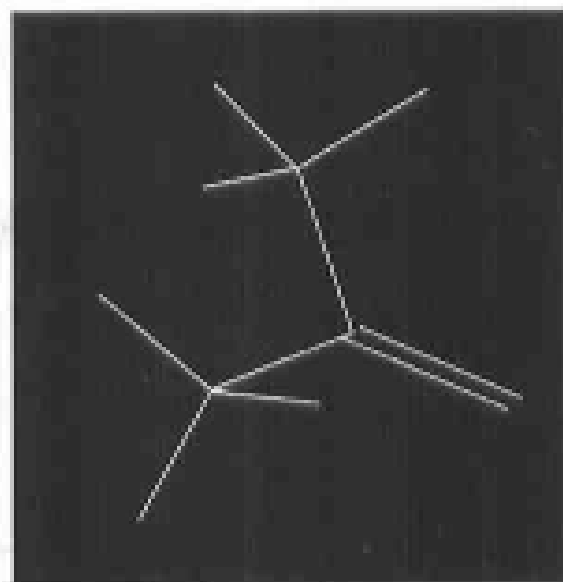


图 7.5.7

7.5.4 几何测量

在分析[Analyse]菜单窗口中按[Measure]键,将会根据选中的原子数目弹出相应的对话框,测量长度、平面角或二面角。

第八章 分子识别与催化剂的选择性

8.1 分子识别手性六螺烯

分子间相互作用不仅是了解物质结构和性能的关键,而且还有助于理解化学、生物催化剂的机理以及化学反应途径的一些基本问题^[1]。分子间相互作用在物理、化学和生物以及这些学科的交叉领域里都具有重要意义。但是,传统科学方法(例如理论方法和试验方法)在研究分子间相互作用方面分别存在不足,解析理论的真正可解的实例并不多,即使可解也往往附带有某种近似而对所引入的近似的优劣程度常常事先并不能完全知道。同样,由试验方法所获得的关于体系的信息远非完美无缺。一般情况下,在实验之前,人们从来就不可能对体系内的各相互作用能量有充分的了解,因而对试验的设计和试验过程中各项条件的控制不免有些盲目,甚至有时无法确定试验观察到的现象,究竟是体系的实在特征还是试验体系中的某些未知杂质或一些未加控制的试验条件所导致的综合现象。正因为存在上述种种原因,在把有关试验结果和解析理论进行比较时,常常不能给出结论性的答案。计算机模拟与传统的科学方法—理论方法和试验方法相比,“计算机模拟”可以获得关于所考察体系的任意详尽的信息^[2]。

手性识别在生物化学上具有重要意义,对于药物设计和分离技术尤为关键^[3]。而且,手性识别是手性液相色谱的基础^[4]。Dalglish 通过氨基或羧基基团的手性分离实验和脂肪族基团代替芳香族侧链后手性分离失效的实验,得出以下结论:在吸附导致的对映异构选择过程中,三点同时相互作用是必不可少的^[5,6]。然而,在室温下的溶液中,手性拆分分子与手性分子之间短程相互作用形成的非对映异构体接触对而导致的立体选择作用,很难用传

统实验方法进行研究^[7]。

计算机模拟可以很好的讨论、解决这个问题。通过搭建分子模型,选用合适的分子力场,模拟手性拆分分子与手性分子之间相互作用的微观行为,计算手性拆分分子与手性分子之间作用的能量差别来确定分子识别的能力及机理。在这方面的的工作有 Danilov 的蛋白质-核酸识别,通过计算机模拟,运用蒙特卡洛方法,研究蛋白质-核酸识别的机理^[8]以及 Lipkowitz 的气相色谱中的环糊精手性分离固定相(CSP)的立体异构选择作用^[4],通过计算机模拟讨论手性烃类、醇类、醋酸盐类分子怎样与环糊精手性分离固定相(CSP)相互作用;气相色谱中的环糊精手性分离固定相(CSP)的最佳手性识别区域^[9],讨论了立体异构选择作用位置和最大立体选择区域的空间关系。

8.1.1 高分子拆分分子

手性高分子也可以用来作为手性拆分的分子,该类手性高分子主要由天然和合成得到。在合成的纤维素衍生物类 CSP 中, Okamoto 工作组做出了创新工作^[6]。聚甲基丙烯酸三苯甲酯(PTrMA)是其中的一种。我们选用 (+)-PTrMA^[10]作为手性分离固定相,六螺烯^[11](图 8.1.3)作为要分离的手性分子,编写了一套计算程序,运用蒙特卡洛与分子力学方法模拟分子间相互作用,用蒙特卡洛方法生成参数,变换(+)-PTrMA 手性分离相及手性分子的坐标。通过一维寻查来优化分子间的位置,计算(+)-PTrMA 与手性分子六螺烯的作用能量差别来讨论分子识别的行为及机理。在实验设计上,我们借鉴了 Fan 的双组分混合物的相平衡工作^[12],把理论模型用于计算机模拟。

具有光学活性的(+)-PTrMA(图 8.1.1 和图 8.1.2)是一个仅由聚合物单螺旋结构产生的具有手性的乙烯基聚合物。(+) -PTrMA 作为高效液相色谱的手性分离固定相,特别是当其吸附在大孔硅胶上。用(+)-PTrMA 覆盖的硅胶可以分离包括碳氢化合物、各种酯、氨基化合物等 200 多种外消旋化合物。其中大部分是

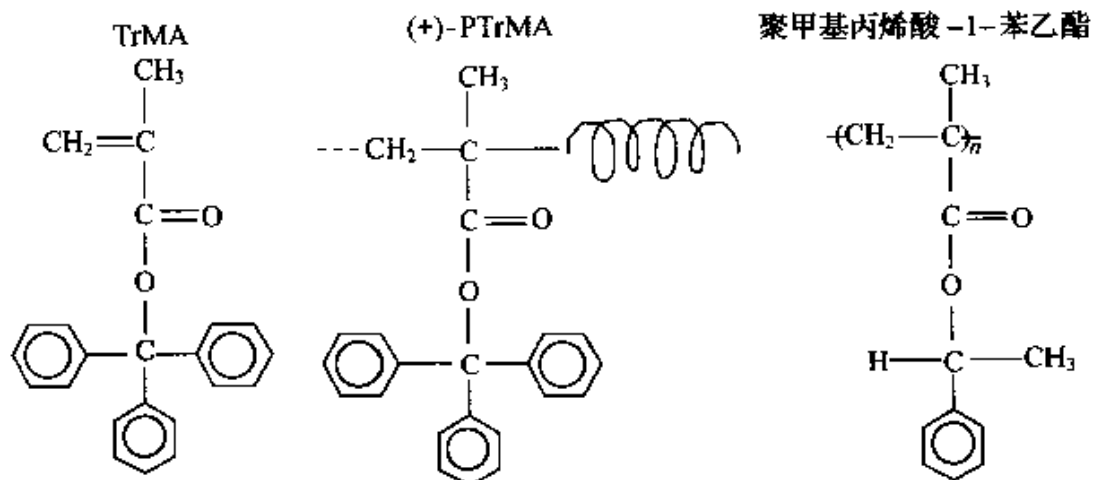


图 8.1.1 聚甲基丙烯酸三苯甲酯合成示意图

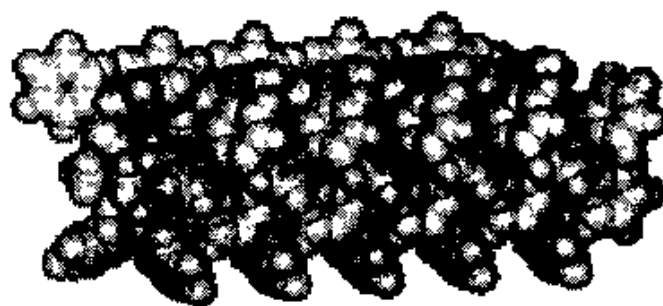


图 8.1.2 (+)-PTrMA 螺旋结构

用其他方法不容易分开的化学立构化合物,尤其对于含有苯环的化学立构化合物^[13]。(+) -PTrMA 是由 TrMA(图 8.1.1)经过光活性阴离子引发剂经过不对称手性聚合而成^[14]。

因为 PTrMA 是单螺旋结构,而且 PTrMA 的手性识别能力可能是由于具有大量按同一螺旋方向规则排列的三芳香环甲基基团,我们首先用共轭梯度法求出 (+) -PTrMA 的长轴,让 (+) -PTrMA 的长轴与 x 轴重合,通过“伪随机数”控制,让 (+) -PTrMA 绕着其长轴旋转以及沿长轴平移。在变换 (+) -PTrMA 手性分离相坐标的同时,通过“伪随机数”控制,让六螺烯分别绕 x, y, z 轴旋转,确定 (+) -PTrMA 与六螺烯的位置,计算在 Cutoff 距离之内的非键作用对,通过 Lennard-Jones 公式计算 (+) -PTrMA 与 (+) -六

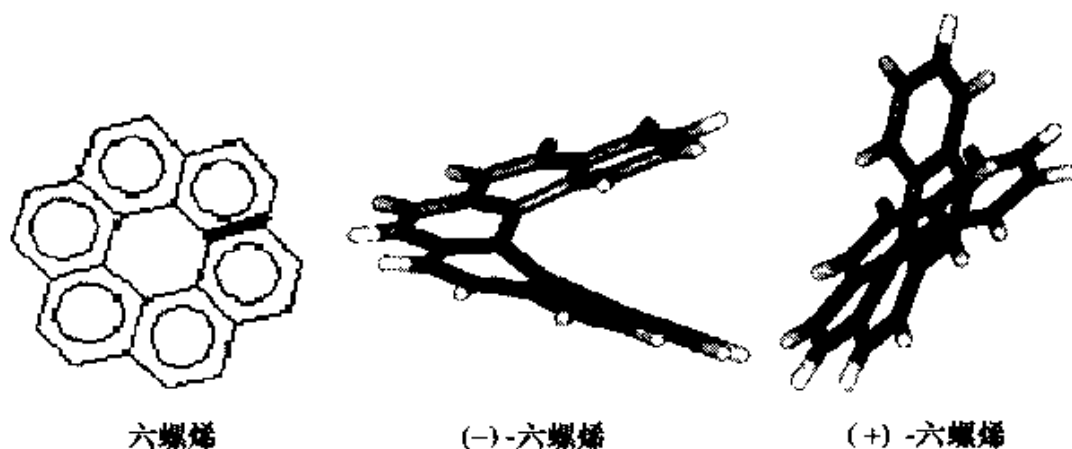


图 8.1.3 六螺烯及其(-)、(+)结构图

螺烯、(-)-六螺烯^[11]的作用能,利用一维巡查优化六螺烯和(+)-PTrMA 之间的位置,利用 Metropolis 方法决定作用能的取舍。

8.1.2 不同的分子间相互作用

我们首先通过程序控制分别计算了 60 万个(-)、(+)-六螺烯与(+)-PTrMA 作用的能量。以 2 万个能量为一组样本,计算得 30 组 2 万个能量的平均值,计算 30 个能量值的平均值以及这个能量的标准偏差。(-)-六螺烯与(+)-PTrMA 作用的能量平均值为 $-4.41323 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, (+)-六螺烯与(+)-PTrMA 作用的能量平均值为 $-3.84663 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (表 8.1.1),再分别计算样本数为 4 万、6 万、8 万、10 万、12 万的能量的平均值及标准偏差。从表 8.1.1,我们可以看出(-)-六螺烯与(+)-PTrMA 作用的平均能量随样本数 2 万到 12 万,由 $-4.41323 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 稳定到 $-4.23418 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$;而(+)-六螺烯与(+)-PTrMA 作用的平均能量随样本数 2 万到 12 万,由 $-3.84663 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 稳定到 $-3.90799 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从图 8.1.4 很明显可以看出,随样本数增加,六螺烯与(+)-PTrMA 作用的平均能量逐渐趋于稳定。而且,(-)-六螺烯与(+)-PTrMA 作用的平均能量比(+)-六螺烯

与(+)-PTrMA作用的平均能量低 $0.33 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可见,正是因为(-)-六螺烯与(+)-PTrMA作用的平均能量比与(+)-六螺烯与(+)-PTrMA作用的平均能量低,因此(+)-PTrMA显示出手性识别能力。这与Okamoto利用(+)-PTrMA分离六螺烯的实验相吻合。

表 8.1.1 两种手性六螺烯与高分子的相互作用

样本数	能量(-)/ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	能量(+)/ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
20000	-4.41323	-3.84663
40000	-4.24084	-3.908
60000	-4.23719	-3.90798
80000	-4.17564	-3.93902
100000	-4.23605	-3.908
120000	-4.23418	-3.90799

因为利用(+)-PTrMA色谱柱分离六螺烯,拖尾非常严重,以至没有尖峰出现。所以,Okamoto把77.2mg与正己烷不溶的(+)-PTrMA与5.43mg六螺烯在室温下搅拌混合,分离出了2.96mg(-)-六螺烯^[15]。Okamoto还发现,与(+)-PTrMA相比,具有光学活性的全同聚甲基丙烯酸酯(例如聚1-苯乙烯甲基丙烯酸甲酯,见图8.1.1)。虽然在侧链上具有手性酯基,并没有显示

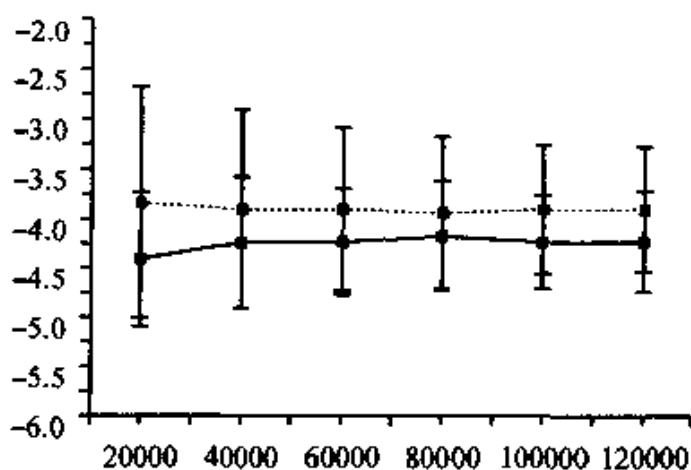


图 8.1.4 两种六螺烯与高分子拆分分子的相互作用差

手性识别能力。这暗示(+)-PTTrMA 及其衍生物的高效手性识别能力可能是由于具有大量按同一螺旋方向规则排列的三芳香环甲基基团^[10]。

8.2 不对称催化反应的分子模拟

不对称催化是一种重要的化学反应,它广泛地用于生物、制药和农业中。我们这里所要研究的反应是甲基丙酮酸甲酯(MP)的立体选择性加氢,如图 8.2.1 所示。该反应所用的催化剂为金属铂,手性修饰剂(或称助催化剂)Cinchonidine(略为 CD),生成的产物是 R-乳酸甲酯和 S-乳酸甲酯,它们重要的手性中间体。

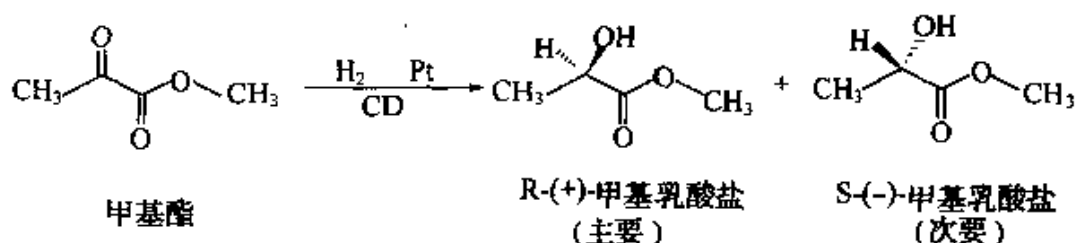


图 8.2.1 甲基丙酮酸甲酯(MP)的立体选择性加氢反应

上述反应中值得注意的是手性修饰剂的作用。修饰剂的加入,不仅可以诱导很高的手性选择性,还可以使活性大大提高。在不同条件下,反应速度可增大 20~100 倍^[16]。为了更好地理解不对称加氢反应的机理,尤其是修饰剂发挥作用的本质,我们试图通过分子模拟来给出解释。

进行分子模拟,首要的一点就是建立合理的物理模型,作为目前比较公认的模型,Baiker等提出的“1:1作用”模型。在强调修饰剂与底物通过 N—H—O(或 N—C)作用的基础上,成功的解释了手性修饰剂对底物光学构型的选择^[17,18]。然而,它仍然存在一些缺陷:(1)该模型并没考虑修饰剂和底物与铂原子的相互作用,而事实上这种作用是必然存在的;(2)它在解释刘汉范教授科研组新的实验结果,即能够在 1.5 nm 左右的金属簇上获得氢化

反应的高活性和选择性时,遇到了困难^[19],因为粒径如此之小的纳米簇很难提供一个足够大的平面供修饰剂与底物之间的络合物有效吸附。因此,我们对“1:1 作用”模型进行了一些改进,采用了新模型。

这里我们采用分子力学计算方法来研究反应^[16]的立体选择性机理,首先需要建立更趋合理的物理模型。

8.2.1 模型的建立

在“1:1 作用”模型的基础上,除含有修饰剂 CD 和反应物之外,还含有催化剂铂金属平面或铂簇。也就是说,新模型包含了催化剂。

8.2.2 修饰剂在足够大铂金属平面上的识别作用

分子力学计算中,选用 UNIVERSAL 分子力场,这点有别于老模型中采用 Amber^[17]和 MM2^[20]分子力场。为了确认 UFF 对于含金属铂体系的有效性,首先对修饰剂 CD 单独存在时的构象,以及在金属铂平面上的构象情况进行了计算。两种情况下 CD 的构型见图 8.2.2 与 8.2.3。

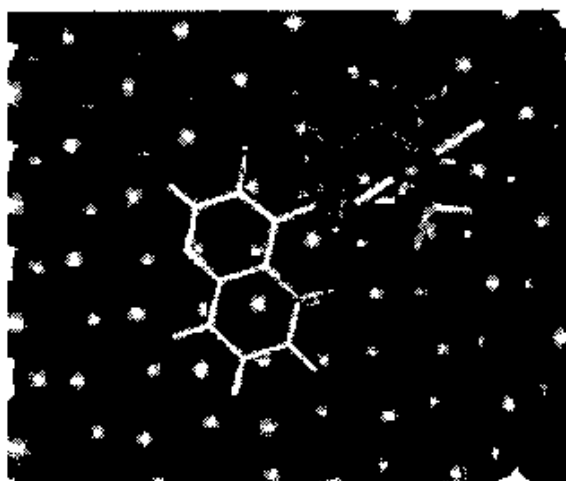


图 8.2.2 新模型中的催化剂铂金属平面与修饰剂 CD

图 8.2.3 是 CD 的构象,在喹啉环和奎宁环之间有两个可旋

转的单键,即两个二面角,CD 构象的决定因素也正在于此^[21,22]。分子力学计算表明,CD 构象最优时,两个二面角 T1 和 T2 分别为 100.2°和 154.7°,这与 Baiker 等的结论近似。用不同途径得到的有关 CD 的两个二面角列于表 8.2.1。由该表可知,采用 UFF 力场的计算结果比 MM2 的更接近实验值,说明 UFF 力场描述 CD 体系是合理的。

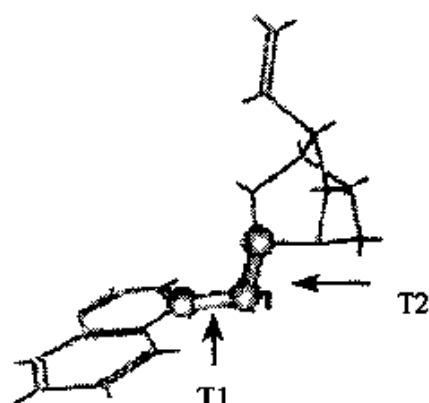


图 8.2.3 修饰剂分子的结构

对 CD 在铂(100)面(图 8.2.2)上的分子力学计算表明,CD 通过喹啉环平面平行地吸附于铂平面,这与 Wells 等在同位素(H/D)交换实验^[23]中得到的结论相符合。应该指出,在 Baiker 等的工作中,为简便起见,使用 CD 的喹啉环代替铂表面作为参考平面^[24]。分子力学进一步的计算表明,CD 的两个二面角 T1、T2 分别为 100.8°和 154.1°,说明 CD 在铂平面上的吸附对其构象几乎没有影响。

表 8.2.1 二面角 T1、T2 的值

	T1	T2
X 射线结构	101.4°	158.1° ^[25]
MM2	93.2°	156.4° ^[5]
UFF	100.2°	154.7°

在此基础上,加上一个足够大的铂金属平面,构成 CD、MP 和

铂平面构成的模拟体系。分子力学计算表明,甲丙酮酸甲酯(MP)稳定存在的状态是两个羰基与铂平面平行。在CD存在下,MP在铂平面上的吸附能降低了 $33 \sim 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明修饰剂对反应物在铂平面上的吸附具有明显的促进作用。

进一步的计算考察了在铂平面上 CD 对 MP 的对映面的选择作用。参考文献[17,18],CD 以最优的构象事先锚定在铂平面上,MP 应该在面对奎宁环上含 N 一侧出现。于是,采用网格扫描法,得到了 MP 的两种稳定的对映面,分别代表产物 R-和 S-乳酸甲酯的前驱体,见图 8.2.4。两种前躯体的势能差为 $6.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,生成 R-产物的那种占优。这与 Baiker 模型中用半经验 AM1 方法得到能差为 $5.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 基本一致^[17]。但两者存在区别,就是 CD 的奎宁环上 N 原子与 MP 羰基上 O 原子之间的距离 D_{NO} 不一致,分别为 $8.7 \text{ \AA}$ 和 $8.2 \text{ \AA}$,明显大于文献中的相应距离^[17,24]。

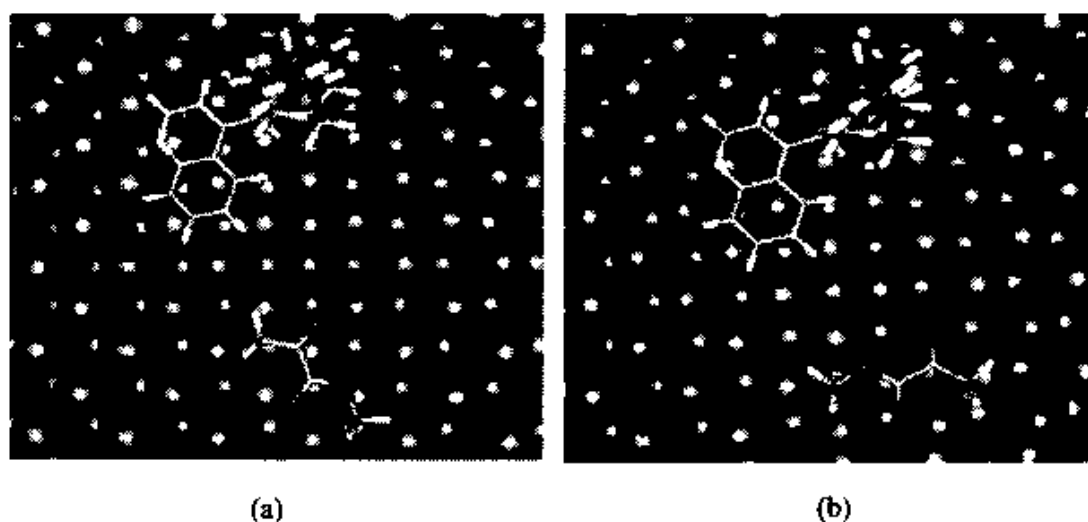


图 8.2.4 甲基丙酮酸甲酯在修饰剂影响下的手性乳酸甲酯的前驱态
(a)将生成 R-乳酸甲酯;(b)将生成 S-乳酸甲酯

以上的模拟结果说明,处于基态下的分子具有识别作用。手性修饰剂 CD 通过长程作用(不仅仅是 N—H—O 的氢键作用),使大多数 MP 分子以特定的产物前驱态吸附在其周围,可以认为,铂平面上 CD 的周围存在一个手性场,能够对反应物 MP 的对映面

进行选择,从而决定产物的选择性。

此外,我们还对甲基丙酮酸乙酯(EP)的不对称加氢反应进行了评价。由于甲基被乙基取代后,构象态数目增加,生成两种手性产物的前驱态的统计的能差为 $3.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右,同样是 R 态占优。由于这个能差较 MP 情况下的小,其产物的选择性也要减小。实验中 MP 的选择性是 97.6%, 而 EP 的为 93.4%, 与理论预报是吻合的。

8.2.3 修饰剂在铂金属簇上的识别作用

我们进一步模拟了修饰剂与反应物在铂金属簇上的行为。考察的目标是,CD 和 MP 在金属簇有限的平面上是否具有良好的识别作用。

铂金属簇的构建采取“幻数”规则^[26],即 $10n^2 + 2$ (n 为层数)的堆积方式(面心立方结构)。由此而形成的簇是一个二十面体,它具有两种表面,其中较小的为正三角形,含 $(n+1)(n+2)/2$ 个金属原子;相应较大的面为正方形,含有 $(n+1)^2$ 个原子。

选取 3~6 层铂金属簇,对 CD 在它们的两个表面上的吸附进行了分子力学优化计算,所得结果见表 8.2.2。

表 8.2.2 CD 在铂簇不同的平面内的能量差别

铂簇中的层数	在小面上		在大面上		$\Delta E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	原子数	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	原子数	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
3	10	331.67	16	326.86	4.81
4	15	331.83	25	327.69	4.14
5	21	327.99	36	328.05	-0.059
6	28	329.52	49	326.62	2.01

表 8.2.2 的结果显示,CD 在正方形面上的吸附更为稳定(只有 $n=5$ 是稍有例外),因而后面的计算以 CD 吸附在正方形面上为前提考察 MP 的吸附方式。

分子力学计算时,MP 的有效位置仍考虑在面向 CD 喹啉环上

N 的方向。由于计算能力的限制,我们所考察的铂金属簇的粒径范围是 1.6~3.3 nm(与 3~6 层相对应),CD 及 MP 在不同粒径金属簇上的形态如图 8.2.5 所示。

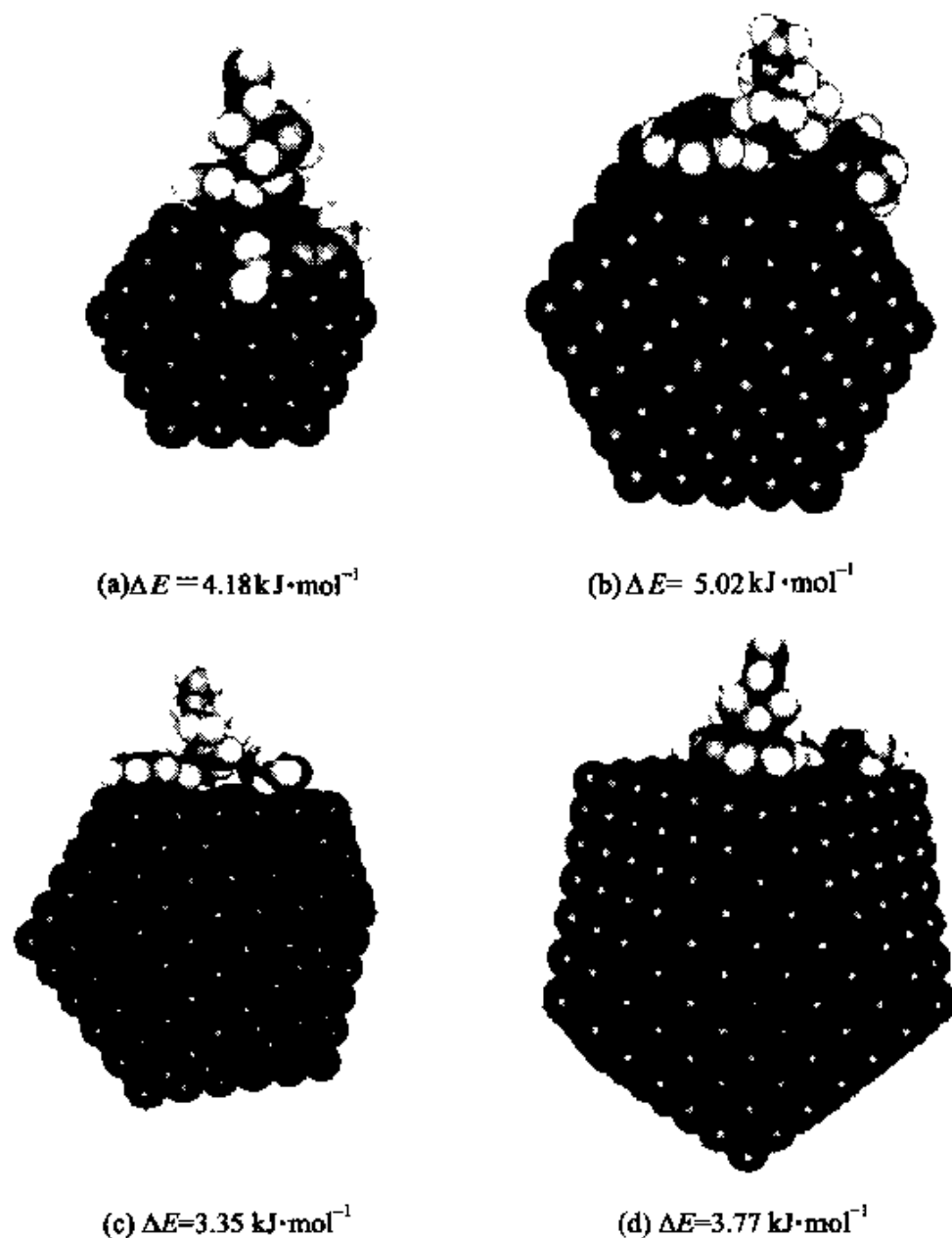


图 8.2.5 CD 和 MP 在各种尺寸的铂簇上形成两种前驱态的能量差

(a) 3-层, 147 个铂原子; (b) 4-层, 309 个铂原子;
(c) 5-层, 561 个铂原子; (d) 6-层, 923 个铂原子

计算结果表明,即使在小尺寸的铂金属簇上,修饰剂对反应物

仍然具有识别作用,只是不及足够大铂平面上的识别效率高,而且这种作用可以分为如下两种:①CD 和 MP 共面;②CD 和 MP 在不同的平面。

当铂金属簇的层数增加到 5 层时,含有 561 个铂原子,粒径为 2.7nm,CD 和 MP 才能在 36 个原子的正方形面上完全共面,此时两个对映面的能差为 $3.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,有利于 R-态产物的生成;对于尺寸更小的簇, $n=3$,含 147 个原子,粒径 1.6nm,CD 和 MP 只能吸附在邻近的两个面上,此种情况下,R-产物的前驱体较 S-态前驱体稳定 $4.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

综上所述,在 MP(α -酮酯)的不对称催化中,手性修饰剂在基态下能够有效地对反应物的对映面进行识别,而且不仅适用于足够大的铂平面,还适用于小尺寸的金属簇。通过分子模拟,比较好地解释了在小粒径的铂纳米簇上获得高活性和高手性选择性的可能。

8.3 茂金属催化丙烯聚合的头尾选择性

包含手性 C_2 -对称的第四族金属茂和甲基铝氧烷(MAO)的均相催化体系,经镜像位控制可以生产全同立构聚丙烯(*i*PP),其作用机理已被许多人使用基于单金属模型络合物的分子力学方法所揭示^[27]。典型的适用于锆茂催化剂前身物的 C_2 -对称配体如图 8.3.1 所示。

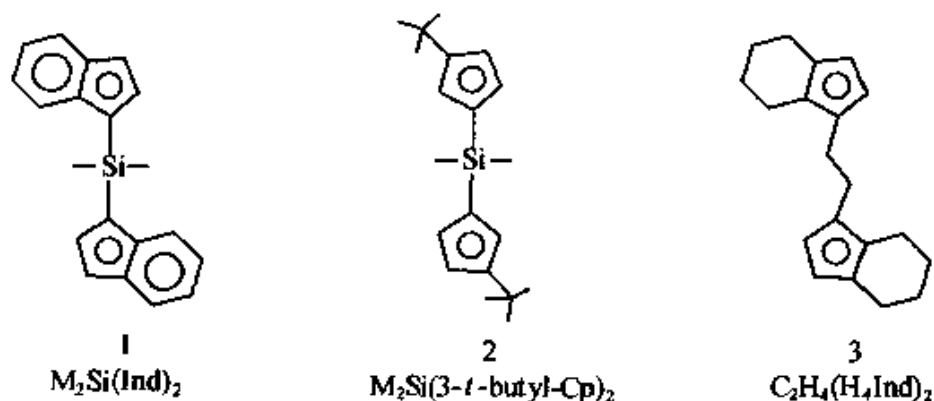


图 8.3.1 典型的 C_2 -对称配体

研究中还发现,丙烯聚合过程中,单体向聚合物中插入的方式有三种:正常的头尾相接(称主要插入方式);非正常的尾头相接(称次级插入方式,或 2,1 插入);以及非正常的丙烯单体的三个碳全部进入聚合物主链(称为 3,1 插入)。三种插入方式在聚合过程并存,由此构成了单体插入过程的头尾规整性(或头尾选择性)问题。其中的两种 2,1 插入方式和 3,1 插入方式如图 8.3.2 所示。

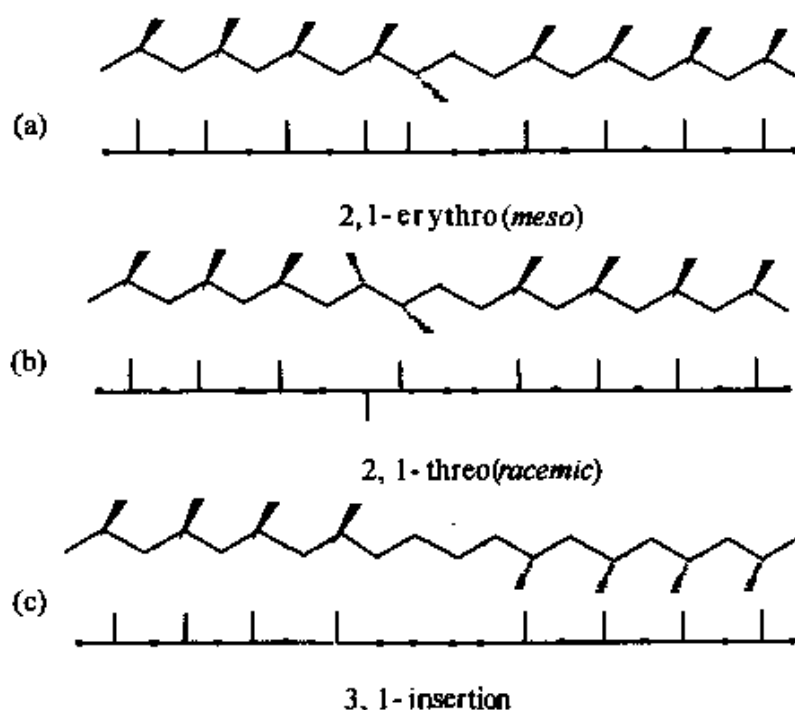


图 8.3.2 聚丙烯的非正常插入方式

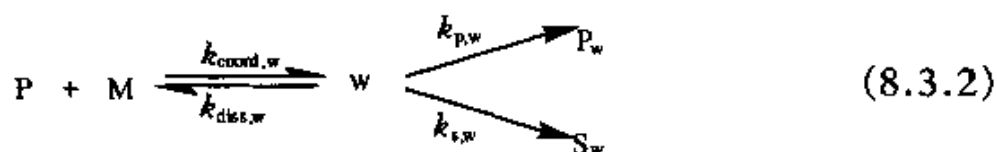
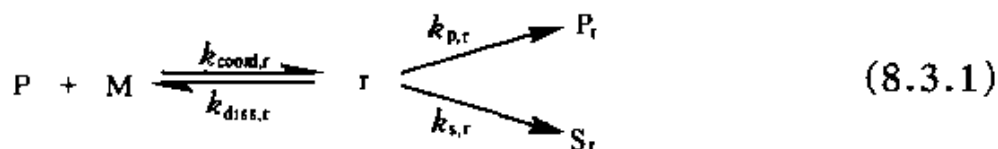
(a)2,1 插入方式中的 *meso* 形式;(b)2,1 插入方式中的 *racemic* 形式;
(c)3,1 插入方式

一般来讲,进行丙烯聚合时,钛茂体系生产 *i*PP 的取向规整性较高,即主要采取正常插入形式。相反地,锆、铪茂金属催化生成 *i*PP 的取向规整性要差一些,在正常插入方式中,往往还混有另外两种插入方式,其中 2,1 插入方式占 0~2%;而 3,1 插入方式(由 2,1 插入方式经单分子异构化形成,丙烯甲基上的一个氢转移到中间碳)占 0~5%^[27]。

对于锆茂催化体系,用于生产全同立构产物的 C_2 -对称类型,往往具有较差的头尾选择性;相反,用于间同^[28]和无规^[29]的非 C_2 -对称类型的催化剂,则具有相当高的取向规整性。

分子力学从非键相互作用对头尾选择性的贡献的角度,清楚地揭示出:对于生成间同立构产物的中间态模型,不管是处于正常插入还是 2,1 插入的情形,与中心金属配位的单体的手性相同;而对于生成全同立构产物的中间态模型,在正常插入和 2,1 插入时,与中心金属配位的单体的手性相反^[30,31]。

实际上,对于烯烃的主要聚合步骤可以表示为如下两式^[31]:



其中:P 代表带有高分子链的催化剂;M 代表丙烯单体;r 和 w 代表单体 M 与 P 配位的中间体,不同的是,r 代表单体 M 按正常插入形式要求的正确的手性方式与 P 配位,w 代表单体 M 与正常插入形式要求的手性方式相背的状态与 P 配位; P_r 代表在 r 基础上按正常插入方式增长了一个链段的高分子、带有络合空位的催化剂的中间产物; S_r 代表在 r 基础上按 2,1 插入方式增长了一个链段的高分子、带有络合空位的催化剂的中间产物; P_w 代表在 w 基础上按正常插入方式增长了一个链段的高分子、带有络合空位的催化剂的中间产物; S_w 代表在 w 基础上按 2,1 插入方式增长了一个链段的高分子、带有络合空位的催化剂的中间产物。

反应(8.3.1)表示连接一段高分子链的、带有配位空位的催化剂与采用正常插入形式要求的手性方式的单体配合后,单体仍然

有波动,进一步会发生三个并行反应,即按正常插入方式插入已存在的高分子链,按 2,1 插入方式插入已存在的高分子链,解离回初始态。

反应(8.3.2)表示连接一段高分子链的、带有配位空位的催化剂与采用正常插入形式所要求的相反的手性方式的单体配合后,单体仍然有波动,进一步会发生三个并行反应,即按正常插入方式插入已存在的高分子链,按 2,1 插入方式插入已存在的高分子链,解离回初始态。

事实上,就全同立构模型而言,发生反应(8.3.2),并按低能量的 2,1 插入方式生成产物 S_w ,这个反应与配位单体的解离以及高能量的正常插入方式(产物 P_w)相竞争,并决定立构规整性。相反,对于间同和无规立构模型,则发生反应(1)^[27]。对于全同的 *ansa*-锆茂催化剂,当 C_2 -对称配体除了在 4 位(又称 β 位)存在决定立构选择性的取代基外,如果在 2 位(又称 α 位)还含有烷基时,其取向不规整性降低^[32]。当然,有些桥联茚基茂催化剂在茚基的 4 位和 7 位同时存在取代基时,其取向不规整性上升^[33]。如个别情况下,*rac*-乙基(4,7-二甲基四氢茚)₂ZrCl₂^[27]的不规整性达到了 20%。

Guerra^[27]等采用分子力学方法,结合 CHARMM 力场,对 $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ 、 $Me_2Si(3-t-butyl-Cp)_2ZrCl_2/MAO$ 和 $C_2H_4(H_4Ind)_2ZrCl_2/MAO$ 体系进行了研究。他们比较了催化的中间物和正常与 2,1 插入反应的可能过渡态,评价了非键相互作用对不同 C_2 -对称的 *ansa*-锆茂模型络合物的头尾选择性的贡献。很好地解释了基于 C_2 -对称的 *ansa*-锆茂的催化体系对 π -配体上烷基取代基的依赖关系。

我们将对 $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ 体系中,对于 π -配体上除 2-位的甲基外,其他位置的取代基对头尾选择性的影响做出考察。

8.3.1 计算机实验

这里的研究对象为 $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ 体系,共计四种

硅桥联茚基锆茂聚丙烯催化剂,如图 8.3.3 所示。

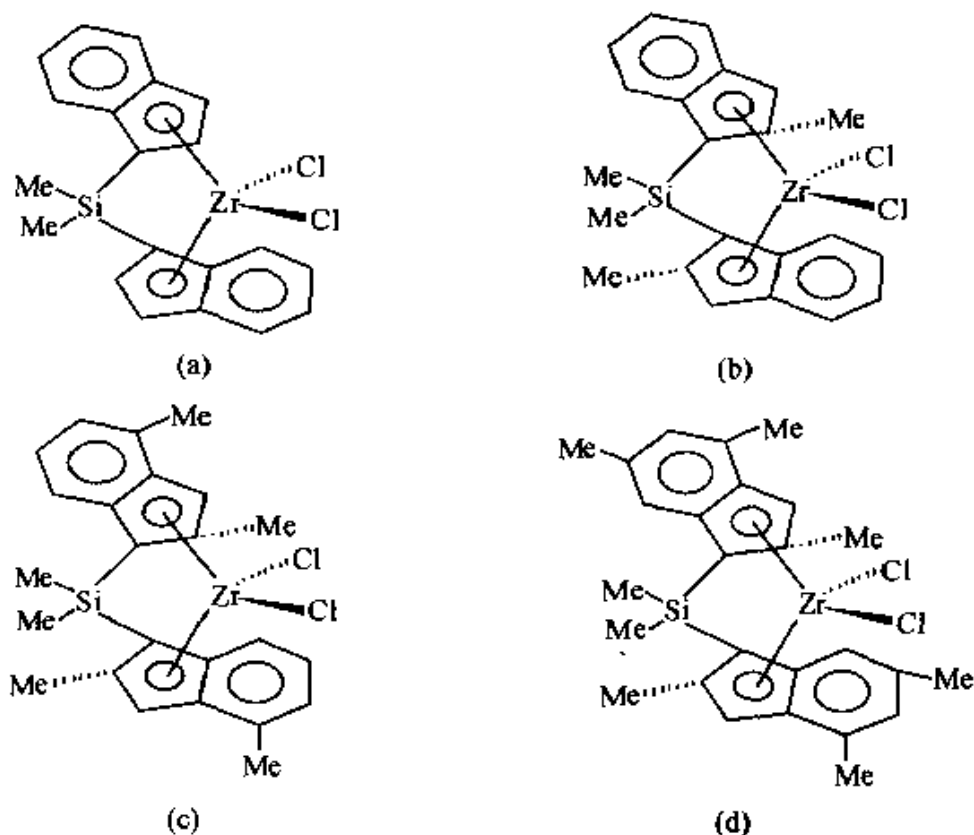


图 8.3.3 四种硅桥联茚基锆茂聚丙烯催化剂

参考文献[27],结合活化络合态模型^[34],建立了包含烯烃的中间体的基本模型为含有三个配体的金属络合物。三个配体包括: π -配位的丙烯分子, σ -配位的异丁基(代表最初增长的高分子链),以及立体刚性的 π -配位的配体。采用活化络合态模型。考察高分子链(异丁基)的第一个碳与中心金属锆 Zr 组成的可旋转键构成的二面角 τ_1 ,元素标号为 2-1-Zr-3,(其中 3 号为丙烯双键的中点),分别固定在 G 构象和 G'构象(即 60° 和 -60°)。正常插入和 2,1 插入的活化络合态分别示于图 8.3.4(a,b)。图 8.3.4 所示的 τ_1 均为 -60° , (a) 是正常插入的活化络合态,配位的丙烯单体与中心金属锆构成的二面角 τ_2 ,元素标号为 1-Zr-3-4,为 0° ,且此时单体的配位态近似于右旋(R)手性态;(b)是 2,1 插入的活化络合态, τ_2 为 180° ,此时单体的配位态近似于左旋(S)手性态。

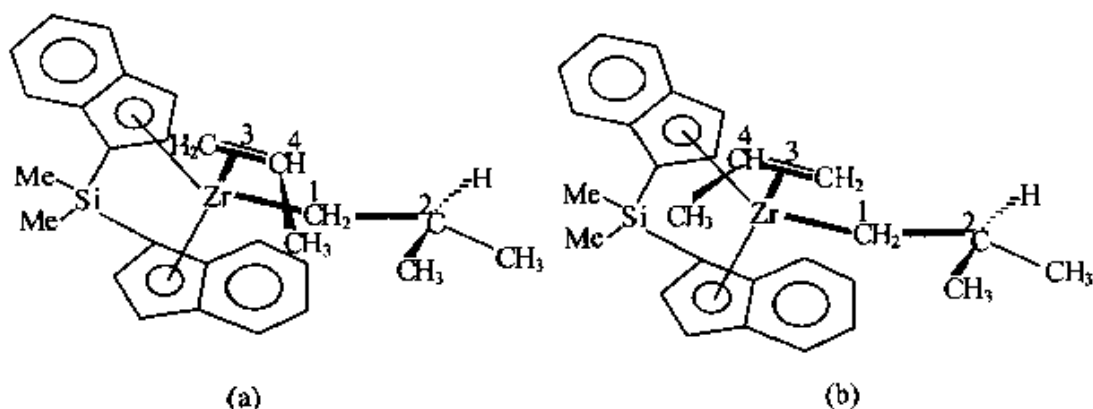


图 8.3.4 丙烯正常插入和 2,1 插入的活化络合态模型

相对于图 8.3.4(a), 如果 τ_2 转变为 180° , 则构成另一个 2,1 插入的前驱态。

一般认为, 针对图 8.3.4(a) 的活化络合态, 只将右旋态的配位单体转变成左旋态, τ_2 为 0° , 应该可以构成与其相反的立构单元的前驱态。文献[27]认为此时单体的甲基与高分子链除 C1 之外的基团在 C1-Zr-3 构成的平面同侧, 可以形成 α -氢桥导致构象稳定, 不易发生插入反应。所以认为, 在图 8.3.4(b) 的基础上, τ_1 取 60° , τ_2 取 0° , 确定为与图 8.3.4(a) 相反的立构单元的前驱态。

8.3.2 计算结果及讨论

以 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{Cl}_2$ 为例, 选用 Universal 分子力场, 利用以前章节中使用过的构象搜索方法, 计算三种情况: 丙烯单体为 R 手性态, 固定 $\tau_1 = -60^\circ$, τ_2 旋转一周; 丙烯单体为 S 手性态, 固定 $\tau_1 = -60^\circ$, τ_2 旋转一周; 丙烯单体为 S 手性态, 固定 $\tau_1 = 60^\circ$, τ_2 旋转一周, 可以得到势能变化曲线, 分别标为 flrm60, fls60 和 flsm60, 见图 8.3.5。图中标出了势能曲线的最小值点, 分别记为 a, c, d, e。定义

$\Delta E_{\text{全同}} = E_c - E_a$, 表示正常插入情况下的全同立构选择性;

$\Delta E_{\text{间同}} = E_d - E_e$, 表示 2,1 插入情况下的间同立构选择性;

$\Delta E_{\text{头尾}} = E_e - E_a$, 表示头尾选择性。

运用相同的方法, 对其余三种催化剂做了计算。得到的四种不同配体的催化剂: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2$ (F1), $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2$ (F2), $\text{Me}_2\text{Si}(2,4\text{-Me}_2\text{Ind})_2$ (F3), $\text{Me}_2\text{Si}(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ind})_2$ (F4), 其计算结果见表 8.3.1。

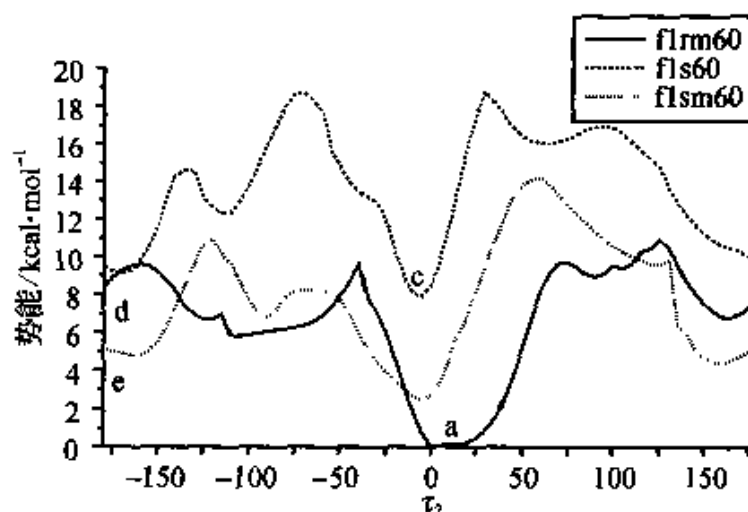


图 8.3.5 C_2 -对称(*R,R*)-*rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2 \text{Zr}(\text{CHCHCH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$ 模型中单体丙烯旋转的能量变化

表 8.3.1 四种催化剂基于活化络合态的正常插入、2,1 插入的立构选择性以及头尾选择性

催化剂	$\Delta E_{\text{全同}}$	$\Delta E_{\text{间同}}$	$\Delta E_{\text{头尾}}$	头头接 入 / %	头头全 同接入	mmmm / %
	kcal·mol ⁻¹					
F1	7.900	3.286	5.086	0.4 ^[33]	0.44	82.0
F2	9.679	5.248	2.348	0.3 ^[31]		
F3	9.950	7.560	0.751			
F4	9.390	7.900	0.075		0.42	91.0

注: 50℃ 为实验值。

从表 8.3.1 可以看出, 随着茚环上取代基由 F1 至 F4 的变化, $\Delta E_{\text{全同}}$ 和 $\Delta E_{\text{间同}}$ 均呈现增大的趋势, 说明正常插入时全同立构形式占优, 而 2,1 插入时则间同立构形式占优。

$\Delta E_{\text{头尾}}$ 的数值逐渐减小, 说明 2,1 插入方式出现的可能性增

大,头尾选择性逐渐减小。

表 8.3.1 还从文献或实验中给出了四种催化剂基于活化络合态的正常插入,2,1 插入的立构选择性,以及 2,1 插入的头尾选择性。从中还可以发现, F1 和 F2 的 $\Delta E_{\text{头尾}}$ 相对较大,说明其头尾选择性比较好,与文献值吻合。此外, F4 较 F1 的 $\Delta E_{\text{全同}}$ 显著增大,说明正常插入情况下全同立构形式增加,这与 50℃ 时两者 mmmm 的实验结果比较吻合。

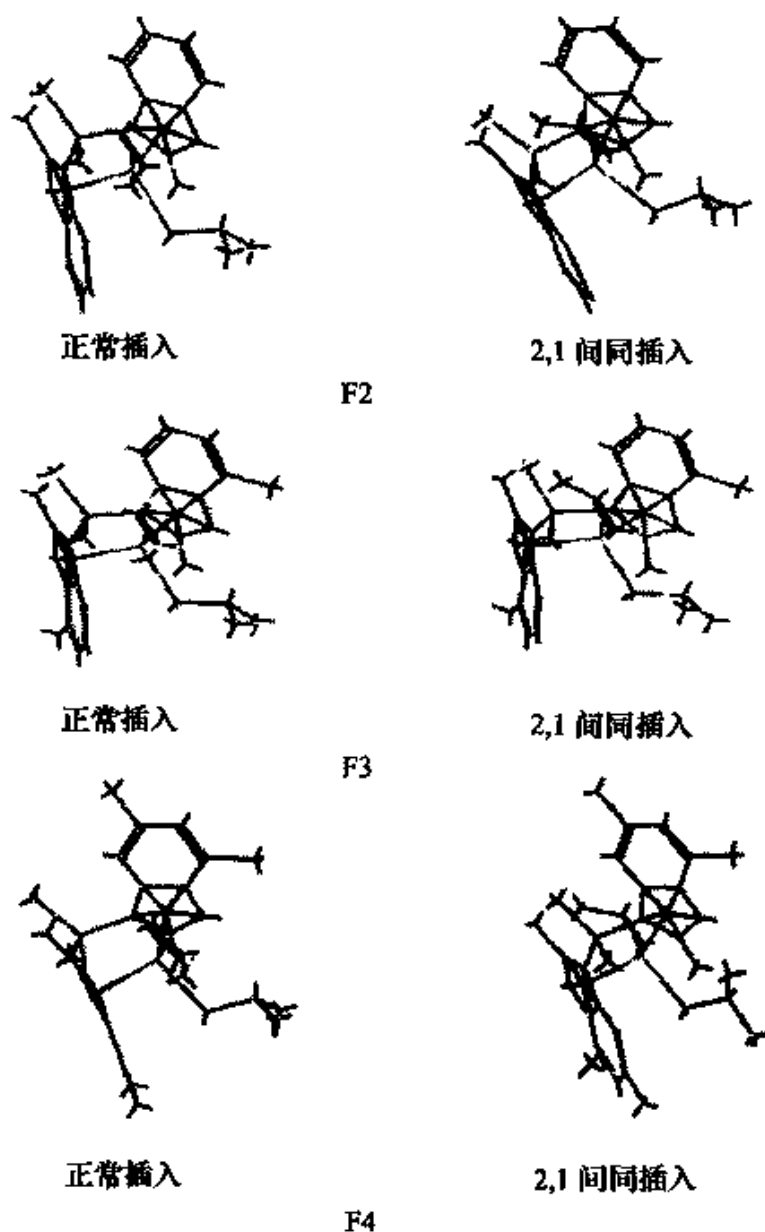


图 8.3.6 三种催化剂(F2, F3, F4)的在两种插入形式下的络合态模型

F4 和 F1 相比,实验值显示 F4 的头尾选择性不及 F1 的,这与预测值相比有些不符。这种现象的原因,可通过分析正常插入和 2,1 插入的活化络合态模型来得到部分解释。

图 8.3.6 中 F4 所示的为正常插入情况下的全同立构的前驱态。单体丙烯的甲基与茛基 4 位上的甲基的距离为 $3.72\text{\AA}$,丙烯的端基碳距茛基 2 位上的甲基的距离为 $3.36\text{\AA}$;该图 F4 右边的为 2,1 插入情况下间同立构的前驱态,此时配位的单体丙烯上的甲基碳距茛基 2 位上的甲基碳距离 $3.49\text{\AA}$ 。说明此时丙烯单体受到的排斥力有差异。其中在正常插入时排斥作用要强,相应地 2,1 插入时的排斥力要弱些,因而更容易取 2,1 插入的构型。

上述的研究实例说明,运用比较简便的经典分子力学方法,加上相对接近实际情况的物理模型,可以预报与解释许多烯烃聚合催化的现象和机理问题。

参 考 文 献

- [1] H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas. *Molecular Interactions* 1981, 1, 1.
- [2] 杨玉良, 张红东. 高分子科学中的蒙特卡洛方法, 上海: 复旦大学出版社, 1993.
- [3] S. Topiol, S. Michael. *Enantiomer* 1996, 1, 251.
- [4] K. B. Lipkowitz, R. Coner, and M. A. Peterson. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11269.
- [5] C. E. Dalgliesh. *J. Chem. Soc.* 1952, 5, 3940~3942.
- [6] W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky. *Chem. Rev.* 1989, 89, 347.
- [7] K. Le Barbu, V. Brenner, Ph. Millié, F. Lahmani, and A. Zehnacker-Rentien. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 128.
- [8] V. I. Danilov, O. N. Slyusarchuk. *Journal of Biomolecular Structure & Dynamics* 1997, 15, 347.
- [9] K. B. Lipkowitz, G. Pearl, B. Coner, and M. A. Peterson. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 600.
- [10] Y. Okamoto, E. Yashima. *Prog. Polym. Sci.* 1990, 15, 263.
- [11] D. D. Fitts, J. G. Kirkwood. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 4940.
- [12] C. F. Fan, B. D. Blanco. *Macromolecules* 1992, 25, 3667.
- [13] Y. Okamoto, E. Y. Ashima, M. Ishikura, and K. Hatada. *Polymer J.* 1987, 19, 1183.
- [14] C. Y. Ren, C. F. Chen, F. Xi, T. Nakano and Y. Okamoto. *J. Polym. Sci., Polym.*

- Chem. 1993, 31, 2721.
- [15] Y. Okamoto, K. Suzuki. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 4763.
- [16] a) E. N. Jacobsen, I. Marko, W. S. Maugall, G. Schröder, K. B. Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 1968;
b) E. N. Jacobsen, I. Marko, M. B. France, J. S. Svendsen, K. B. Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 737.
- [17] O. Schwalm, J. Weber, B. Minder, A. Baiker. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1995, 330, 353.
- [18] O. Schwalm, B. Minder, J. Weber, B. Minder, A. Baiker. *Catal. Letter* 1994, 23, 271.
- [19] Xiaobin Zuo, Hanfan Liu, and Dawei Guo, Xiaozhen Yang, *Tetrahedron* 55 1999; 7787.
- [20] M. Schurch, O. Schwalm, T. Mallat, J. Weber, A. Baiker. *J. Catal.* 1997, 169, 275.
- [21] G. D. H. Dijkstra, R. M. Kellogg, H. Wynberg, J. S. Svendsen, I. Marko, K. B. Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8069.
- [22] G. D. H. Dijkstra, R. M. Kellogg, H. Wynberg. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 6121.
- [23] G. Bond, P. B. Wells. *J. Catal.* 1994, 150, 329.
- [24] M. Boudart, *Nature* 1994, 372, 320.
- [25] B. J. Oleksyn. *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1982, 38, 1832.
- [26] a) L. J. De Jongh, J. Baker, H. B. Brom, D. Van Der Putten. *Physics and Chemistry of Finite System: From Clusters to Crystals*.
b) P. Jean, S. N. Khama, B. K. Rao, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1992, Vol. II, 839.
- [27] M. Toto, L. Cavallo, P. Corradini, G. Moscardi, L. Resconi, G. Guerra. *Macromolecules* 1998, 31, 3431~3438.
- [28] a) J. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, S. Curtis, H. N. Cheng. In *Catalytic Olefin Polymerization, Studies in Surface Science and Catalysis*; T. Keli, K. Soga, Eds. Elsevier: New York, 1990; Vol. 56, 439.
b) N. Herfert, G. Fink. *Makromol. Chem.* 1992, 193, 773.
- [29] a) L. Resconi, F. Piemontesi, G. Feancisco, L. Abis, T. Fiorani. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1025.
b) I. M. Lee, W. J. Gauthier, J. M. Ball, B. S. Collins. *Organometallics* 1992, 11, 2115.
- [30] G. Guerra, L. Cavallo, G. Moscardi, M. Vacatello, P. Corradini. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2988.
- [31] G. Guerra, P. Longo, P. Corradini, L. Resconi. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119,

4394.

- [32] a) W. Röhl, H. H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 279;
b) V. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, H. H. Brintzinger, *Organometallics*. 1994, 13, 964.
- [33] L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, D. Balboni, A. Sironi, M. Moret, H. Rychlicki, R. Ziegler. *Organometallics* 1996, 15, 5046.
- [34] a) A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Gordard III, W. M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10024;
b) A. K. Rappé, K. S. Colwell, C. J. Casewit. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 3438.

第九章 催化剂活性的预报

在一般人眼里,预报催化剂活性需要进行量子力学的复杂计算。确实,文献中存在着诸如此类的许多工作。在这里,我要介绍我们发展的用非量子力学方法预报催化剂活性的研究结果。该结果是非常令人鼓舞的。我们不但能够用分子力学与经验的电荷平衡法(QEq)比较合理地预报多种催化剂的活性,而且还可以结合分子动力学方法预报在不同的温度下催化剂活性的变化趋势。

9.1 中心金属的净电荷

目前尚没有模拟催化剂活性的方法,但可以模拟催化剂的结构。我们认为,催化剂的基态电子结构应当和该催化剂的反应活性相关。Olive 曾经指出,对于 Ziegler-Natta 催化剂,配体的影响很大。该影响主要在于:①过渡金属与烯烃的相互作用;②金属-烷基键的稳定性;③其他配体与环上取代基的影响;④空间效应。当配体是一个好的电子给体时,将减少中心金属上正的净电荷。因此,将减弱金属与其他配体键合的强度,特别是使 M—R 键处于不稳定状态,从而增加了活性。通过这样的分析,我们可以把该类催化剂中心金属上正净电荷的减少作为催化活性提高的标志。

9.2 受限几何催化剂

受限几何催化剂(CGM)是一种较早实现工业化的金属茂催化剂,可以生产具有较窄分子量分布或者短侧链分布的均相烯烃共聚物。其结构与催化性能之间存在一定的关联。由于合成过程的复杂性以及制备单晶的困难性,至今只得到很少几种钛基 CGM

的 X 射线衍射结构数据^[1~5]。进一步研究 CGM 结构与活性之间的关系更是比较困难。

Mohring^[6]等综述了从实验上考察用于聚乙烯、聚丙烯以及烯烃共聚物的茂金属催化剂的结构与性能的关系。一般认为,影响烯烃聚合活性的因素有两方面,配体的立体效应和电子效应。研究表明^[7],配体电子效应对活性的贡献率可达 80% 以上。

理论研究往往着眼于 Cossee 机理^[8,9]。所谓 Cossee 机理见图 9.2.1。

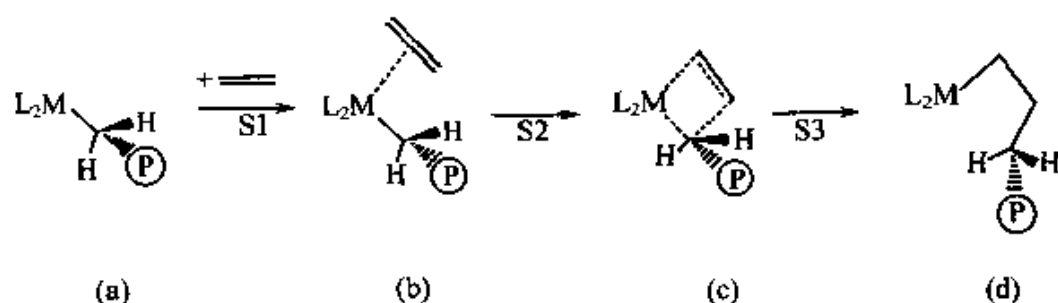


图 9.2.1 Cossee 机理示意图

图 9.2.1 中(a)为带有高分子链的催化剂,称为活泼态物质,经过与烯烃单体配位形成活化络合态(b),进而生成过渡态(c),最后生成产物态(d)。在(d)中,高分子链增加了一个链节后,又变成(a)态,如此循环反复。

通过理论计算对基于 Cossee 机理的包括 CGM 在内的金属茂催化聚合反应中的电子因素的重要性做了许多研究,此类方法有 *ab initio*^[10~13]和密度泛函(DFT)^[14~19]。但对于含有重原子及多原子的茂金属化合物,利用诸如 *ab initio* 或 DFT 的量化方法在一般实验室中是无法实现的。

相对简单的分子力学方法(MM)已经用来研究在 Cossee 机理^[20~28]的烯烃插入过渡态中通过分析立体排斥作用而产生的聚合产物的立构规整性问题,也有关于活性研究的^[29]。因此,经典的方法亦可以用来预测基于诸如催化剂重金属上的净电荷的结构参数来预测催化剂的活性。

这里,我们利用分子力学方法关联了用于乙烯和正辛烯共聚的催化剂中心金属净电荷与聚合活性。这种简便的方法可以计算出 CGM 的合理结构以及催化剂的活性信息。

9.2.1 分子结构模拟的方法

模拟了 5 种化合物。一种是新合成的

(2,6-dipropyl-phenylamide) dimethyl (tetra-methyl cyclopenta-dienyl) silane titanium dichloride (I)

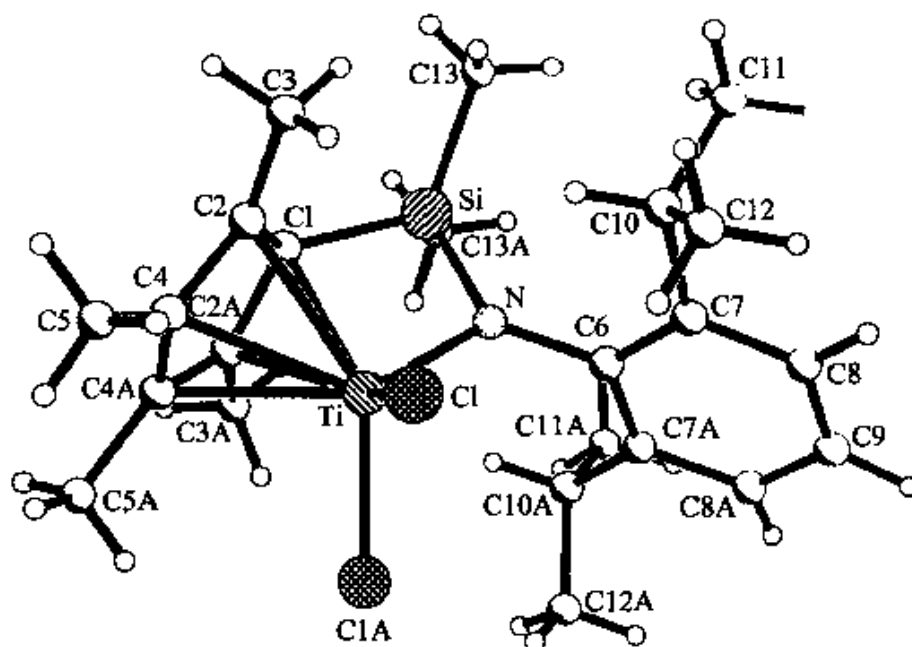
见图 9.2.2,其他 4 种取自文献[1],它们是

(tert-butylamide) dimethyl (tetra-methyl cyclopenta-dienyl) silane titanium dichloride (II)

(ortho-fluorinphenylamide) dimethyl (tetra-methyl cyclopenta-dienyl) silane titanium dichloride (III)

(phenylamide) dimethyl (tetra-methyl cyclopenta-dienyl) silane titanium dichloride (IV)

(methylphenylamide) dimethyl (tetra-methyl cyclopenta-dienyl) silane titanium dichloride (V)



见图 9.2.3。

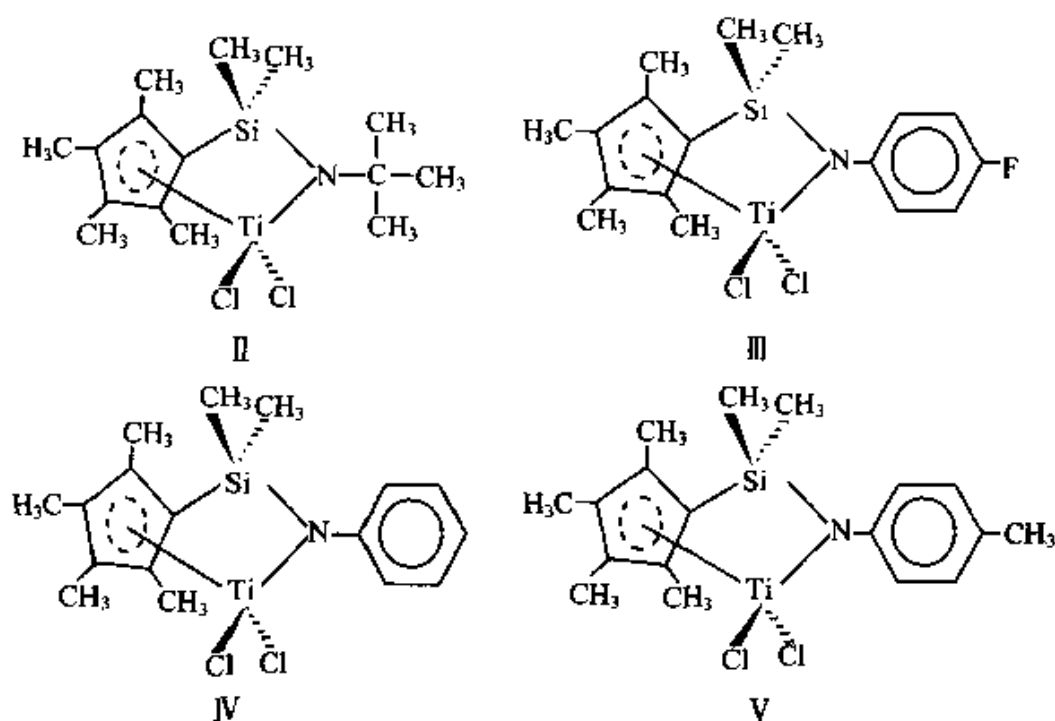


图 9.2.3 化合物 II ~ V 的分子结构

模拟是在 SGI 的 O₂ 工作站上使用 MSI 公司开发的 Cerius² 3.8 版本。运用分子力学, 考虑全部分子间和分子内作用力。选用 Universal 1.02 分子力场 (UFF)^[25,30,31]。对催化剂中的净电荷分布采用电荷平衡法 (QE_q)^[32]。QE_q 可以广泛地预测高分子、陶瓷、半导体及生物体中各原子的净电荷, 对分子动力学方法尤为适用。

CGM 催化剂的最可几构象使用基于分子力学 (MM) 的构象搜索模块, 类似 Scordamaglia 的工作^[33]。在构象搜索中, 针对催化剂构型中可旋转的 σ -键采用全扫描法。计算中对除绕 σ -键的内旋转外所有几何参数均做优化。

9.2.2 分子结构的实验数据

合成实验在中国科学院化学研究所高化室胡友良研究组完成。得到产物的 ¹H-NMR (C₆D₆) 为: 0.48 (6H), 1.12 (6H), 1.49

(6H), 1.98(6H), 2.18(6H)和 3.04(2H)。单晶分析采用 X 射线衍射^[34]。

通过构象搜索方法可以得到 CGM 催化剂的分子结构。由于存在自由旋转的 σ -键,体系中存在许多内旋转微态。这些微态采用玻尔兹曼统计平均方法来分析。得到全体构象态的配分函数后,可以计算出指定构象 k 出现的概率 p_k

$$p_k = \frac{\exp(-\Delta E_k/RT)}{\sum_i \exp(-\Delta E_i/RT)} \quad (9.2.1)$$

基于 UFF 分子力场的 MM 计算结果的有效性,通过对比新合成的 CGM(I) 的结构参数来确认。化合物 I 有三组内旋转,即 Ti-N-C6-C7, C6-C7-C10-C12 和 C6-C7A-C10A-C11A。通过构象搜索,从 1728 中构型中选出最可几的构象。该构象出现的概率达 99.77%。计算得到的结构参数与实验值对比见表 9.2.1。

表 9.2.1 化合物 I 键长、键角的 X 射线数据与 MM 的结果

键长/Å		
对应原子	X 射线	MM
Ti-C(1)	2.281(4)	2.191
Ti-C(2)	2.330(3)	2.320
Ti-C(2) #1	2.330(3)	2.316
Ti-C(4)	2.413(3)	2.427
Ti-C(4) #1	2.413(3)	2.339
Ti-N	1.930(3)	2.065
Ti-Cl	2.260(1)	2.335
Ti-Cl #1	2.260(1)	2.337
Ti-Cp	2.020	2.007
键角/°		
C(1)-Ti-N	74.3(1)	74.2
C(1)-Si-N	90.1(2)	90.9
Si-C(1)-Ti	89.4(2)	93.9
Cl-Ti-Cl #1	102.6(1)	106.2
N-Ti-Cl #1	102.6(1)	106.5
Ti-N-Si	106.3(2)	107.5
N-Ti-Cp	106.6	106.5

在该化合物中, Ti, N, Si 和 Cl 四个原子共面。表 9.2.1 的数据还说明, 经分子力学计算得到的主要键长、键角数据与 X 射线衍射结果吻合较好。

UFF 力场的合理性进一步由另外两种 CGM 化合物 IV 和 V 的结构予以确认。比较的参数是一个由三个原子组成的键角, 这三个原子是, 环戊二烯中心、Ti、N。两种化合物中的数值分别为 $(106.1^\circ)^{[1]}$ 和 $(105.7^\circ)^{[1]}$ 。相应的 MM 计算结果分别为 106.7° 和 105.5° 。

9.2.3 QEq 电荷与 CGM 的活性

根据以往的工作, 对 Ziegler-Natta 催化剂的配体的影响做了定性的讨论^[35]。影响催化行为的因素有四种: 过渡金属-烯烃单体间的相互作用、金属-烷基键的稳定性、配体及其取代基的影响及空间效应。在这些因素中, 如果配体是良供电子体, 它将降低中心金属上的正电荷值, 进而削弱金属和其他配体间的键和作用, 尤其对本不太稳定的金属-烷基键, 这样将导致活性增强^[6,35]。

有研究表明, 对非桥联金属茂催化剂, 在烯烃单体不大的体系中带供电子基团的配体有助于增强催化活性, 此时立体效应作用较小^[6]。那么在现在的 Ti 基 CGM 催化的乙烯和正-辛基的共聚中, 乙烯作为主要单体, 其体积不大, 因而在此催化体系中, 电子效应将是活性的显著影响因素。

从几何上讲, CGM 的一个虚拟角 Cp—Ti—N (见图 9.2.2, Cp 为配体中五元环中心的虚原子) 可能对应配体的立体效应。为了在最大程度上排除立体效应的影响, 特选择了四种带有基本相同 Cp—Ti—N 键角的 CGM 催化剂。其中之一自己合成, 其他选自文献^[1]。计算时在确定了 CGM 的结构后, 利用平衡电荷法 (QEq) 可以得到中心金属上的净电荷。

QEq^[32] 是一种确定分子内部电荷分布的实验性近似, 需要的数据是原子的离子化势、电子亲和势以及原子半径。因此, QEq 方法得到的电荷反映分子环境的变化。其数值可以与实验得到的

偶极距以及通过精确 *ab initio* 计算的电子势能而得到的原子电荷很好地吻合。一个分子的几何构型确定后,相应的净电荷可由 QEq 方法方便地得到。对选定的 CGM 的 Ti 原子的电荷值列于表 9.2.2,相应各催化剂的 Cp—Ti—N 键角值和共聚活性的实验值^[1]一并列于该表。

表 9.2.2 用于乙烯/辛烯共聚的 CGM 催化剂 Ti 原子上的净电荷、虚拟角与活性

催化剂	Ti 的净电荷	虚拟角(Cp—Ti—N)	活性 ^① /10 ⁶ g·(mol·cat·h) ⁻¹
II	0.8048	106.9	88.2 ^②
I	0.8157	106.4	8.82
III	0.8419	106.2	7.68
IV	0.8510	106.7	7.68

① 反应条件: $T = 130^{\circ}\text{C}$, $p = 345 \text{ kPa}$, $t = 10 \text{ min}$, $\text{Al/Ti} = 1280$; ② $\text{Al/Ti} = 250$ 。

表 9.2.2 表示了四种 CGM 催化剂在虚拟角 Cp—Ti—N 基本相同的情况下, Ti 原子上的金属净电荷与乙烯、正丁烯共聚活性相关联。由该表可以看到, I 号催化剂 Ti 的电荷是 0.8157, 介于 0.8048 和 0.8419 之间。相应的 I 号催化剂的活性刚好介于这两种催化剂之间, 说明随着 Ti 原子上的净电荷降低, CGM 催化剂的活性上升。这个结果支持 Olive 的观点^[35], 与催化剂中心金属相连接的配体的供电能力越强, 相应的金属上的电荷值越小, 金属-高分子链端基键越弱, 聚合活性越高。然而, 催化活性并不是与电荷均匀对应。电荷值越低, 活性反映得越敏感。相反, 表 9.2.2 后两行催化剂的电荷较大, 但其活性基本相同。虽然这里还不能得到电荷和活性两因素的确切关系, 但可以这样认为, 中心金属的电荷确实表征了催化剂的活性。此外也说明, MM 和 QEq 方法对催化剂设计确实简单而方便。

9.3 不同硅桥联茚基全同立构聚丙烯金属茂催化剂

由金属茂催化的 α -烯烃聚合, 是一种非常高效和高立构选择

性的催化反应,一般来讲,其活性和立构选择性与酶近似^[36]。人们做了大量努力来说明催化过程的机理性的细节,力求将高分子的性质(如等规度、分子量、分子量分布等)与催化剂配合物的分子结构相关联。桥接茛基的金属茂因为其高度的刚性而被广泛地应用在高分子聚合中。关于硅桥基金属茂茛环上的取代基对聚合反应性能的影响,已经做了大量考察研究^[36,37]。从实验研究得到的基本结论是,金属茂催化剂中心金属上的配体的电子效应和立体效应将显著影响催化聚合的活性和立构选择性。

文献报道了按照 Cossee 机理假定烯烃插入步骤的前提下,通过分析立体排斥效应,运用分子力学计算(MM)研究了硅桥联金属茂合成全同立构聚丙烯(*i*PP)的立构规整度^[38~43]。分子力学计算中采用的典型模型是由 Rappé^[40,41]等建立的活化络合态模型。

运用量子化学计算,诸如 *ab initio*^[44~47], 密度泛函(DFT)^[48~53]和半经验方法^[54,55],都可以在更为微观的层次上研究金属茂模型化物的反应活性、单体插入机理和聚合反应机理。但其应付足够多原子数目和原子类型的茂金属体系,在一般的实验室内都显得力不从心。

在上一节中,我们通过简便的 MM 计算发现 Olive 的设想^[35]可以用来预测受限几何催化剂(CGM)的活性。应用同样方法,结合对立构选择性的考察,这里设计了两种催化剂

racemic (1,4-butanediyl) silylene-bis (1- η^5 -2-methyl-indenyl)
dichlorozirconium (I)

racemic diphenyl silylene-bis (1- η^5 -2-methyl-indenyl)
dichlorozirconium (II)

而且这种预测很大程度上被实验所证实。成功合成了催化剂 I , 催化剂 II 没能得到纯净样品。

9.3.1 分子模拟方法

选择四种化合物进行模拟。除前面提到的自行合成的催化剂

(I) 和 (II) 外, 还有

racemic dimethylsilylene-bis-(1- η^5 -indenyl) dichlorozirconium (III)
以及作为参比的催化剂

dimethylsilylene-bis (1- η^5 -2-methyl-indenyl) dichlorozirconium (IV)

在 Silicon Graphics O₂ 工作站上使用 Cerius² 3.8 版本界面上构建金属茂的分子模型。选用 Universal 1.02 分子力场 (UFF)^[56~58]。使用分子力学 (MM) 和分子动力学 (MD) 做构型优化。优化中使用电荷平衡法 (QEq)^[59] 分配分子电荷。

使用 Amsterdam 密度泛函 (ADF)^[60] 方法评价指定催化剂的最稳定结构以确认 MM 计算结果。ADF 计算中的选择是, 大核基组 II (Double Zeta), 密度是低密度近似 (LDA, local density approach)、Becke 88 和 Perdew 86。

考察催化剂的立构选择性时, 接受活化络合态模型^[40,41]。通过比较生成全同立构聚丙烯和间同立构聚丙烯的前驱态之间的势能差, 来判断催化剂的立构选择性。

9.3.2 催化剂设计原理

有关催化剂活性与催化剂结构的关系, 沿用第八章提到的 Olive 设想^[35], 即茂金属催化剂的中心金属上的电荷受配体的供电子能力的影响, 配体供电能力越强, 中心金属的电荷越小, 相应的金属-烷基键合作用越弱, 反应活性越强。对于硅桥联金属茂聚丙烯催化体系, 单体丙烯的体积不大, 有理由认为此体系中配体的电子效应将显著影响催化活性。改变配体硅桥上的配体, 将影响茚环的整体供电子能力, 因而影响催化活性。

有关聚丙烯的立构选择性, 公认的看法是: 茂金属中心金属周围的立体环境影响单体插入形成 M—C 键的插入方向进而影响等规度 (左右对应位控制)。按照 Cossee 机理, 全同立构聚丙烯生成时需要丙烯单体上的甲基处于位阻作用最小的象限内与金属配位, 接着按照正常插入方式形成金属-高分子键。下一个烯烃配位时, 甲基再次处于位阻效应最小的象限, 并且与上次配位的烯烃

取相同的前手性面。当丙烯取与前次相反的前手性方式配位时,就会出现间同缺陷。立体化学控制设计着重考虑提供一种产生一类烯烃前手性面或相反面最有配位的立体环境。这个概念已经指导取得了许多实验上的成就^[41]。

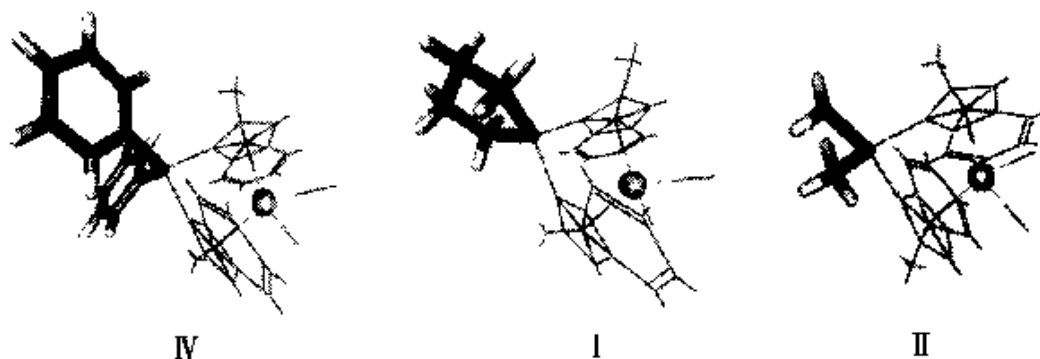


图 9.3.1 设计的催化剂结构

如图 9.3.1 所示,为得到具有高活性和高选择性的合成全同立构聚丙烯催化剂,通过改变催化剂 IV 硅桥上的配体类型,设计出催化剂 I 和催化剂 II。通过模拟计算得到催化剂的结构和电荷分布,进而按照上述的机理和概念决定催化剂的活性和选择性。

9.3.3 催化剂的结构和电荷

为了获取催化剂准确的结构和电荷分布,除实验测定外,最好的方法是高级的 *ab initio* 方法。然而,对于像催化剂 I 和 II 这样的大分子,*ab initio* 方法在一般的实验室内是很难承受的。相反经典的方法更能方便有效地处理这样的体系^[38~43,61]。在这方面,分子力场是能否得到合适的分子结构的关键。UFF 力场被证明是适用于金属茂^[56~58],所以本研究采用此力场。并且利用 ADF 计算方法的计算结果与 MM 计算结果相比较,以进一步确认 UFF 力场的有效性,选用的化合物是催化剂 III。采用 ADF 和 MM 的计算的催化剂的一些结构参数列于表 9.3.1。显然,两者计算得到有关键长和键角差别微小。因此认为 UFF 力场用于此类金属茂体系是有效的。

表 9.3.1 用 ADF 和 MM 计算的催化剂Ⅲ的键长与键角

键长/Å		
	ADF	MM
Zr-Cl(1)	2.455	2.488
Zr-Cl(2)	2.455	2.487
Cp1-Zr	2.151	2.163
Cp2-Zr	2.146	2.164
Zr-Si	3.393	3.389
键角/°		
Cl(1)-Zr-Cl(2)	103.3	101.1
Cp1-Zr-Cp2	120.7	121.8
Si-C(1)-Ti	89.4(2)	93.9
C ₁ -Zr-C ₁	93.2	89.6

为确定催化剂Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的最稳定结构,首先使用分子动力学(MD)方法计算。MD的运行条件是:NVT方法,300K,50 ps。然后在用MM方法计算。最后应用QE_q方法记录中心金属Zr上的电荷。催化剂Ⅳ、Ⅰ和Ⅱ的电荷分别为0.6598、0.6576和0.6537。

9.3.4 催化剂的活性

按照Olive机理,催化剂Ⅳ,Ⅰ和Ⅱ的净电荷顺序是Ⅳ>Ⅰ>Ⅱ,相应的催化剂的活性应该是Ⅳ<Ⅰ<Ⅱ。对于实验来讲,只合成出了Ⅳ和Ⅰ。两者用于乙烯聚合和丙烯聚合的实验条件是,20℃,30 min, Zirconium 30~35μM, 甲基铝氧烷中Al/Zr(原子比)为1000。乙烯聚合时,催化剂Ⅳ和Ⅰ的活性分别为2.125和 $3.745 \times 10^7 \text{ g} \cdot (\text{molZr} \cdot \text{h})^{-1}$ 。对*i*PP, 催化剂Ⅳ和Ⅰ的活性分别为 $0.231 \times 10^7 \text{ g} \cdot (\text{molZr} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $0.879 \times 10^7 \text{ g} \cdot (\text{molZr} \cdot \text{h})^{-1}$ 。即使催化剂Ⅱ没有合成成功,这里得到聚合实验结果,在聚乙烯和聚丙烯的两种情况下,聚合活性的顺序与预测结果是吻合的。

9.3.5 催化剂的立构选择性

Rappé 等提出了比较真实的活化络合态模型及其相应的力场参数,并且运用 MM 计算了几种乙基桥联的金属茂体系^[40,41]。这里,我们对硅桥联的金属茂体系,沿用活化络合态模型。图 9.3.2 (a,b)中给出了导致全同立构插入缺陷和间同立构缺陷的模型。



图 9.3.2 导致全同立构插入缺陷和间同立构缺陷的活化络合态模型

(a) 代表生成全同立构产物的前驱态;

(b) 代表生成间同立构产物的前驱态

该图中的模型中包括丙烯单体、生长的高分子链(表示成 2,4,6-三甲基庚烷),以及由硅桥连接的两个茚环。此活化络合物假设为生成全同和间同立构产物的前驱态。两种前驱态中,势能越低,该前驱态越占优,导致其对应的产物的立构选择性越高。改变催化剂硅桥上的取代基,催化剂Ⅳ,Ⅰ和Ⅱ的全同与间同前驱态之间的能量差分别为 7.0, 7.4 和 7.8 kcal·mol⁻¹。所以预测生成 *i*PP 的立构选择性为Ⅳ<Ⅰ<Ⅱ。

在与上节相同的实验条件时,催化剂Ⅳ和Ⅰ的等规度分别为 98 和 99 mmmm(%)。当反应为 50℃时,等规度分别为 91 和 93 mmmm(%);70℃时分别为 82 和 86 mmmm(%)。三种反应温度下两种催化剂的顺序均为Ⅳ<Ⅰ。这个结果与预测相符。

按照预测,催化剂Ⅱ的活性和选择性是三种催化剂中最好的。虽然Ⅱ没能合成出来,现有的预测结果与实验的对照说明,分子模拟方法与合成实验结合,确实有助于发现活性和选择性更好的金属茂催化剂。

9.4 超支化催化剂

超支化物(Dendrimer)最早由 Tomalia 报道^[62]。它是一种通过支化单元(如多功能单体)逐步重复反应得到的具有树状超支化结构的大分子,通常具有非常规整、精确的结构。其分子的体积、形状及功能基本都可以精确控制,因而是单分散的。超支化物典型的分子形状为球型。其分子尺寸突破了传统有机小分子的界限,达到大、中分子交界的范围。由于超支化物是一种单分子组成的纳米级分子,因而具有一些特殊的性质,例如,球形结构中没有链缠结,使其与线形高聚物有很大的不同,加之超支化物具有层状结构,可以想像,在分子内部某一位置引入功能基(如具有催化作用的基团),创造出一个特殊的微环境,使其可以模拟酶的催化活性。

以金属为中心的超支化物,具有潜在的用于选择性反应的前景,其性能可与酶催化的选择性相媲美。由反应客体以形状选择性进入超支化物的笼内,以及诱发的由无手性分子被包装进入手性的树型箱内的圆二色性的例子,可以说明超支化物具有适于选择性反应的内在性。靠近金属中心的体相树型取代物可以改变金属络合物的结构,从而影响反应性能^[63]。

新一族具有光学活性的树型邻二萘(binaphthols),将是设计用于非对称合成的金属络合物的候选配位体。由于树型取代物产生相当大的立体障碍,在单一物种中直接评价取代物和金属中心的相互作用是相当困难的。但是作为配体的邻二萘两个萘环平面之间的夹角可以作为相关因素考察^[63]。萘环上的取代物,将影响金属配合物中心金属的微环境,进而影响催化反应活性和选择性^[63]。

但文献[63]所考察的对象仅是配体,由于采用的分子力学力场的限制,不能考察中心金属原子。我们则希望借助合适的分子力场,尝试进一步考察邻二萘类金属配合物的有关结构参数与典型反应性能的关联。

9.4.1 研究对象

这里对用于不对称反应催化剂的两组超支化物类配合物,进行了分子模拟研究。其结构示于图 9.4.1 和图 9.4.2。图 9.4.1 表示邻二萘上的线性取代物的主链长度不同;图 9.4.2 表示邻二萘上的取代基的代数不同。

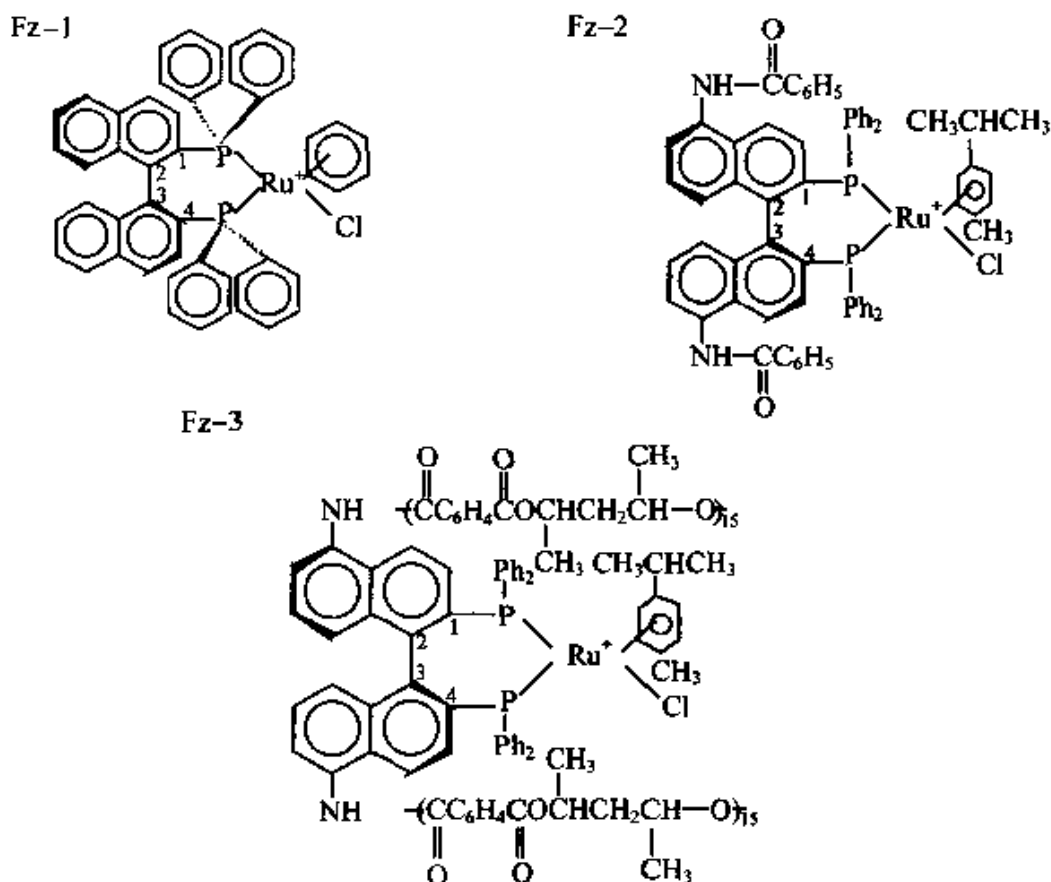


图 9.4.1 三种[(S)-(BINAP) Ru(benzene)Cl]⁺的结构示意图

9.4.2 分子模型及计算方法

所要考察的单个分子模型在 Cerius² 软件上建立,暂不考虑溶剂分子。采用分子力学(MM)和分子动力学(MD)方法考察两类超支化物的优化分子构型。与以前章节相似,因为存在中心金属 Ru,故选用含有 Ru 力场参数的 Universal 1.02 分子力场。采用电荷平衡法(QEq)获得原子的净电荷。

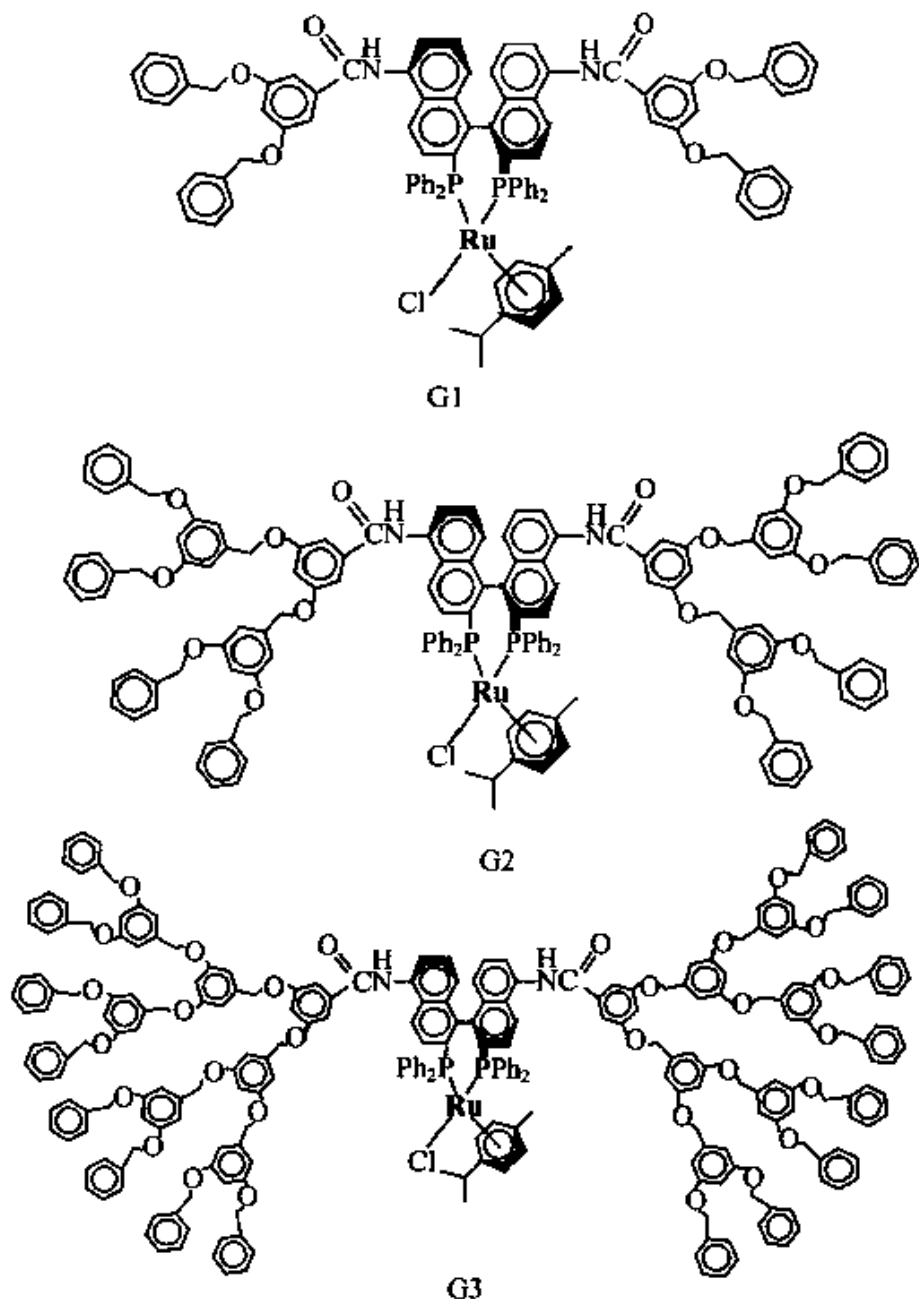


图 9.4.2 不同代数的 $[(S)\text{-(BINAP) Ru}(\text{benzene}) \text{Cl}]^+$ 的结构示意图

由于所考察的体系较大,存在的构象数巨大,分子的势能面将存在众多的局部最小值,目前尚无好的方法能够确定出这类分子的全局最小值。我们采用了 MM 和 MD 方法交替使用的方式,希望尽可能得到接近分子势能最小值的分子构型:首先以初步的 MM 优化构型作为 MD 初始构型,在 300 K 温度下,选用的系综是 NVT,系统和热池的耦合方式采用 Hoover 方法,时间步长为

50ps(此时运算已经达到平衡), 取出其中的势能最低构型, 进行 MM 优化, 然后再进行 50 ps 的 MD 运算, 直至 MM 和 MD 的运算结果不发生变化为止。

在优化的分子构型中, 记录下典型结构参数, 包括两个萘环平面的夹角(记为 P—P)、两个磷原子与中心金属 Ru 构成的键角(P_1-Ru-P_2), 以及分子中原子的净电荷。

9.4.3 分子力场的合理性

为确认 Universal 分子力学力场用于超支化物体系的合理性, 首先对基于 UFF 的 MM 计算结果与试验结果进行了对比, 选用的分子是 Fz-1。MM 的计算结果与实验数据对比见表 9.4.1。

表 9.4.1 $[(S)-(BINAP)Ru(benzene)Cl]^+$ 的关键结构参数

	两萘环间夹角/ $^\circ$	$P_1-Me-P_2/^\circ$
X 射线	75.7	91.4
MM 计算	75.3	90.7

从表 9.4.1 的结果看, 进行分子力学优化后, 可以得到相对准确的分子结构信息, Universal 分子力场足以胜任这种体系。

9.4.4 Fz 系列的活性

经过 MM 和 MD 的计算, 得到图 9.4.1 中 Fz 系列的典型结构参数: 两个萘环平面间的夹角(P—P)、两个磷桥上的 P 与中心金属 Ru 之间的键角(P_1-Ru-P_2), 其数值列于表 9.4.2。使用 Fz 系列催化 Scheme 1 所示的不对称加氢反应的性能数据^[64], 也同时列于表 9.4.2。

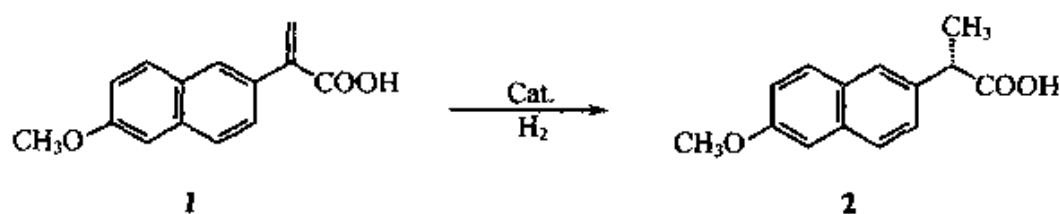


图 9.4.3 Fz 系列催化不对称加氢的一类反应

表 9.4.2 Fz 系列催化剂的典型结构数据和不对称催化反应性能

催化剂	时间/h	转化率/%	P—P/°	角 P ₁ —Ru—P ₂ /°	Ru 原子净电荷/QEq
Fz-1	4	56.5	75.3	90.7	0.4757
Fz-2	4	64.2	75.4	88.1	0.4769
Fz-3	4	95.4	74.6	87.3	0.4653

从表 9.4.2 的计算结果看,由 Fz-1 到 Fz-3, 随着萘环上配体尺寸加大,两个萘环平面之间的夹角变小,相应的两个磷原子和中心金属 Ru 的键角也变小,中心金属 Ru 上的净电荷也呈现变小的趋势;而从试验结果看,相应的反应活性升高。这里的原因可以解释为:萘环上配体尺寸的变化,通过与相邻的磷桥上的苯环作用,会影响萘环的空间环境和静电环境,进一步涉及到催化反应的活性中心 Ru 的微观环境。键角 P₁—Ru—P₂ 变小,给 Ru 另一侧的配位空位提供了更广阔的范围,允许更多的反应物分子配合到 Ru 上,导致催化活性增高;而 Ru 的净电荷减小,会减弱与配位的加氢产物之间的吸附作用,允许产物尽快离开活性中心,给后续的反应物腾出空位,为整个反应活性的提高提供了方便。

9.4.5 G 系列的活性

采用与上相同的计算方法,得到图 9.4.2 中 G 系列的典型结构参数:两个萘环平面间的夹角(P—P)、两个磷桥上的 P 与中心金属 Ru 之间的键角(P₁—Ru—P₂),其数值列于表 9.4.3。该表还包括了图 9.4.2 中未给出的第四代催化剂 G4。用 G 系列催化图 9.4.4 所示的不对称加氢反应的性能数据,同时列于表 9.4.3。

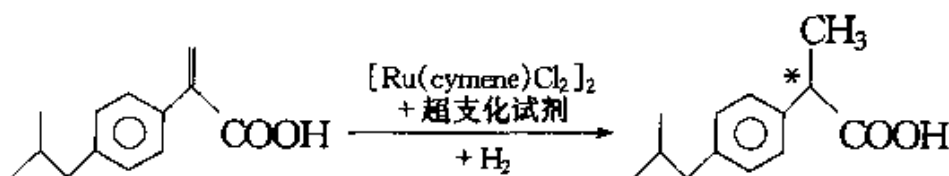


图 9.4.4 用 G 系列催化的不对称加氢的反应

表 9.4.3 系列催化剂的典型结构数据和不对称催化反应性能^①

催化剂	时间/h	转化率/%	P—P/°	角 P ₁ —Ru—P ₂ /°	Ru 原子净电荷/QE _q
G1	2	10.4	76.9	86.1	0.4888
G2	2	13.2	76.1	85.4	0.4816
G3	2	34.3	70.7	84.5	0.4692
G4			72.9	84.7	0.4671

① 实验结果由范青华博士提供。

由表 9.4.3 可见, G1 到 G3 的实验结果与计算结果的对比情况, 和 Fz 系列的基本相同, 但这里的规律性更强, 尤其是加氢反应活性与中心金属 Ru 上 QE_q 电荷的对应关系上。说明 G 系列催化剂配体的规整性好, 容易得到每代催化剂的全局性势能优化构型。

表 9.4.3 中 G4 是 G 系列的第四代, 其中给出了一种预测性的计算。从 G4 的两个萘环平面的夹角、及 P₁—Ru—P₂ 的键角的数值看, 虽然萘环上取代基的体积较 G3 显著增大, 但对中心金属 Ru 附近的空间环境的影响与 G3 却相差无几, 尤其 P₁—Ru—P₂ 值基本相同; 相应的 G4 和 G3 在净电荷上的差别也较 G3 与前两代的差别小得多。所以我们谨慎地预测, G4 的不对称加氢反应的活性较 G3 不会有大的提高。

对于构象态复杂的超支化物为配体的催化剂体系, 只要找到确定最优全局势能对应的构型, 就可以进一步考察其结构与催化反应性能之间的关联或表征。上述结果是一个尝试性的工作。

9.5 非桥联锆茂催化剂的温度效应

正如 Waymouth^[65]所述, 均相立构选择性烯烃聚合催化剂的出现开创了烯烃聚合领域的一个新时代。在 Brintzinger^[66], Ewen^[67], Kaminsky^[68]以及 Chien^[69]等先驱性的研究中发现, 手性的 *ansa*-金属茂生产全同的聚烯烃, 而非手性的 *meso*-异构体则生产无规聚烯烃^[67,68]。为了生产立构嵌段聚合物, Waymouth 等制备了一种非桥联茂金属催化剂 bis(2-phenylindenyl) zirconium

dichloride, 通过绕金属络合物的键轴旋转茚基配体, 可使催化剂构象在手性的类似 *rac*-构型和非手性的 *meso*-构型之间异构化^[70]。茚配合物上的取代物苯基用来抑制配合物的旋转速率, 以便控制配体的旋转速率慢于单体的插入速率但快于构建一个高分子链所需的时间, 这样可以产生无规-全同立构嵌段共聚物。因此, 非桥联的锆茂催化剂在两种构型之间震荡, 在不同反应条件下, 通过控制全同和无规立构序列的分布可以生产展示较宽弹性范围的高聚物。

上述现象在实验中已经被不同科学家所证实, 但给出的解释也多见于推测, 从分子模拟角度给出解释, 目前尚未见报道。我们对新合成的几种非桥联的茚基锆茂催化剂取代基对丙烯聚合的影响进行了分子模拟的研究。

9.5.1 催化剂构象态的搜索

本研究对象有如下 3 种, 如图 9.5.1 所示。

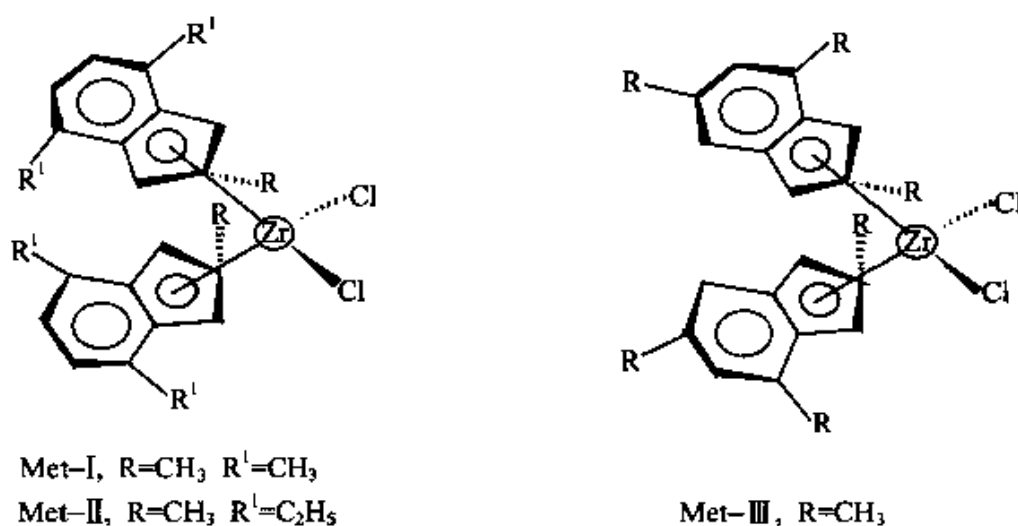


图 9.5.1 非桥联的茚基锆茂催化剂

比较 3 类结构相似的金属茂, Met-1 为 bis(2,4,7-三甲基茚)₂ZrCl₂; Met-2 为 bis(2-甲基-4,7-二乙基茚)₂ZrCl₂; Met-3 为 bis(2,4,6-三甲基茚)₂ZrCl₂。它们的不同在于:

Met-1 和 Met-2, 在 4,7 两个位置的取代基大小不同, 后者是

两个乙基。Met-1 和 Met-3, 在 2, 4 两位取代基相同的前提下, 另一个取代基的位置分别在 7 位和 6 位。

在 Cerius² 的环境下构建单个催化剂的分子模型。进行最优构象的确定时, 选用 UFF 分子力场, 使用构象搜索模块, 选择网格扫描法, 每一步均做构象优化, 考察两个茚基配体绕与中心金属相连的单键旋转所造成的能量变化。以 Met-1 为例, 两个二面角分别记为 τ_1 和 τ_2 , 见图 9.5.2。该图还标出了一个表示两个配体相对方向的角度 τ_3 。 τ_3 越接近 180° , 说明催化剂的构型越接近 racemic 型。

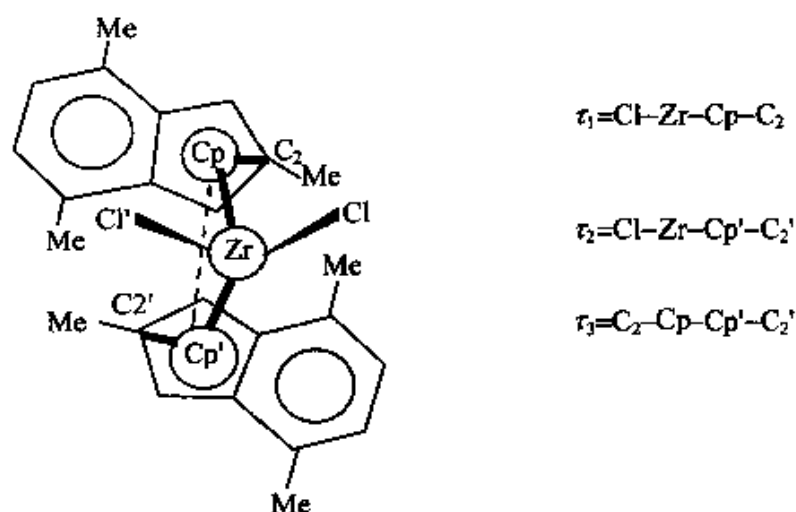


图 9.5.2 Met-1 的旋转键示意图

τ_1 、 τ_2 均由 -180° 旋转到 180° , 变化步长为 10° , 总样本数 1296 个, 得到的每个构象态均可采用平衡电荷法 (QE_q) 得到催化剂分子中的净电荷。

催化剂的合成与评价在浙江大学高分子系封麟先、范志强组完成。

首先利用对三种催化剂的最优构象进行了仔细筛选。Met-1 和 Met-3 配体上的取代基均为甲基, 本身没有构象的变化问题, 比较简单。Met-2 由于在每个茚基的 4 位和 7 位上存在两个体积较大的乙基, 乙基本身又有构象变化问题, 相对比较复杂。经过玻尔兹曼 Jump 方法和 Grid Scan 方法的结合, 最后得到 Met-2 的最

优构象。

经构象搜索得到的构象能随两个二面角旋转而变化的等势图见图 9.5.3,得到的三种催化剂的最可几构象的典型结构数据见

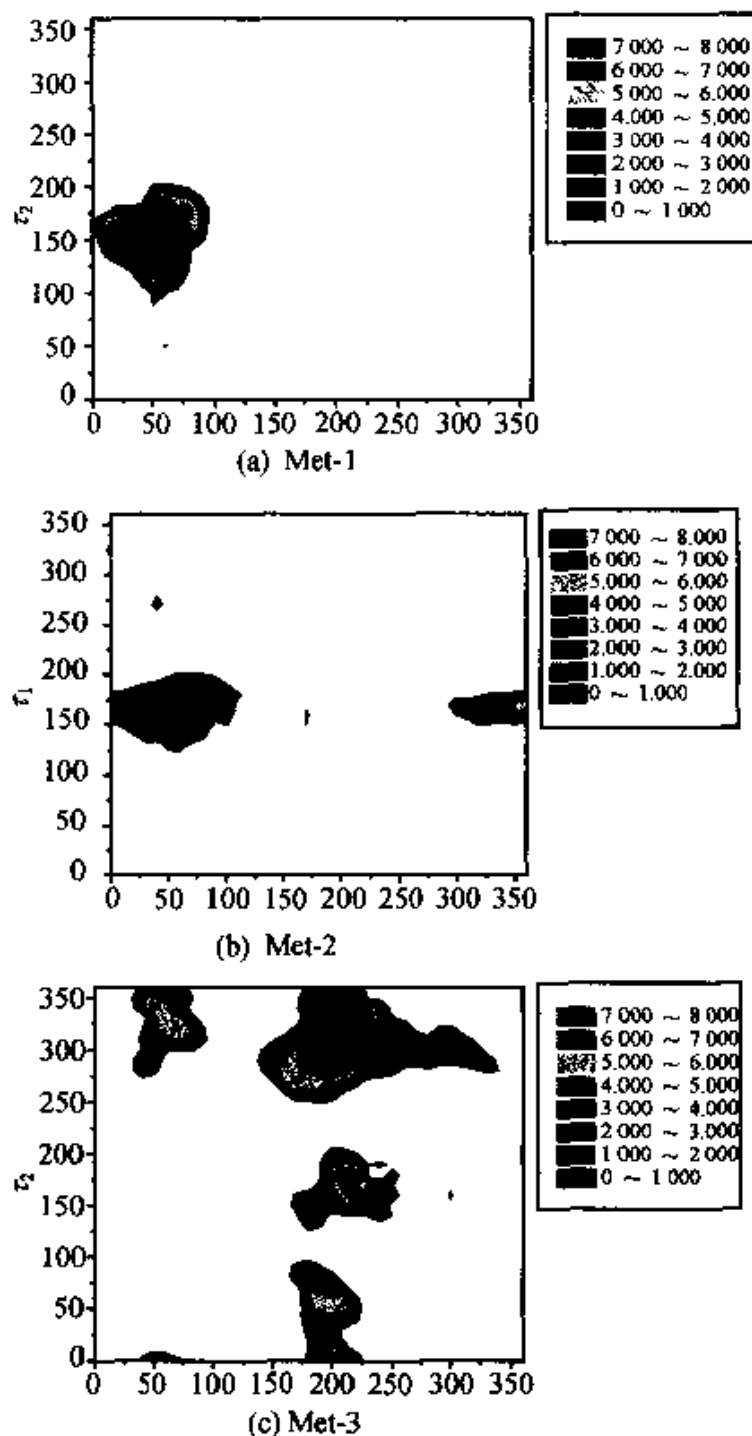


图 9.5.3(a, b, c) 三种催化剂配体旋转的等势图

表 9.5.1。与表 9.5.1 对应的最可几构象示意图见图 9.5.4。

图 9.5.3 所表示的是,当催化剂的两个带有取代基的茛环绕与中心金属形成的键轴旋转时,其构象能在 8 kcal 范围内变化的等势图。图 9.5.3 表明, Met-1 的能量分布比较集中, 势阱较深, 构象波动范围小; Met-2 的能量分布相对分散, 次低能区波动相对大; Met-3 低能区分布分散, 表明构象波动较大。但从势能的角度看来, 三种催化剂的构象类型分布相对比较集中, 而且这种在能量上占优的构象是类 racemic 形式的。表 9.5.1 和图 9.5.4 给出的是有关最可几构象的直观结果, Met-1 和 Met-2 为 R, R' 的 racemic 构型, 而 Met-3 则为 S, S' 形式的 racemic 构型。此外,

表 9.5.1 三种催化剂最可几构象的二面角数值

催化剂	$\tau_1 / ^\circ$	$\tau_2 / ^\circ$	$\tau_3 / ^\circ$	特征
Met-1	40.5	140.3	-178.0	(R, R')-racemic-like
Met-2	49.8	159.8	-152.7	(R, R')-racemic-like
Met-3	-150.3	-50.2	161.8	(S, S')-racemic-like

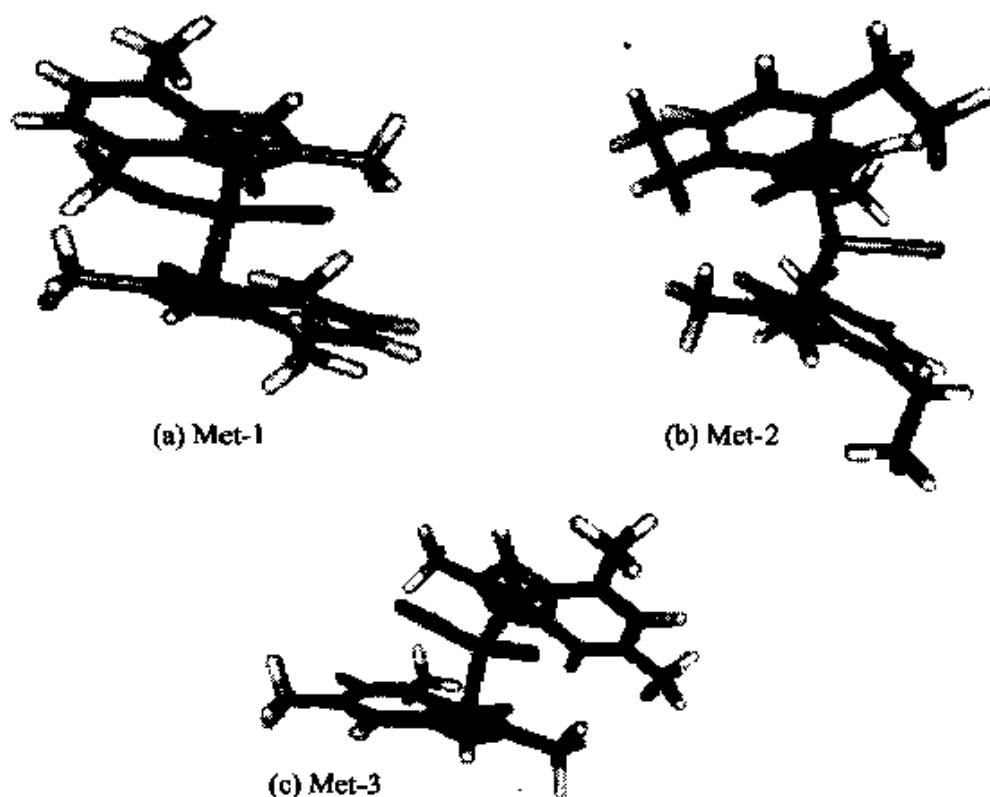


图 9.5.4 三种催化剂的最可几构象

Met-2 的最可几构型有一个乙基的端基朝向中心金属,这将产生比甲基大的空间位阻效应。

另外,对每种催化剂的 1296 个搜索样本,利用玻尔兹曼统计平均方法可以得到各个构象在指定温度下出现的概率。即

$$\begin{cases} p_i = \frac{Z_i}{Z} \\ Z_i = e^{-\frac{\Delta E_i}{RT}} \\ Z = \sum_{i=1}^N Z_i \\ \Delta E_i = E_i - E_{\min} \end{cases} \quad (9.5.1)$$

其中: $E_{\min}$ 表示全局最优构象的能量; E_i 是每个构象的能量; T 为统计温度。

由于每种催化剂除类似 *racemic* 构型外,还有类似 *meso* 构型。构象搜索得到的最可几的类 *meso* 构型、出现概率(273 K 时)及其与全局最可几构象间的能量差别,列于表 9.5.2。

表 9.5.2 三种催化剂最可几的类 *meso* 构型特征、出现概率及其与全局最可几构象间的势能差别

催化剂	$\tau_1 / ^\circ$	$\tau_2 / ^\circ$	$\tau_3 / ^\circ$	概率	$\Delta E / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
Met-1	160	150	-49.4	0	8.3812
Met-2	40	-90	-48.6	1.00E-06	7.3559
Met-3	-150	-180	27.6	9.1E-05	4.2720

此外,表 9.5.3~9.5.4 还列出了由全局最可几构型到最可几的类 *meso* 构型出现时的典型构象的构型特征,中心金属的电荷,单个构象与全局最可几构象间的能量差别,以及出现的概率。

表 9.5.2~9.5.4 的结果说明,从能量角度来看,催化剂构象处于低能态的出现的概率大;而概率大的构象基本都属于类 *racemic* 形式,也就是说,大多数的构象态是在类 *racemic* 形式不断波动的。至于 *racemic* 形式的对映形式,类 *meso* 形式,往往处于高的势能态,出现的概率极小。

表 9.5.3 Met-1 催化剂的部分典型构象与全局最可几构象间的
能量差别及出现的概率

No.	$\tau_1/^\circ$	$\tau_2/^\circ$	$\tau_3/^\circ$	净电荷	$\Delta E/kcal \cdot mol^{-1}$	概率				备注
						-15℃	0℃	25℃	50℃	
1	40	140	-178.0	0.6379	0	0.46824	0.44957	0.42066	0.39415	同
2	40	150	-170.4	0.6386	0.28524	0.26847	0.26576	0.25988	0.25275	
3	50	140	-171.6	0.6357	0.61549	0.14099	0.1446	0.14881	0.15111	
4	50	130	-178.7	0.6358	1.2149	0.04381	0.04791	0.05409	0.0594	
5	40	130	-174.4	0.6381	1.5052	0.02487	0.02806	0.03313	0.03779	
6	40	160	-161.2	0.6376	1.58933	0.02111	0.02403	0.02875	0.03315	
7	50	150	-163.3	0.6368	1.65803	0.01846	0.02117	0.0256	0.02979	
8	50	160	-152.8	0.6356	2.56474	0.00315	0.00398	0.00554	0.00726	
9	30	160	-170.6	0.6386	2.66429	0.00259	0.00331	0.00468	0.00621	
10	30	150	-177.9	0.6396	2.77961	0.00207	0.00268	0.00385	0.00519	
11	60	130	-171.3	0.6364	3.28795	7.69E-04	0.00105	0.00163	0.00235	
81	160	150	-48.6	0.6397	8.38122	0	0	0	1E-6	全同

9.5.2 催化剂构象态的动态行为

为了考察温度对催化剂构象的影响,采用分子动力学(MD)方法来观察是否存在类 *racemic* 型与类 *meso* 型之间的跃迁。MD 采用的系综是 NVT,系统和热池的耦合方式采用 Hoover^[71]方法,模拟设定温度为 258、273、298 和 323K,模拟时间 1000 皮秒(ps),记录步长 0.5 ps。这样,依次可以得到各个温度下的统计样本的轨迹文件。

由于在不同的温度下,分子具有的动能的差别,而具有不同的分子统计构型的分布。对于分子的内坐标 R_i (特定的一个键长或键角等),也有一个不同的分布。也就是说,分子结构在不同的温度下具有不同的统计平均结构

$$\langle R_i \rangle = Z^{-1} \left(\sum_i R_i Z_i \right) \quad (9.5.2)$$

9.5.2.1 催化剂构象态布居与跃迁

经静态的构象搜索方法,得到的 Met-1 至 Met-3 三种催化剂的构型将显著地以 *racemic* 形式为主。在动态情况下会如何呢?这里首先针对标志催化剂构型的三个二面角,运用 MD 方法进行了考证。经过 1000 ps 的运算,三种催化剂的总能量全部达到平衡,此时每种催化剂在设定模拟温度为 258 K 情况下的二面角 τ_1 、 τ_2 和 τ_3 随时间步长的变化分别显示于图 9.5.5 中。

以图 9.5.5 为例,图中的(a)描述在 1000 ps 中每隔 0.5 ps 记录一次的 τ_1 至 τ_3 随运转时间的变化。每条线都围绕一个中心波动,没有发现构象态之间的跃迁现象。图中的(b)给出了针对一个二面角 τ_1 ,另两个二面角 τ_2 和 τ_3 的变化路径。它标志二面角的运动轨迹,从中可以评价二面角的波动范围。图中的(c)表示三个二面角的分布情况,对于 τ_3 的分布,在三种催化剂中 Met-1 的较窄,说明 Met-1 的构型变化小。

比较三种不同催化剂的 MD 行为可以看到,虽然催化剂的构型均处于类 *racemic* 状态,但各自的波动情况不同:

Met-1 的 τ_1 虽然跨度在 0° 至接近 90° 的范围,但主要行走路线集中在 50° 附近。相应的 τ_2 和 τ_3 比较集中,没有在运动中心区之外的多步连续行走。由于二面角在某区域波动的频率是围绕着能量占优的路线的,即能量越低,出现的频率越高,所以 Met-1 的能量低的构象比较集中,这与其势能等高图的规律也是吻合的。

对于 Met-2 和 Met-3,其各自的 τ_2 和 τ_3 随 τ_1 的波动,在运动轨迹中都有偏离中心运动区域多步连续行走的记载,说明能量上占优的构象分布加宽,这种现象与其各自的势能等高图的规律相符合。

在设定温度分别为 273、298 和 323 K 的模拟中,现象基本相同,从中很难发现催化剂由类 *racemic* 构型到类 *meso* 构型的转变。这进一步验证了静态构象搜索的结果:Met-1 至 Met-3 三种催化剂所取的构象态将主要在类 *racemic* 型附近波动,很难跃迁

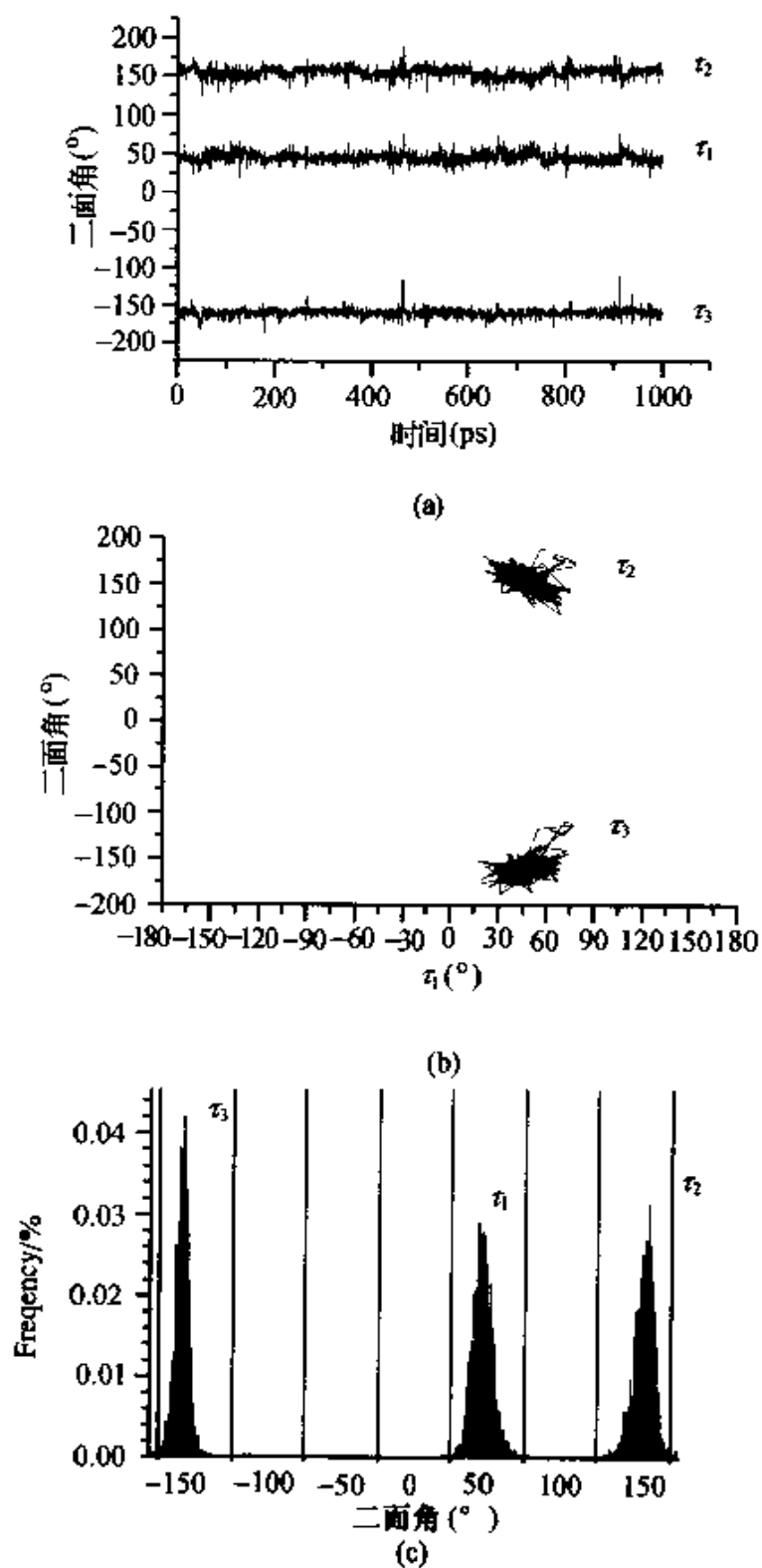


图 9.5.5 Met-2 的三个二面角随模拟时间的变化
(a) 运动轨迹; (b) 二面角分布; (c) 模拟温度 249K

到类 *meso* 型态。因为 *meso* 态并没有一个稳定的势阱。

9.5.2.2 催化剂在不同温度下的平均结构

在完成上述模拟的同时,很容易把催化剂关键的结构数据进行平均处理,从而得到指定模拟时间内的统计结构。这里对三种催化剂的 τ_1 、 τ_2 进行了平均处理,进而得到 1000 ps 内的平均结构,再经平衡电荷法得到中心金属的净电荷。三种催化剂在不同模拟温度下的特征结构值、净电荷等如表 9.5.4 所示。

表 9.5.4 三种催化剂在不同模拟温度下的平均结构
特征及中心金属铂上的净电荷

催化剂	模拟温度 T/K	$\tau_1/^\circ$	$\tau_2/^\circ$	$\tau_3/^\circ$	净电荷	构象
Met-1	252.2	42.7	145.7	-173.2	0.6237	racemic
	271.6	44.7	145.6	-172.4	0.6267	
	296.0	45.2	145.9	-169.9	0.6374	
	316.7	44.9	145.9	-165.9	0.6396	
Met-2	248.9	45.6	154.4	-161.2	0.6153	racemic
	267.4	46.3	153.2	-161.6	0.6153	
	290.6	47.2	153.4	-160.7	0.6154	
	313.6	46.6	153.0	-161.6	0.6153	
Met-3	253.2	-144.6	-41.3	174.2	0.6440	racemic
	263.6	-144.9	-41.2	174.1	0.6440	
	290.8	-144.7	-41.6	173.9	0.6440	
	313.8	-145.1	-41.6	173.5	0.6440	

从表 9.5.4 的 MD 历时 1000 ps 的模拟结果看, Met-1 随模拟温度的升高,统计平均的 τ_3 值下降,说明其类 *racemic* 构型的程度也下降;另外,该催化剂随温度升高其相应的统计平均结构的中心金属铂的净电荷增大。相反,另外两种催化剂的统计平均结构随模拟温度的变化不大,其统计平均结构的中心金属上的净电荷几乎没有变化,尽管 Met-2 和 Met-3 的构象在模拟中也发生了变

化,见图 9.5.5。

9.5.3 实验结果及讨论

在甲苯溶液中,丙烯压力 0.1 MPa, $[Zr]:[MAO]:[Al(iBu)_3]=1:1000:600$, $[Zr]=20\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 等的条件下,对三种催化剂进行了实验评价,不同反应温度对丙烯聚合结果的影响见表 9.5.5。

表 9.5.5 反应温度对聚合结果的影响

催化剂	温度/℃	活性 ^① $\times 10^{-6}$	M_w ^② $\times 10^{-4}$	$[\text{mmmm}]$ ^③ /%	$[\text{m}]$ ^③ /%
Met-1	-15	6.77	54.2	15.0	63.7
	0	3.68	18.7	13.6	62.4
	25	0.227	1.36	—	—
	50	0.089	—	—	—
Met-2	-15	0.33	25.1	8.18	52.0
	0	0.987	17.1	7.33	50.7
Met-3	-15	0.56	19.96	15.9	—
	0	1.33	10.18	15.4	—

① 活性单位, $\text{gPP}\cdot(\text{molZr}\cdot\text{h}\cdot\text{atm})^{-1}$ 。

② GPC 参比聚苯乙烯测定。

③ ^{13}C -NMR 谱。

三种体系的结构受聚合温度影响而有不同的响应,导致它们表现出催化剂的活性不同。

Met-1 体系的研究结果表明,聚合温度越低,活性越高。在温度从 252 K 到 316 K 变化的模拟过程中,MD 平均的结果是中心金属锆上的净电荷逐渐增大(参见表 9.5.4)。按照 Olive 规则^[35],其聚合活性是逐渐降低的。这个结果与实验结果吻合。

Met-2 与 Met-3 体系,聚合温度升高,催化活性也升高。这种与 Met-1 不同的行为必然有其结构的因素。我们发现,催化剂构象的稳定结构与其活性最佳的结构在演变中并不同步。如表 9.5.3 中, No.3 的势能位居第三而净电荷比 No.1 的还低(或活性

高)。势能更高的 No.8 的净电荷比 No.3 的还低。即,催化剂的活性并不是其结构势函数的简单函数。也就是说,三种催化剂表现出两种不同的行为,可能和两种不同的能量-活性关系相连,即涉及到构象结构的能量分布与构象结构的活性分布的关联特征。

用 MD 数据得到的催化剂的各种结构的能量与活性(用净电荷表征),计算了 Met-1、Met-2 和 Met-3 的势能等高图与活性等高图。前两者的结果见图 9.5.6 与图 9.5.7。

从图 9.5.6 可以看出, Met-1 的活性高的地方在 $\tau_1 = 140^\circ$, $\tau_2 = 50^\circ$, 而势能稳定的地方也落在同一个区域。这就是说,当温

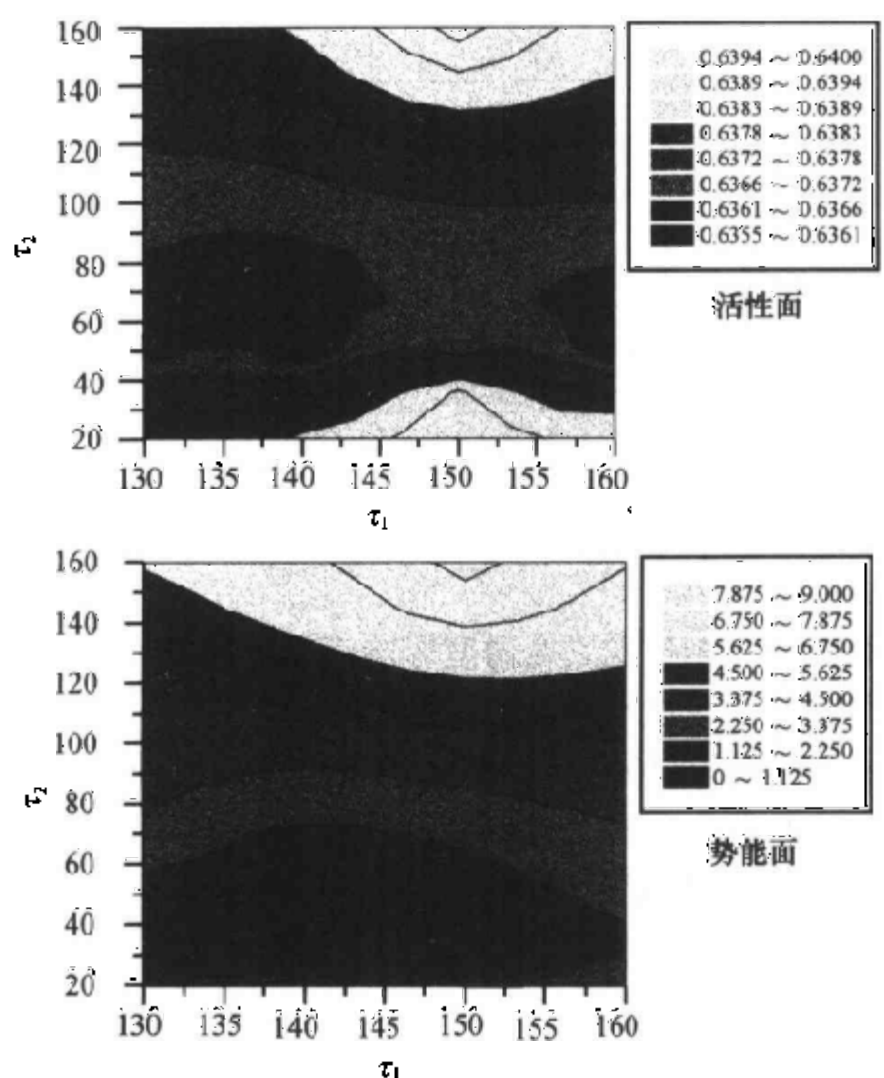


图 9.5.6 催化剂 Met-1 随 τ_1 和 τ_2 变化的结构的势能面与相应的活性面

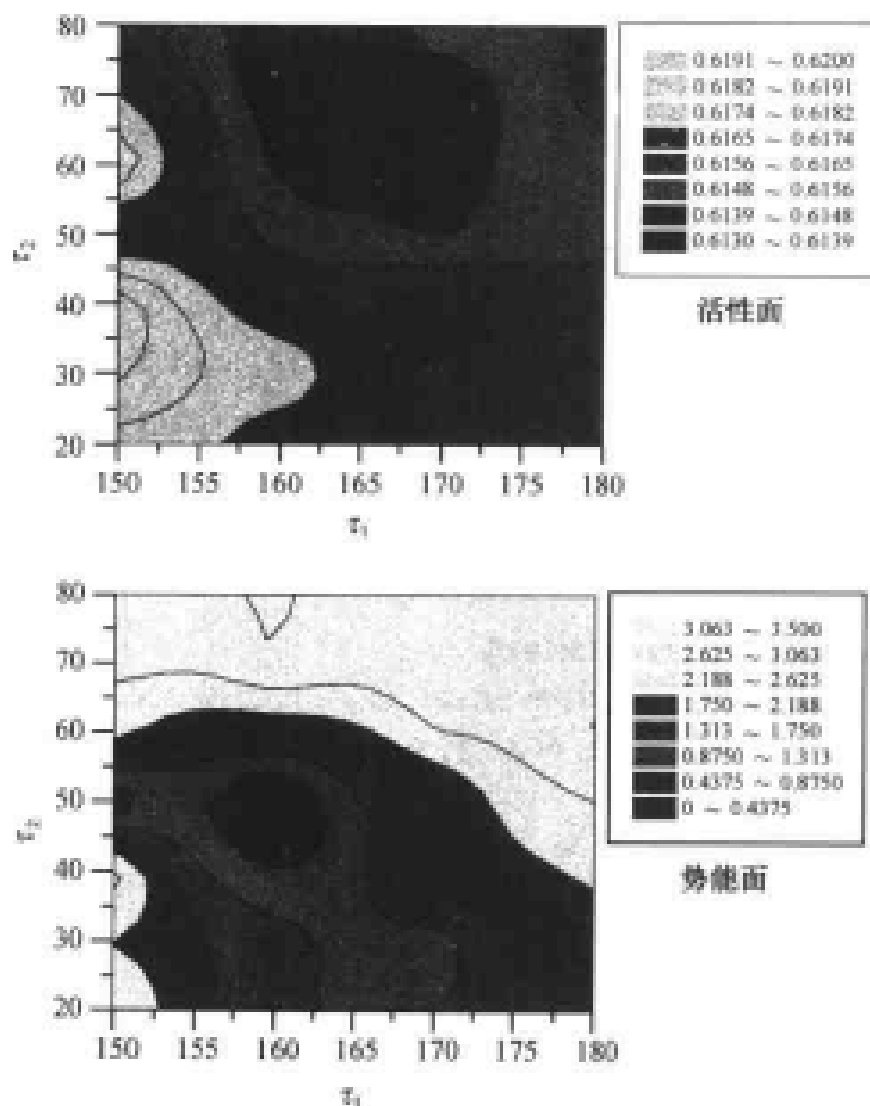


图 9.5.7 催化剂 Met-2 随 τ_1 和 τ_2 变化的结构的势能面与相应的活性面

度升高时,催化剂随之处于高能量构型(在统计力学中,构型指与能量相关的结构)时,在活性面上正好处于低活性区。由此统计的该分布的活性自然降低,与 Met-1 的行为相符。Met-2 和 Met-3 具有相近的等高图。以图 9.5.7 为例,可以发现它的活性面与势能面和 Met-1 的有不同的特征。其最佳活性中心位于 $\tau_1 = 162^\circ$, $\tau_2 = 78^\circ$,而能量最稳定的结构位于 $\tau_1 = 160^\circ$, $\tau_2 = 50^\circ$ 。即最佳活性中心与最稳定势能中心不重合。这样,在高温时,由于动能使结构处于势能较高的区域,如 $\tau_1 = 162^\circ$, $\tau_2 = 60^\circ$,从而该构型得到了

较高的活性。由此统计的该分布的活性自然会升高。尽管,模拟的结果 Met-2 和 Met-3 的活性并未随温度的升高而升高,而是趋平。然而,上面揭示的该类催化剂的能量-活性关系的特征,说明模拟结果与三种催化剂的本质特征相符合。

由表 9.5.5 还可以看到,三种催化剂中在全同立构序列的差异中,按位阻大小可以分为两组:Met-1 和 Met-3,茚基基团上的取代物的体积小,更有利于全同序列的生成,所以全同序列长;而 Met-2,茚基基团上的取代物的体积大,不利于全同序列的生成,所以全同序列短。

参 考 文 献

- [1] Dow Chemicals, EP 416815(1991) .
- [2] J. Okuda, J. T. Eberle, T. P. Spaniol, Chem. Ber. 1997,130, 209.
- [3] F. Amor, A. Butt, K. E. Plooy, T. P. Spaniol, and J. Okuda, Organometallics 1998,17, 5836.
- [4] J. Okuda, K. E. Plooy, W. Massa, H-C, Kang, U. Rose, Chem. Ber. 1996, 129, 275.
- [5] D. D. Devore, F. J. Timmers, D. L. Hashe, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A. Deck, C. L. Stern, Organometallics 1995,14, 3132.
- [6] P. C. Möhring and N. J. Coville, J. Organomet. Chem. 1994,479, 1.
- [7] P. Möhring, N. Coville, J. Mol. Catal. 1992,77, 41.
- [8] P. Cossee, J. Catal. 1964,3, 80.
- [9] E. J. Arlman, P. Cossee, J. Catal. 1964,3, 99.
- [10] H. Weiss, M. Ehrig, R. Ahlrichs, J. Am. Chem. Soc. 1994,116, 4919.
- [11] V. Cruz, A. Munoz-Escalona, and J. Martinez-Salazar, Polymer 1996,37, 1663.
- [12] T. Yoshida, N. Koga, and K. Morokuma, Organometallics 1995,14, 746.
- [13] W. A. King, S.D. Bella, A. Gulino, G. Lanza, I. L. Fragalò, C.L. Stern, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 1999,121, 355.
- [14] R. Fusco, L. Longo, F. Masi, F. Garbassi, Macromolecules 1997,30, 7673.
- [15] I.I. Zakharov, V.A. Zakharov, A.G. Potapov, G.M. Zhidomirov, Macromol. Theory Simul. 1999,8, 272.
- [16] E. Goldstein, B. Beno and K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. 1996,118, 6036.
- [17] L.Y. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, and T. Ziegler, Organometallics 1995,14,

2018.

- [18] R. Fusco, L. Longo, A. Proto, F. Masi, F. Garbassi, *Macromol. Rapid Commun.* 1998, 19, 257.
- [19] T.K. Woo, L. Fan, and T. Ziegler, *Organometallics* 1994, 13, 2252.
- [20] P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, V. Gazz Villana, *Chim. Ital.* 1988, 118, 173.
- [21] L. Cavallo, G. Guerra, L. Oliva, M. Vacatello, P. Corradini, *Poly. Commun.* 1989, 30, 16.
- [22] L. Cavallo, P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, *Polymer* 1991, 32, 1329.
- [23] L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini, *Chirality* 1991, 3, 299.
- [24] L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, *Macromolecules* 1993, 26, 260.
- [25] L. A. Castonguay, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5832.
- [26] J. R. Hart, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6159.
- [27] H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 9697.
- [28] M. Toto, L. Cavallo, P. Corradini, G. Moscard, L. Resconi, G. Guerra, *Macromolecules* 1998, 31, 3431.
- [29] S. Yao, T. Shoji, Y. Iwamoto, E. Kamei, *Computational and Theoretical polymer Science* 1999, 9, 41.
- [30] A.K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10024.
- [31] A.K. Rappé, K. S. Colwell, C. J. Casewit, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 3438.
- [32] A.K. Rappé, W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 3358.
- [33] R. Scordamaglia, L. Barino, *Macromol. Theory Simul.* 1998, 7, 399.
- [34] Crystal structure data of $\text{Ti} \{ \eta^5: \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPh}(\text{}^i\text{Pr})_2 | \text{Cl}_2 (I) \}$: Orthorhombic, Prma , $a = 12.658(3)\text{\AA}$, $b = 16.62(3)\text{\AA}$, $c = 11.760(2)\text{\AA}$, $Z = 4$, $V = 2474.2(9)\text{\AA}^3$. Measurement temperature 293 K, $\text{MoK}\alpha = 0.71073\text{\AA}$, $R = 0.0399$, $\text{WR} = 0.0905$. Structure was solved by use of program SHELXL 93.
- [35] G. Henrici-Olive and S. Olive, *Angew. Chem., Int. Engl.* 1971, 10, 105.
- [36] D. Veghini, L.M. Henling, T. J. Burkhardt, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 564.
- [37] P. C. Möhring, and N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, 1994, 479, 1.
- [38] P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, V. Gazz Villana, *Chim. Ital.* 1988, 118, 173.
- [39] (a) L. Cavallo, G. Guerra, L. Oliva, M. Vacatello, P. Corradini, *Poly. Commun.* 1989, 30, 16; (b) L. Cavallo, P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello,

- Polymer 1991, 32, 1329; (c) L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini, Chirality 1991, 3, 299; (d) L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, Macromolecules 1993, 26, 260.
- [40] L. A. Castonguay, A. K. Rappé, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 5832.
- [41] J.R. Hart, A. K. Rappé, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6159.
- [42] H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 9697.
- [43] M. Toto, L. Cavallo, P. Corradini, G. Moscard, L. Resconi, G. Guerra, Macromol. 1998, 31, 3431.
- [44] H. Weiss, M. Ehrig, R. Ahlrichs, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 4919.
- [45] V. Cruz, A. Munoz-Escalona, J. Martinez-Salazar, Polymer, 1996, 37, 1663.
- [46] T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma, Organometallics, 1995, 14, 746.
- [47] W. A. King, S.D. Bella, A. Gulino, G. Lanza, I. L. Fragalò, C.L. Stern, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 355.
- [48] I. I. Zakharov, V.A. Zakharov, A.G. Potapov, G.M. Zhidomirov, Macromol.Theo. Simul. 1999, 8, 272.
- [49] D. P. Long, P. A. Bianconi, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 12453.
- [50] E. Goldstein, B. Beno, K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 6036.
- [51] L.Y. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, T. Ziegler, Organometallics, 1995, 14, 2018.
- [52] R. Fusco, L. Longo, A. Proto, F. Masi, F. Garbassi, Macromol. Rapid Commun. 1998, 19, 257.
- [53] T.K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, Organometallics 1994, 13, 2252.
- [54] C.A. Jolly, D.S. Marynick, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 7968.
- [55] L. Cruz, A. J. Munoz-Escalona, J. Martinez-Salazar, J. Polymer Science, Part A, 1998, 36, 1157.
- [56] L. A. Castonguay, A. K. Rappé, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 5832.
- [57] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 10024.
- [58] A K. Rappé, K. S. Colwell, C. J. Casewit, Inorg. Chem. 1993, 32, 3438.
- [59] A. K. Rappé, W.A. Goddard III, J. Phys. Chem. 1991, 95, 3358.
- [60] ADF 2.3.0, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam (a) E. J. Baerends, et al., Chem. Phys. 1973, 2, 41; (b) G. T. Velde, E. J. Baerends, J. Comp. Phys. 1992, 99, 84; (c) C. F. Guerra, et al., METECC-95, 1995, 305.
- [61] S. Yao, T. Shoji, Y. Iwamoto, E. Karnei, Comput. & Thero. Polym. Sci.

- 1999, 9, 41.
- [62] D.A.Tomalia, H.Baker, J.Dewald, et al., Polym.J. 1985, 17,117.
 - [63] S.Yamago, M. Furukawa, A. Azuma, J. Yoshida, Tetrahedron Letters 1998, 39, 3783.
 - [64] Q. Fan, C.Ren, C.Yeung, W. Hu, A.S.C. Chan, J.Am.Chem.Soc. 1999, 121, 7407.
 - [65] G.W.Coates,R.M.Waymouth, Science, 1995, 267, 217.
 - [66] F. R. W. P. Wild, L.Zsolnai, G.Huttner, H.H.Brintzinger, J. Organomet. Chem. 1982, 232,233.
 - [67] J.A.Ewen, J.Am.Chem.Soc., 1984, 106,6355.
 - [68] W.Kaminsky, K.Kulper, H.H.Brintzinger, F.R.W.P. Wild, Angew. Chem. Int. Ed.Engl., 1985, 24,507.
 - [69] J.C.W.Chien, J.Am.Chem.Soc.,1990, 112, 2030.
 - [70] G. Erker, M. Albach, M. Knickmeier, D. Wingbermahle, C. Kruger, M.Nolte, S.Werner, J.Am.Chem.Soc.,1993, 115,4590.
 - [71] W.G.Hoover, Phys.Review A, 1985, 31(3), 1695.

第十章 高分子链构象态的跃迁

分子动态模拟法(Molecular Dynamics Simulation)是近年来发展很快的以真实分子模型研究分子的各种时间尺度的动态行为的理论工具。只要有①几何上准确的分子模型(X射线数据),②合适的分子力场,③有效的分子动态模拟计算程序,那么,从分子中化学键的伸缩、扭转振动到整个大分子的迁移,各个层次的运动都可以揭示得如电影画面一样,幅幅逼真。不仅限于动态结果,整个计算的体系中,系统的统计平均还可以给出许多的静态结果。如:局部结构变化的能量等势面;各种基团或部分结构运动的幅度;局部结构在反应通道中跃迁的畸变步骤,等等。又由于分子的动能是温度的函数,在不同温度的动态行为也能够明确地区分出来,以至于描述相转变。该法不同于其他的动态方法,如简正模式分析法,它并不受二次力场的限制,而能够正确地描述出低频的非谐性的运动。

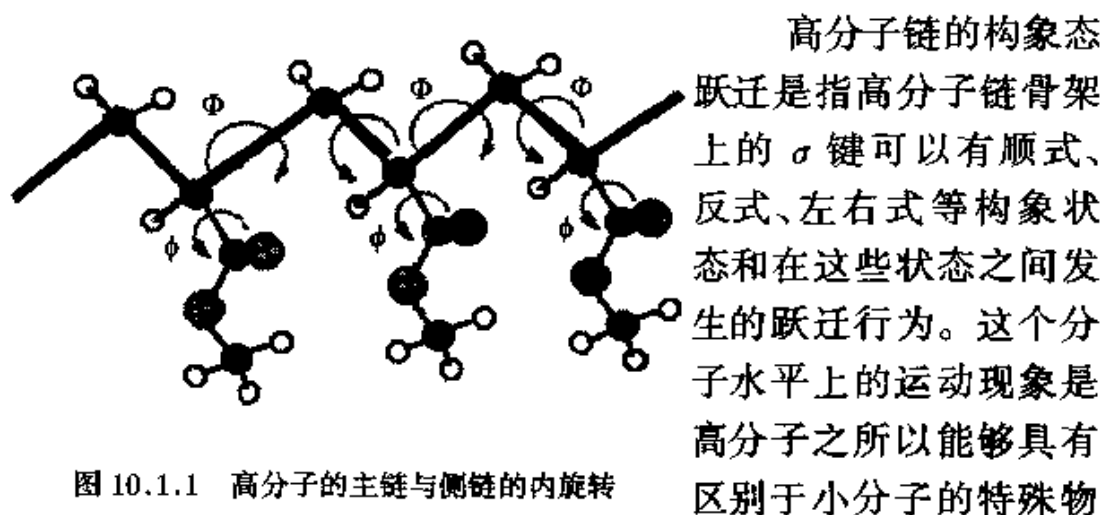


图 10.1.1 高分子的主链与侧链的内旋转

(3)构象态跃迁中的协同行为(侧基的取向行为与相关的近邻跃迁行为),以及(4)该跃迁行为对分子链统计性质的影响。Flory 等从 20 世纪 60 年代起就做了许多卓有成效的研究工作,特别是在链统计力学方面为该领域奠定了基础。然而,由于研究方法的限制,许多问题尚未能得到深入的认识,特别是构象态跃迁中的协同行为,包括侧基的取向行为与相关的近邻跃迁行为。最近发展的分子模拟法(以分子动力学为主,包括分子力学、量子力学与蒙特卡罗法)成为进行深入研究的有力工具。

10.1 低能量通道及侧基的协同取向行为

我们用 MM2 分子力场,全松弛能量优化过程得到了聚丙烯链内相互作用等势图。其中构象态势阱的分布与低能量通道的走向和 Flory 早期的结果^[1]很相近。沿着从左式到右式的低能量通

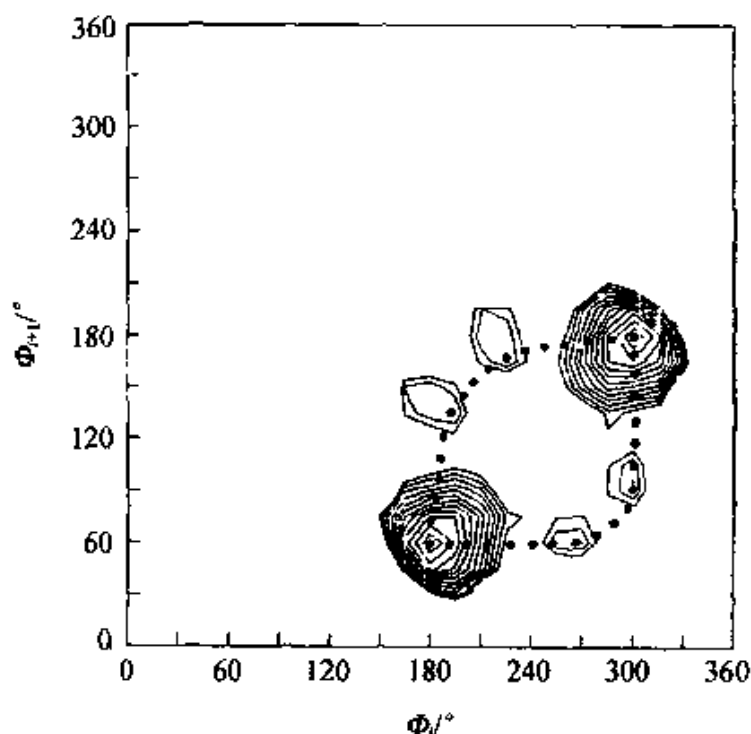
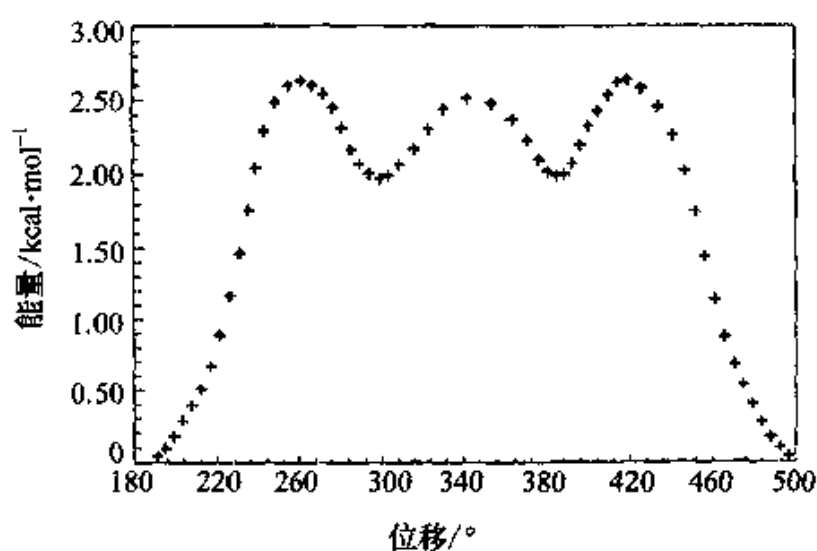
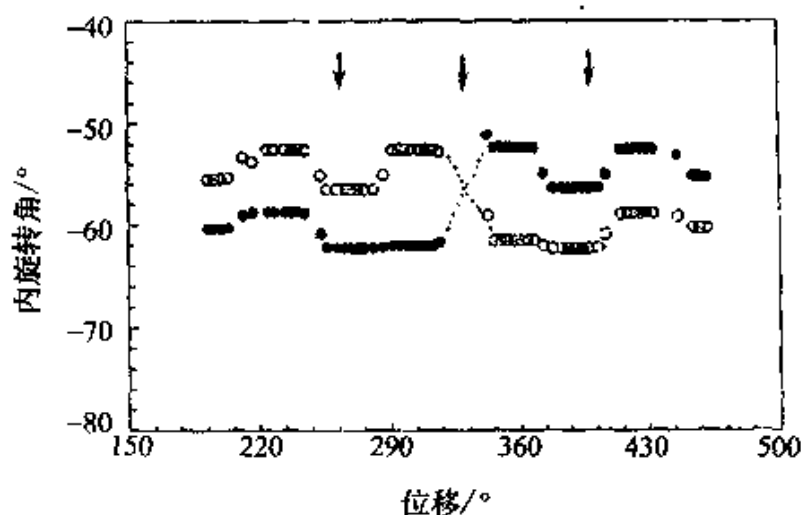


图 10.1.2 用 MM2 力场模拟的全同立构聚丙烯的局部构象能量等高图

道的切面,可以得到该构象态跃迁中三个位垒的曲线(见图 10.1.3(a))。其中间的位垒的高度比当年 Flory 得到的低约两千卡^[1]。我们计算出当构象态跃迁经过这三个位垒的时候,侧基的协同行为,即两个甲基旋转的轨迹(见图 10.1.3(b),三个箭头所指是位垒的最高处)。当经过中间位垒时两个甲基都有一个 10° 的跳跃,从而避开了两个甲基上的氢-氢的强排斥作用。这就阐明了我们得到的位垒低约两千卡的合理性。这些结果参加了“第二届计算机在材料科学与分子科学方面应用的国际会议”(日



(a)



(b)

图 10.1.3 低能量通道的位垒(a)和两个甲基经过该通道时的内旋转(b)

本横滨,1992.9.22~25)。由于该结果是在 Suter 和 Flory 早期研究基础上的发展,我们的该项研究结果^[2]改进了他们当年由于模型简化而得到的一些数据,并得到与会的 Suter 教授的鼓励。另外,我们提出了对侧基的协同取向行为的描述,为表征构象态跃迁中分子内侧基的协同行为给出一个方案。在研究聚丙烯酸甲酯(PMA)中还发现了一些新的构象状态。该报告的论文被收入 M.Doyama 教授编著的 *Computer Aided Innovation of New Materials* (Elsevier, North-Holland, 1993)一书中。

10.2 聚甲基丙烯酸三苯甲基酯螺旋分子链的构象态跃迁

具有手性的高分子螺旋链可以作为光学活性的材料或用于色谱分离手性分子的固定相。该材料的分子设计并不容易。Okamoto 鉴于全同立构聚丙烯手性螺旋链存在于固体而在溶液中消失。他提出用足够大的侧基接到乙烯基聚合物的 α 碳上就会形成稳定的螺旋结构。按照这个想法,他做的聚甲基丙烯酸三苯甲基酯(PMATP)成功地形成了稳定的手性螺旋链^[3]。该分子链的结构见图 10.2.1。然而,另一些高分子,如上述三苯基酯中的季碳换成硅原子后,却没有形成稳定的螺旋结构^[4]。这个结果不能不使我们感到问题的复杂性。联系到生物分子在构象态跃迁中,侧基的可能的运动方式,以及爬过低能通道时各个部分产生畸变的微妙配合^[5],都可能是分子化学结构变化的函数,而不是一个空

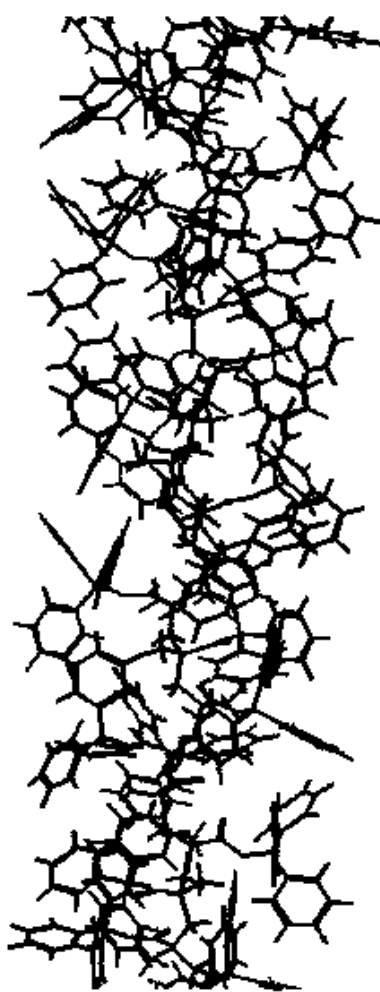


图 10.2.1 PMATP 结构

间体积的概念所能奏效的。

我们用正则系综的分子动力学方法考察了有 12 个重复单元的聚甲基丙烯酸三苯甲基酯螺旋分子链的构象态跃迁。其中 24 个键在 300 K 的动态行为明显不同。中部的键比较稳定,而两端的键有构象态跃迁发生。具有这样大的侧基也能发生构象态跃迁令人惊奇。其中一些跃迁在相空间区域内的轨迹被发现了。以骨架键二面角旋转超过 90° 为判据计算的构象态跃迁速率随温度的增加如表 10.2.1。

表 10.2.1 PMATP 的构象态跃迁数据

温度/K	时间/ps	跃迁次数	跃迁速率/ $\text{chain}^{-1} \cdot \text{ps}^{-1}$
250	99	52	0.525
290	99	70	0.707
350	99	179	1.808
400	99	219	2.212
450	99	298	3.010
500	99	433	4.370

该分子链的初始构象为: $(\text{TG})_{12}$ 。在 350K 的动态模拟结果,发现构象态跃迁主要发生在: $\text{TG} \rightleftharpoons \text{GT}$ (相当于 U') 和 $\text{GT} \rightleftharpoons \text{TG}$ (相当于 U'')。所经历的低能量通道是: $\text{TG} \rightarrow \text{GG} \rightarrow \text{GT}$; $\text{GT} \rightarrow \text{TT} \rightarrow \text{TG}$ 如图 10.2.2。并发现该构象态的跃迁有一个沿链轴方向的扩散。

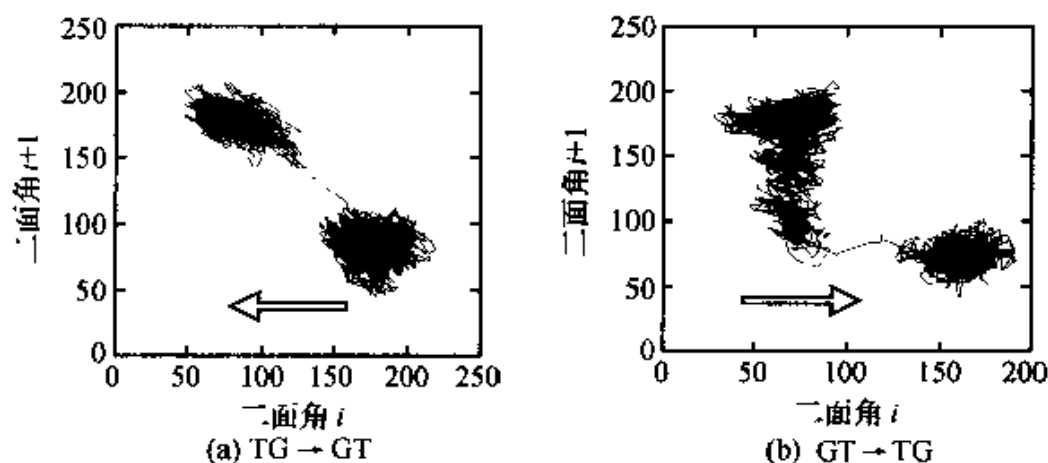


图 10.2.2 发生在 PMATP 链上的构象态跃迁

该 PMATP 螺旋构象结构有从

TGTGTGTGTGTGTGTGTGTGTGTGTGTG

向

GTGTGTGTGTGTGTGTGTGTGTGTGTGT

跃迁扩散的趋势。从不同温度的构象态跃迁速率的变化看, 300 ~ 350 K 之间似乎有分子链运动方式的转变。仔细的考察发现, 在 350 K 以下, 构象态的跃迁行为主要发生在该螺旋构象圆柱的两端。在 350 K 以上, 构象态的跃迁行为在该螺旋构象圆柱的各处都发生了。这对一个以该圆柱表面进行手性分子分离的材料来说, 350 K 似乎是它的临界温度。

10.3 高分子构象态跃迁机理

高分子的构象态跃迁机理用现代物理实验手段进行研究有许多困难。用振动光谱与微波谱仅能得到构象态的静态分布, 并且不能够区别简并态。而跃迁的途径、协同行为等都很难观测到。分子模拟法给我们打开了研究的窗口。

我们的研究表明, 高分子链构象态跃迁中的侧基的取向协同行为是非常重要的。它的多重自由度造成的复杂的空间构型, 使构象态跃迁的低能量通道复杂化了, 跃迁的位垒也变得难以一般的静态势能面的计算所描述。作为改进, 我们提出了侧基的自由取向组合模型, 并进行统计平均, 从而改善了对高分子链统计尺寸的预报问题。详见第十一章。

另一个高分子链构象态跃迁中的协同行为是近邻 σ 键的相关的跃迁行为。这样一个高分子链不同的键协同跃迁的行为, 往往容易被人们理解成“同时”发生跃迁。在不同的时间尺度内, 判断的结论可能是不同的。例如: 两个构象态跃迁在微秒的尺度上看是同时, 但在皮秒尺度上看就不是同时发生。因此, 我们常所说的高分子链构象态跃迁中的协同行为就是研究的分子链上顺序发生的 σ 键的跃迁在链的长度上的相关。

1980 年 Helfand 用布朗动力学研究孤立的聚乙烯 (PE) 链的

构象态跃迁时,发现除了孤立键的跃迁(即跃迁的两个键之间的长度超过约 20 个键时,以 ± 0 表示)以外,先后跃迁的两个键之间相隔一个键的,即 ± 2 的,跃迁行为比较明显^[6]。这说明,某一个键跃迁后,可能造成了相隔的一个键处于较高的构象能量态或处在位垒附近。Mattice 后来(1991 年)的分子动态模拟的 PE 也给出了相似的结果^[7]。然而直到今年,构象态跃迁方面的研究还仅限于 PE 链。

我们的研究涉及的是聚 α -烯烃的立构无规的分子链与立构等规的分子链的构象态跃迁问题。分子体系包括聚氯乙烯(PVC)($m:r=50:50$)、全同立构聚丙烯(*i*PP)和全同立构聚甲基丙烯酸三苯甲基酯(PTPA)。PVC 体系是由 100 个单元组成的立构无规的分子链,在三维周期边界条件下形成的非晶态结构。在图 10.3.1 中描述的 PVC 在本体中的构象态跃迁。数据点由上至下依次描述着 500 K、450 K、400 K、350 K、300 K、250 K 的相关曲线。该结果说明,在玻璃化温度以上, ± 2 的跃迁行为有较明显增

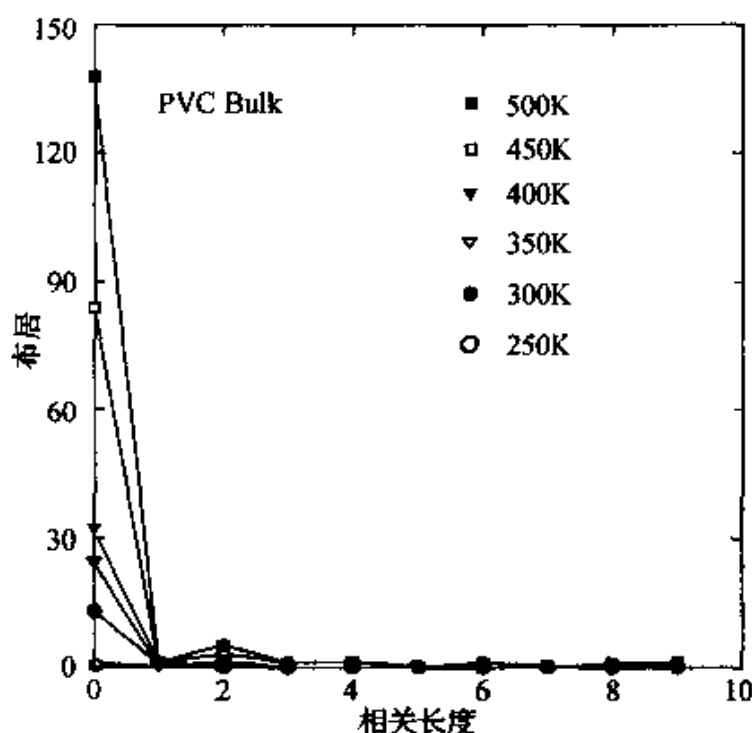


图 10.3.1 聚氯乙烯($m:r=50:50$)构象态跃迁的次数与协同跃迁的相关长度

多。但是这种情况并不在后面述及的全同立构链上发生。在玻璃化温度以下,PVC 体系中 ± 2 的跃迁就消失了,主要发生的是孤立键的跃迁。Boyd 最近的研究结果表明,在本体中 PE 链的 ± 2 的跃迁没有在孤立链中明显。我们模拟的 20 个单元的 PVC 孤立链的动态结果见图 10.3.2。其中确实有 ± 2 的跃迁,但并没有十分显著,而是除孤立键的跃迁外, ± 1 的跃迁也很显著。这也许是 PVC 链的特殊之处,或者是由于链太短。

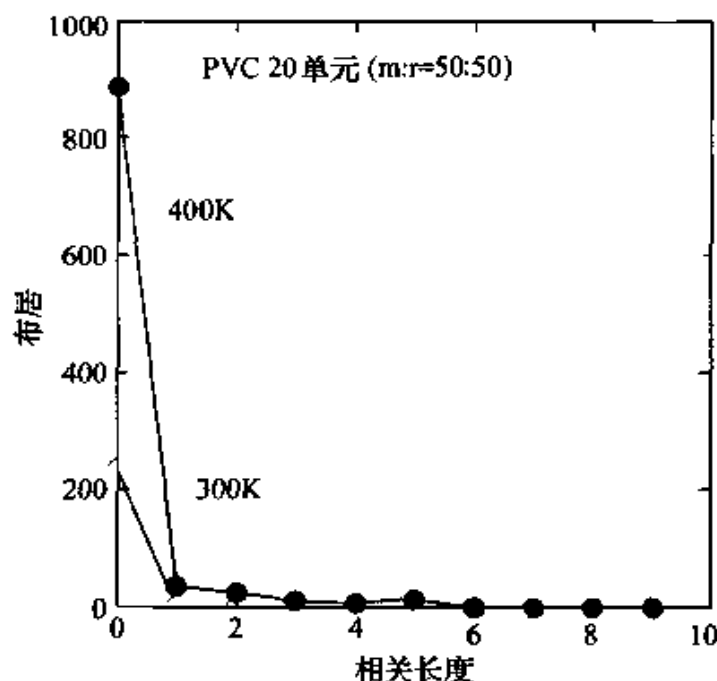


图 10.3.2 孤立的 PVC 分子链的构象态跃迁协同行为

对于全同立构螺旋链,构象态跃迁行为有所不同。我们模拟的全同立构聚丙烯(IPP)的分子链(81 个重复单元)在六方晶格里,周围六根链是固定的,密度为 0.77,相当于 400K 的实验密度(见图 10.3.3)。结果显示,除孤立键的跃迁为主以外, ± 1 键的跃迁高于 ± 2 的跃迁,因此并没有 ± 2 键的跃迁显著的行为。全同立构 PTPA 的孤立链的动态结果与此相同。

我们的研究表明,全同立构螺旋链的构象态跃迁行为不同于迄今发现的在 PE 链上近邻 σ 键的相关的跃迁行为。对于全同立构螺旋链, ± 2 键的协同跃迁行为并不显著,孤立键跃迁的机理占

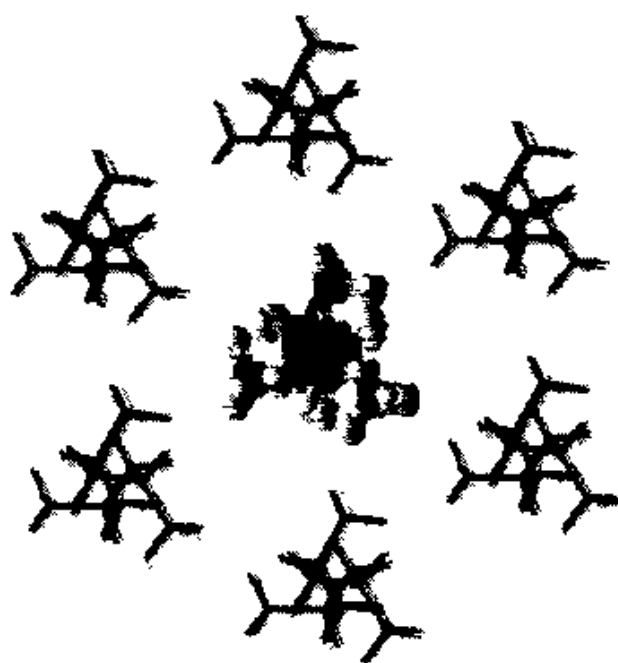


图 10.3.3 全同立构聚丙烯 3/1 螺旋链的构象态跃迁模拟的模型

统治地位, ± 1 键的跃迁居其次。这说明, 对于全同立构螺旋链的分子内相互作用环境, 某一个键跃迁后, 能够造成相邻一个键处于较高的构象能量态, 即处在位垒附近。该机理与 PE 的不同。

另外, 我们还考察了分子链内高能量的动态松弛与分子链的运动阻尼的关系。首先用氟取代 $C_{20}H_{42}$ 直链烷烃甲基上的一个

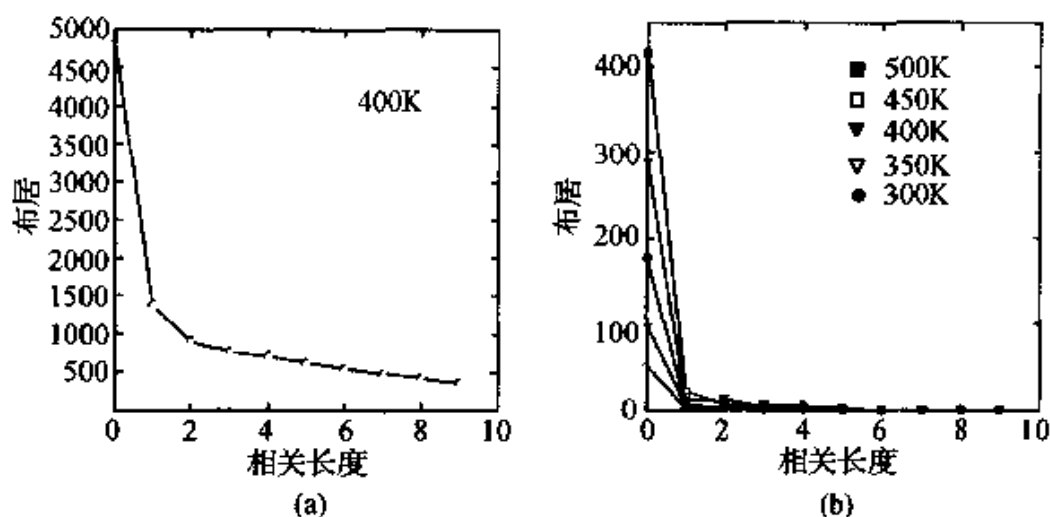


图 10.3.4 构象态跃迁的次数与协同跃迁的相关长度
(a) IPP 的 3/1 螺旋链; (b) PMATP 的 3/1 螺旋链

氢。在 300K 做动态模拟(NVT),数出其总的跃迁次数($\phi > 90^\circ$)。然后把氟换成氯,再把氯换成溴,做同样的动态模拟(NVT),数出其总的跃迁次数如图 10.3.6 所示。图中曲线说明,随着取代原子的重量的增加,跃迁的概率是增加的。当原子量在 35.5~80 时趋向平稳。另外从近邻 σ 键的相关的跃迁行为来看,氟取代的没有 ± 2 键的协同跃迁行为,而在氯和溴取代的情况就显著。这个结果为我们进一步认识分子链在真空中、在溶液中、在固相界面上的构象态跃迁的不同行为抛砖引玉。

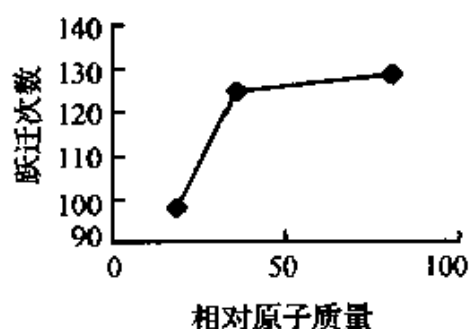


图 10.3.5 取代基质量对二十烷的构象态跃迁行为的影响

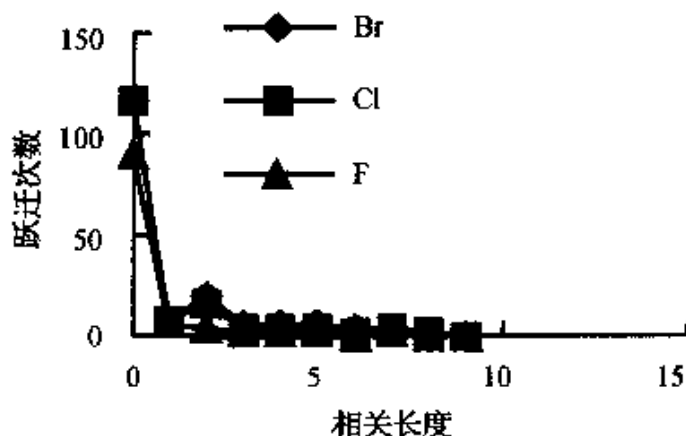


图 10.3.6 不同取代基质量对二十烷的构象态跃迁协同行为的影响

在模拟聚甲基丙烯酸三苯甲基酯的螺旋结构与构象态跃迁中

发现,在 300~350K 之间跃迁速率有一个较大的变化,描述了构象态跃迁的位置沿分子链从两端向内部过渡的转变。螺旋跃迁扩散的行为在链内部展开。在该螺旋链中,TG 与 GT 之间构象态的跃迁,对以 CH_2 为中心的和以 CHR 为中心的一对键,有不同的途径。对于前者 GG 为过渡态,对于后者 TT 为过渡态。

进而,讨论了高分子链构象态跃迁中的一个协同行为,即近邻 σ 键的相关的跃迁行为。对于聚乙烯(PE)链,发现除了孤立键的跃迁以外, ± 2 的跃迁行为比较明显。我们研究了聚 α -烯烃的立构无规的分子链与立构等规的分子链的构象态跃迁的相关问题。研究表明:①对于立构无规链,在玻璃化温度以上, ± 2 的跃迁行为随温度上升而明显增多;②对于立构等规的螺旋链,孤立键跃迁的机理占统治地位, ± 1 键的跃迁居其次。

参 考 文 献

- [1] U.W. Suter and P.J. Flory, *Macromolecules*, 1975,8,765.
- [2] X. Yang, L. He, B. An, and D. Ma, *Polymer*, 1993,34, 4542.
- [3] Y. Okamoto et al, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 4763.
- [4] Y. Okamoto et al, *Polym. Preprints Jap.* 1985, 34,198.
- [5] J. A. McCammon et al, *J. Am. Chem. Soc.* 1983,105,2232.
- [6] H. Helfand, Z.R. Wasserman, T. Weber, *Macromolecules*, 1980,13, 526.
- [7] I. Zuniga, I. Bahar, R. Dodge, W.L. Mattice, *J. Chem. Phys.*, 95348,1991.

第十一章 高分子链的局部构象 与统计尺寸的预报

作为链状分子的一个很重要的特征：它的局部构象结构决定了它的整个分子链形成线团的尺寸，是 Flory 在 20 世纪 60 年代阐明了的，并发展了一套矩阵累乘方法来求解其结构以及其他性质。为了计算各种高分子链的统计性质，Flory 发展了从一对键的模型化合物的分子模型来计算各个旋转异构态(RIS)的能量差别，从而确定统计权重。这套方法对于较小的侧基，如甲基等，效果不错。然而，对于较大的侧基，如丙烯酸酯等，预报的结果较差。作者发现这与较大的侧基的取向有关。本章介绍了用分子力学方法研究 α -烯烃高分子的侧基取向对链统计性质的影响。

11.1 侧基取向模型

RIS 近似和矩阵生成元方法^[1]为表征链状分子的构型依赖性提供了一种重要的理论基础。许多文献报道了聚丙烯酸甲酯

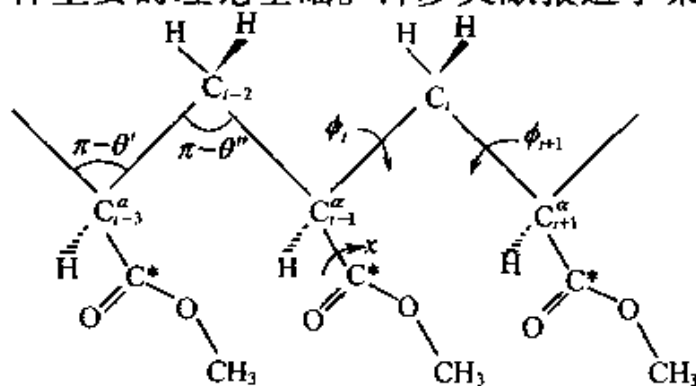


图 11.1.1 全同 PMA 全反式构象模型
($C^* = O$ 与 $C^* - H$ 顺式在 $\chi = 0^\circ$)

(PMA)的分子尺寸^[2,3]、立体化学^[2,3]、偶极矩^[3,4]、NMR 耦合常数^[2,3]及光学构型参数^[5]的数值计算结果。Flory 等^[2]最早使用刚性分子模型进行了能量优化计算,从能量等势线图通过统计平均得到了一阶与二阶相互作用参数及两态 RIS 权重矩阵,讨论了分子链特征比随一阶相互作用能的变化规律,并给出了特征比要与实验结果^[6,7]相吻合所要求的一阶相互作用能 E_η 的大小为 $-0.4 \sim -0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而从他们的模型计算得到的 E_η 为 $-1.2 \sim -0.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这使分子尺寸的计算值明显地大于实验值;在侧基中羰基的取向问题上,能量计算结果表明^[2],侧基的顺式构型(参见图 11.1.1, $\text{C}^*=\text{O}$ 相对于 $\text{C}^\alpha\text{-H}$ 是顺式,即 $\chi = 0^\circ$)比反式($\text{C}^*=\text{O}$ 相对于 $\text{C}^\alpha\text{-H}$ 是反式, $\chi = 180^\circ$)仅低 $0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因而可忽略两种取向方式的差别,只采取顺式构型,由此引起的偶极矩的计算值与实验值^[8]不符。为此, Saiz 等^[3]考虑到侧基中羰基的反式与顺式构型之间偶极矩方向的不同,利用 Flory 等^[2]曾使用过的势函数,重新计算了各种羰基取向方式下的势能面,结果相当于将 Flory 的每一个 RIS 态分成两态,用四态模型经统计计算得到了与

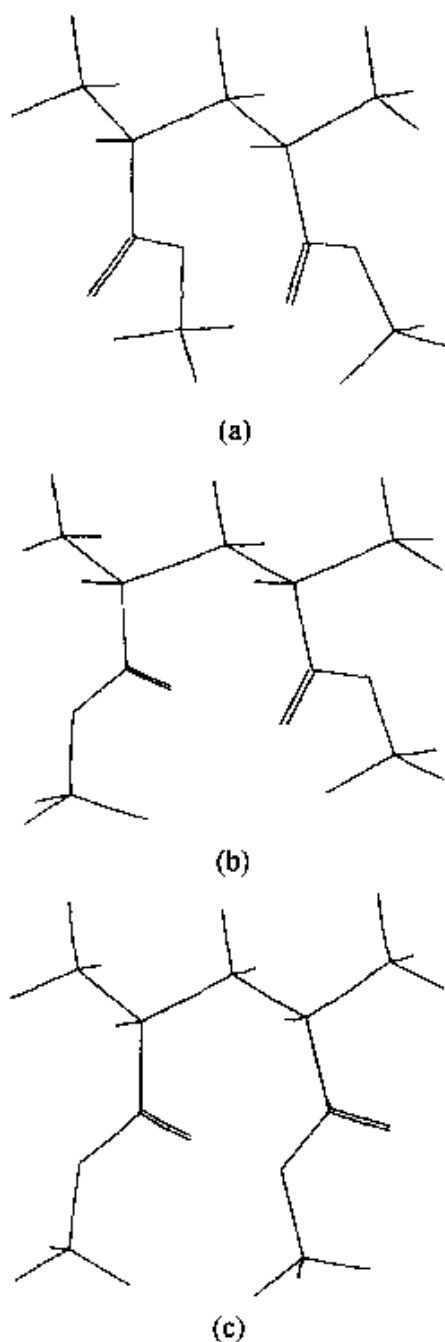


图 11.1.2 全同 PMA 全同二单元组
两个侧基取向的不同组合
(a) 两个羰基都与 $\text{C}^\alpha\text{-H}$ 顺式; (b) 一个
羰基顺式一个羰基反式与 $\text{C}^\alpha\text{-H}$; (c) 两
个羰基都反式与 $\text{C}^\alpha\text{-H}$

实验偶极矩数值一致的结果,但同时计算给出的 E_η 为 $-1.3 \sim -0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 高于所需值,显然分子尺寸与实验值不符。之后, Saiz 等^[4]又重申,由半经验方法定出偶极矩及酯基矢量的实际方向^[9]后,借用 Flory 的原两态模型及其基团间的相互作用参数,可重新得到与实验一致的结果。此外, Smith 等^[10]详细考察了势能曲线随酯基旋转的变化规律,发现在 60° 、 90° 及 150° 附近出现低能点,结合经考虑主链的高阶相互作用计算而确认的五态近似,建议采用 15 态 RIS 模型来对此类链状分子的平衡性质进行统计。

针对刚性分子模型和酯基中甲基的球形近似由势函数所带来的误差,我们利用经典的 MM2 分子力场及全松弛优化方法对三种真实分子的、不同取向组合的侧基模型(见图 11.1.2)进行了势能面的计算,得到了一些重要的结论:(1)从全松弛优化方法得到的势能面的确不同于从刚性模型得到的,而且三种不同侧基构型得到的能量等势线图之间也具有很大的差别,特别是对模型 C 我们得到了两种重要的但文献尚未报道的低能构象 tg^- 和 g^-t ,这两种构象之间存在着强烈的静电相互作用;(2)由表 11.1.1 可看出,由这三种模型各自形成的全同或间同链的无扰特征比具有截然不同的规律,由模型 C 所构成的无规链的特征比能落在实验结果^[6,7]范围内;(3)对三种模型的能量等势图用玻尔兹曼因子进行叠加,得到了全同与间同结构的叠加能量图,计算的无扰特征比(参见表 11.1.1 中的 G)也与实验值重合,从统计系综的观点得到了比早期更为合理的数值计算结果。

表 11.1.1 各种取向模型 PMA 的特征比与实验值

	立构	A	B	C	G	备注
特征比 (C_∞)	全同	7.8	14.7	7.5	10.6	$C_\infty \approx 8.4 \pm 0.5^{[1,2]}$ ($P_m = 0.5 \pm 0.1$)
	间同	5.9	11.2	9.6	8.5	

11.2 聚丙烯酰胺

用上述发展的方法研究了石油工业中十分重要的聚丙烯酰胺

胺。其分子线团尺寸与分子量的关系尚没有理论描述的报道。我们用侧基的组合取向模型计算了聚丙烯酰胺分子链构型尺寸的统计性质,结果很好^[11],填补了该学术空白。

11.3 聚(3-乙基噻吩)

由于导电高聚物聚噻吩不溶不熔的物理性质,使得材料加工非常困难。在聚噻吩的环上3位用烷烃链取代来增加其溶解性能是一个好的改进。该改进所生成的3位烷基聚噻吩高分子链的线团尺寸是人们感兴趣的问题,因为它关联着该聚合物的柔性。

由于聚噻吩是由五元杂环构成的,沿着分子链两个紧邻噻吩环有顺式与反式构象之分,见图11.3.1(a)。分子力学计算显示,顺式的紧邻具有高子反式紧邻的构象能。当3位有取代后(如:乙基),又会有一般的头-尾相接(N)和头-头(hh)、尾-尾(tt)相接的

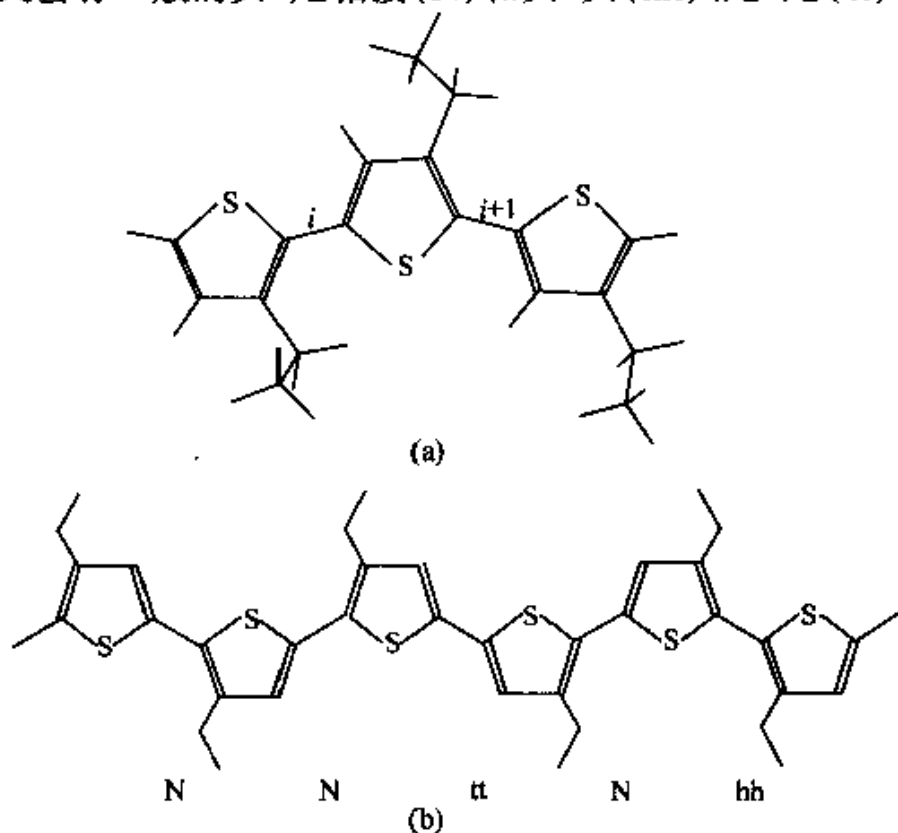


图 11.3.1 聚 3-烷基噻吩的构型异构的描述
(a) N-N 三元组; (b) 具有各种二元组与三元组的链段

情况见图 11.3.1(b)。头-头和尾-尾相接是一种构型缺陷。由三个重复单元组成的三单元组包含了一对键($i, i+1$), 体系中可能的键对有四种: N-N, N-hh, N-tt 和 hh-tt。显然, 构象变化与构型缺陷使得该分子链的尺寸的统计变得复杂。

用半经验的 MP3 量子力学方法来计算四种三单元组以及三种二单元组的电荷分布。平均后, 硫原子上的净电荷为 0.31; 旁边 sp^2 碳的为 -0.2; 连着乙基的碳的为 -0.07; 另一个碳的为 -0.1。对于乙基, CH_2 的碳为 -0.04, 氢的 0.05; 甲基的碳为 -0.1, 氢的 0.04。计算使用 DREIDING II^[12] 分子力场, 在 POLYGRAFTM 的商用软件中实施全松弛能量优化。有效的非键相互作用距离为 $9\text{\AA}$ 。构象能作为二面角 ϕ_i 和 ϕ_{i+1} 的函数间隔为 10° 。得到各种三单元组的能量等势图。按构象态分区域, 计算每个区或每个态 η 的配分函数 Z_η 、平均构象能 $\langle E \rangle_\eta$ 和统计平均的二面角 $\langle \phi_k \rangle_\eta$

$$Z_\eta = \iint_{\eta} \exp(-E_\eta\{\phi_i, \phi_{i+1}\}/RT) d\phi_i d\phi_{i+1} \quad (11.3.1)$$

$$\langle E \rangle_\eta = Z_\eta^{-1} \iint_{\eta} E_\eta\{\phi_i, \phi_{i+1}\} \exp(-E_\eta\{\phi_i, \phi_{i+1}\}/RT) d\phi_i d\phi_{i+1} \quad (11.3.2)$$

$$\langle \phi_k \rangle_\eta = Z_\eta^{-1} \iint_{\eta} \phi_k \exp(-E_\eta\{\phi_i, \phi_{i+1}\}/RT) d\phi_i d\phi_{i+1} \quad (k = i \text{ 或 } i+1) \quad (11.3.3)$$

然后, 接着 Flory 的矩阵生成法^[1]采用得到的两态近似的旋转异构态模型计算该分子链的均方末端距

$$\langle \gamma^2 \rangle_0 = Z^{-1} G_l \left(\prod_{k=2}^{n-1} G_k \right) G_n \quad (11.3.4)$$

$$Z = U_l \left(\prod_{k=2}^{n-1} U_k \right) U_n \quad (11.3.5)$$

其中: G 是生成矩阵; U 是 2×2 阶的统计权重矩阵; 下标 l 和 n 表明两个末端矩阵; Z 是构型配分函数。特征比的求出就很简单了

$$C_n = \langle \gamma^2 \rangle_0 / nl^2 \quad (11.3.6)$$

其中,具有构型缺陷的分子链是用蒙特卡洛法产生的。该计算控制两种位置上的取代符合马尔可夫过程。从 10000 个样本来平均出 1000 键的聚(3-乙基噻吩)分子链的特征比。

构象能的计算首先对采用的分子力场和以往的工作进行了比较。Bredas 等(1985)用从头算方法得到聚噻吩相邻两个环的顺式与反式构象能的差是 $1.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [13]。我们用 DREIDING II 分子力场的结果是相差 $1.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于聚(3-乙基噻吩)尚无报道。能量优化得到侧基上 β 碳旋出噻吩环平面 69° 的稳定结构。顺式构象态 s 和反式构象态 a 的能量差异在不同的立构缺陷中表现各异。对于 N 与 tt 二单元组分别是 2 与 $0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$,面 hh 二单元组因取代基很强的斥力使其不存在顺式构象态,然而却有两个反式构象态 a_1 和 a_2 。它们几乎镜像对称位于 140° 和 220° 。图 11.3.2 给出 N-N, N-tt, N-hh 和 hh-tt 三单元组的能量等势图。表 11.3.1 给出了它们的统计数据。

表 11.3.1 四种三单元组构象态参数的统计平均

三元组	RIS 态	Z_q	$\langle E \rangle_q / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\langle \varphi_i, \varphi_{i+1} \rangle_q / ^\circ$
N-N	aa	1.228×10^3	0.5001	182.54, 181.85
	sa	7.563×10^1	2.274	-1.22, 181.35
	as	9.578×10^1	2.109	182.27, -2.22
	ss	5.018	3.975	-0.61, -3.29
N-tt	aa	7.705×10^2	0.5544	182.02, 180.08
	sa	5.293×10^1	2.253	-2.16, 179.96
	as	2.243×10^2	1.299	182.20, 0.01
	ss	1.444×10^1	1.299	-2.10, -0.01
N-hh	aa ₁	8.267×10^2	0.5523	181.91, 143.90
	sa ₁	3.632×10^1	2.492	1.68, 143.56
	aa ₂	8.223×10^2	0.6030	182.05, 213.08
	sa ₂	3.973×10^1	2.509	-2.44, 213.49
hh-tt	a ₁ a	4.075×10^2	0.6724	146.32, 179.88
	a ₂ a	5.508×10^2	0.5800	215.60, 180.32
	a ₁ s	1.278×10^2	1.390	146.49, -0.06
	a ₂ s	1.697×10^2	1.299	215.43, 0.17

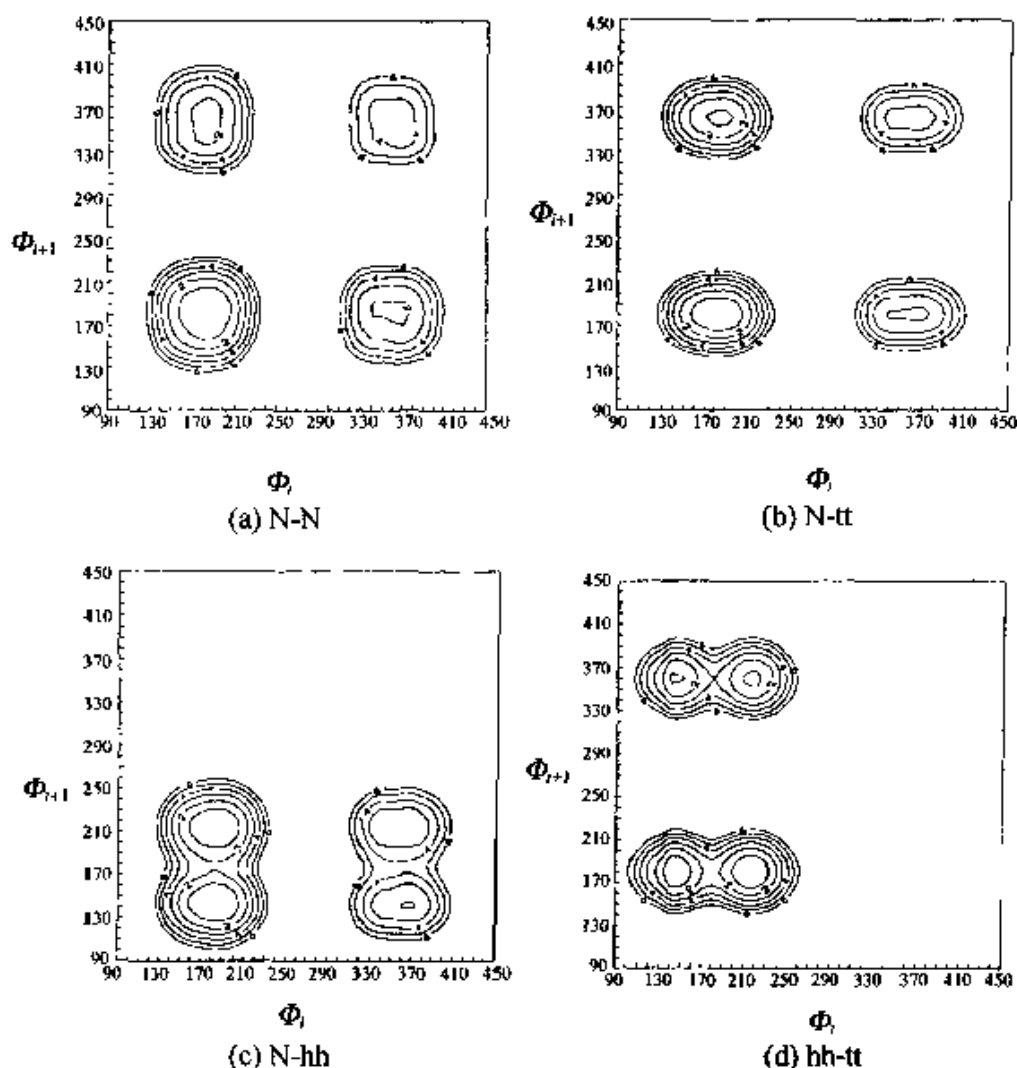


图 11.3.2 聚 3-乙基噻吩各种三单元组(N-N, N-tt, N-hh 和 hh-tt)的局部构象能量等势图

由于对于这样一种聚合物的统计尺寸的处理并没有成熟的方法,支化聚噻吩的构型、构象的统计计算比聚噻吩或聚烯烃来得复杂。通过式(11.3.1)和(11.3.2)处理构象等势图中的势阱可以得到各个构象态的统计权重。当然,这里边包含着一级、二级和高级相互作用。为了符合生或高分子链过程的统计权重,按着 Flory 的方法我们需要除掉一对键的统计权重矩阵中前一个键的一级相互作用。一般地,一级相互作用是原子间相隔三个键,二级相互作用是相隔四个键。对目前这个体系,这样区分有困难。一个简便

的方法是以相邻两个环相对内旋转得到的势能曲线,进而从中量出各个构象态之间的能量差作为一级相互作用。如此得到的 N, tt 的顺式与反式和 hh 的 a_2 与 a_1 的一级相互作用的统计权重因子为 0.03599, 0.2559 和 0.6883。

进而得到各种各样的键对的符合链平衡统计构型的统计权重矩阵如下

$$\begin{aligned}
 U_{N-N} &= \begin{matrix} & a & s \\ \begin{matrix} a \\ s \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1.0 & 0.07797 \\ 1.711 & 0.1135 \end{bmatrix} \end{matrix} & U_{N-N} &= \begin{matrix} & a & s \\ \begin{matrix} a \\ s \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1.0 & 0.06157 \\ 2.167 & 0.1135 \end{bmatrix} \end{matrix} \\
 U_{N-tt} &= \begin{matrix} & a & s \\ \begin{matrix} a \\ s \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1.0 & 0.2911 \\ 1.909 & 0.5209 \end{bmatrix} \end{matrix} & U_{tt-N} &= \begin{matrix} & a & s \\ \begin{matrix} a \\ s \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1.0 & 0.06870 \\ 1.137 & 0.07324 \end{bmatrix} \end{matrix} \\
 U_{N-hh} &= \begin{matrix} & a_1 & a_2 \\ \begin{matrix} a \\ s \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1.0 & 0.9947 \\ 1.221 & 1.336 \end{bmatrix} \end{matrix} & U_{hh-N} &= \begin{matrix} & a & s \\ \begin{matrix} a_1 \\ a_2 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1.0 & 0.04394 \\ 1.445 & 0.06983 \end{bmatrix} \end{matrix} \\
 U_{tt-hh} &= \begin{matrix} & a_1 & a_2 \\ \begin{matrix} a \\ s \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0.7399 & 1.0 \\ 0.9066 & 1.204 \end{bmatrix} \end{matrix} & U_{hh-tt} &= \begin{matrix} & a & s \\ \begin{matrix} a_1 \\ a_2 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0.7399 & 0.2320 \\ 1.453 & 0.4477 \end{bmatrix} \end{matrix}
 \end{aligned}$$

其中: U_{N-N} 和 $U_{(N-N)'$ 都是描述 N-N 三单元组的, 差别是取代基的位置不同。前者的取代基都在右边如图 11.3.1(a), 而后者的取代基都在左边如图 11.3.1(b)。s 和 a 表示顺式和反式。

图 11.3.3 给出了计算的聚 3-乙基噻吩的特征比。在该计算中, 采用了虚拟键, 从一个噻吩环的中心到另一个的中心, 长度为 3.97Å, 骨架键角为 150°^[14]。对于 100% 的头-尾构型, 其 C_∞ 为 110。这相当于具有 56 个虚拟键的持久长度, 即 $a = 56$ 。当构型缺陷达到 50% 时, C_∞ 为 90, $a = 46$ 。如果去掉侧基, 聚噻吩的 C_∞ 为 343。不同构型缺陷程度的聚 3-乙基噻吩, 其柔性随缺陷而增加, 如图 11.3.4 所示。

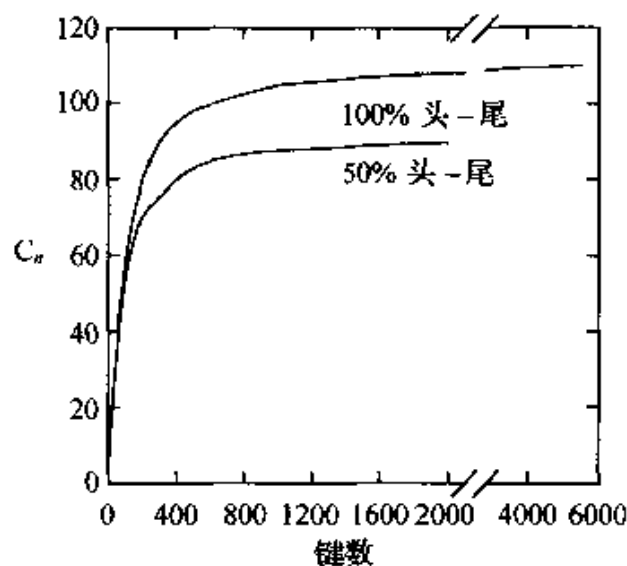


图 11.3.3 聚 3-乙基噻吩的特征比是链长度的函数
两种头-尾相接含量(50%和 100%)在 300K 的差别

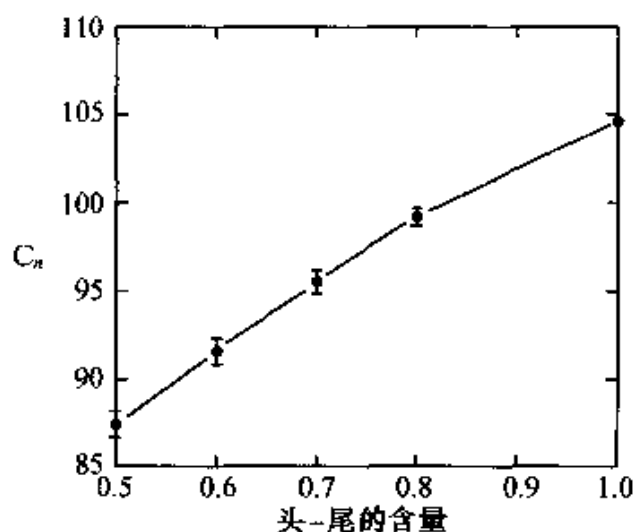


图 11.3.4 聚 3-乙基噻吩的特征比受头-尾相接含量的影响
(用 10000 个以上的蒙特卡罗链,含 1000 个键,在 300 K 平均)

参 考 文 献

- [1] P.J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Interscience, New York, 1969.
- [2] D.Y. Yoon, U.W. Suter, P.R. Sundararajan and P.J. Flory, Macromolecules 1975, 8, 784.

- [3] E.A. Ojalvo, E. Saiz, R.M. Masegosa and I. Hernandez-Fuentes, *Macromolecules* 1979, 12, 865.
- [4] M.P. Tarazona and E. Saiz, *Macromolecules* 1983, 16, 1128.
- [5] E. Saiz, E. Riande and J.E. Mark, *Macromolecules* 1984, 17, 899.
- [6] K. Karunakaran and M. Santappa, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1968, 6, 713.
- [7] H. Matsuda, K. Yamano and H. Inagaki, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1969, 7, 609.
- [8] R.M. Masegosa, I. Hernandez-Fuentes, E. A. Ojalvo and E. Saiz, *Macromolecules* 1979, 12, 862.
- [9] E. Saiz, J.P. Hummel, P.J. Flory and M. Plavsic, *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 3211.
- [10] G.D. Smith and R.H. Boyd, *Macromolecules* 1991, 24, 2725.
- [11] He Z., Yang X. *, Xu M., *Conformational Energy and Configurational Statistics of Polyacrylamide*, *Chinese Science Bulletin* 1994, 39, 1086.
- [12] S.L. Mayo, B.D. Olafson, Goddard III, W.A., *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8897.
- [13] J.L. Bredas, G.B. Street, B. Themans and J.M. Andre, *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 1323.
- [14] L. Bredas, B. Themans, J.G. Fripiat, J.M. Andre and R.R. Chance, *Phys. Rev. B* 29, 1984, 6761.

第十二章 高性能树脂的性能预报

高强度高模量的高分子结构力学材料,即高性能树脂(high performance polymers),在宇航、国防、交通等工业领域里是非常重要的。这些材料的设计与研制是科技领域中的重要课题。这些材料中的分子链是刚性的,分子链的排列是有序的、结晶的,所以,高分子晶体的力学性质是该材料设计的中心点。

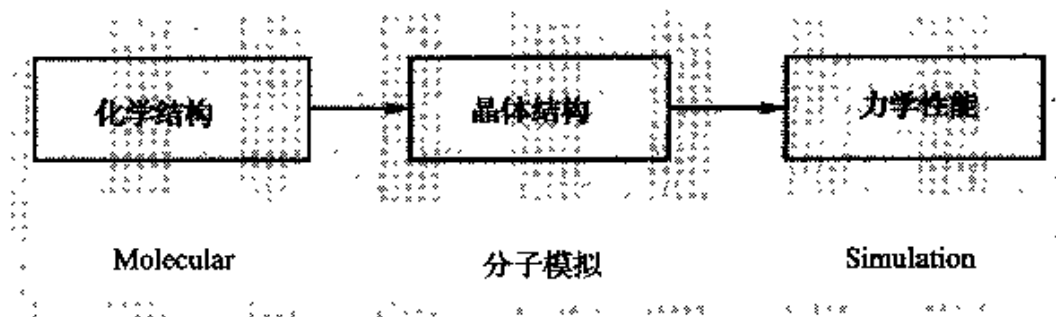


图 12.0.1 结构材料设计从微观到宏观的三个环节

晶体的力学性能是各向异性的。在分子晶体中这一点更加显著。一般的正交晶系的晶体有 9 个弹性常数,三斜晶系的有 21 个。这些数据包括拉伸模量、剪切模量与泊松比,是高分子材料设计的重要基础。然而,很久以来,从实验与理论上一直没有得到任何高分子的一套完整的各向异性弹性常数。首先,高分子的晶体结构的确定是很困难的。这是因为,晶体的三维结构信息能够完整的获得,只有通过该样品的单晶在四圆衍射仪上的实验数据。众所周知,高分子材料中能够得到单晶的为数甚少。因此,大部分高分子的晶体结构是从记录样品二维信息的“纤维图”中推算出来的。所以,仍然存在着一些不确定因素。其次,在力学实验上,用目前常用的纤维方法仍难以测到准确可靠的数据。其原因在于,虽然晶格的形变是能够较准确地通过 X 光测定的,但是真正加到

晶面上的应力,由于非晶区的存在,很难确定。如用单晶来做,对于给定的一种高分子不一定能得到单晶。而得到单晶后如何测量所有的各向异性弹性常数仍然很困难。最近,分子模拟技术的发展打开了得到这些常数的大门。因此,用分子模拟方法从高分子材料的化学结构出发,预报最可几的晶体结构,再通过模拟其力学行为,最终可以得到该材料的理论模量。

12.1 高分子晶体结构的模拟

初值的依赖性是用分子力学优化体系的能量时的必然结果。即从不同的初始结构体系的结构出发会得到不同的终态结构。它们经历了不同的演变途径。这是因为亚稳态与全局最稳态之间有较高的位垒,而分子力学方法不具备翻越位垒的能力。因此,我们必须建立一组合理的高分子晶体的初始模型来进行该高分子晶体结构的计算机模拟。对于高分子晶体,该组模型必须从三个层次着手考虑:一是分子链构象序列;二是分子链间排列方式;三是分子链在晶格中的充填方式。下面我们以聚对苯基苯并二噁唑(PBZO)为例展开讨论。

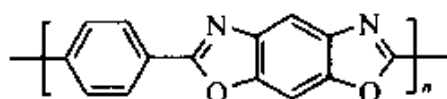


图 12.1.1 聚对苯基苯并二噁唑的化学结构

由于 PBZO 具有 370 GPa 的模量^[1],几乎是刚模量的两倍,颇受重视,然而因实验上的困难,晶体结构尚未完全确定^[2]。用分子模拟法研究,首先要考虑分子链的构象。在 PBZO 分子链上,化学重复单元由一个对苯基和一个杂环构成。杂环的结构中没有 σ 键,像刚体一样,因此,局部构象结构是由对苯基 σ 键的内旋转和杂环基 σ 键的内旋转决定的。从模型化合物,我们得到其局部构象能量等势图,见图 12.1.2。构象能量最低点都发生在二面角为 0° 或 180° 时的结构。这说明在 PBZO 的重复单元中,苯环与杂环

基本上处于共面的。一般来说,一种分子链的化学重复单元未必是该分子链在晶体中的构象重复单元(如全同立构聚丙烯,化学重复单元是 $[-CH_2-CH(CH_3)-]$,而构象重复单元是由三个化学重复单元在确定的二面角序列下构成的所谓“3/1 螺旋结构”)。由于杂环是链轴方向不对称的,那么,杂环的一种取向确定后,相邻化学单元的杂环的取向是相同的还是不同的,必然引起沿分子链上的顺式序列与反式序列的差别(见图 12.1.3)。该差别使结构沿链轴的重复周期发生了变化。因此,我们要考虑顺式序列与反式序列两种构象重复单元。

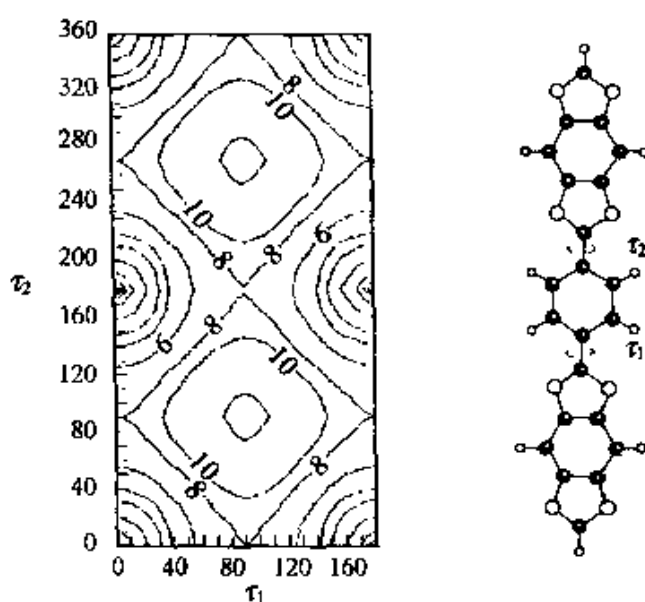


图 12.1.2 聚对苯基苯并二噁唑模型化合物的构象能量等势图

在分子链间排列方式上,可以有两个链间相对取向的差别。从晶格的三维无限有序出发,其中分子链轴方向应当是平行的。那么,两个链间相对取向的差别是指:(1)在分子链结构沿链轴方向不对称时该分子链就具有一个“链方向”,该方向在链间排列中的不同(如全同立构聚丙烯的 α 晶型);(2)在单元的化学结构沿链轴方向不对称时该分子链就具有一个垂直于链轴的“横方向”,该方向在链间排列中也可以不同。对于 PBZO,其分子链只具有“横方向”,并且该方向又与杂环上形成的偶极方向相同(图

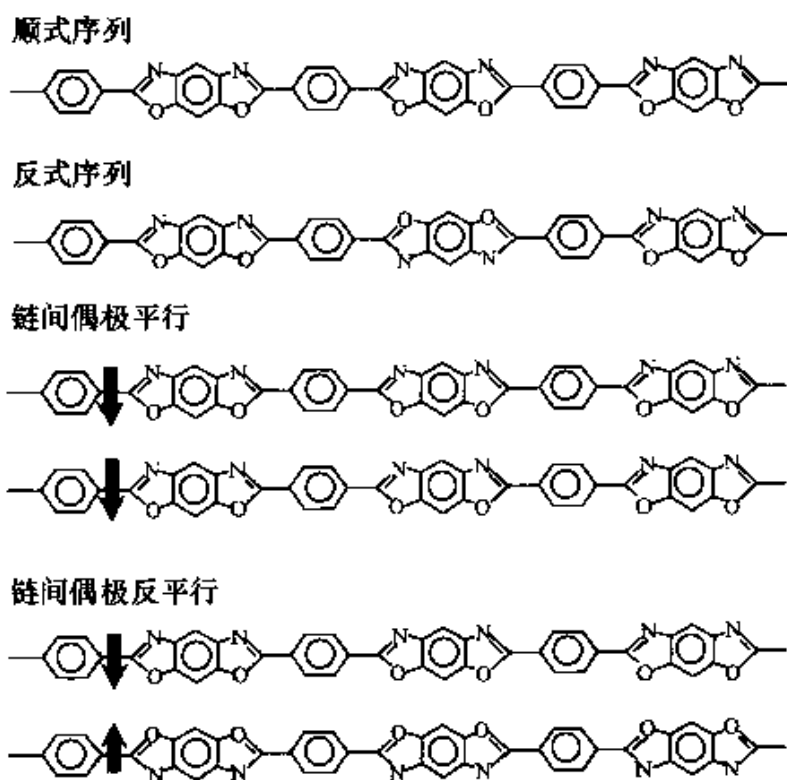


图 12.1.3 构象序列的差别与横方向取向的差别

12.1.3)。因此在建立模型时要考虑到横方向的取向差别。

分子链在晶格中充填方式上的差别,在于晶胞中分子链的根数和分子链在晶胞中的位置。当晶胞中只有一根链时,分子链没有摆放位置上的差别。当晶胞中有两根链时,一根分子链放在晶胞的角落(0,0)时,另一根可以放在晶胞的中心(1/2,1/2),或者放在一个边的中间(0,1/2)(图 12.1.4)。

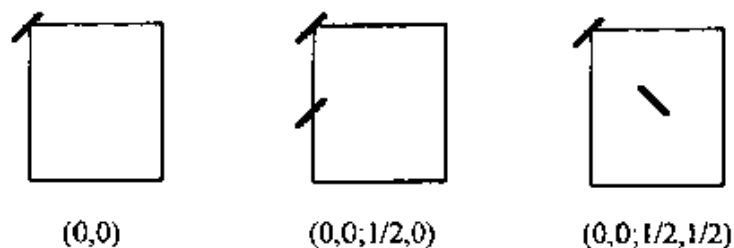


图 12.1.4 分子链在晶格中充填方式上的差别

综上述三个层次上的考虑,我们设定了图 12.1.5 所示的 10 个模型来进行 PBZO 晶体结构的分子模拟。这 10 个模型区别了顺式与反式的构象序列,“横方向”平行与反平行的链间排列,晶胞中含有一根链与两根链,及两根链在晶胞中的位置等。

模型	I	III	V	VII	IX
构象序列	顺式	顺式	顺式	顺式	顺式
密度	1.63	1.64	1.63	1.63	1.63
内聚能	32.43	31.79	30.87	31.44	30.49
模型	II	IV	VI	VIII	X
构象序列	反式	反式	反式	反式	反式
密度	1.63	1.63	1.63	1.62	1.62
内聚能	32.09	29.94	29.49	29.67	30.52

图 12.1.5 设定聚对苯基苯并二噁唑(PBZO)的 10 个晶体模型
以及模拟得到的密度与内聚能

通过分子力学的体系能量的优化过程,得到了 10 个晶体模型从其初值出发而得到的最稳定的三维无限的晶体结构。从而得到了各个模型的稳定结构的晶胞参数、密度、内聚能等。结果表明,所有顺式模型都比相应的反式模型的密度来的大,更接近实验值;所有顺式模型都比相应的反式模型的内聚能来的大。这说明,顺式模型比反式模型更稳定。具有“横方向”平行链间排列的比反平行的稳定。两根链在晶胞中的位置为“角”“边”的比“角”“心”的稳定。结果表明,晶胞中只有一个链比有两个链的更稳定。

虽然在实验上没有得到确定的结构,但实验结果可以说明上述分子模拟的结果是合理的。图 12.1.6 给出了 PBZO 纺丝后样品的 X 光照片,在 600℃ 退火后的照片,以及在 650℃ 退火后的照片。从中可见,在子午线方向上有一些亮线。这些亮线显然不能用来确定晶体结构,因为这是不规则的晶体结构的贡献。分子模

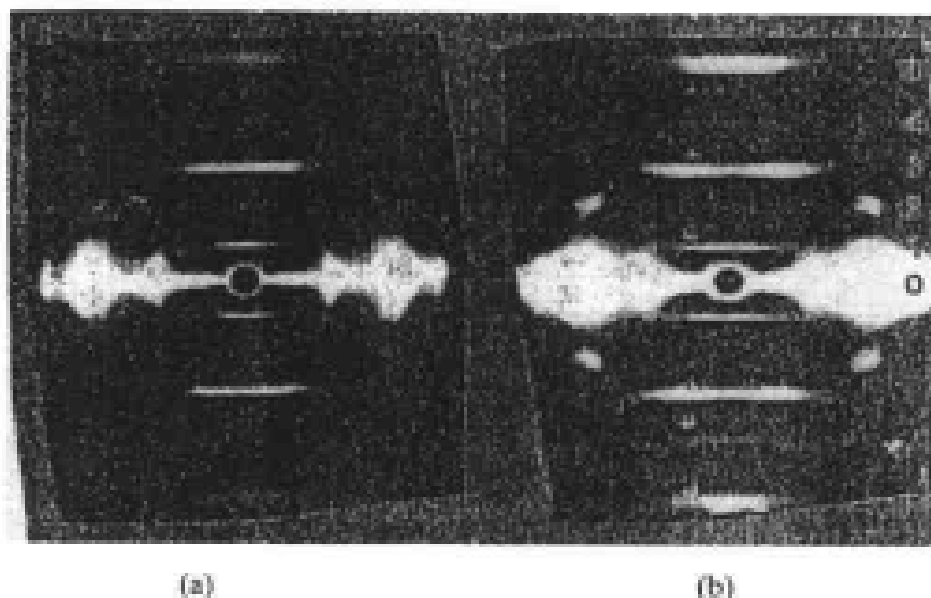


图 12.1.6 PBZO 纤维的 X 光照片
(a) 600℃ ; (b) 650℃

拟预报的最稳定的晶体结构是模型Ⅰ和模型Ⅲ。从这两个模型模拟的 X 光照片(图 12.1.7)可以发现,它们在子午线方向上离散衍射点的叠加能够形成那些亮线。或者说,一般得到的 PBZO 的样品是混合的晶体结构,有多种晶型的区域,并且主要的是上述两种晶型。模型Ⅰ与模型Ⅲ的晶胞参数 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 分别是

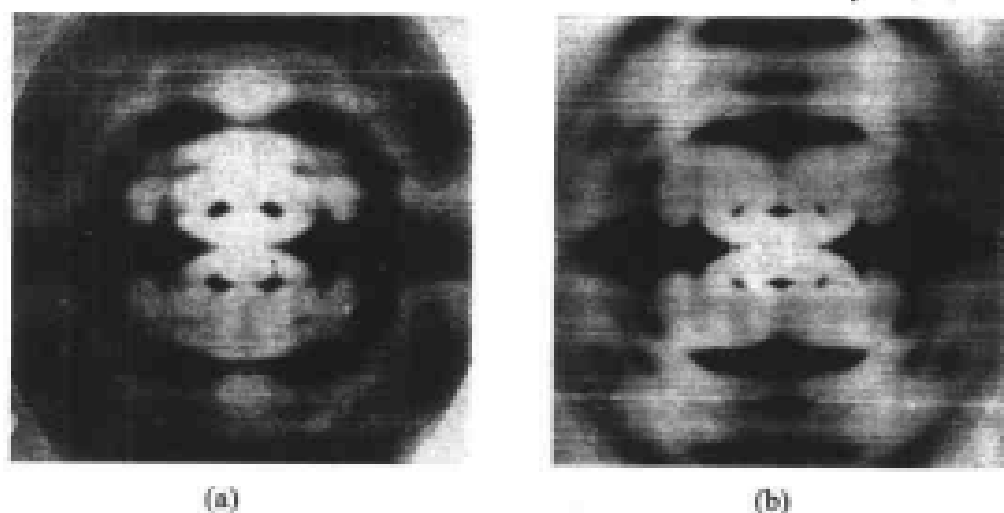


图 12.1.7 模拟的 PBZO 晶体模型的 X 光照片
(a) 模型Ⅰ ; (b) 模型Ⅲ

0.625nm、0.390nm、1.217nm、117°、74°、80° 和 1.085nm、0.363nm、1.217nm、90°、90°、98°。模型Ⅲ的晶胞参数与从实验结果中推测出来的 1.12nm、0.354nm、1.205nm、90°、90°、101.3°^[3] 很靠近。从实验的照片还可以发现,较高温退火的结构,其 X 光衍射的照片中,那些亮线的两端比低温退火的更显出离散的衍射点。对比模拟的结果,这些随着结构的不断有序化而增多的结构正是模型Ⅰ,和模拟预报的模型Ⅰ的结构最稳定相符。

晶型Ⅰ是晶胞里只含一根分子链,晶型Ⅲ的晶胞里有两根分子链。在链轴方向上分子链间都有约 0.325 nm 的位移。它们的晶体结构的侧视示意图见图 12.1.8。它们的差别主要在于链间位移的方向是一致还是不一致,或者说,分子链扩散的程度是多还是少。很明显,稳定的晶型需要更多的分子链扩散。

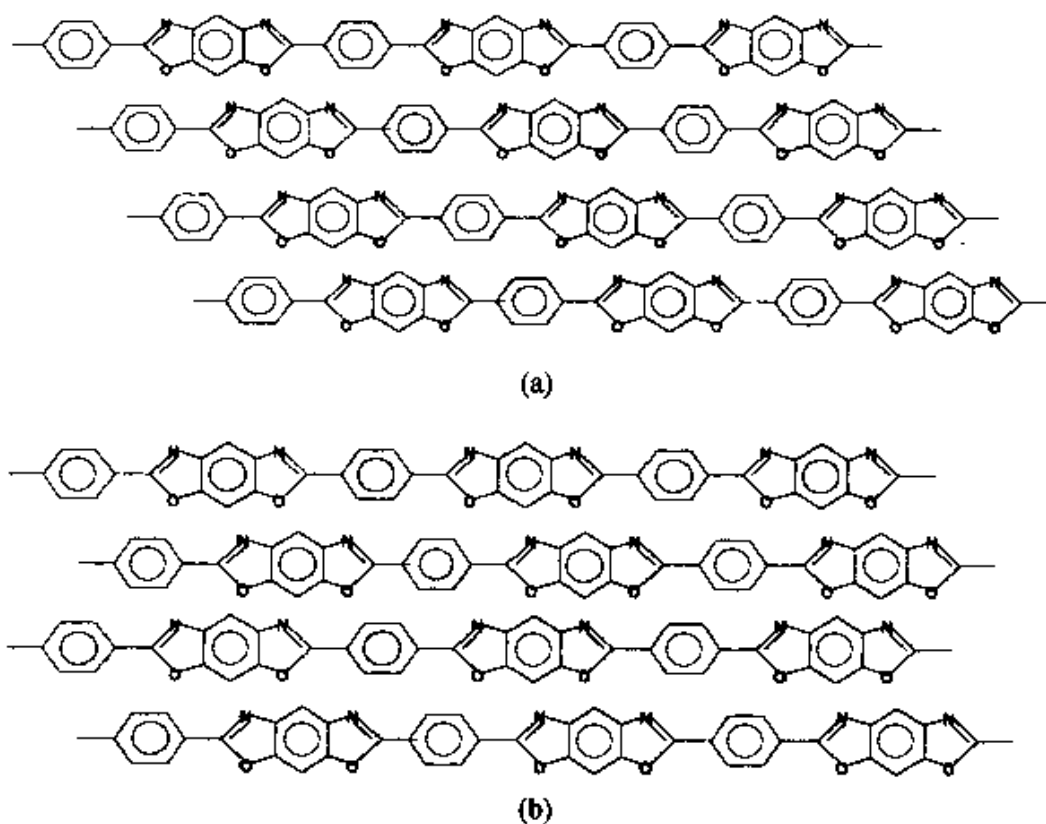


图 12.1.8 模拟的聚对苯基苯并二噁唑晶型Ⅰ(a)
和晶型Ⅲ(b)的晶体结构示意图

12.2 力学性质的模拟

晶体的力学性质可以通过分子力学得到。通过 DREIDING 力场我们得到了聚乙烯、聚对苯二甲酰对苯二胺(俗名:Kevlar)与聚对苯甲酰胺的晶体结构^[4],见图 12.2.1。该结果与实验值的差别小于 3%。首先模拟出高分子的晶体结构之后,在合适的分子力场中,分子链在循环边界条件的处理下形成三维无限有序的晶体。然后在各个方向上分别加一定的拉力、压力或剪切力,整个晶体就会在新的相互作用力场中平衡。其中的机理是,晶体的形变 Δl 将通过分子内键长 Δr 、键角 $\Delta \phi$ 、扭转角 $\Delta \tau$ 等的形变实现。

$$\Delta l = \sum_i \frac{\partial l}{\partial r_i} \Delta r_i + \sum_j \frac{\partial l}{\partial \phi_j} \Delta \phi_j + \sum_k \frac{\partial l}{\partial \tau_k} \Delta \tau_k \quad (12.2.1)$$

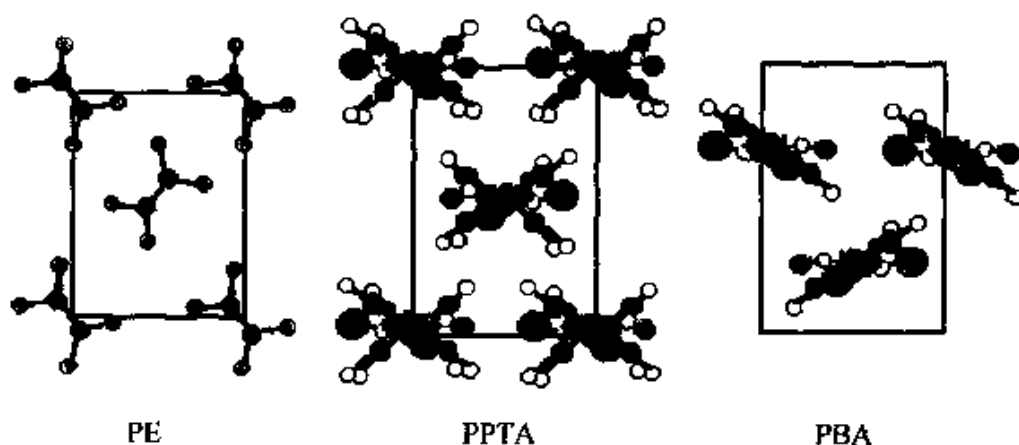


图 12.2.1 模拟的聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)和聚对苯甲酰胺(PBA)的晶体结构

施加外力之前,晶格中分子链上的每一个原子已经在分子内与分子间的相互作用下达到了稳定势阱的平衡点。施加外力之后,分子链上的每一个原子将在分子内、分子间势能与外力场,三方面构成的新的势能面上滑向新的平衡点。这样,在晶体上所加的力是已知的,受该力后晶体的形变可以从平衡后的晶体结构中量出来。根据这样的计算机实验,就可以绘制出该高分子晶体的

各种应力应变曲线。从而得到高分子的比较可靠的各向异性弹性常数^[9]。用这种分子模拟技术可以预报实验上难以测定的晶体结构的力学性质。像国际上新开发的高性能宇航树脂材料 (PPZT, PPZO) 很难制备成三维有序的样品。研究结果表明, 分子模拟技术可以帮助我们得到更深入的信息, 并预报出该高分子合理的晶体结构。

表 12.2.1 高分子晶体的各向异性弹性常数

聚合物	E_x	E_y	E_z	G_{yx}	G_{zx}	G_{zy}	μ_{xy}	μ_{xz}	μ_{yz}
PE	10.7	8.4	279.5	3.7	1.5	8.3	0.215	0.025	0.472
PBA	12.8	60.8	322.3	14.0	0.9	8.9	0.259	0.331	0.872
PPTA	14.9	80.1	335.7	15.4	0.7	5.2	0.199	0.496	0.717

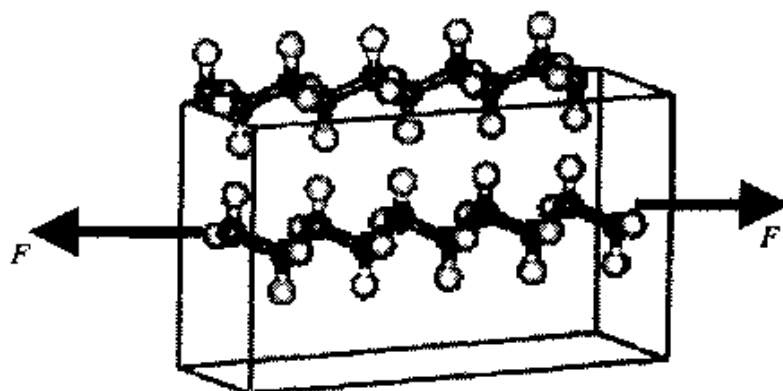


图 12.2.2 模拟高分子晶体受力形变的示意图

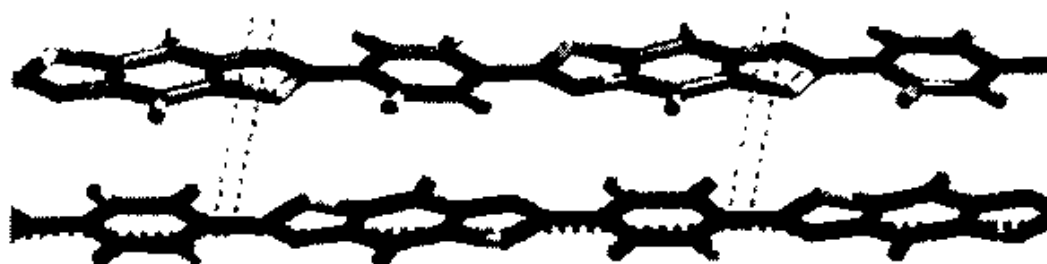


图 12.2.3 模拟的聚对苯撑苯并二噻唑在稳定晶体中的分子链

用这种分子模拟技术可以洞察高分子链在晶体中受力形变的

机理。由于在模拟计算中分子力场的组成是已知的,其中各种组分的贡献也都可以计算出来。这些组分就是上面提到的键合项与非键合项,即键伸缩、键角弯曲、键扭转、键角面外弯曲,以及静电能、范德华能、氢键能等子项构成。在应力应变过程的模拟中,各个子项的变化都计算出来了。因此,我们可以从中分析出分子结构的哪些部分对材料模量的贡献最大。文献中,高分子晶体的理论模量都是 20 世纪 70 年代以来日本大坂大学的计算结果。他们用的是单分子链力学模型,在分子内键长、键角等的形变中,得出键角的形变对模量的贡献是主要的。这个理论导致了对芳香族聚合物理论模量的错误预报^[5]。近年来,用分子模拟的方法模拟了高分子晶体的受力形变过程,证明了过去用单分子链力学模型描述的形变机理是错误的^[4]。这是因为,横向的形变将受到晶格能的强烈限制而单链模型难以体现。通过分子模拟的晶体结构考察分子链在其中受力形变的机理,结果说明,键长的形变是芳香族聚合物晶体模量的主要贡献者,见图 12.2.4。

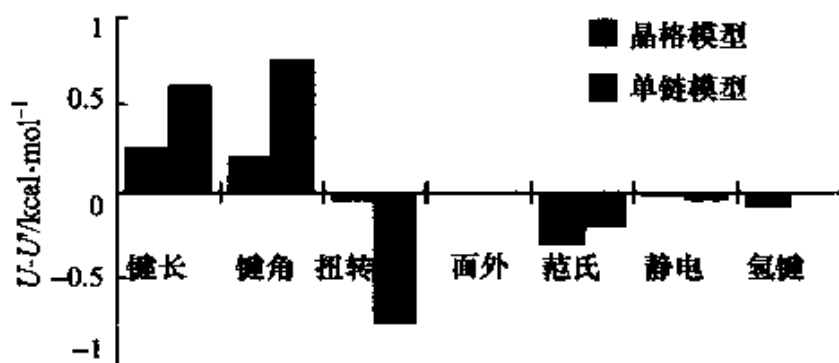


图 12.2.4 模拟的形变前后各能量子项的变化

模拟的两种模型的结构,在形变前后各能量子项的变化还告诉我们一个十分重要的问题。那就是,高分子的内坐标在结晶结构中无定形结构中的受力的响应是不同的。晶格模型的响应说明在结晶结构中键长键角是主要响应者。而单链模型表明,在无定形结构中扭转二面角却成了主要角色。这对我们分析非晶塑料

形变时的微观机理大有帮助。

正确的形变机理对于新的高分子力学材料的设计是十分重要的。材料科学家提出的改进方案,如改变分子链上的基团,改变分子链上的原子等,都可以通过这种分子模拟技术对其最终的力学性能进行判断。很明显,在屏幕上合成这些高分子之快,鉴定结构之方便,确定力学模量之可靠,足以给我们提供一个新的设计高分子力学材料的有力武器。

参 考 文 献

- [1] S. J. Krause, T.B. Haddock, D.L. Vezie, P.G. Lenhert, et al, Morphology and properties of rigid-rod poly(p-phenylene benzobisoxazole)(PBO) and stiff-chain poly(2,5(6)- benzoxazole) (ABPBO)fibres. Polymer, 1988, 29, 1354.
- [2] D. C. Kartin, E.L. Thomas, Ultrastructure of poly(pphenylene benzobisoxazole) fibers. Macromolecules, 1991,24,2450.
- [3] A. V. Fratini, P. G. Lenhert, T.J. Resch, W.W. Adams, Materials Research Society Symposia Proceedings, 1989, 134,465.
- [4] X. Yang and S. L. Hsu, Application of Molecular Simulation Technique to Calculate Structure and Define Deformation Mechanisms of High-Performance Polymers. Macromolecules, 1991, 24,6680.
- [5] K. Nakamae, et al, Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions of some aromatic polyamides, aromatic polyesters, and aromatic polyether ketone. Polymer J., 1987, 19,451.

第十三章 高分子玻璃态的运动 与玻璃化转变

因为非晶态的结构与运动特征,一直是凝聚态物理中非常重要、十分活跃的前沿。为了认清玻璃态的结构,我们首先研究了聚合物玻璃态的分子运动从单键到多键单元的特征。分子链上单个骨架键的构象态跃迁概率在描述非晶态高分子链“冻结”的程度上有明显的作用。多个键组成的链段的运动从较大的尺寸上描述了分子链聚集的结构性质的差别。还探讨了分子链构象态跃迁行为在玻璃化转变前后的特征,发现有“深度跃迁”与“浅度跃迁”之分。在预报具有较高的玻璃化转变温度(T_g)的高分子材料的研究中,发现目前的估算方法对于聚酰亚胺类聚合物的 T_g 的预报失准。在本章中主要的研究方法是分子动力学方法(MD)。

13.1 聚合物玻璃态的分子运动 从单键到多键单元的特征

分子链的运动单元从一个 σ 键到整个分子链有许多层次。对于单个 σ 键的内旋转运动,有两种运动方式:(1)小幅度扭转,二面角 $\tau < 40^\circ \sim 60^\circ$; (2)大幅度跃迁, $60^\circ < \tau < 120^\circ$ 。后面一种能发生局部构象态之间的跃迁行为,称作构象态跃迁,其时间尺度约在 $1 \sim 10\text{ps}$ 。这是高分子链最基本的运动模式。该运动模式是高分子链线团改变形状的根源。物理老化的实验结果说明,在玻璃态, σ 键的构象态跃迁并未被“冻结”而是仍然发生。

确定构象态跃迁的方法是该研究之首要问题。在文献上,用构象态跃迁速率描述高分子体系的研究有一些报道,然而对如何从 MD 的轨迹文件中确定构象态跃迁的具体方法没有详细的说

明。Sumpter^[1]等提出了以二面角的旋转超过 90° 为限来确定构象态跃迁的发生。我们把该法称做“二面角限定法”。我们仔细地确定了实施该法的细节。如在 $180^\circ \sim 120^\circ$ 这个区间(图 13.1.1), 只有顺时针内旋转 90° 以上者才能算做一次跃迁。另外, 我们还发展了一种确定构象态跃迁方法, 该法称做“构象态编码法”^[2]。

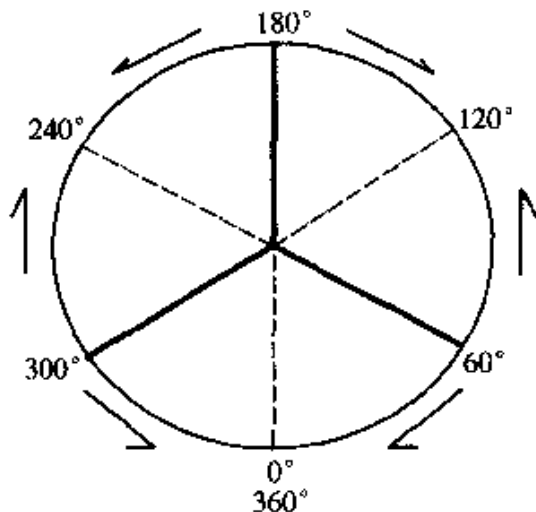


图 13.1.1 σ 键内旋转的 3 个稳态、3 个位垒和 6 个区

“构象态编码法”是我们提出的比较合理地确定构象态跃迁的方法(详见 13.2 节)。在 σ 键的内旋转中(见图 13.1.2), 从一个

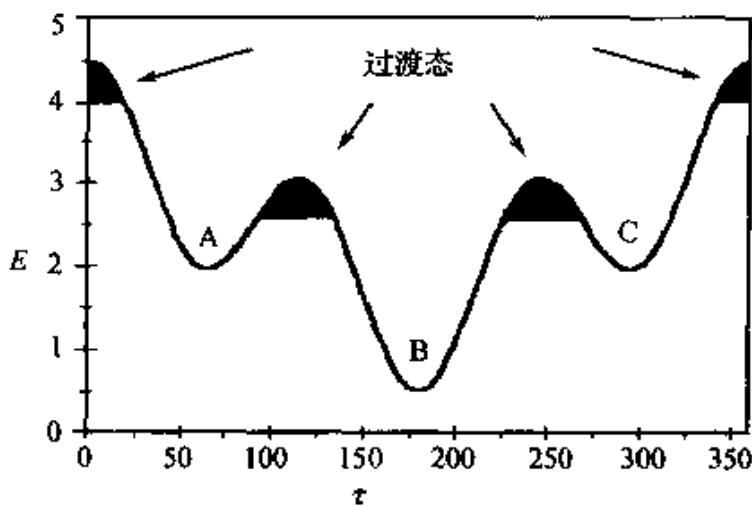


图 13.1.2 过渡态编码法示意图

A、B、C 为三种不同的构象态, 阴影部分为过渡态

构象态向另一个构象态跃迁要经过一个位垒,在这个位垒上的状态通常称“过渡态”。由于在实际情况下, σ 键这样的内旋转所引起的接近、到达以及越过位垒顶点的行为,并不都能成为一次“跃迁”行为。其中有许多都会返回,而不能达到另一构象态。因此,过渡态不是一点,或某一个二面角所能确定的,它应当有一个范围。研究结果发现,过渡态的宽度在 $\pm 20^\circ \sim \pm 30^\circ$ 为宜;构象态编码法在聚合物的构象态分布复杂的情况下有不可替代的长处。构象态编码法证实了固定二面角法在一般情况下预报构象态跃迁速率是合理的。但是,在接近 T_g 和高于 T_g 的情况下,固定二面角法丢掉了许多跃迁者。对于无规聚丙烯, $T_g = \sim 270K$ 。该情况如图 13.1.3 所描述。该结果表明,在 T_g 以下, σ 键的构象态跃迁依然活跃。

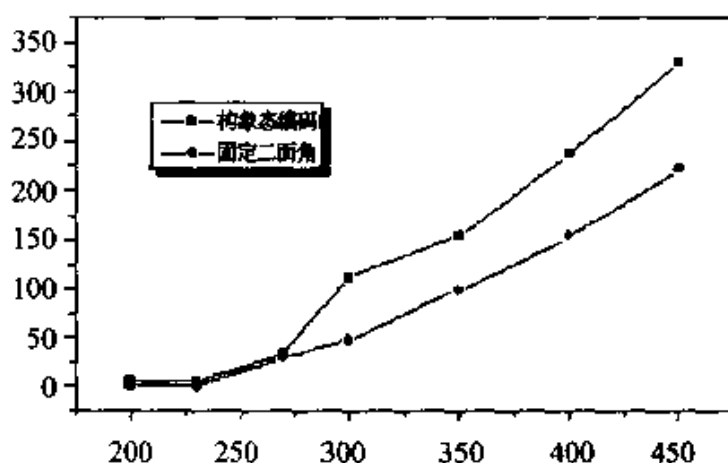


图 13.1.3 无规立构聚丙烯分子链在 200~500K 的构象态跃迁速率
构象态编码法■;固定二面角法●

我们采用三维周期边界条件模拟过 100 个重复单元的聚氯乙烯(PVC)链本体,以了解 T_g 附近的运动特点。研究结果表明当温度从 200K 升到 500K 时体系的比容在 400K 附近出现拐点(图 13.1.4)。这个温度和 T_g 的实验值基本吻合。同时,分析计算出分子链的构象态跃迁速率在 400K 附近也出现了类似的拐点。当然,因为该跃迁速率是用固定二面角法得到的,有一定的误差。但仍可说明在 T_g 附近高分子本体的宏观性质表现出了和高分子链

微观运动类似的转变。也就是说,从高分子链的最短的运动单元就能够表征玻璃化过程。

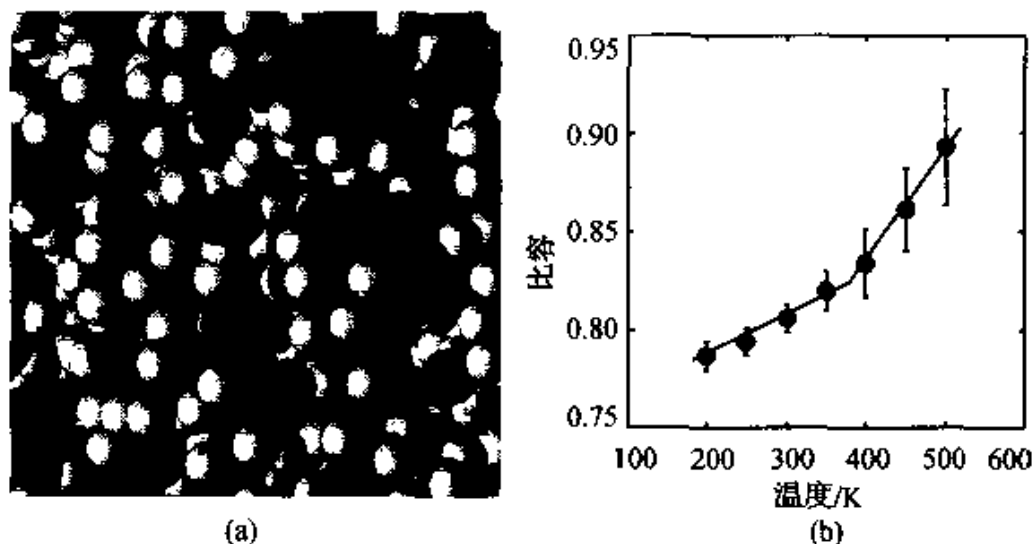


图 13.1.4 模拟的聚氯乙烯结构与从比容看到的 T_g

对于多个键的运动,我们考察玻璃态中与链段长度有关的运动,提出了考察一定长度 l 的链段的平均形变,或均方弯曲的方案。因为分子链上一定长度的链段,如 10 个键的,其两个末端每时每刻都在改变着它们之间的距离 r 。在一定的相关时间内的变化 Δr (见图 13.1.5),在整个分子链上进行平均,就可以得到各种长度的链段的运动特征。



图 13.1.5 考察长度 l 的链段的平均形变的示意图

为了描述长度 l 的链段的平均形变,我们定义如下函数

$$F(l) = \frac{1}{mt} \sum_{k=1}^m \int_0^t \left\langle |r(l,0) - r(l,\tau)|^2 \right\rangle_k dt \quad (13.1.1)$$

其中： r 为该链段的末端距； τ 为相关时间； m 为所考察链段的个数；尖括号里是链段弯曲的时间相关函数； t 为平均的时间。空间的平均是沿着分子链进行的。

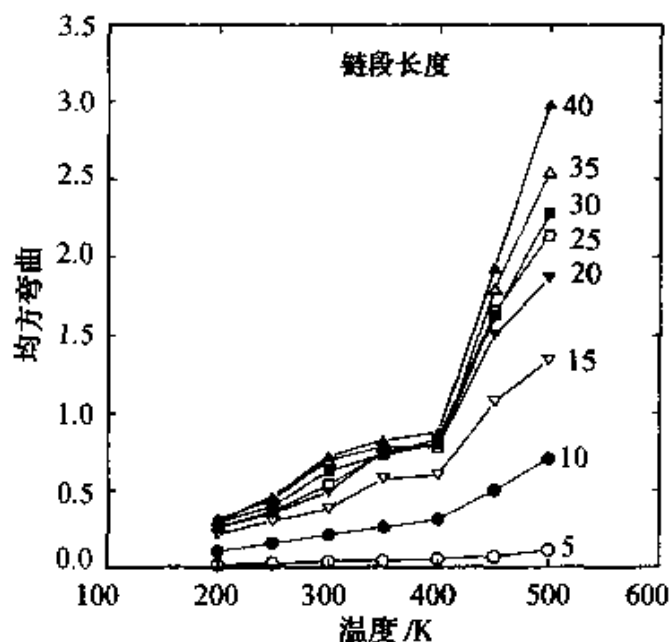


图 13.1.6 聚氯乙烯的各种长度的链段的平均形变行为
图中数字减 1 为链段的键的数目

所考察链段的长度(主链碳原子数),除了最短的(4 个键的),它们在 T_g 附近都有拐点。在 T_g 附近 400K 处,链段长度在 20 以上的,其均方弯曲都降到 $1.0(\text{\AA}^2/\text{ps} \cdot \text{链段})$ 以下,并挤在一个很窄的范围内。该结果说明,几十个键以上的长链段的运动在进入玻璃态时被“冻结”,运动幅度都几乎与链段长度为 20 的一样。该幅度相当于玻璃化温度以上十几个键的链段弯曲的情况(15ps 内的平均)。另一方面,长度为 5 的均方弯曲在 T_g 附近 400K 处没有拐点。该结果说明,链段长度 5 以下的运动幅度在玻璃化转变时并不受影响。

从聚氯乙烯的原子的均方根位移来看(图 13.1.7),在玻璃态 200K,碳原子是在 $\sim 5\text{\AA}$ 的笼子里做受限运动(图 13.1.8)。从单个

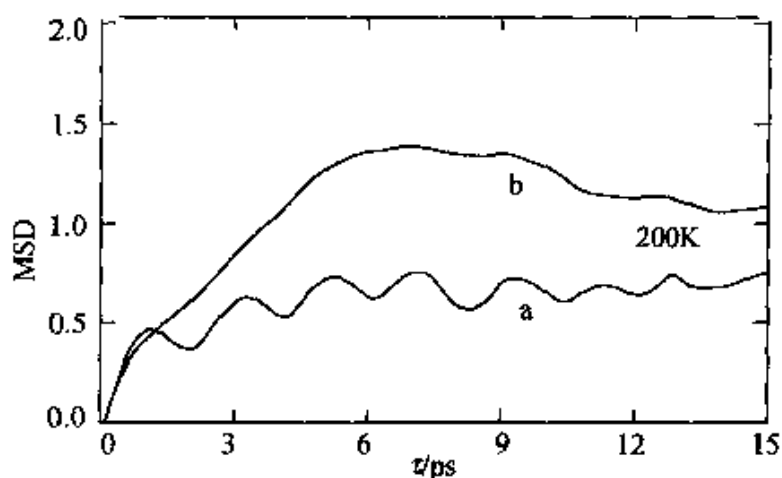


图 13.1.7 聚氯乙烯的原子的均方根位移与相关时间的关系
(a)孤立碳原子在 200K;(b)9 个碳原子的平均在 200K

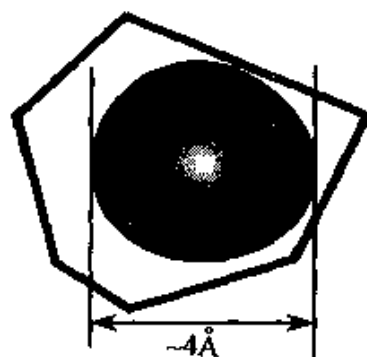


图 13.1.8 原子在玻璃态受限于笼中的示意图

原子来看,其运动的周期约在 2ps 。从 9 个原子的情况看,其运动的周期约在 7ps 。

上述结果勾画出玻璃态的结构图像。在结构无定形的前提下,由十几个骨架键组成的区域内有运动发生,而在更大的范围内看不到物质的交换。这是进入玻璃态后被“冻结”的结构特征。

13.2 聚合物在玻璃化转变前后的构象态跃迁行为

玻璃化转变在高聚物中是一种普遍现象,因为即使结晶高聚物也难以形成 100% 的结晶,总有非晶区存在。高聚物的许多物

理性质在玻璃化转变时都会发生急剧变化。这使得玻璃化温度 T_g 成为应用非晶高聚物所需知道的最重要的参数。另一方面,它所包含的丰富的物理现象和可观的应用前景也使得聚合物的玻璃态结构与玻璃化转变,一直是凝聚态物理中非常重要、十分活跃的前沿。

高分子链的构象态跃迁是高分子链线团结构演变的最基本的运动。这种跃迁的速率,即单位时间内平均每个键有几次跃迁,是与高分子链的化学结构相关的。这种跃迁的速率,当然应该和分子链运动的方式相关,如几个键的运动,几十个键的运动,还是几百个键、几万个键的运动等。一般,这种跃迁速率为 $10^{10} \sim 10^{12} \text{秒}^{-1} \cdot \text{键}^{-1}$ 。

从实验上确定该跃迁速率是比较困难的。一般用振动光谱可以测定不同构象的比例,它服从玻尔兹曼分布。然而,构象变化的跃迁速率是动力学问题,尚无实验可以准确地测量。分子动力学方法是可以模拟出该跃迁速率的。

目前,用 MD 方法研究构象态跃迁速率的工作已有发表^[3~6]。然而,得到的跃迁速率与温度的关系都表现出与 T_g 无关。这显然不够合理,需要深入研究。

首先,如何确定一次构象态跃迁的发生,其标准各有所异。Theodorou^[3]认为要从一个构象态的阱底到另一个态的阱底。但没有确定阱底的宽度。Boyd 认为,要跃迁到阱底,在 $\pm 5^\circ$ 或 $\pm 10^\circ$ 以内^[4]。Roe 和 Brown 认为,只要越过位垒的顶点就算做一次跃迁^[5,6]。还有上节提出的 Sumpter 的固定二面角转 90° 的方法。

我们用“构象态编码法”,在各种不同的过渡态宽度的情况下,考察上述确定构象态跃迁发生的判据。

“构象态编码法”就是把 σ 键的二面角从 0° 到 360° 分成若干个构象态与过渡态,如图 13.1.2 所示。每一个态都指定一个编码,如 1,2,3 等。从每一个动态结构中计算各个键的二面角,给定编码。并检查该编码与上次记录的编码有否改变。如改变了,记录一次跃迁。如进入了过渡态,不算跃迁;出过渡态的要看所在的

构象态与进入过渡态之前的构象态是否一致。不一致的,算做一次跃迁。

模拟的模型体系是无规聚丙烯(APP)。APP 链模型的主链由 800 个键(即 400 个重复单元)构成,并且对化学基团使用了质点近似。采用的组合原子包括如下三种:CH、CH₂、CH₃。整个单链高分子的无规立构度取全同二元组(*meso*)31%、间同二元组(*racemic*)69%。

整个计算过程分成两个部分:一是用 CERIUS2 软件进行“分子动态模拟”,产生出所需的分子轨迹文件;二是用自编的程序对该文件进行处理,得到跃迁速率。在第一部分中,分子力场采用 DREIDING II^[7]力场。平衡分子动态方法我们选用了 Hoover 等热法中的 constant NVT^[8]。这是因为该方法中分子可以从热池中吸收能量以克服旋转位垒,这对抽样构象空间来说是非常有利的。积分步长为 10^{-15} s(fs);表征体系与热池耦合强度的松弛时间为 0.1ps;长程相互作用的有效距离为 9Å。在第二部分中我们采用了构象态编码法,过渡态宽度的变化用二面角的幅度表示,其范围是 $\pm 5^\circ$ 、 $\pm 10^\circ$ 、 $\pm 15^\circ$ 、 $\pm 20^\circ$ 、 $\pm 25^\circ$ 、 $\pm 30^\circ$ 、 $\pm 35^\circ$ 、 $\pm 40^\circ$ 、 $\pm 45^\circ$ 、 $\pm 50^\circ$ 、 $\pm 55^\circ$ 。

模拟的不同温度的 APP 的比体积与温度作图见图 13.2.1。

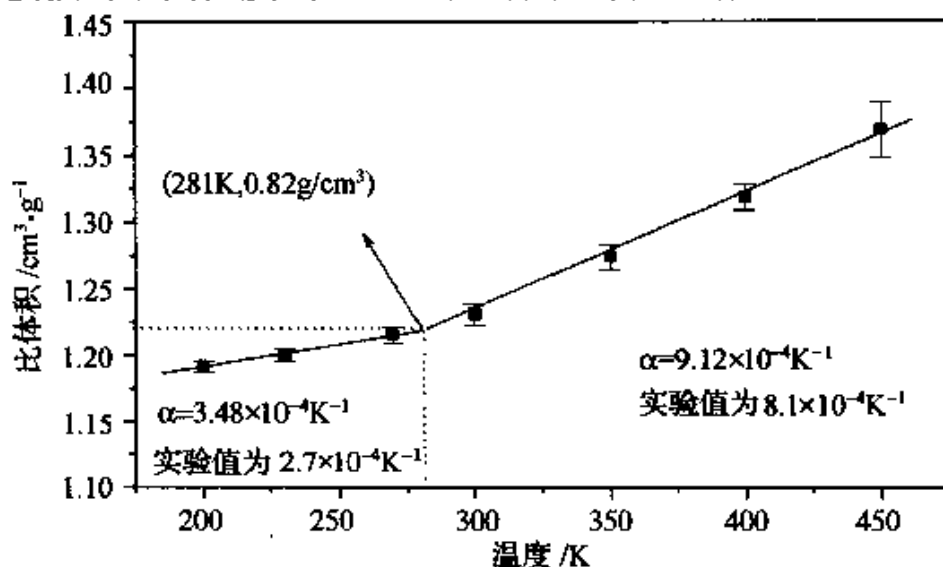


图 13.2.1 MD 模拟的 APP 的玻璃化转变温度与膨胀系数与实验符合较好

通过比容的变化,模拟的 APP 的 T_g 为 281K,膨胀系数 $3.48 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (T_g 以下), $9.12 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (T_g 以上),与实验值 $T_g = \sim 265\text{K}$,膨胀系数 $2.7 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 和 $8.10 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 很接近。

从 MD 的轨迹文件中量出每个键的二面角,按着“构象态编码法”记录跃迁次数,用下式计算跃迁速率

$$R = \frac{N_{\text{跃迁}}}{N_{\text{二面角}} \cdot t_{\text{总}}} \quad (13.2.1)$$

在模拟中为了考察其他作者使用的判据的情况,我们从位垒的顶点分别取 $\pm 5^\circ$ 、 $\pm 10^\circ$ 、 $\pm 15^\circ$ 、 $\pm 20^\circ$ 、 $\pm 25^\circ$ 、 $\pm 30^\circ$ 、 $\pm 35^\circ$ 、 $\pm 40^\circ$ 、 $\pm 45^\circ$ 、 $\pm 50^\circ$ 、 $\pm 55^\circ$ 为过渡态的宽度,即在其中的即在过渡态。该定义恰好和其他作者(如 Boyd)从势阱中心点展宽势阱范围的表示: $\pm 5^\circ$ 、 $\pm 10^\circ$ 的相同。

按上述方法处理数据,得到了跃迁速率和温度的函数。从它们的行为来看,可以分成三组:第一组的曲线的变化与 T_g 无关。它们较好地被构象异构化速率的过渡态理论所描述^[9]

$$K = ATe^{-\frac{\Delta E_{\text{活化}}}{RT}} \quad (13.2.2)$$

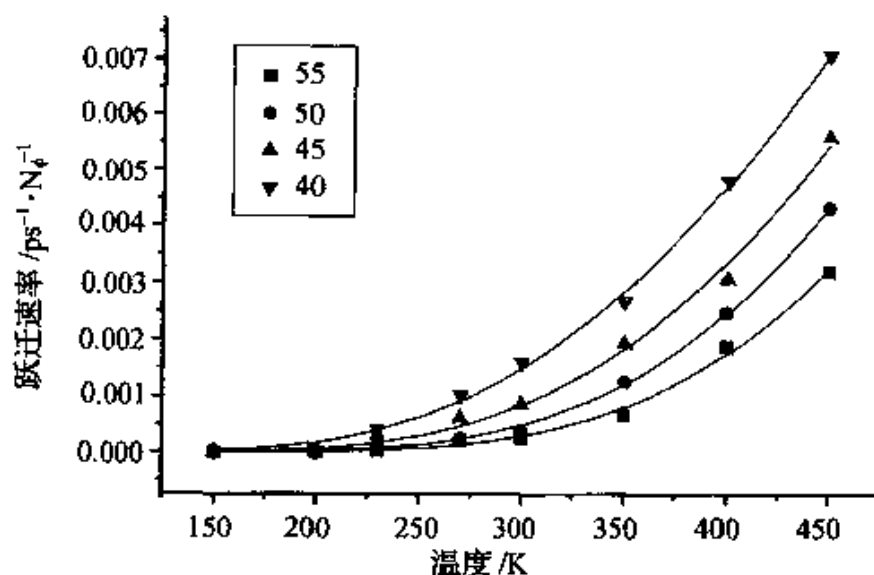


图 13.2.2 模拟的过渡态的宽度为 $\pm 40^\circ$ 、 $\pm 45^\circ$ 、 $\pm 50^\circ$ 、 $\pm 55^\circ$ (第一组)的跃迁速率与温度的函数

第二组的曲线具有过渡态宽度为 $\pm 15^\circ$ 、 $\pm 20^\circ$ 、 $\pm 25^\circ$ 、 $\pm 30^\circ$ 、 $\pm 35^\circ$ 。它们有不同的行为,见图 13.2.3。它们对 T_g 有响应。在 T_g 后约 20° 曲线明显进入了一个新的状态,而且前后两段都符合式(13.2.2)。

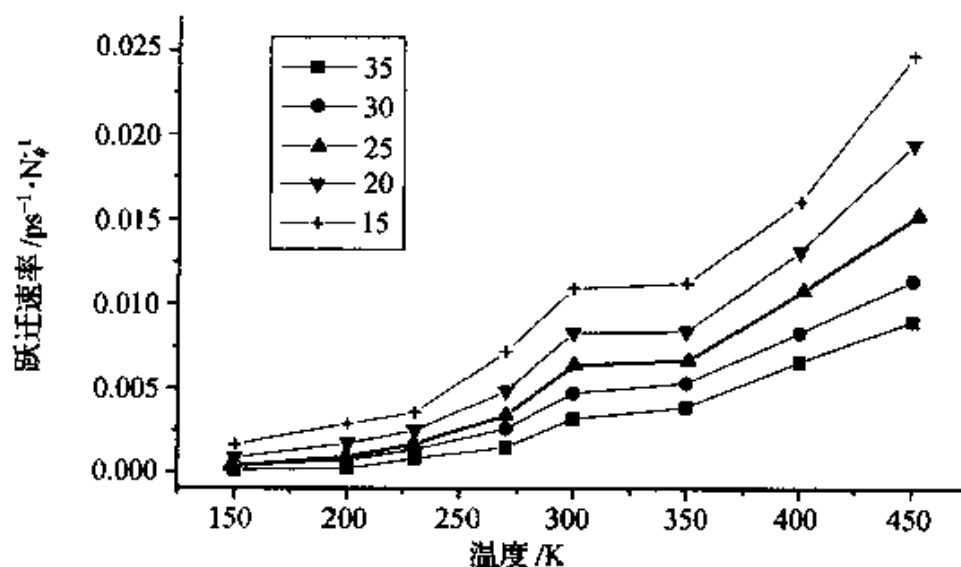


图 13.2.3 模拟的过渡态的宽度为 $\pm 15^\circ$ 、 $\pm 20^\circ$ 、 $\pm 25^\circ$ 、 $\pm 30^\circ$ 、 $\pm 35^\circ$ (第二组)的跃迁速率与温度的函数

第三组曲线的过渡态宽度为 $\pm 0^\circ$ 、 $\pm 5^\circ$ 、 $\pm 10^\circ$ 。它们也与 T_g 有关。由此可以看出,跃迁的深浅影响其与 T_g 的关系。我们可

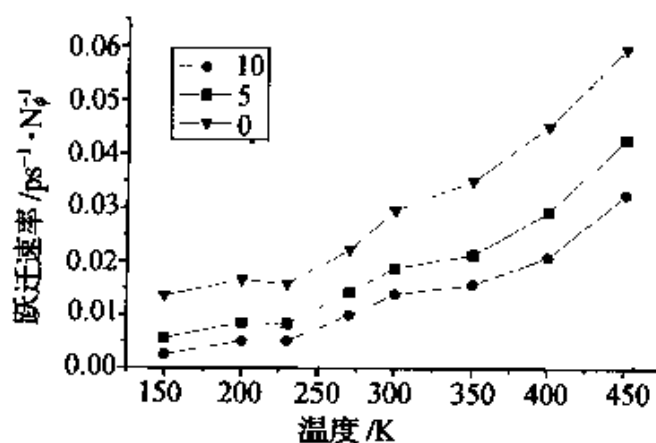


图 13.2.4 模拟的过渡态的宽度为 $\pm 0^\circ$ 、 $\pm 5^\circ$ 、 $\pm 10^\circ$ (第三组)的跃迁速率与温度的函数

以定义一个“深度跃迁”和一个“浅度跃迁”。当跃迁的深度超过 40° ,或者说势阱的深度低于 $\pm 20^\circ$ 时,为“深度跃迁”。而跃迁的深度小于 40° 时,为“浅度跃迁”。图 13.2.5 给出了这两种跃迁行为在 MD 模拟中记录的细节。综上所述,“深度跃迁”正是文献中研究的结果,其跃迁速率与 T_g 无关。我们得到的结论是“浅度跃迁”是聚合物经过 T_g 转变后力学性质产生显著变化的根本原因^[2]。

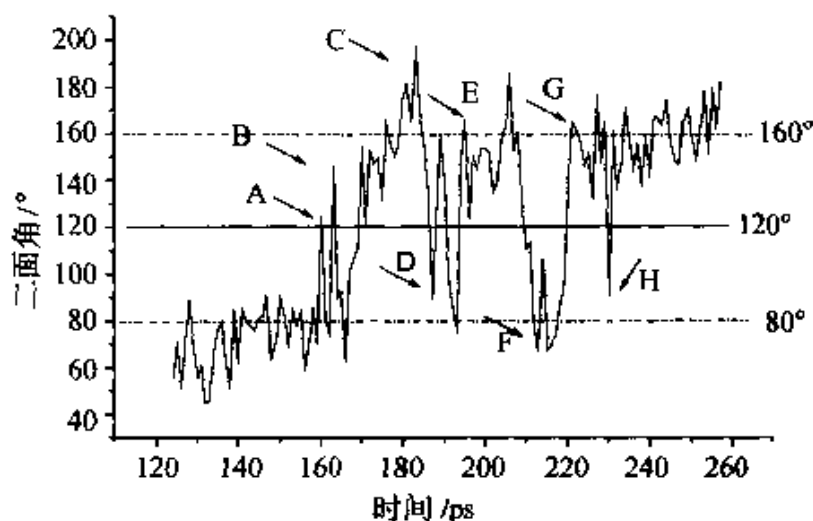
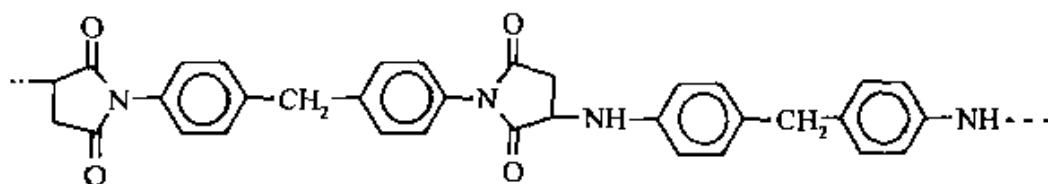


图 13.2.5 APP 一个键在 400K 的 MD 轨迹
“深度跃迁”的临界值为 $\pm 40^\circ$, 如 C, E, F, G;
“浅度跃迁”的有 A, B, D, H

13.3 高玻璃化转变温度材料的估算

我们使用的大部分工程塑料都是玻璃态。要提高这些工程塑料的使用温度,就要提高该工程塑料的 T_g , 而成为高玻璃化转变温度的材料。许多功能材料,如非线性光学聚合物材料,都需要有高的 T_g 。



聚酰亚胺类的高分子链具有较高的 T_g 。在进行分子设计的时候,人们需要对各种可能的聚合物结构的 T_g 进行估算。传统的化学基团加和法因缺乏合适的参数而无能为力。分子模拟方法正好有了用武之地。

对于图 13.3.1 中的 PI-1 的结构(10 个重复单元分子链)在不同的温度下做 MD 模拟计算。得到比体积与温度的曲线,见图 13.3.2。

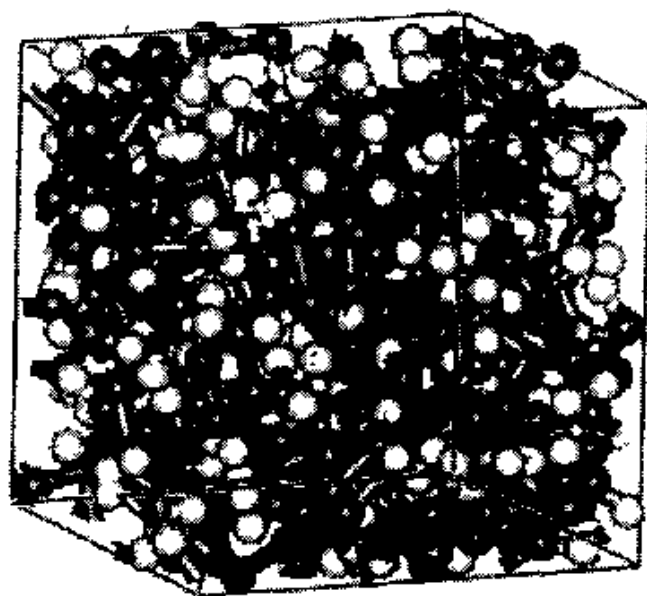


图 13.3.1 聚酰亚胺 PI-1 的化学结构和模拟的 10 个单元该结构分子链的周期边界的分子模型

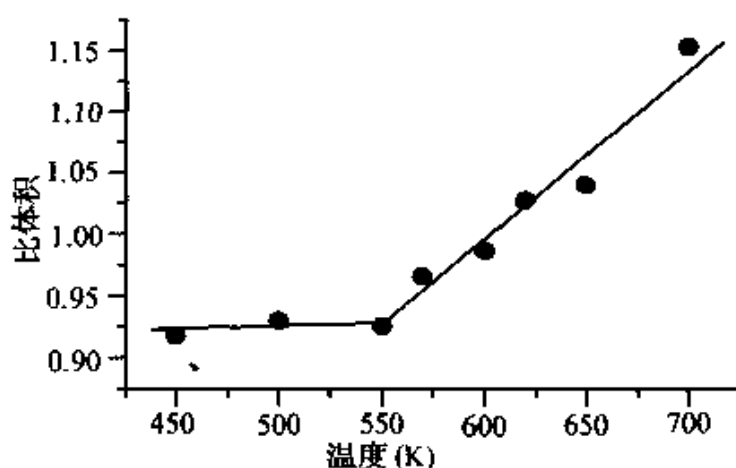


图 13.3.2 MD 模拟的聚酰亚胺 PI-1 的比体积与温度的关系

得到的 T_g 与实验值相符。另外,还模拟了其他两个聚酰亚胺,尽管结构比较复杂(图 13.3.3),模拟的 T_g 与实验值符合得也可以(见表 13.3.1)。

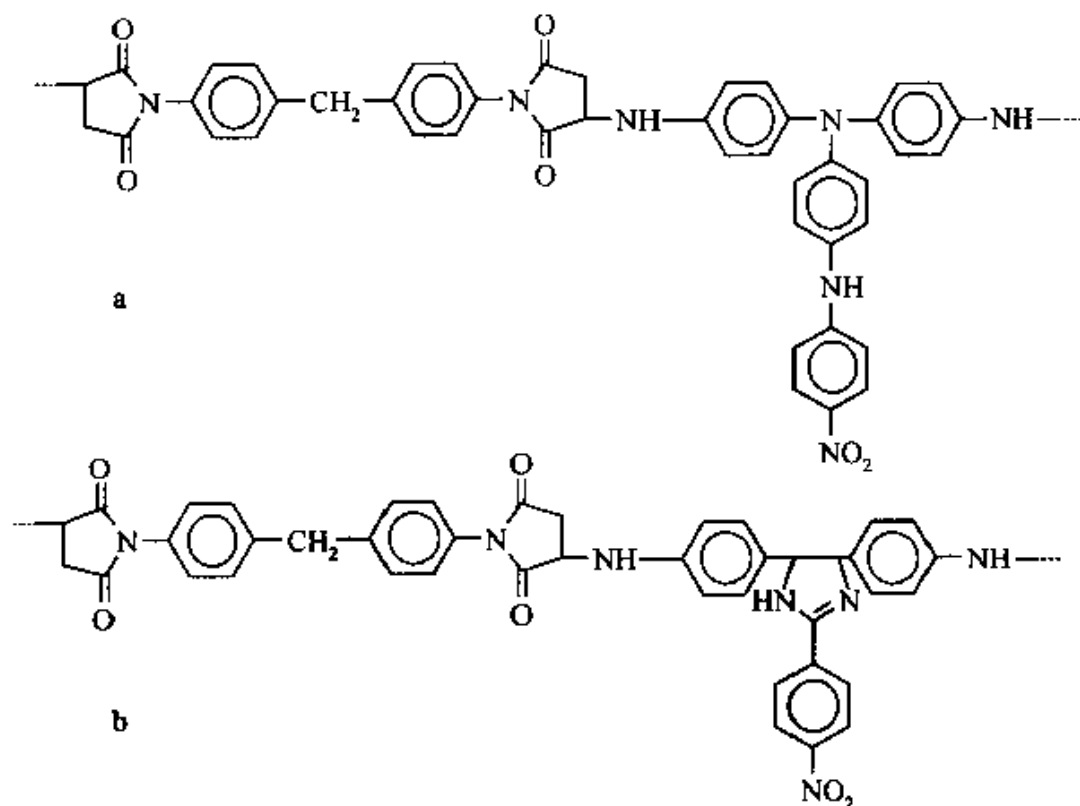


图 13.3.3 聚酰亚胺 PI-2(a)与 PI-3 的分子结构(b)

Bicerano 在 1993 年提出一种能够估算聚酰亚胺的方法^[10]。用它估算的结果见表 13.3.1,差别太大,难以接受。

表 13.3.1 三种聚酰亚胺 T_g 的 MD 值、估算值与实验值

聚合物	MD/K	估算/K	实验/K
PI-1	550	468	549
PI-2	600	460	596
PI-3	530	467	535

参 考 文 献

- [1] B.G. Sumpter, D. W. Noid, B. Wunderlich. J. Chem. Phys., 1990, 93, 6875.
- [2] Taining Liang, Yong Yang, Dawei Guo, and Xiaozhen Yang", Conformational

transition behavior around glass transition temperature. *J. Chem. Phys.*, 2000, 12, 2016~2020.

- [3] K.F. Mansfield and D.N. Theodorou. *Macromolecules*, 1991, 24, 6283.
- [4] R. H. Boyd, R. H. Gee, J. Han. Y. Jin. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101, 788.
- [5] H. Takeuchi, R. J. Roe, *J. Chem. Phys.*, 1991, 94, 7458.
- [6] D. Brown and J. H. R. Clarke, *J. Chem. Phys.*, 1990, 93, 4117.
- [7] S. L. Mayo, B.D. Olafson, WAGoddard III. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 8897.
- [8] W. H. Hoover, *Phys. Rev. A*, 1985, 31, 1695.
- [9] H. G. Elias. *Macromolecular*, Vol 1, 96, New York: Plenum, 1977.
- [10] J. Bicerano. *Predictions of Polymer properties*. New York: Marcel Dekker, 1993.

第十四章 高分子链的结晶行为

近年来,单链聚合物凝聚态物理(单链玻璃体、单链橡胶态、甚至单链单晶)的研究特别活跃^[1~6]。单链聚合物凝聚态中不存在分子间缠结,只存在分子内的链段缠结,凝聚态颗粒小(几十纳米),而且具有高的比表面积,这些与聚合物本体不同的结构特点,使之表现出与聚合物本体不同的一些独特的性能。但是,单链聚合物颗粒太小,目前很难用实验手段来捕捉单链聚合物结晶过程的信息。分子动力学(MD)模拟方法为研究单链或寡链聚合物的物理转变过程提供了一种研究手段^[7~11]。我们借助计算机工具,用分子动力学模拟方法研究了真空中单链聚乙烯从伸直链状态开始在 300K 的结晶过程^[12,13],结果表明整个模拟过程可以分成三个阶段,与聚合物本体结晶过程中结晶成核、晶体生长和晶体完善相似。在此基础上,用 MD 方法模拟单链聚乙烯在不同温度下的结晶,旨在研究单链聚乙烯结晶过程对温度的依赖性。

Sundararajan^[14]首先研究了孤立的单链和四根链的聚乙烯的结晶过程,发现真空中的聚乙烯链通过链段的扩散调整,能自行排列形成规整的片晶(lamella)结构,片晶内链段束呈六方堆积;并发现伸直的聚乙烯链的结晶过程与分子链的扭转能和结晶温度相关:当结晶温度为 600K 或去除扭转位能时,伸直的聚乙烯分子链的结晶过程经历局部凝聚形成折叠链段微区的中间过渡态,然后这些微区的合并形成一个整体,通过链段调整形成片晶结构。Sundararajan^[15]进一步研究了聚乙烯链片晶的折叠厚度与链的扭转位垒(ΔE_{tor})密切相关: ΔE_{tor} 值越大,结晶得到的片晶越厚。我们最近^[16]研究了聚乙烯无规线团在无定形碳表面的结晶过程,得到的有序聚乙烯结晶结构中链段束是垂直碳表面的,而不是平躺在碳表面,与实验结果相符^[1]。Mattice^[17,18]研究了真空中完全伸

直的聚氯乙烯和聚反式 1,4-丁二烯链的凝聚过程分成两个阶段：首先是伸直分子链的全反式构象发生卷曲而导致分子链段折叠，分子链的尺寸(均方回转半径)急剧下降；在第二阶段，分子链尺寸进一步缓慢减小，直至达到一种动态稳定。

前人在研究聚合物本体的结晶过程中发现聚合物本体的结晶过程受热力学和动力学因素的控制，在不同的结晶温度下，聚合物本体的结晶成核生长机制可能不同^[19~21]。单链聚合物的结晶过程对结晶温度的依赖性目前很难用实验手段直接得到，用 MD 方法研究完全伸直的单链聚乙烯在不同温度的结晶过程，用能量、结构参数表征单链聚乙烯结晶过程对结晶温度的依赖性是一个可行之举。结果表明：结晶温度越高，从伸直链卷曲到形成规整的折叠链片晶结构的速度越快，这和高分子本体从熔体开始的结晶过程不同；结晶温度不同，结晶过程经过的中间状态不同，最后得到的片晶结构也不尽相同(在我们的模拟时间尺度内，小于 2ns)；同时我们还发现了生成晶体的扭转运动模式。

14.1 模拟方法和模型

链长为 800CH₂ 单元的单链聚乙烯链为研究对象，其起始状态为完全伸直的全反式构象，并把 CH₂ 近似处理为一个“质点”以简化计算。用商业软件 Cerius² 2.0 模拟结晶过程，采用正则系综(Canonical) Nosé-Hoover 分子动力学方法(恒温恒容过程，NVT)^[22]。该法允许体系和环境之间进行热交换。模拟结晶温度为 100、200、300、400 和 500K，每 0.1ps 调整体系的温度，使体系温度涨落限制在 ± 15K；模拟结晶时间为 1600ps，积分步长为 0.001ps；模拟结晶过程采用 DREIDING 2.21 分子力场，单键旋转位垒为 2 kcal·mol⁻¹，用 Lennard-Jones 6-12 函数计算非键原子间相互作用，长程相互作用的有效距离为 9.0Å。体系的总能量(E_{total})包括动能(E_k)和势能(E_p)。势能是成键原子能量(E_{valence})和非键原子能量(E_{nonbond})的加和。成键原子能量由键伸

缩能(E_{bond})、键角面内弯曲能(E_{angle})、二面角扭转能(E_{torsion})和原子的中心排斥能($E_{\text{unversion}}$)四项组成,而非键原子能量即范德华能量(E_{vdw})。在计算分子链中反式构象分数时,二面角为 $180 \pm 15^\circ$ 均计为反式构象。

分子链线团的形状可用回转半径张量^[23]来描述:一般来说,若 X_m, Y_m, Z_m 为 n 个原子体系的重心,体系中各原子坐标对重心的置换矩阵可用下面的 $n \times 3$ 矩阵表示

$$X = \begin{bmatrix} x_1 - x_m & y_1 - y_m & z_1 - z_m \\ x_2 - x_m & y_2 - y_m & z_2 - z_m \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_n - x_m & y_n - y_m & z_n - z_m \end{bmatrix} \quad (14.1.1)$$

而回转半径张量可以通过矩阵(14.1.1)的内积求算

$$S = \left(\frac{1}{n} \right) X^T X \quad (14.1.2)$$

回转半径张量的本征值给出 3 个互相垂直方向的分量 R_α^2 ($\alpha = x, y, z$), R_α 是分子链线团椭球的 3 个轴。

14.2 聚乙烯链在结晶过程中形态的变化

用计算机分子模拟方法能很方便地捕捉分子链线团形状随结晶时间的变化。图 14.2.1 给出了聚乙烯链线团在不同结晶温度下随结晶时间的变化。从图中可以看到,在不同的结晶温度下,伸直链的整个结晶过程大致都可分为 3 个阶段(和我们前面的研究结果相同^[12,13]):完全伸直的聚乙烯链在真空中的结晶过程,首先要经过伸直链的卷曲而凝聚成密度增大、能量和熵有利的分子链线团(我们称之为内聚阶段),在这个阶段,分子链的均方回转半径急剧减小,和 Mattice^[17,18]研究的完全伸直的聚氯乙烯和聚反式 1,4-丁二烯链的凝聚过程的第一个阶段相似;而后是通过分子链段间的局部调整而使分子链段排列逐步有序,逐渐形成有序排列的类似片晶的结构(有序化阶段);结晶得到的片晶结构不断地动

态调整,能量和结构比较稳定(调整阶段)。

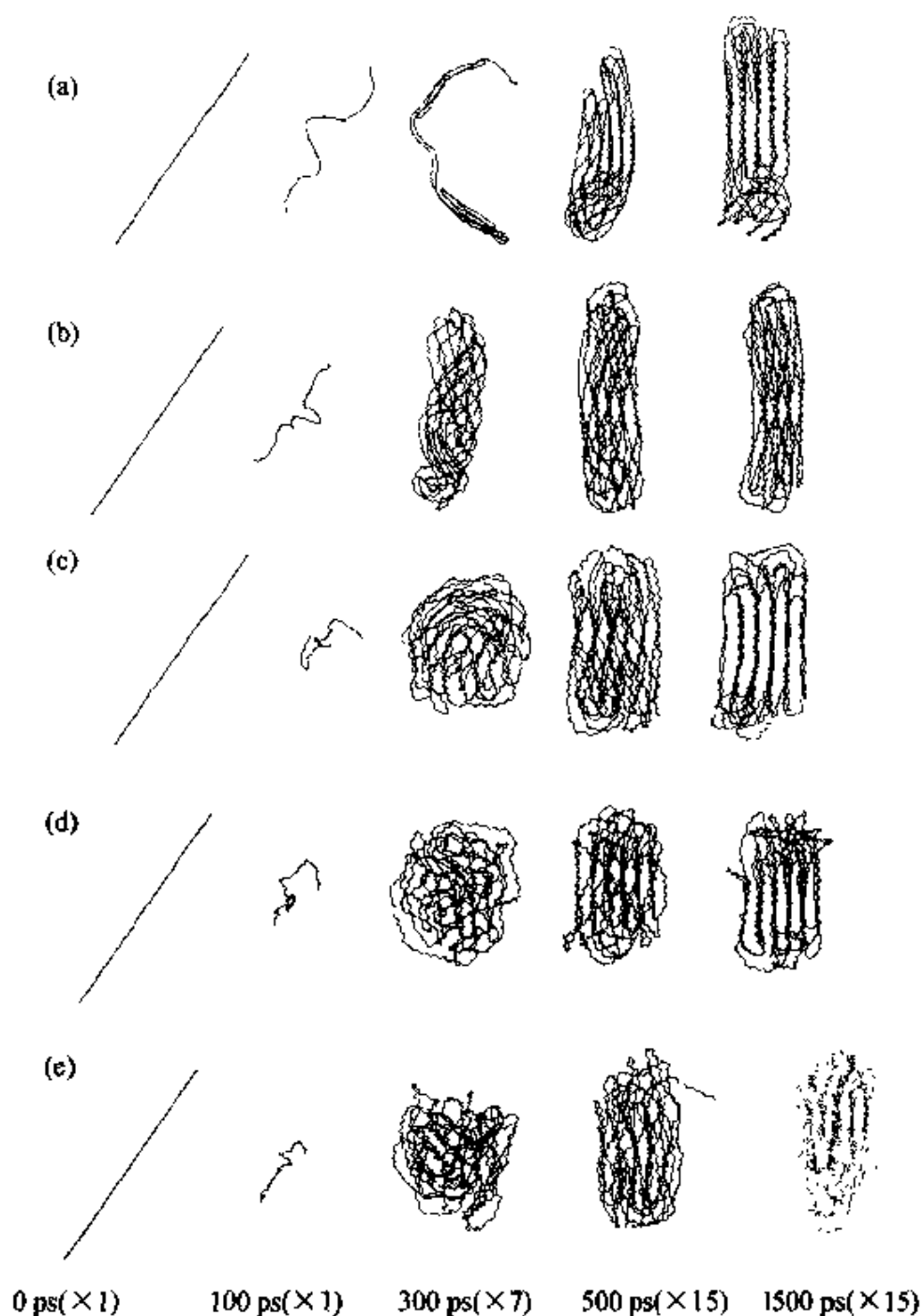


图 14.2.1 聚乙烯单链(800 CH_2)在不同的温度下结构形状的演变情况

(a)100 K; (b)200 K; (c)300 K; (d)400 K; (e)500 K

同时从图 14.2.1 中可以看到,随着温度升高,伸直链的内聚过程加快。这是因为温度越高,分子链的动能越大,分子链段运动

速度越快,容易克服链扭转位垒,全反式构象向旁式构象跃迁越容易。从而导致了分子链段的折叠而凝聚的速度加快。我们发现,温度不同,伸直链的内聚过程是不同的。当温度较高时,伸直链在内聚阶段能形成无规线团结构。当结晶温度较低,如 100K 和 200K,接近于聚乙烯的玻璃化转变温度 T_g (如果以 145K 当作聚乙烯的 T_g ^[24]) 时,分子链中保持较长的伸直链段,形成尺寸上明显各向异性、且分子链段排列也有较高的有序度的分子链椭球,而不能形成无规线团。

在有序化阶段,分子链段调整其构象和取向,彼此排列规整而形成片晶结构。在 100K 和 200K 下结晶得到的片晶厚度(沿链轴方向的长度)大致相等为 50Å,随着结晶温度升高,结晶形成的片晶变薄,约 20Å,详见表 14.2.1。当结晶温度为 500K 时,分子链段很难形成规整的片晶结构。

表 14.2.1 聚乙烯单链(800 CH₂)在不同的温度下形成晶片的厚度

温度/K	100	200	300	400	500
晶片厚度/Å	50	52	38	25	15

这个结果和聚乙烯本体结晶情形相反^[25],它不像聚乙烯本体随结晶温度的升高而增加片晶厚度。这是因为:尺寸不大的孤立的单链聚乙烯体系,结晶后只形成一个片晶,在结晶过程中只有一个结晶中心起作用,通过链段在真空中的运动调整而形成片晶结构,由于没有分子链间的相互作用而显得比较容易。在内聚阶段,熵和非键相互作用能是伸直链凝聚的原因。在有序化阶段,分子链是从无序状态到有序状态的熵减过程,非键原子间的范德华相互作用能的降低是分子链折叠形成片晶的主要驱动力^[12,13]。而分子链热运动是分子链段排列趋于无序的主要原因。因为上述两种作用的竞争而形成不同厚度的片晶。当结晶温度越低时,分子链的动能就越小,而沿着分子链发生构象态跃迁的密度也就减得越少,所以形成的晶束的长轴越长,或片晶越厚。而在聚乙烯本体中,晶体生长在相互贯穿的多链体系中。结晶温度低时,成核的中

心数目多,而且由于分子链间的相互作用,不允许一个分子链整体松弛而排列到一个片晶中,而是分子链段就近排列到晶区内结晶。温度升高,成核的中心数目减少,而分子动能增加,即分子链段的扩散能力增加。从而使片晶增厚。所以,在本体的结晶中,片晶的厚度一受成核数目的控制,二受链段运动能力的控制。在单链的结晶中,片晶的厚度只受链段运动能力的控制。

值得注意的是在 200K 结晶时,得到分子链段束绕主轴扭曲的螺旋结构(图 14.2.2),而不是伸直链段平行排列(在我们的模拟时间尺度内)。在轴截面内,分子链段束又近似成六方堆积结构。而在较高的温度下结晶(300K,400K)时能得到的片晶中分子链段束基本平行排列,并呈六方堆积。

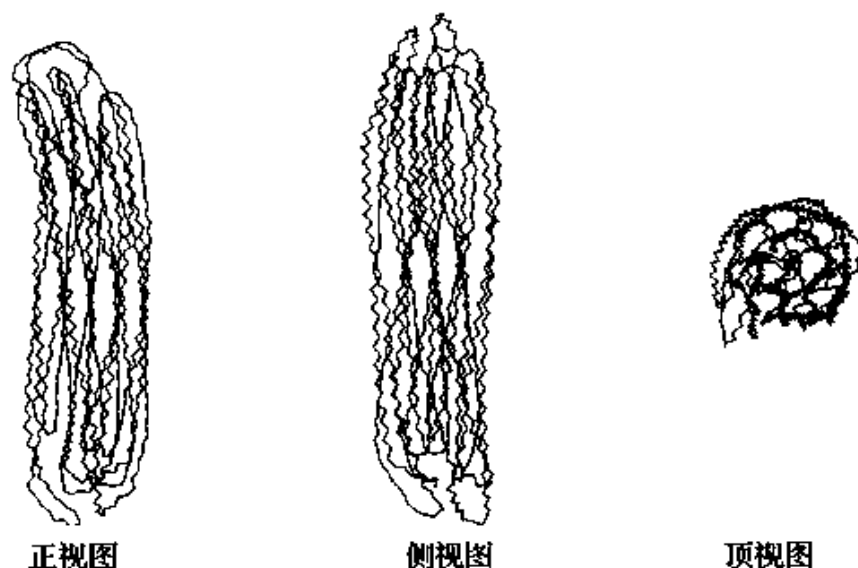


图 14.2.2 聚乙烯单链(800 CH_2)在 200 K 运行 1500 ps 后形成的晶片结构的正、侧与顶视图

模拟的结晶过程中分子链形态变化结果表明,结晶温度不同时,伸直的单链聚乙烯在结晶过程中,将在相空间里经历不同的途径,最后处于不同的亚稳态,得到的片晶结构也会不同。同样,在 高分子本体结晶过程的研究中也发现,样品的热历史、结晶温度等因素会影响聚合物的结晶成核生长机制和聚合物的结晶形态^[19,26,27]。

Sundararajan^[14]在研究单链聚乙烯(链长为 1000 CH_2 单元)的结晶中的内聚过程:当设定聚乙烯链的扭转位垒为 $2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 结晶温度为 300 K 时,伸直链整体凝聚成密度增大的分子线团;而在 600 K 结晶时,分子链经历局部凝聚形成微球中间状态,而后局部微球结合形成一个整体;如果把聚乙烯链的扭转位能去掉,在 300 K 结晶时,伸直分子链同样经历局部凝聚形成微球的中间状态。在我们的研究中,当结晶温度为 500 K 时,分子链也发生了局部凝聚现象(图 14.2.3),与 Sundararajan 的研究结果相同。另外,我们发现,在结晶温度很低(100K)时,扭转位垒仍然为 $2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 伸直的聚乙烯链在内聚阶段同样发生局部凝聚现象。但是两种局部凝聚现象是不同的:在 100 K 下,该局部凝聚过程中分子链段就近排列形成局部有序区,然后局部有序区再合并形成一个整体比较有序的线团;而在 500 K 时,局部凝聚得到的是局部无序小球。

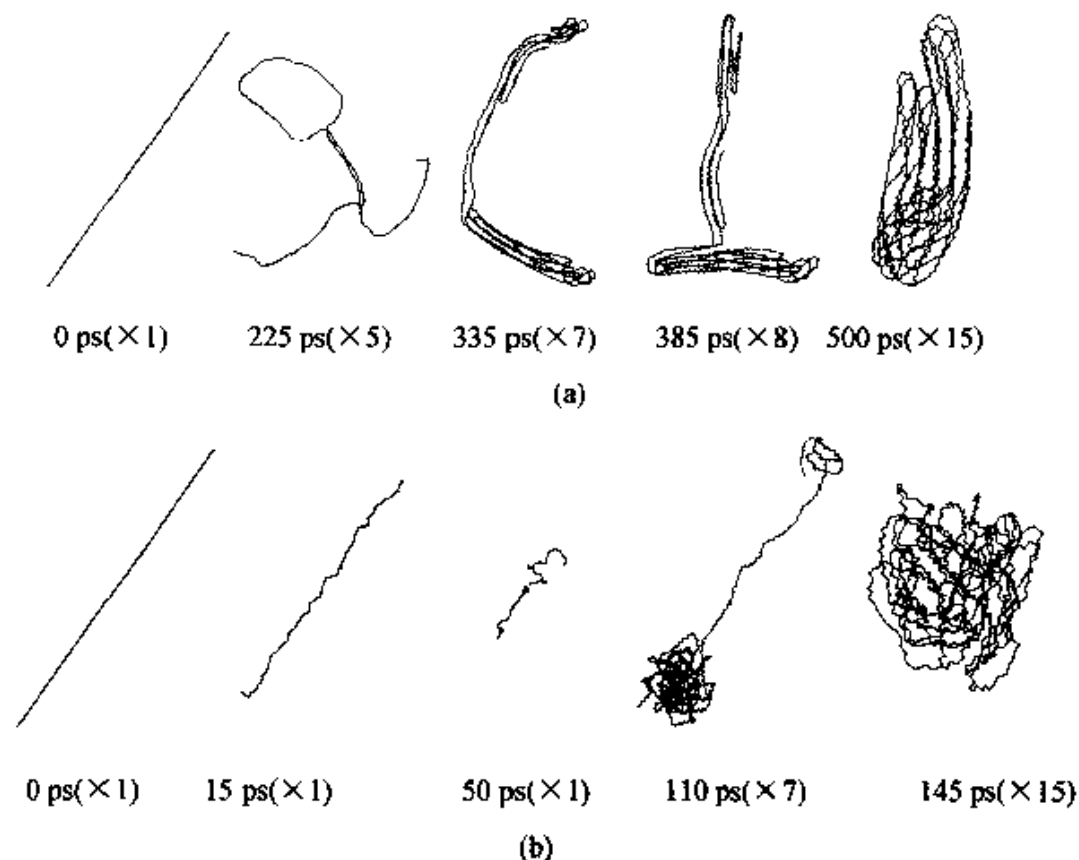


图 14.2.3 聚乙烯伸直链在(a) 100K 与(b) 500K 时的凝聚过程

Sundararajan 发现的这种伸直聚乙烯链在结晶过程中有局部塌陷凝聚和整体塌陷凝聚现象在我们研究中不但观测到了,而且还丰富了这种现象的种类。我们认为聚乙烯链内聚过程中的这种差别是由于分子链的柔性的大小造成的(高分子链改变其构象的难易程度称为高分子链的柔顺性),可从动态柔性和静态柔性^[28]两个方面来理解。静态柔顺性(平衡态柔性或热力学柔性)表征分子链中反式构象和旁式构象的存在概率;而动态柔顺性是描述反式构象向旁式构象的转变速率。若单键内旋转时由于非近邻原子间的相互作用使反式和旁式之间相互跃迁的位垒为 ΔE , 反式构象与旁式构象的能量差为 $\Delta\epsilon$ 。 $\Delta\epsilon/kT$ 值大小决定分子链的静态柔性, $\Delta\epsilon/kT$ 值越小,相间的单键处于反式构象与旁式构象的概率更接近,表明分子链的柔性大。随着 $\Delta\epsilon/kT$ 值的增大,单键的反式构象占优势,使链的局部变刚性,分子链可看成是由许多刚性链段组成。Kuhn^[29]用高斯线团的统计链段长度 b (Kuhn length) 来表征高分子链的柔性程度,把高分子长链分割成长度为 b 的刚性棒,每个刚性棒看成一个联结单元,相邻两棒间为自由连接。而分子的动态柔顺性由 $\Delta E/kT$ 决定,用反式构象向旁式构象转变的时间 τ_p (持续时间) 来描述

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (14.2.1)$$

在分子链整体塌陷凝聚之前,伸直分子链发生局部凝聚条件是分子链的局部链段有机会弯曲折叠而彼此相互靠近聚集,使体系的能量降低,因为在真空中的分子链相当于在非常不良的溶剂条件下。一种情形是 Sundararajan^[14]所研究的情形,不考虑分子链的扭转势能项。由于没有扭转位能项,并把亚甲基单元近似成一个质点,所以反式构象与旁式构象的能量几乎相等,其总体能量差 $\Delta\epsilon$ 很小,分子链的静态柔性大,分子链的联结单元短,所以分子链在局部弯曲是容易的。同时反式构象向旁式构象的跃迁位垒 ΔE 也变得很小,分子链的动态柔顺性也很大。反式构象向旁式构象的跃迁速率很快,结晶温度为 300K 时, τ_p 约 10^{-11} s。可见去

除扭转位能时,聚乙烯链在局部弯曲是容易的。伸直聚乙烯链在内聚阶段,由于分子链局部弯曲使分子链段彼此靠近,当相邻或相近联结单元彼此靠近达到范德华相互作用的距离时,由于范德华相互作用使之进一步靠近,伸直的分子链在整体塌陷之前,局部链段相互聚集,发生局部凝聚现象。给定分子力场与分子模型, ΔE 和 $\Delta\epsilon$ 值确定,则分子链的静态柔性和动态柔性受温度影响。当温度很高时,扭转能的作用相对减弱。在同样的跃迁位垒 ΔE 下,分子链的静态柔性增大,分子链在局部发生弯曲也变得容易。而且由于温度升高,反式构象向旁式构象的跃迁速度增大,所以开始伸直的分子链更容易弯曲。可见当温度很高时,伸直的分子链容易发生局部弯曲,而导致局部凝聚现象。

在我们的研究中,结晶温度很低(100K)时,分子链的静态柔性降低,分子链中稳定联结的单元增长,沿分子链低概率的弯曲运动造成了较长的反式构象链段。当较长的反式构象链段靠近时,由于链段间较强的范德华相互作用使分子链段趋于平行。同时由于温度低,分子链的动态柔性也下降,反式构象与旁式构象的跃迁速率小,分子链整体弯曲折叠时间长,彼此靠近的反式构象链段有时间局部调整就近排列形成局部有序微区。因此,发生在整个分子链凝聚之前的产生局部凝聚的现象。当然,描述分子链发生局部凝聚的定量条件还有待进一步研究。

14.3 结晶过程中体系的能量变化

处于全反式构象态的伸直聚乙烯链,其结构单元间的空间位能最低。但由于在真空中,远程非键原子间的相互作用能(主要是范德华相互作用)分量却很高。由于分子链具有动能,一旦完全伸直状态被破坏,分子链弯曲,重复单元之间相互靠近,分子链段间的非键相互作用促使分子链凝聚,体系的能量降低;处于伸直状态的聚乙烯链的比表面积很大,随着分子链段间的相互聚集,分子线团密度增大,比表面积降低;同时由于聚乙烯链处于全反式构象态

时,构象熵为零,随着伸直链的瓦解,分子链的反式构象分数降低,体系的熵增大。这些都是分子链内聚的驱动力。图 14.3.1 是聚

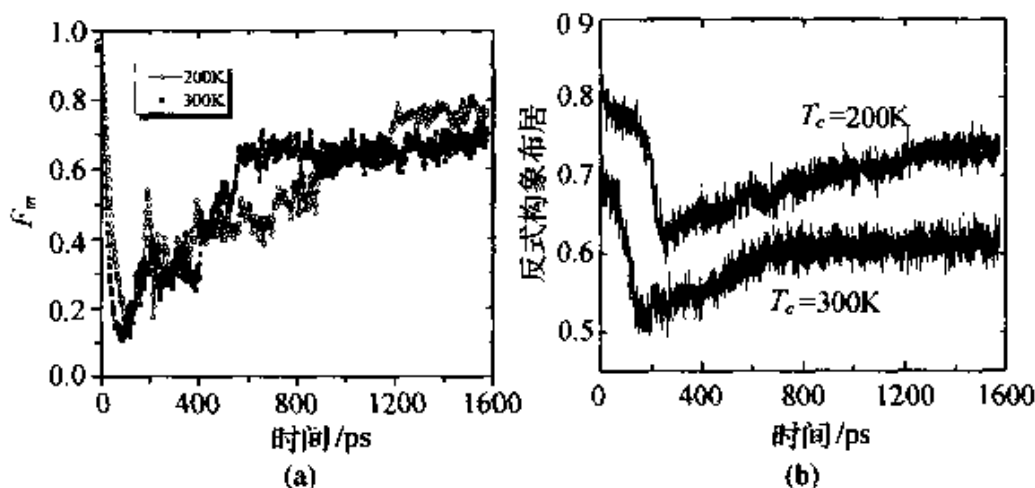


图 14.3.1 聚乙烯链在 200K 与 300K 的取向函数(a)与反式构象布居(b)的演变过程

乙烯链在不同温度下结晶时,体系的范德华能量随时间的变化。从图中可以看到:

(1)在同一结晶温度下,能量急剧下降,而后经历一个缓慢的降低过程,最后达到一种动态涨落平衡。对照图 14.3.1 可以看到伸直链塌陷过程伴随能量的急剧下降,而分子链段的有序化阶段,体系的能量进一步下降。在有序化阶段,分子链段的排列是一个由无序向有序的转变,体系的熵是降低的,有序化的驱动力主要是势能因素。形成规整的片晶之后,能量呈涨落变化,此时片晶结构也在不断地运动。能量曲线开始有一个平台或有一个上升的过程,这是因为在结晶初期,旁式构象分数的增加导致分子链的扭转能分量增加,同时由于非键原子间范德华相互作用能分量降低,二者的加和使体系的能量增加或者相互抵消而使能量曲线上出现上升或平台。

(2)随着结晶温度的升高,伸直链的内聚过程加快。这是因为温度升高,分子链的动能大,分子链段运动速度快,克服链扭转位垒容易,所以伸直链的内聚过程快。

(3)在我们的模拟时间尺度下,体系的结构和能量达到动态平衡时,范德华能量的平均值与结晶温度密切相关,结晶温度为

100 K、200 K 和 300 K 时,范德华能量相近,约为 $-1500 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$;而结晶温度为 400 K 时,体系的范德华能量为 $-1375 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,比 $-1500 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 高 $125 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$;当结晶温度为 500 K 时,体系的范德华能量较高,为 $-1250 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,比 $-1500 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 高 $250 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。前面图 14.2.1 和表 14.2.1 中的结果表明结晶温度为 500 K 时,聚乙烯链很难形成规整的片晶结构,结晶温度为 400 K(接近聚乙烯的熔点),得到的片晶于 100 K、200 K、300 K 结晶得到的片晶厚度薄,无序区域增加。从结晶过程中能量变化的结果表明单链聚乙烯在不同的温度下结晶,得到不同结构的片晶,体系在结晶过程中对应着不同的能量变化。片晶结构越规整,体系能量越低。

链段的取向是由其中每个原子的方向矢量($\bar{V}_n$)描述的,即,分子链上第 n 个原子的方向矢量($\bar{V}_n$)定义为第 $(n-1)$ 个原子指向第 $(n+1)$ 个原子的矢量,表示为

$$\bar{V}_n = [X_{n+1} - X_{n-1}, Y_{n+1} - Y_{n-1}, Z_{n+1} - Z_{n-1}]$$

$$(n = 2, 3, \dots, 799) \quad (14.3.1)$$

分子线团在模拟的结晶过程中任意时刻的取向轴很难确定。我们的寻找办法是,在三维空间中改变取向方向,求得相应的分子线团的取向函数值,找到最大取向函数值(F_m)所对应的取向方向,即为分子线团的取向轴。 F_m 值的高低在一定程度上表明分子链线团中链段排列的规整性。在模拟结晶过程中的内聚阶段,伸直链的全反式构象破坏,分子链弯曲,分子链的反式构象分数减小,分子链的取向函数值降低;在有序化阶段,通过分子链段间的调整,形成比较规整的锯齿形链段,它们平行排列而形成片晶。在此阶段,分子链的反式构象分数又逐渐升高,取向函数值也回升。通过分子链的反式构象分数和取向函数值的变化,可以看到,在结晶过程不同阶段的转变。处于全反式构象的伸直链状态,分子链完全取向, F_m 值为 1,分子链的反式构象分数也为 1。图 14.3.1 是聚乙烯链在 200K 和 300K 结晶过程中,反式构象分数和取向函数值随结晶时间的变化图。从图中可以找到结晶过程中从内聚阶

段向有序化阶段转变的时间分别为 242ps 和 170ps。同样能得到在 100K、400K 和 500K 结晶时内聚阶段向有序化阶段转变的时间,结果列于表 14.3.1。结构参数的结果也表明温度的升高加快伸直链的内聚过程。

表 14.3.1 从内聚阶段到有序阶段的转变时刻

温度/K	100	200	300	400	500
转变时刻/ps	500	242	170	150	140

以内聚时间(τ)的倒数表示伸直链的内聚速度,如果内聚速度与温度符合式(14.3.2),以 $\ln(1/\tau) \sim 1/T$ 作图可求算伸直链的内聚活化能 ΔE_c 为 $1.47\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,可见伸直聚乙烯链的内聚活化能很小,结果如图 14.3.2 所示。

$$\frac{1}{\tau} = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_c}{RT}\right) \quad (14.3.2)$$

$$\ln\left(\frac{1}{\tau}\right) = \ln K_0 - \frac{\Delta E_c}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (14.3.3)$$

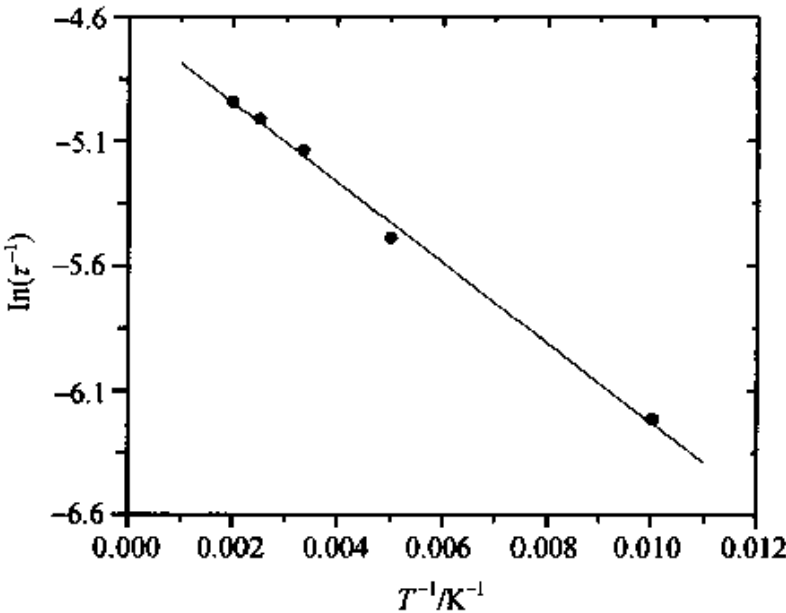


图 14.3.2 用 $\ln(\tau^{-1})$ 对 T^{-1} 作图处理内聚阶段的数据

由式(14.1.1)和式(14.1.2)计算在模拟结晶过程中任意时刻分子线团的回转半径张量,从而求算椭球状分子线团的三个轴的

长度($R_\alpha, \alpha = x, y, z$),从而得到分子形状在结晶过程中的变化。图 14.3.3 是在 200K 和 300K 下分子链的 R_α 随结晶时间变化图。

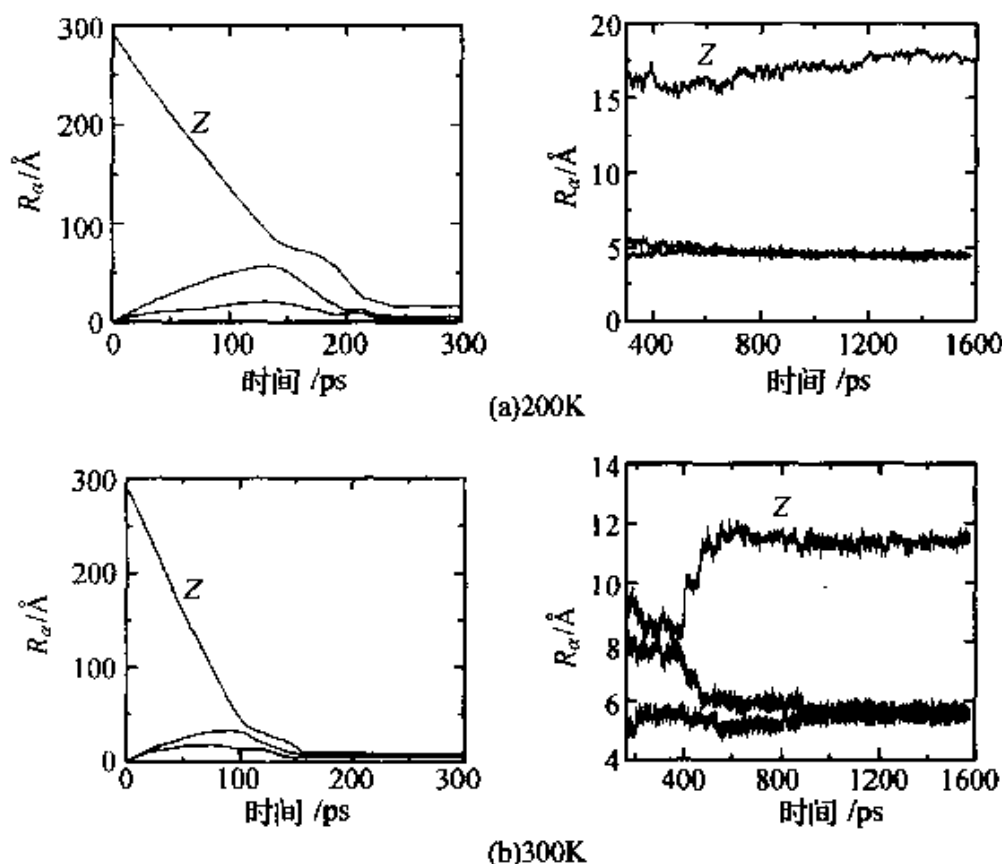


图 14.3.3 回转半径三个主轴在 200K 和 300K 的演变情况

随着伸直链的破坏, Z 轴方向上的轴长急剧下降,但是由于结晶温度的不同, R_α 的变化规律也不一样:结晶温度为 200K 时,只能形成尺寸明显各向异性的结构,在转变点(242ps)的 R_α 值为(5.51Å, 6.68Å, 16.05Å),尺寸明显各向异性,伸直链的破坏不彻底,到 1500ps, 稳定片晶形成后,此时的 R_α 为(4.59Å, 4.42Å, 17.72Å),在有序化阶段,分子链线团的形状基本保持;结晶温度为 300K 时,情况不同,在转变点(170ps)的 R_α 为(5.05Å, 7.86Å, 9.56Å),此时分子链线团在三个方向的尺寸相近,到 1560ps 时,规整片晶的 R_α 为(5.33Å, 5.68Å, 11.67Å),可见在 300K 结晶时有序化阶段,分子链线团在 Z 轴方向变长,形成规整的片晶结构,

能量上更为有利。从图 14.2.1 中也能直观地看到分子线团形状随结晶时间变化。表 14.3.2 列出了在不同温度(T_c)下结晶得到的片晶三个方向的半径大小。在 100K、200K 结晶得到的片晶的长径比约为 3.5,而在 300K、400K、500K 结晶得到的片晶长径比约为 2。可见结晶温度不同,得到的片晶结构明显不同。

表 14.3.2 在不同温度下形成晶片的回转半径的三个主轴

T_c/K	$R_x/\text{\AA}$	$R_y/\text{\AA}$	$R_z/\text{\AA}$
100	4.1	5.5	16.1
200	4.4	4.9	17.6
300	5.3	5.7	11.7
400	5.7	6.1	10.8
500	5.7	6.1	11.2

14.4 单链的内聚阶段和本体的晶体熔融过程

如果从分子链构象变化的角度来看,本文模拟的伸直聚乙烯单链的结晶过程中的内聚阶段和聚乙烯本体的晶体熔融过程相似:在聚乙烯本体结晶区域,反式构象分子链段(Zigzag 链段)规整排列,在熔融过程中,分子链吸收热能而增加动能,当分子动能足够克服晶格能量时,晶格破坏,晶体熔融,熔融温度足够高时,聚乙烯熔体中分子链大致处于无规线团状态。本文模拟的伸直聚乙烯链的结晶过程中,内聚阶段是全反式构象的伸直链通过键的旋转而使分子链弯曲,分子链的反式构象分数降低,模拟结晶温度足够高时,伸直链的全反式构象破坏形成无规线团。可见两个过程中分子链都是反式构象分数减小,分子链从有序状态变成无规线团。但是两个过程中分子链的能量变化是不同的。聚乙烯本体中每一条分子链被周围分子链包围,分子间或分子内链段间的相互作用在熔融过程中是无处不有的,分子链通过吸收外界的热能用来克服晶格能,所以在聚合物本体在熔融过程中,体系的能量增加。本文研究的孤立伸直链的内聚过程是不同的。由于分子链周围是真

空,当分子链的热运动动能足够克服分子链的扭转位垒时,伸直链的全反式构象遭到破坏而使伸直分子链塌陷,导致分子链折叠使分子链段间相互靠近,由于范德华相互作用增加而使体系能量降低。

14.5 结晶过程中回转半径的变化

均方回转半径(S)是表征分子线团尺寸的物理量。图 14.5.1 是分子线团在结晶过程中回转半径随时间的变化图。结果表明,

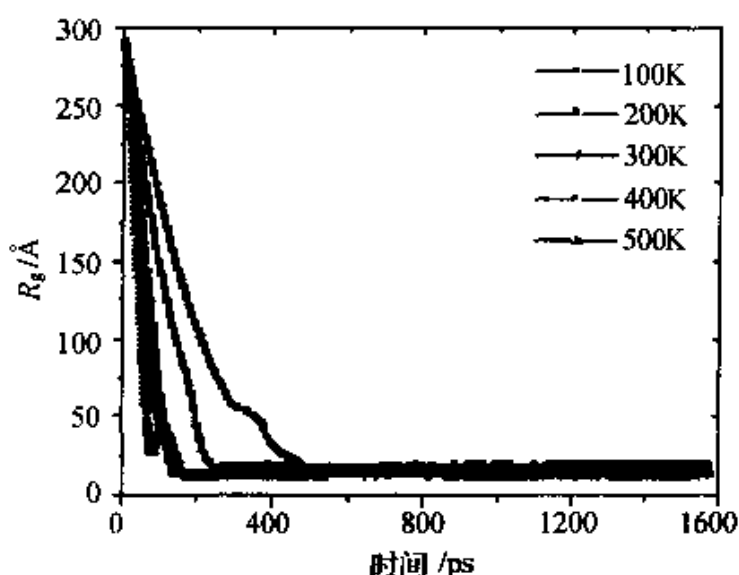


图 14.5.1 聚乙烯链的回转半径在不同温度下的演变

在伸直链破坏和无规线团形成的过程中, S 急剧下降。但是,在有序化阶段和之后的片晶调整运动阶段, S 基本保持不变。但是,结晶温度不同,得到的片晶结构不同,其 S 大小不等:在 100K 和 200K 结晶时, S 值较大,分别为 $17.5\text{\AA}$ 和 $18.6\text{\AA}$,在 300K、400K、500K 结晶时, S 值接近,分别为 $14.0\text{\AA}$ 、 $13.8\text{\AA}$ 、 $14.2\text{\AA}$ 。Flory^[30,31]的中子散射实验结果表明聚合物从熔体结晶前后,分子链的均方回转半径不变,文献[32~35]的中子散射实验结果也支持在玻璃态、 Θ 溶液状态或结晶态,聚合物分子的均方回转半径相同。Flory 认为由于处于过冷状态的高分子熔体,分子链很难

通过链段的迁移而从无规线团状态形成规整折叠排列,高分子熔体的液态拓扑结构在结晶过程基本保持,结晶只是分子链段在局部的调整,所以在高分子熔体结晶前后,分子链的均方回转半径保持不变。我们研究的单链聚乙烯体系在有序化过程中,回转半径也基本保持不变。从模拟的细节也能直观地看到,在有序化阶段,分子链线团的椭球形状及分子链段的走向基本不变,线团中的分子链段是通过局部调整而形成排列规整的片晶结构,这个结果支持 Flory 对结晶过程细节的推断。至于不同温度下结晶得到的片晶的回转半径值不同,其原因是片晶的结构不同,100K 和 200K 结晶得到的片晶细长,其回转半径值大,300K、400K、500K 结晶得到的片晶长径比大致相当,其回转半径也大致相等。虽然 500K 结晶得到的结构中分子链段排列规整性不如 300K 结晶得到的片晶,但它们的回转半径值相近,也说明 Flory 的聚合物本体结晶过程中分子链拓扑结构变化的推断是正确的。

14.6 片晶的扭动

前面的结果表明聚乙烯伸直分子链通过链段的折叠和调整,彼此平行排列形成片晶(在此不讨论它是近邻折叠,还是非近邻折叠的问题)后,由于分子具有动能,片晶仍然在不停地在变化、调整,表现在分子链椭球的三个方向的轴径尺寸,分子链的回转半径、体系的能量等均在作涨落变化。值得注意的是在 200K 结晶时,得到分子链段束绕某一轴的螺旋结构,而不是伸直链段平行排列,像扭曲的片晶结构,在垂直分子链方向的截面内,分子链段束又近似成六方堆积结构(如图 14.2.2)。有趣的是片晶中分子链段束绕轴来回扭转,使得片晶结构绕轴来回扭转,而且在大部分时间里,片晶处于扭曲状态。借助计算机工具,能直观地观察证实了晶体的扭转运动模式;而且对分子量不大的单链聚乙烯晶体,扭曲片晶更可几,就像球晶中的扭曲晶片。

参 考 文 献

- [1] L. Liu, H. Li, Z. Jiang, E. Zhou and R. Qian. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1993, 14, 747.
- [2] H. Bu, Y. Pang, D. Song, T. Yu, T.M. Voll, G. Czornyj and B. Wunderlich. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 1991, 29, 139.
- [3] H. Bu, E. Chen, S. Xu, K. Guo and B. Wunderlich. *J. Polym. Sci., B. Polym. Phys.*, 1994, 32, 1351.
- [4] G. Xue, Y. Wang and Y. Yu. *Macromol. Rapid Commun.*, 1994, 15, 719.
- [5] R. Qian, L. Wu, D. Shen, D. H., Napper, R. A. Mann, D. F., Sangster. *Macromolecules*, 1993, 26, 2950.
- [6] J., Kumaki, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 1990, 28, 105.
- [7] D., Rigby, R.J., Roe. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 7285.
- [8] D., Rigby, R.J., Roe, *J. Chem. Phys.*, 1988, 89, 5280.
- [9] J.J. de Pable, M. Laso, U.W. Suter. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96, 2395.
- [10] D.W. Noid, G.A. Pfeffer, S.Z.D. Cheng, B., Wunderlich. *Macromolecules*, 1988, 21, 3482.
- [11] B.G. Sumpter, D.W. Noid, B. Wunderlich, S.Z.D., Cheng. *Macromolecules*, 1990, 23, 4671.
- [12] 陈彦,杨小震,徐翔等. *计算机与应用化学*, 1999, 16, 81.
- [13] Y. Chen, X. Yang, R. Qian, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1999, 17, 315.
- [14] T.A. Kavassalis P.R. Sundararajan. *Macromolecules*, 1993, 26, 4144.
- [15] P.R. Sundararajan T.A. Kavassalis. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91 (16), 2541.
- [16] Xiaozhen Yang and Renyuan Qian. *Macromol. Theory Simul.* 1996, 5, 75.
- [17] Genzo Tanaka and Wayne L. Mattice. *Macromolecules*, 1995, 28, 1049.
- [18] Yongjian Zhan and Wayne L. Mattice. *Macromolecules*, 1994, 27, 7056.
- [19] E.J. Clerk, J.D. Hoffman. *Macromolecules*, 1984, 17, 878.
- [20] B. Monasse, J.M. Haudin. *Colloid Polym. Sci.*, 1985, 263, 822.
- [21] J. James, S.Z.D. Cheng, A.G. Oaul. *Macromolecules*, 1991, 24, 2253.
- [22] W.H. Hoover. *Phys. Rev. A.*, 1992, 100, 183.
- [23] B.E. Eichinger. *Macromolecules*, 1977, 10, 671.
- [24] P.J. Hendra, H.P. Jovic, K. Holland-Moritz. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1975, 13, 365.
- [25] B. Wunderlich, L. Melillo, C. M. Cormier, T. Davidson, G. Snyder. *J.*

Macromol. Sci. Phys. B1, 1967, 485.

- [26] J.D. Hoffman. Polymer, 1982, 23, 656.
- [27] J.D. Hoffman, Polymer, 1983, 24, 3.
- [28] 何曼君, 陈维孝, 董西侠编. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [29] W.Kuhn. Kolloid-Z., 1936, 76, 258; 1939, 87, 3.
- [30] P.J. Flory, D.Y. Yoon, Nature, 1978, 272, 226.
- [31] D.Y. Yoon, P.J., Flory. Polymer, 1977, 18, 509.
- [32] D.Y. Yoon, P.J., Flory. Macromolecules, 1976, 9, 294.
- [33] D.G.H. Ballard, et al. Polymer, 1978, 19, 382.
- [34] R.G. Kirste, et al. Polymer, 1975, 16, 120.
- [35] J. Schelten, et al. Polymer, 1976, 17, 751.

第十五章 聚合物的共混

15.1 热力学基础

把不同的聚合物混在一起,一般来说并不能得到热力学稳定的单一相态。对于两种聚合物组成的混合体系,它们的完全相溶只有在混合自由能为负的时候,即

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (15.1.1)$$

在一般的情况下,混合焓 ΔH_m 与混合熵 ΔS_m 都为正。所以只有

$$\Delta H_m < T\Delta S_m \quad (15.1.2)$$

时两种聚合物才能形成均相。在此,给 ΔH_m 定义了一个低限作为判据,超过了它,两种聚合物就不相溶。然而,仅有这个判据还不够,还需要一个判据,即相溶的充分必要条件

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right]_{T,p} > 0 \quad (15.1.3)$$

其中 ϕ_i 为第 i 个组分的体积分数。在两组分体系中,典型的自由能与组分的关系有三种:图15.1.1中的曲线(a)是完全不相溶情

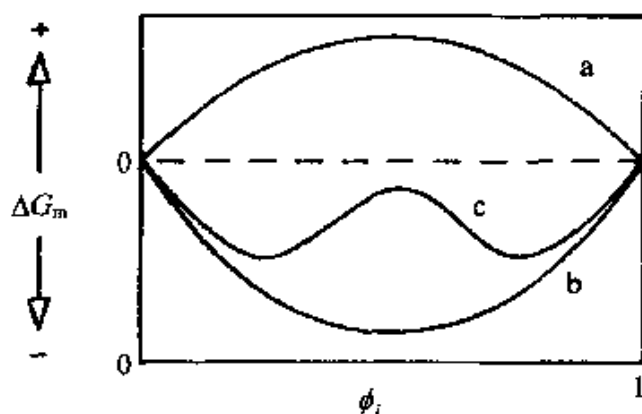


图 15.1.1 二元混合体系自由能对组成作图

(a)不相溶;(b)完全相溶;(c)部分相溶

况;曲线(b)是两者完全相溶的情况;曲线(c)是部分相溶的体系,曲线(c)中部转回的一段使相溶性有了一个中断的区间。

二元体系的相图一般表达成混合物的各种组成作为温度的函数。图 15.1.2 和图 15.1.3 给出了随温度而变化的混合现象。这

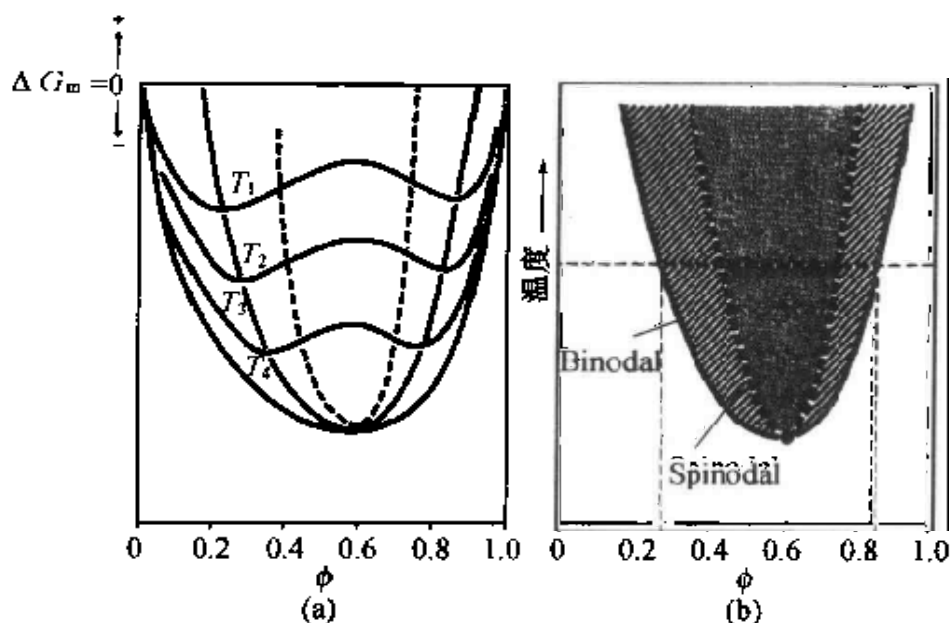


图 15.1.2 (a)二元混合体系自由能对组成作图, $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$;
(b)二元混合体系的上开口共存曲线

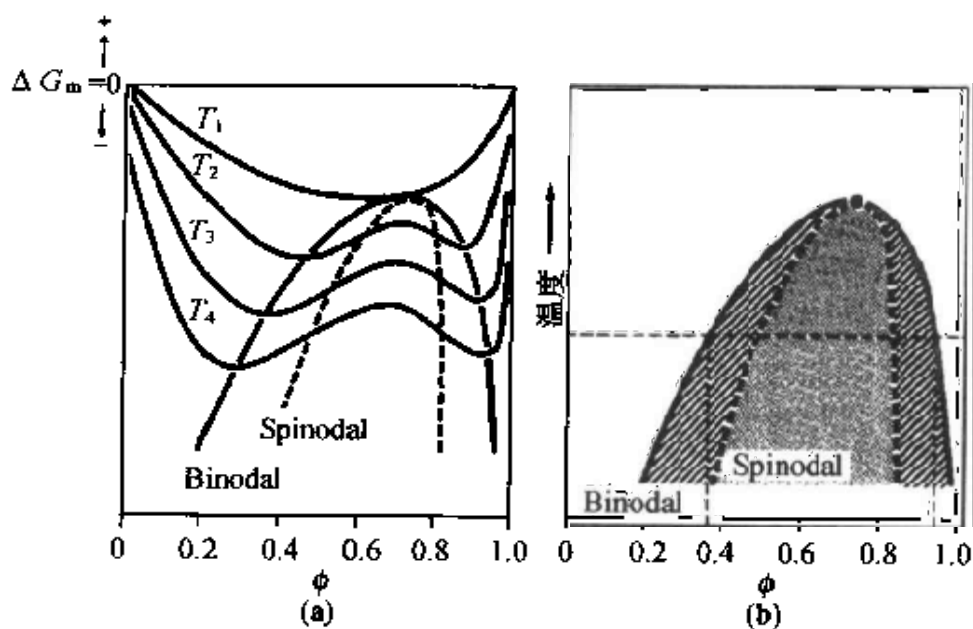


图 15.1.3 (a)二元混合体系自由能对组成作图, $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$;
(b)二元混合体系的下开口共存曲线

些例子说明,随温度的升高可以发生相分离(图 15.1.2),而温度的降低也可以发生相分离(图 15.1.3)。

在相图中有两条线需要说明:

Binodal:均相区与两相区的分水岭, $\partial\Delta G/\partial\phi_1=0$;

Spinodal:亚稳区与非稳区的分水岭, $\partial^2\Delta G/\partial\phi_1^2=0$ 。

均相区为二元共溶区,两相区为二元分相区。亚稳区与非稳区都属于分相区。当体系处于 Spinodal 与 Binodal 线之间的亚稳区时,分相按照成核、增长机理进行。该过程需要较长时间,克服体系内的势垒以形成分散的核。当体系处于 Spinodal 线之间的非稳区时,分相过程没有热力学势垒,是较快的自发过程。

15.2 描述聚合物溶液的理论

Flory 与 Huggins 分别研究了一个共同的题目:聚合物在小分子溶剂中的混合行为。小分子在聚合物中的扩散会导致体系熵的增加,而内能基本上不变。Flory^[1]发展了一个简单的计算混合熵的方法:三维格子模型描述混合体系的方法。其中每个格子可以描述一个溶剂分子,或描述一个聚合物的链段。设: N 为格子的总数, n 为聚合物的链数(每条链有 x 个链段), $m = N - xn$ 为溶剂的分子数。

问题是要计算一下 n 个高分子链和 m 个溶剂分子所有可能的构型数目是多少。总的来说,在格子中,先放高分子链段,再用溶剂分子填空。对于高分子链段,除了第一个,都必须一个挨着一个地摆。对于已经有 n_i 个高分子链的格子, $i+1$ 个链的第一个链段面临的空格数为 $N - xn_i$ 。下一个链段的位置只能在前一个的紧邻。此时,未被高分子链占有的空格的分数为 $(N - xn_i)/N$,令一个被占格点能够接下去发展分子链的路径为 z ,第二个链段可占的格点数为 $z(N - xn_i)/N$ 。同理,我们可以表达第三个链段的可占格点分数为 $(z-1)(N - xn_i)/N$ 。Flory 提出第四个链段以后的可占格点分数都近似为

$$y = (z - 1)(N - xn_i)/N \quad (15.2.1)$$

孤立分子链的构型总数为

$$v_{i+1} = \frac{(N - xn_i)}{2} \frac{zy^{x-1}}{z-1} \approx \frac{(N - xn_i)^x}{2} \left[\frac{z-1}{N} \right]^{x-1} \quad (15.2.2)$$

其中的 $1/2$ 是考虑到从分子链两端的任意端生成时会计算两次。那么对于 n 个分子链在格子里的所有链构型总数应当是

$$W = \frac{1}{n!} \prod_{i=1}^n v_i \quad (15.2.3)$$

根据玻尔兹曼方程 $S = k \ln W$, 我们可以得到无热构型熵

$$S = -k \left[m \ln \frac{m}{(m + xn)} + n \ln \frac{n}{(m + xn)} \right] + k(x-1)n[\ln(z-1) - 1] - k \ln 2 \quad (15.2.4)$$

求混合熵是混合后的减混合前的。上式中 $m \neq 0$ 为混合后的; $m = 0$ 为混合前的。因此高分子链与溶液的混合熵为

$$\Delta S_m = -k \left[m \ln \frac{m}{m + xn} + n \ln \frac{xn}{m + xn} \right] \quad (15.2.5)$$

因为 $m + xn = N$, 所以

$$\Delta S_m = -k [m \ln \phi_m + n \ln \phi_n] \quad (15.2.6)$$

其中 ϕ_i 是第 i 个组分的体积分数。该式对 m 微分后就得到摩尔混合熵

$$\Delta S_m = -R [\ln(1 - \phi_n) + (1 - 1/x)\phi_n] \quad (15.2.7)$$

计算自由能的变化还需要知道热焓的变化。准确地求解格子里的多体问题的相互作用几乎是不可能的。只求解第一紧邻的相互作用是一个有效的近似。混合前, 两组分各自相互作用能分别为 w_{11} 与 w_{22} 。混合前后体系相互作用能量的差别是

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (15.2.8)$$

当两组分相互作用总的对数为 p_{12} , 那么混合焓为

$$\Delta H_m = p_{12} \Delta w_{12} \quad (15.2.9)$$

假定链段旁的一个格点能够被一个溶剂分子占有的概率正比

于溶剂的体积,则含有 x 个链段的高分子链可能的接触对数是 zx 。进而得到混合焓为

$$\Delta H_m = zxn\phi_m\Delta w_{12} = zm\phi_n\Delta w_{12} \quad (15.2.10)$$

其中 z 是配位数。现在定义一个无量纲的相互作用参数 χ

$$\chi = \frac{z\Delta w_{12}}{kT} \quad (15.2.11)$$

则式(15.2.10)成为

$$\Delta H_m = kTm\chi\phi_n \quad (15.2.12)$$

至此,体系的混合自由能为

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = kT(m\ln\phi_m + n\ln\phi_n + \chi m\phi_n) \quad (15.2.13)$$

同样对 m 进行微分,得摩尔混合自由能

$$\Delta g_m = RT[\ln(1 - \phi_n) + (1 - 1/x)\phi_n + \chi\phi_n^2] \quad (15.2.14)$$

一般,聚合物的分子量很大,致使 $x \gg 1$, 则 $1/x$ 这一项可以忽略,那么

$$\Delta g_m = RT[\ln(1 - \phi_n) + \phi_n + \chi\phi_n^2] \quad (15.2.15)$$

15.3 描述聚合物共混的理论

Flory-Huggins 发展起来的聚合物溶液混合焓的格子理论,可以用来研究共混的聚合物。两个聚合物的混合熵与混合焓为

$$\Delta S_m = -k[n_1\ln\phi_1 + n_2\ln\phi_2] \quad (15.3.1)$$

$$\Delta H_m = kT\chi_{12}N\phi_1\phi_2 \quad (15.3.2)$$

其中: ϕ_i 是第 i 个组分的体积分数; $N = n_1x_1 + n_2x_2$ 是混合体系中总的重复单元数或占有格子数; x_1, x_2 是组分 1、组分 2 的重复单元数。一般地,聚合物的混合熵很小,而且聚合度越大,混合熵越小。体系的混合自由能为

$$\Delta G_m = kT[n_1\ln\phi_1 + n_2\ln\phi_2 + \chi_{12}N\phi_1\phi_2] \quad (15.3.3)$$

把上式两边同除以 N , 从而得到以格子或以重复单元为单位的自由能

$$\Delta g_m = RT \left[\frac{\phi_1}{x_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{x_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right] \quad (15.3.4)$$

为了得到高分子共混的溶解性和相图, 化学家可以借助于溶解度参数这个物理量。由于分子的溶解度参数 δ 是内聚能密度的平方根, 我们有

$$\delta = \left(\frac{E_{\text{内聚}}}{V} \right)^{1/2} \quad (15.3.5)$$

其中 $E_{\text{内聚}}$ 为内聚能。根据 Hildebrand^[2] 的工作, 混合前后能量差的密度与溶解度参数有

$$\frac{\Delta H_m}{V} = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (15.3.6)$$

定性地说, $\delta_1 = \delta_2$, $\Delta H_m = 0$ 。共混的溶解性主要取决于混合熵。上式明显给出, 溶解度参数相差越大, 共混相溶性越差。

用基团加和法可以预报高分子的溶解度参数。通过基团的吸引参数 F_i (见表 15.3.1^[3~5]) 和摩尔体积 V , 可得

$$\delta = \frac{\sum F_i}{V} \quad (15.3.7)$$

表 15.3.1 各种基团对吸引因子 F_i 的贡献

基团	$F_i / \text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	Small	van Krevelen	Hoy
$-\text{CH}_3$	438	420	303.4
$-\text{CH}_2-$	272	280	269
$-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	495	560	(479.4)
$-\text{CH}=\text{CH}-$	454	444	497.4
$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$	(704)	724	(724.9)
Phenyl	1504	1517	1398.4
$-\text{Cl}$	552	471	419.6
$-\text{CN}$	839	982	725.5
$-\text{OH}$		754	462
$-\text{O}-$	143	256	235.3
$-\text{CO}-$	563	685	538.1
$-\text{COO}-$	634	512	668.2
$-\text{S}-$	460	460	428.4

分子间相互作用参数与分子的内聚能有关。分子 1 与分子 2 之间的相互作用参数可以从它们的溶解度参数求出

$$\chi = \frac{V}{RT}(\delta_1^2 - \delta_2^2) \quad (15.3.8)$$

15.4 模拟分子间相互作用参数

为了适应工程上要求的特定的物理性质,如韧性、吸水性、介电性质等,需要选用具有相应性质的高分子,通过共混的物理方法来得到具有该特定性质的高分子材料。然而判断哪些高分子能够共混尚没有简单可循的方法。从经验上可以提出几十种、几百种可能共混的高分子组分的方案。在这样的情况下,从实验上来回答哪些方案是有效的,需要的时间很长,以年为单位计算。其中的环节包括:化学合成,结构鉴定,物性检验。用分子模拟的方法来判断哪些高分子能够共混,会大大地缩短所用的时间。整个过程分两部分:一是用分子模拟法来评价各种方案的可行性;二是最佳的几个方案的实施。用分子模拟法来进行判断所需的时间是以月为单位计算的。该过程如下:

在屏幕上,通过选择各种化学结构基团或片段,合成出所需的高分子链。计算设计方案中两种高分子间的相互作用,计算两组分混合的自由能。从而计算出描述该两组分随组成的变化,温度的变化而成为均相或分离成两相的相图。由此可以判断该方案是否能得到在材料使用温度区间两组分生成的是均相的热力学稳定的共混材料。

在两组分混合自由能的计算中,采用上述的 Flory-Huggins 的格子模型。两个不同的分子或高分子体系 1 与体系 2 共混的相互作用参数如式(15.2.11)。其中: z 是每个重复单元的配位数, Δw_{12} 是分子 1 与分子 2 相互作用能量。

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{(w_{11} + w_{22})}{2} \quad (15.4.1)$$

这里, w_{11} 、 w_{22} 是分子 1 与分子 1、分子 2 与分子 2 的相互作用能。

以往人们用实验或半经验的估算来得到 χ , 现在人们可以用分子模拟法直接计算 z 与 Δw_{12} 通过式 15.2.11 来得到 $\chi^{[6]}$ 。图 15.4.1(a)是用该法计算的二异丁酮与聚异丁烯的相互作用能。它随温度的增加而减弱。从而计算的该两组分体系的相图见图 15.4.1(b), 其中不同的分子量在不同的组成与温度下有不同的曲线, 表示体系处于相溶的均相或相分离的状态。该模拟的相图与实验结果一致。表 15.4.1 给出了模拟的两个高分子(聚异戊二烯与聚苯乙烯)相溶的临界温度, 与实验值符合得也不错, 不同分子量共混的特征都能够描述出来。

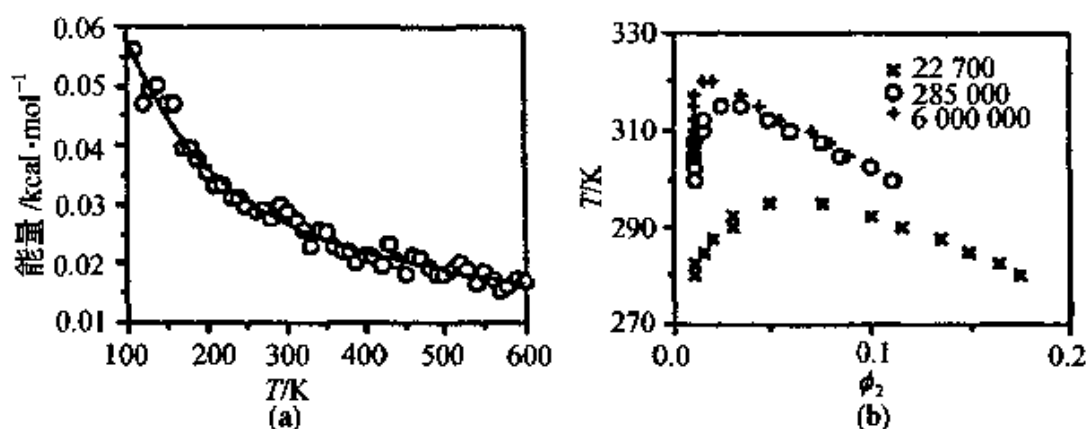


图 15.4.1 模拟二异丁酮与聚异丁烯的相互作用能(a);
模拟的不同分子量的聚异丁烯在二异丁酮中的相图(b)

表 15.4.1 聚异戊二烯与聚苯乙烯共混的临界温度

分子量		临界温度/K	
聚异戊二烯	聚苯乙烯	实验值	计算值
1000	1000	243	230
2000	2700	329	397
2700	2100	408	410
2700	2700	448	450

参 考 文 献

- [1] P. J., Flory, Principles of polymer chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953.

- [2] J. H. , Hildebrand, R. L. , Scott. The Solubility of Non-electrolytes. New York: Reinhold, 1936.
- [3] P. A. , Small. J. Appl. Chem. , 1953, 3, 71.
- [4] D. W. , Van Krevelen. Properties of Polymers. New York: Elsevier Scientific, 1976.
- [5] K. L. , Hoy, J. Paint. Technol. 1970, 42, 76.
- [6] C. F. Fan and S. L. Hsu. Macromolecules, 1992, 25, 3667.

第十六章 高分子受限链的熵与焓

16.1 RIS 蒙特卡洛法

RIS 蒙特卡洛法或 RIS-MC 方法是用真实分子模型来模拟高分子链体系结构的方法(详见第五章)。由于在生成分子链的过程中使用了条件概率,其生成一组最可几的样本的效率比一般的 Metropolis 方法还要高。分子链上某个键($i-1$)处于某个构象态 ζ 的概率是先验概率 $P_{\zeta;i-1}$ 。在生成分子链的过程中,条件概率是指在前一个键($i-1$)处于特定的构象态 ζ 后该键处于构象态 η 的概率

$$Q_{\zeta\eta;i} = \frac{P_{\zeta\eta;i}}{P_{\zeta;i-1}} \quad (16.1.1)$$

16.2 单分子链的玻璃态

单链凝聚态理论是近年来我国高分子物理界研究的中心问题之一。其研究的体系主要是单链的或仅含有几根链的聚苯乙烯玻璃态小球。这种小球是通过微乳液聚合的方法得到的。其中含有的分子链特点是分子量大、分布窄。通过实验得到聚苯乙烯单链的重均分子量约为 4×10^6 , 胶粒直径约为 26nm, 密度 $0.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 略小于聚苯乙烯本体中的 $1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。由此可估算出, 每个胶团中约含 1.3 条链。这样得到的聚苯乙烯单链玻璃体小球(SCPS)同普通的聚苯乙烯(OPS)比较,二者的 DSC 实验结果的差别十分有趣,即 SCPS 在玻璃化温度(样品的 T_g 约为 105°C)之前出现放热峰,而 OPS 样品在 DSC 实验过程中无放热峰出现。

为什么 SCPS 与 OPS 会有热效应的差别呢? 首先我们比较

一下二者的结构特征。图 16.2.1(a)是一个链长 8×10^4 的 SCPS 小球,图 16.2.1(b)为一个同样链长的 OPS 分子链的片段。由这两个图可见,SCPS 和 OPS 在形态上存在着很大差别。在 OPS 本体中,由于多分子链的相互穿插,链段之间的相互作用来自周围的几十根其他的分子链。每一根分子链都能够按着局部的构象能舒展开来,符合 Θ 态的尺寸分布。而在 SCPS 中由于只有一根分子链,内聚能要求它收缩到一定的密度。整个分子链被扭曲得很厉害。成为紧密堆积的纳米尺寸的小球,其尺寸远远小于 OPS 中无规线团的尺寸。这种分子链的严重扭曲,很有可能导致高能态的构象的增加。从而导致在 DSC 升温过程中,高能态构象向低能态松弛时放出热量,导致放热峰的出现。

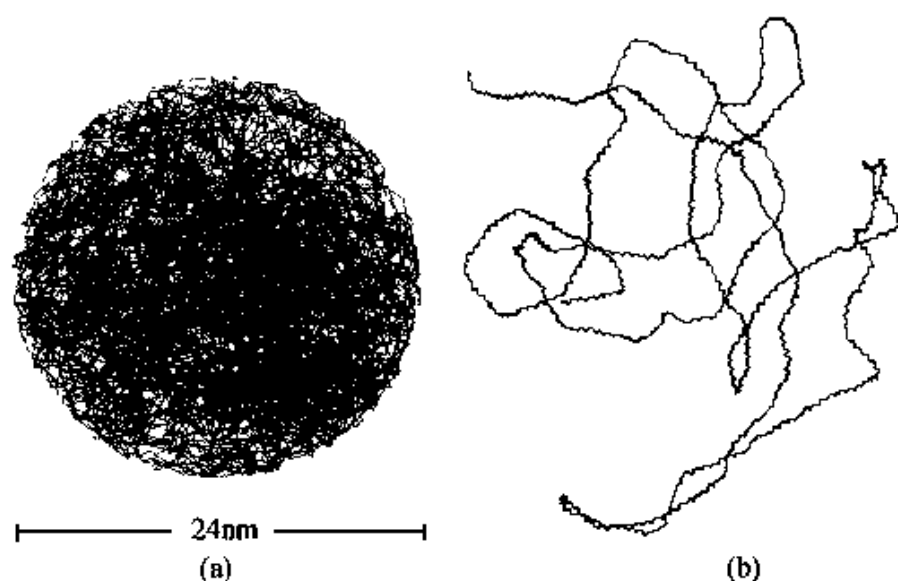


图 16.2.1 模拟的 SCPS 分子链小球(8×10^4 键)与在本体中的高斯链的示意图

如前所述,RIS-MC 方法不仅可以反映真实高分子链的几何和构象方面的信息,更重要的是在 Θ 条件近似下(即忽略高分子中链节的排除体积效应),用该方法可以计算长链分子的统计性质,并且有很高的取样效率。在本节中,我们采用了 RIS-MC 方法,根据 SCPS 的实验研究,建立了受限高分子链模型,并且在 Θ 条件近似下对 SCPS 的构象能进行了模拟。

16.2.1 受限链模型

在乳液聚合的过程中,由相似相溶原理,生成的聚苯乙烯分子链不能向分散介质(水)中扩散,而是被限制在溶剂液滴中,因此同 OPS 相比,用该方法制得的 SCPS 不能采取无规缠绕的构象态,其生成是受限在一定体积小球内的。据此,我们采用受限链模型,即分子链在一定体积的小球内部生长,链同小球壁无相互作用。为同实验相对照,我们模拟了链长 8×10^4 的 PS 单链(分子量 4.16×10^6)。分子链的无规立构度取 30% 全同(*meso*)、70% 间同(*racemic*)。按照小球密度 $0.95 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 确定其应受限在直径 24nm 的小球内。

我们在模拟 SCPS 体系时,采用的是 Flory 等人所得到的聚苯乙烯(PS)的二态模型^[1],即在考察单键的内旋转时,考虑它同周围 $9.0 \text{\AA}$ 范围内其他分子链片段的相互作用,而求得该键有两个最可几的旋转角度, 170° 和 70° 。前者即所谓的反式构象,以 *t* 表示;后者为旁式构象,以 *g* 表示。而端键、全同立构的构象单元和间同立构的构象单元的统计权重矩阵定义为

$$\begin{cases} U' = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ U''_m = \begin{bmatrix} \omega'' & 1/\eta \\ 1/\eta & \omega/\eta^2 \end{bmatrix} \\ U''_r = \begin{bmatrix} 1 & \omega'/\eta \\ \omega'/\eta & 1/\eta^2 \end{bmatrix} \end{cases} \quad (16.2.1)$$

这里,一阶相互作用参数: $\eta \approx 0.8e^{-E_\eta/RT}$; 二阶相互作用参数: $\omega \approx \omega' \approx 1.3e^{-1000/T}$, $\omega'' \approx 0.8e^{-E_{\omega''}/RT}$ 。 $\omega, \omega', \omega''$ 分别表示 $\text{CH}_2/\text{CH}_2, \text{CH}_2/\text{C}_6\text{H}_5$ 以及 $\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$ 之间的二阶相互作用参数。与此相关的相互作用能量列在表 16.2.1 中。

表 16.2.1 一级和二级相互作用能

E_η	E_ω	$E_{\omega'}$	$E_{\omega''}$
0.73	1.90	2.22	1.61

根据以上数据,我们求得各统计权重矩阵为

$$\begin{cases} U' = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ U_{meso} = \begin{pmatrix} 0.12 & 0.37 \\ 0.37 & 0.0062 \end{pmatrix} \\ U_{racemic} = \begin{pmatrix} 1 & 0.017 \\ 0.017 & 0.13 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (16.2.2)$$

通过这些统计权重矩阵,按照 Flory 的方法(见第 5.2.4 节),可以求得生成链时所需的条件概率。300K 时,其条件概率矩阵为

$$\begin{cases} Q' = \begin{pmatrix} 0.781 & 0.219 \\ 1.0 & 0.0 \end{pmatrix} \\ Q_{meso} = \begin{pmatrix} 0.314 & 0.686 \\ 0.987 & 0.013 \end{pmatrix} \\ Q_{racemic} = \begin{pmatrix} 0.987 & 0.013 \\ 0.158 & 0.842 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (16.2.3)$$

16.2.2 分子链的生成

玻璃态的 PS 可以近似认为是从熔体快速冷却而得到的,因此其构象同熔体中是接近的。因此认为该体系处于 Θ 条件下的近似是较适当的。在生成分子链的过程中,每一键的生成都是按固定的键长、键角(图 16.2.2),并通过 MC 方法,将随机数发生器产生的随机数与该键所处异构态的条件概率相比较,从而选择出该键构象态。

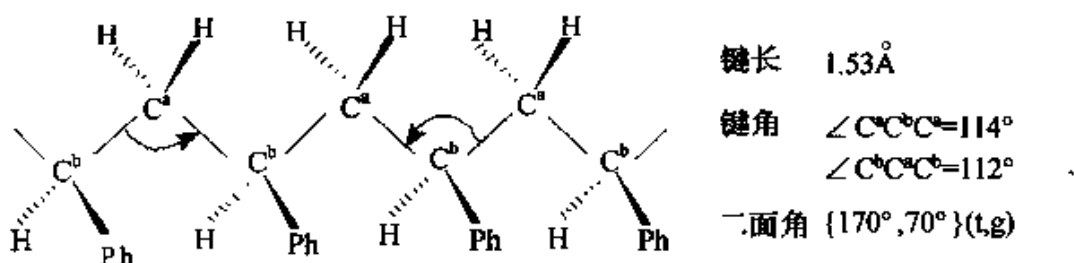


图 16.2.2 聚苯乙烯的分子结构和结构参数

分子链的生成是以小球中心为坐标原点。由于链限制在小球中,不可能完全自由生长,而是在生长过程中间断地与壁发生碰撞,很明显,这种碰撞随着小球半径的缩小将越发频繁。当链生长到某一步与球壁发生 τ 次碰撞时,该步的 τ 个构象态将被排除,如果在该步共有 ν 个旋转异构态,则要将剩下的 $\nu - \tau$ 个态的条件概率重新归一,之后再进行随机选择,继续链的生长直至完成。

16.2.3 取样方法和样本数的确定

在 24nm 直径的小球内生成一条链长 8×10^4 的无规 PS 时,分子链要同小球壁发生多次碰撞。由于各个样本链的碰撞情况不同导致了各条链产生的概率不同,为校正偏差,每条链在计数时要带上一一定的权重。而计算结果表明,分子链生成时由于同小球壁碰撞而不能实现的步数,仅占链长的 1.7%,并且全部样本的能量分别仍满足高斯分布形式(图 16.2.3)。这表明,如此小的偏差并未给体系能量的统计平均的结果造成较大误差。因此在统计链构象能量的计算中,我们忽略了样本有偏的影响。

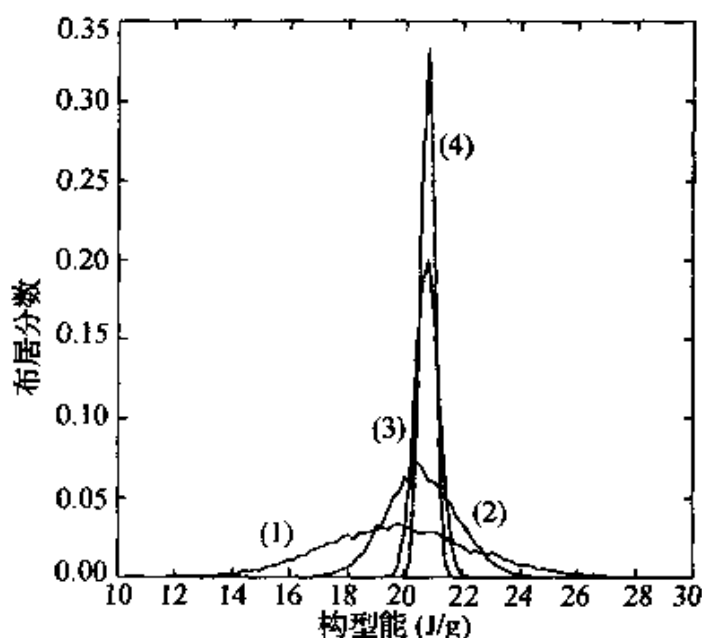


图 16.2.3 分子链的链构象分布

骨架键的数目为:(1) $N = 2 \times 10^2$; (2) $N = 10^3$; (3) $N = 10^4$; (4) $N = 8 \times 10^4$

MC 的最突出的特点就是通过大量的取样来反映所研究体系的尽可能多的信息,因此样本数越多,得到的结果越精确。但无限制的增大样本数,会牺牲大量机时,因此要根据所研究的体系,适当的选择样本数量。在我们的模拟中,由于采用 RIS 方法生成链,则所有分子链的构型都是最可几的,这大大提高了取样效率,降低了对样本数的要求。在计算中,我们设定的统计样本数为 10^4 。图 16.2.4 是分子链均方回转半径($\langle R_g^2 \rangle$)随样本数变化情况的统计结果。从图中可见,当样本数达到 10^4 时, $\langle R_g^2 \rangle$ 已趋于不变。

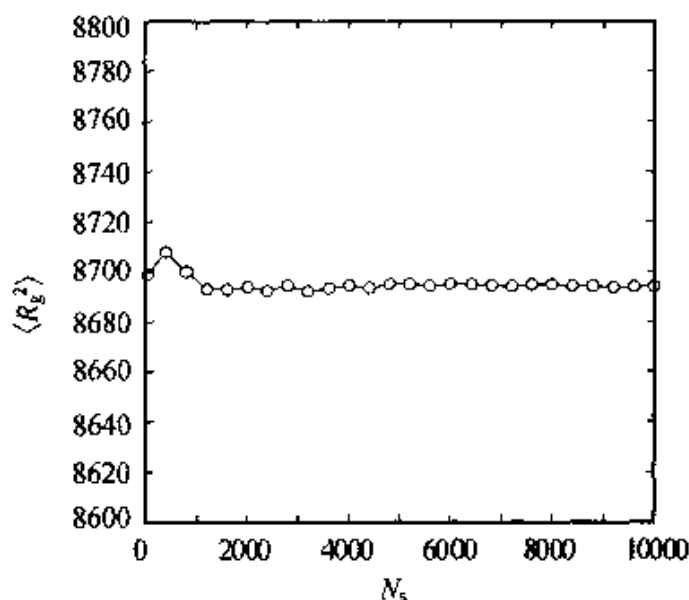


图 16.2.4 均方回转半径($\langle R^2 \rangle$)随样本数(N_s)的变化

16.2.4 分子链的构象能量与 DSC 实验结果

在前面的讨论中,我们认为在 SCPS 小球中,分子链紧密堆积而导致分子链构象能量提高。下面我们给出能量变化的计算方法,并将能量变化情况同 DSC 实验的结果进行比较。

对链长为 N 的对称高分子链,其构象能量可按下式计算^[2]

$$E_c = E_t + \sum_i^{N-2} E_{\text{dyad}(i)} \quad (16.2.4)$$

其中: E_c 为分子链的构象能; E_t 为端键的能量; $E_{\text{dyad}(i)}$ 表示第 i 个构象单元的能量。不对称的高分子,比如无规 PS 体系,一共

有 8 种构象单元。即全同立构(*meso*)链段的 tt、tg、gt、gg, 分别以 m_{tt} 、 m_{tg} 、 m_{gt} 、 m_{gg} 表示; 间同立构(*racemic*)链段的 tt、tg、gt、gg, 分别以 r_{tt} 、 r_{tg} 、 r_{gt} 、 r_{gg} 表示。如果我们用 α 表示全同或间同立构, 用 β 表示一对键的旋转异构态, 则分子链的构象能量为

$$E_c = E_t + \frac{N-2}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} X_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} \quad (16.2.5)$$

其中: $(N-2)/2$ 表示分子链中除去两个链头外构象单元的数目; $E_{\alpha\beta}$ 表示处于 $\alpha\beta$ 态的一对键的构象能量; $X_{\alpha\beta}$ 表示处于 $\alpha\beta$ 态的构象单元在分子链中占的分数, 可按下式计算

$$X_{\alpha\beta} = \frac{N_{\alpha\beta}}{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} N_{\alpha\beta}} \quad (16.2.6)$$

由于 $X_{\alpha\beta}$ 对全部 8 个旋转异构态是归一化的, 则式(16.2.5)中的最后一项即是平均在一个构象单元上的能量, 可独立表示为

$$E_{cd} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} X_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} \quad (16.2.7)$$

根据如上得到的式(16.2.5)~(16.2.7), 我们计算出了以上 8 种旋转异构态的构象单元分数(表 16.2.2)及能量(表 16.2.3), 由这些数据便可以计算链长 8×10^4 的 SCPS 与 OPS 的构象能量及其差别。

表 16.2.2 OPS 和 SCPS 二单元组构象分数($X_{\alpha\beta}$)

$X_{\alpha\beta}$	m_{tt}	m_{tg}	m_{gt}	m_{gg}	r_{tt}	r_{tg}	r_{gt}	r_{gg}
OPS	0.079	0.173	0.047	0.001	0.582	0.007	0.018	0.093
SCPS	0.084	0.167	0.048	0.001	0.575	0.008	0.022	0.096

m 表示 *meso*; r 表示 *racemic*。

表 16.2.3 PS 二单元组构象能($E_{\alpha\beta}$)

$E_{\alpha\beta}$	m_{tt}	m_{tg}	m_{gt}	m_{gg}	r_{tt}	r_{tg}	r_{gt}	r_{gg}
cal·mol ⁻¹	1600	700	700	3300	0	2800	2800	1500

m 表示 *meso*, r 表示 *racemic*^[19]。

我们得到

$$\Delta E_{cd} = E_{SCPS} - E_{OPS} \approx 23.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0.93 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} (16.2.8)$$

根据 DSC 实验, SCPS 同 OPS 相比, 热效应的差别为 $1 \sim 2 \text{ Jg}^{[3]}$, 而我们模拟得到的结果为 $0.93 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比这两个结果, 可得出如下的结论, 即在 SCPS 的 DSC 实验中, 放热峰的出现很有可能是由于分子链构象的变化而导致的。也就是说, 在 SCPS 小球受热融化的过程中, 小球的尺寸变大, 随着分子链的伸展, 高能态构象向低能态松弛, 从而释放出能量。

澳大利亚科学院的科学家在合成试验中还发现, 玻璃态小球中含有的 PS 分子链的根数大约小于 30 时都会有放热峰出现。我们在这里模拟了该小球含有各种链长的结果。图 16.2.5 和图 16.2.6 表示了链构象条件概率 X_{φ} 和分子链构象能量 E_{cd} 随 SCPS 链长变化的情况。这里我们取小球半径为 12 nm , 小球中 PS 链长从 $10^2 \sim 8 \times 10^4$ 变化, 小球密度保持 $0.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 不变。图中 ΔE 为受限链与链长 10^4 的自由链构象能量之差。如果说, 在这样的小球尺寸与密度下, 当链长为 8×10^4 时, 小球内只有一条分

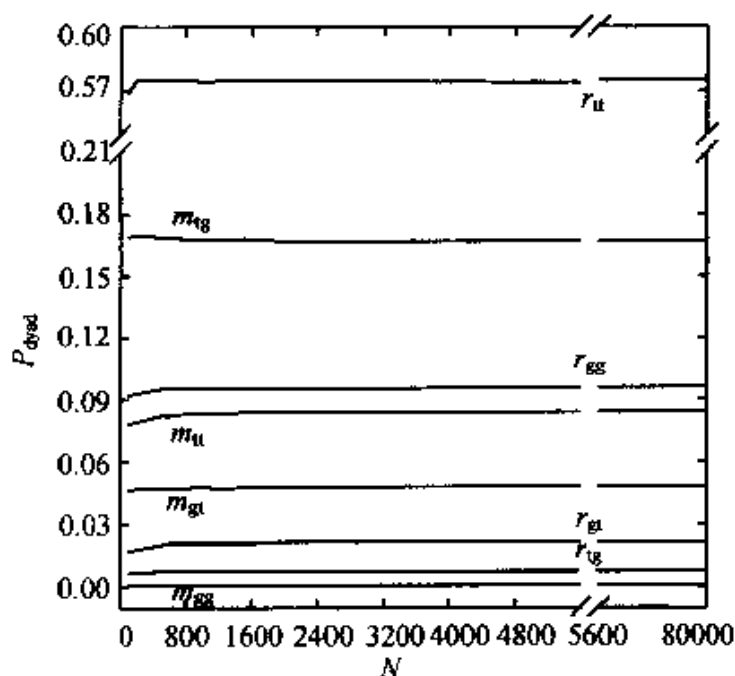


图 16.2.5 条件概率与链长的关系

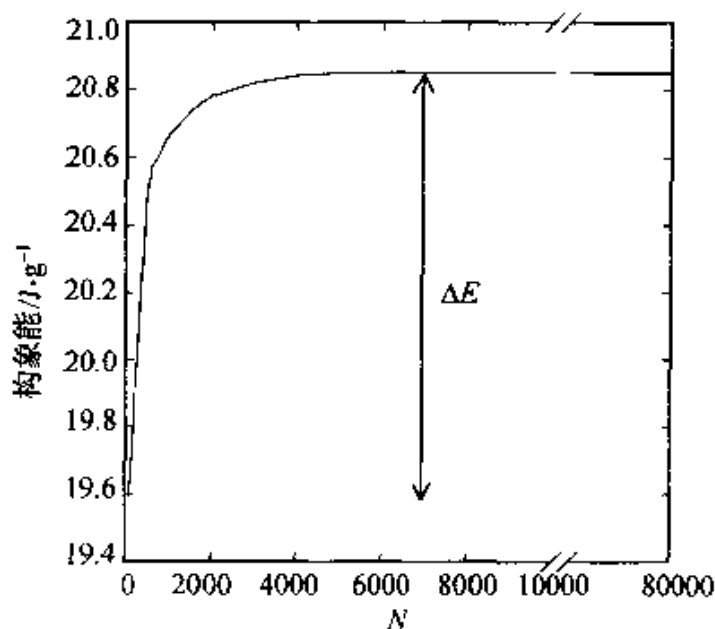


图 16.2.6 构象能与链长度的关系

子链,那么在链长 N 变化时,小球内分子链的数目为

$$N_{\text{链}} = 8 \times 10^4 / N \quad (16.2.9)$$

由图 16.2.5 可见,在很大范围内, X_{qp} 不随 N 变化,而当链长 $N < 4.8 \times 10^3$ 时,高能态构象的条件概率 (*meso-tt*、*race-gg*、*race-gt*、*race-gg*) 随链长增加而降低;低能态构象的条件概率 (*meso-tg*、*race-tt*) 随链长增加而增加。这种变化趋势在 $N < 2.0 \times 10^3$ 时愈加明显。相同的变化趋势在 E_{cd} 随 N 的变化中(图 16.2.6)可以更加明显的观察到。 X_{qp} 和 E_{cd} 的这种变化趋势可以说是由于不同链长的 PS 在小球中受限的情况不同而产生的。在小球壁附近的链段不能采取充分伸展的构象,而是采取扭曲的方式,即较高能态的构象。分子链越长,这种扭曲越严重,高能态构象的含量越多。由图 16.2.6 可见,存在一个所谓临界链长 $N_c = 4.8 \times 10^3$,在此之下受限链与自由链间的能量差别迅速减小。而当链长为 2×10^3 时,能量差别几乎消失。由式(16.2.9)可知, $N = 4.8 \times 10^3$ 和 2×10^3 分别对应 $m = 20$ 和 40。就是说,小球中含有的分子链数目在 20 条以下时,PS 玻璃态小球与 OPS 之间的构象能量有比较明显的差别。这种差别在分子链数目 20~40 之间明显减小,而在

链数超过 40 后,差别基本消失。

图 16.2.7 和图 16.2.8 分别表示了 SCPS 链的条件概率和构象能量随小球半径变化的情况。从图 16.2.7 中曲线的变化趋势可见,随着小球的膨胀,SCPS 中高能态构象 (*meso*-tt、*race*-gg、*race*-tg、*race*-gt) 的含量减少,低能态构象含量 (*meso*-tg、*race*-tt)

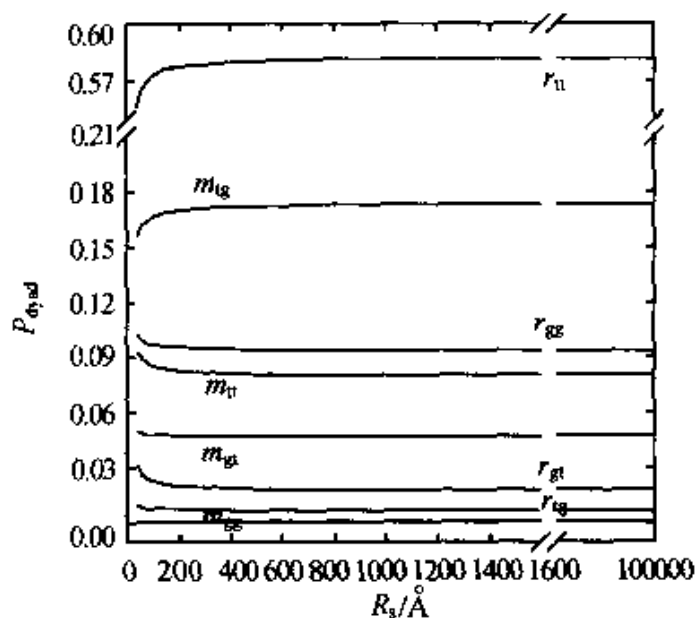


图 16.2.7 条件概率随 SCPS 小球半径的变化

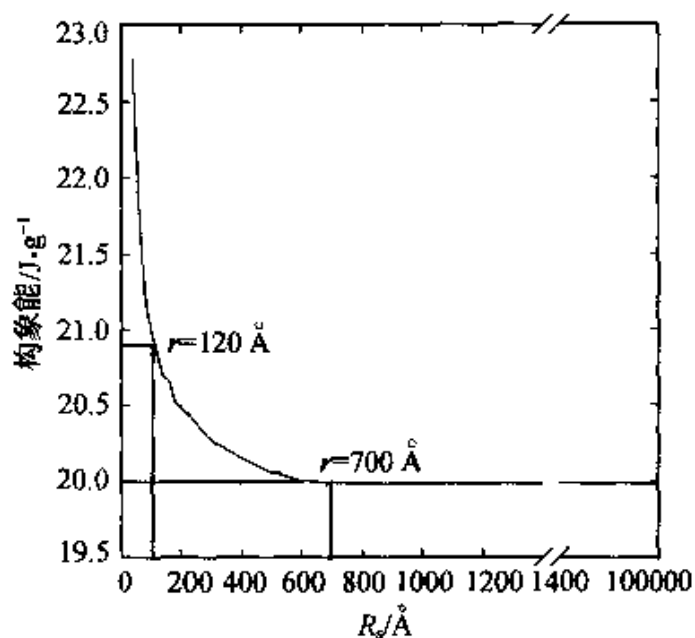


图 16.2.8 构象能随受限 SCPS 小球半径的变化

的含量增加。构象态条件概率的变化而导致的能量变化由图 16.2.8 可见。随着小球的膨胀, SCPS 的构象能减小, 在小球膨胀至半径 $700\text{\AA}$ 以后(此时有 $R_s/R_{g(\text{free})}=0.63$, R_s 为小球半径, $R_{g(\text{free})}$ 为链长 10^4 PS 链的回转半径), 构象能趋于平稳, 这表明此时链构象能量已松弛到与自由的 PS 单链接近的状态。

16.3 高分子的链构象分布

高分子的链构象分布是高分子科学中尚未描述清楚的问题之一。详细的综述和有代表性的工作可参见文献[2,4]。所谓链构象, 是指分子链在空间中的形状。这种形状的变化是因绕骨架的单键内旋转的结果。高分子链构象的数目浩如烟海。聚乙烯链按 Flory 的旋转异构态(RIS)近似, 即每个键有三个态, 如具有 20 个内旋转单键的分子链就有(3^{20})约 35 亿个链构象态。1934 年 Kuhn 在研究橡胶弹性理论时提出了对高分子的链构象分布的描述

$$P(r) = \text{常数} \times r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} \quad (16.3.1)$$

其中: $b^2 = 3/2nl^2$, n 为链中键长为 l 的个数。然而, 这是在无热近似下的一个描述, 即用高斯链模型, 忽略了分子内与分子间的相互作用, 把链构象的布居描述为末端距 r 的函数。对于能量的大小在链构象的布居中的影响却不能给出说明。这样一种情况已经持续了近 60 年, 1995 年作者提出一个新的描述链构象分布的方法^[5,6], 包括了对能量的描述。

16.3.1 复杂的高分子链构象问题

聚丙烯酰胺是广泛应用于石油工业中的一种高分子材料, 在使用过程中人们发现, 部分水解的聚丙烯酰胺(HPAM)水溶液经过一段时间的放置后, 其黏度降低很多。高分子溶液的黏度是和高分子链的尺寸相关的, 黏度降低对应于高分子链尺寸的减小。造成高分子链尺寸减小的原因可能是化学上的, 也可能是物理上的。人们常常仅将此现象归结为化学降解, 并提出了杂质诱发论、

微生物降解理论等。然而支持化学降解观点的主要证据又是黏度的降低。这一点显得不够充分。化学降解是可能的,但是有没有物理的原因?另一个类似的例子,聚苯乙烯稀溶液在低温冻结后恢复到室温,其黏度降低,升温到 130℃ 再回到室温,其黏度恢复正常^[7]。这说明除了化学上的降解还有物理上的原因。抛开杂质等复杂因素,就高分子链本身而言,分子链的空间形状是不断变化的。在这个变化的过程中有没有可能经过一个尺寸小、能量又比较稳定的状态,而走出该状态所需要的时间又比较长的情况?这就需要弄清两方面的问题:(1)高分子的链构象的尺寸与能量是什么样的关系?什么样的分布?(2)高分子的链构象(主链上所有 σ 键内旋转异构的组合状态)从任何一种状态演变到另一种状态所需要的时间有多长?这是两个目前高分子物理中还没有解决的问题。我们通过高分子链的模型的计算来研究了高分子链构象的尺寸与能量的分布。结果表明,高分子的链构象在小尺寸范围布居数增多;高分子的链构象在小尺寸范围存在比较稳定的链构象状态;在小尺寸范围比较稳定的链构象多具有类似棒形等非球形结构;高分子的链构象的尺寸与能量的分布显示熵弹性具有不对称性。

16.3.2 末端距与构象能

高分子链的构象是由骨架键的运动方式决定的。最有代表性、最简单的体系就是聚乙烯(PE)链。在实际的长链分子中,由于单键的内旋转导致其内部自由度数目极为庞大,这为真实分子的模拟带来了非常大的困难。应用旋转异构态模型,即将单键连续的内旋转近似为几个分立的状态,可以在较小的计算量下对大分子体系的描述做较好的近似。按 Flory 的计算^[2],对 PE 链,当考虑 5.0Å 范围内的相互作用时(包括成键原子间的相互作用以及分子链之间的相互作用),根据从实验反推回来得到的有关力常数,求得其内部单键的旋转异构态数目为 3,即有反式(T)、旁式(G)和反旁式(G^-)三种构象,对应的二面角分别近似为 180°、60°

和 -60° 。图 16.3.1 是一个全反式的 PE 链片段,其中亦给出了生成分子链时所使用的键长、键角参数。

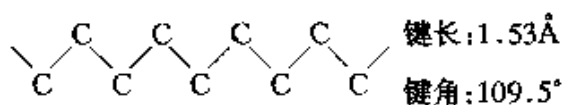


图 16.3.1 聚乙烯链模型

为了能够说明高分子的稀溶液或无定形本体的问题,我们采用 Θ 条件近似,即不考虑排除体积效应。这样,就可以得到 Θ 温度下或 Θ 溶剂中长链分子的所有链构象态或构型。对链长为 N 的长链分子,其构型总数为 $SN-3$,其中, S 为单键的旋转异构态数目。

由于长链分子本身具有自相似性,则整个分子链的性质可以通过短链分子的统计结果外推得到。我们计算了链长 N 在 5~16 的 PE 分子体系。对链长一定的分子链,我们用计数的方法计算出全部构型的能量(E_c)及尺寸(平方末端矩 R^2 、平方回转半径 R_g^2)。以戊烷为例,其链长 $N=5$,构型总数为 $3^2=9$ 。各个构型对应的尺寸和能量列于表 16.3.1 中。之后以能量变化步长 $\Delta E=0.5\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为基准,将全部构型的能量在最大的 $E_{\max}$ 和最小的 $E_{\min}$ 之间分成 $m=(E_{\max}-E_{\min})/0.5$ 等分。如果全部构型的尺寸从最大 $R_{\max}^2$ 到最小 $R_{\min}^2$ 也分成 m 等分,则尺寸的变化步长应该是 $\Delta R^2=(R_{\max}^2-R_{\min}^2)/m$ 。在统计链尺寸与能量分布关

表 16.3.1 戊烷的所有链构象态的末端矩、回转半径和构象能

构 型	旋转异构态	$R^2/\text{\AA}^2$	$R_g^2/\text{\AA}^2$	$E_c/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	TT	24.973	3.309	0.0
2	TG	18.737	2.810	0.5
3	TG ⁻	18.737	2.810	0.5
4	GT	18.737	2.810	0.0
5	GG	12.491	2.310	0.5
6	GG ⁻	6.250	2.061	2.5
7	G ⁻ T	18.737	2.810	0.0
8	G ⁻ G	6.250	2.061	2.5
9	G ⁻ G ⁻	12.491	2.310	0.5

系时,我们统计的是能量在 $E_{\max}$ 和 $E_{\min}$ 之间每变化 $0.5\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 尺寸在 $(i-1) \times \Delta R^2$ 至 $i \times \Delta R^2 (i=1, m)$ 范围内对应的能量-尺寸的集居数。然后按能量和尺寸的集居分布关系得到等高线图。图 16.3.2 和图 16.3.3 就是癸烷和十六烷的能量和尺寸的集居分布关系图。

在等高线图的两条标尺线,分别表示一定链长的 PE 分子所有构型的统计平均能量($\langle E_c \rangle$)和尺寸(均方末端矩 $\langle R^2 \rangle$ 或均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$)。统计平均计算根据下式

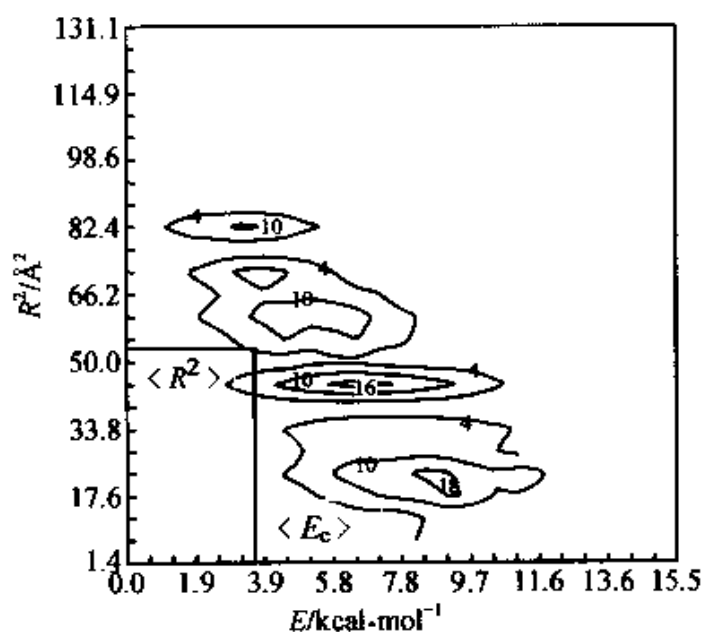
$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^S A_i e^{-E_i/RT}}{\sum_{i=1}^S e^{-E_i/RT}} \quad (16.3.2)$$

其中: $\langle A \rangle$ 为物理量的统计平均; A_i 为各构型对应的物理量; E_i 为各构型的能量; R 为气体常数,其值为 $1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;绝对温度 $T=300\text{K}$ 。按式(16.3.2)求得的链长 N 从 5 到 16 变化时分子链的尺寸和能量的统计平均结果归纳在表 16.3.2 中。而

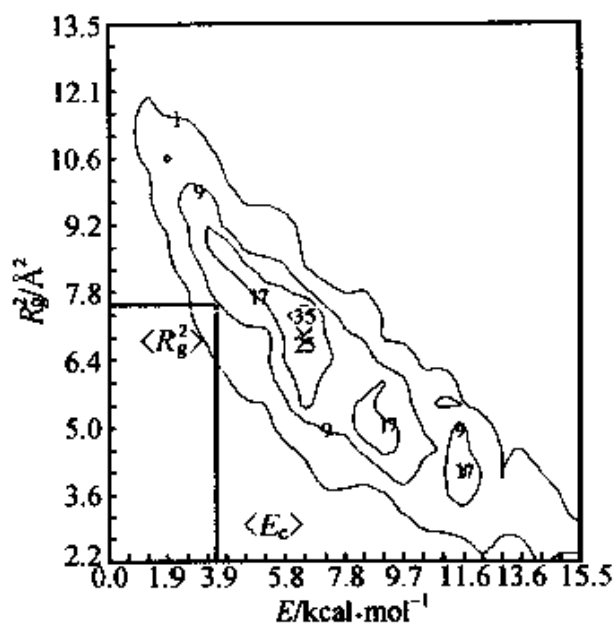
表 16.3.2 PE 在 Θ 条件的均方末端矩($\langle R^2 \rangle$)、均方回转半径($\langle R_g^2 \rangle$)和平均构象能($\langle E_c \rangle$)

链 长	构型总数	$\langle R^2 \rangle / \text{\AA}^2$	$\langle R_g^2 \rangle / \text{\AA}^2$	$\langle E_c \rangle / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
5	32	18.189	2.812	0.728
6	33	25.119	3.723	1.232
7	34	32.157	4.674	1.803
8	35	39.245	5.645	2.434
9	36	46.531	6.650	3.074
10	37	53.657	7.658	3.755
11	38	60.760	8.670	4.464
12	39	67.786	9.681	5.191
13	310	74.800	10.692	5.929
14	311	81.775	11.703	6.673
15	312	88.741	12.714	7.421
16	313	95.680	13.725	8.172

统计平均的能量、均方末端矩、均方回转半径随链长变化有正比关系。在图 16.3.2 与图 16.3.3 给出的在 Θ 条件下链长为 10 和 16 的 PE 链的能量-尺寸集居数分布,不是同一种链构象状态的累积,而是具有某个能量与尺寸的所有链构象状态的累积。

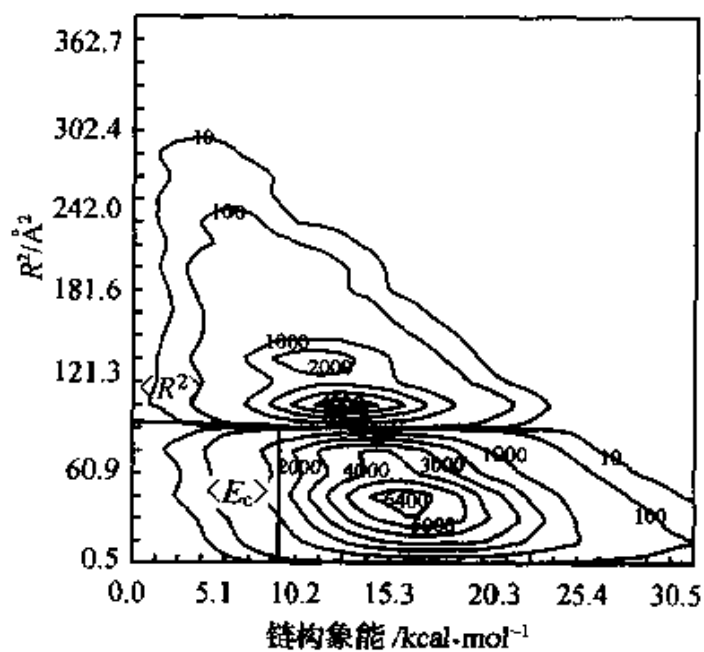


(a)

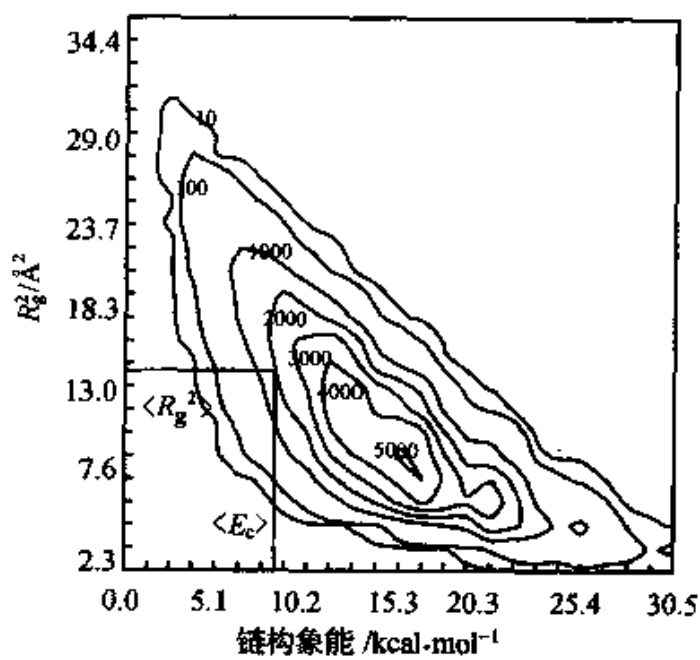


(b)

图 16.3.2 链长为 10 的 PE 链的能量-尺寸集居数分布
(a)末端距平方与构象能;(b)回转半径平方与构象能



(a)



(b)

图 16.3.3 链长为 16 的 PE 链的能量-尺寸集居数分布
(a)末端距平方与构象能;(b)回转半径平方与构象能

16.3.3 高分子链空间构象分布的复杂性

1. 高分子的链构象在小尺寸范围布居数增多

当分子链增长时,链构象的布居在尺寸小的一方扩展、增多。由图 16.3.2 与图 16.3.3 可见,随着分子链的链长从 10 增加到 16,链构象越来越多地布居在高能量、小尺度区域。并且长链分子的链构象绝大多数都布居在小尺度区域,而在统计平均值,即图中所标直线附近的链构象只占全部链构象极少的部分。

2. 在小尺寸范围存在比较稳定的链构象状态

从图 16.3.2 和图 16.3.3 还可见,对于一个给定的高分子体系,在其链构象绝大部分都分布在远离统计平均值的区域。在平衡态时,这些构型的能量高,对统计平均贡献小,在最可几构型分布中占的份额少。除此之外,还可以发现有些能量接近或低于 $\langle E_c \rangle$ 而尺寸又接近或小于 $\langle R^2 \rangle$ (或 $\langle R_g^2 \rangle$) 的构型也的确存在。它们也属于最可几构型。

在前言部分提到的聚丙烯酰胺的问题现在有了讨论的依据。对于该溶液体系来说,全部分子链的链构象状态有一个分布,而其中的每一个分子链的空间形状是不断变化的。在这个变化的过程中,根据图 16.3.2(a)和(b)所示,该高分子体系经过一个尺寸小、能量又比较稳定的状态,在物理上是合理的。尽管目前我们还不知道链构象状态之间的转变时间的物理细节,但这是可能的。

3. 高分子材料的熵弹性具有不对称性

研究实际分子链的拉伸或压缩行为是一个非常复杂的问题,这里我们先对 PE 的构象熵在链形变过程中的变化做一个很简单的定性分析:对于一个高分子弹性材料,如果受力前高分子链构象状态的分布如图 16.3.3(a)所示。当拉伸该材料(沿 X 轴)使之产生 ΔL 的形变,如果将分子链末端距的空间分布按 X, Y, Z 三组分近似,则该物体中约 1/3 的分子链末端距增加了 ΔL 。从图上看,消失的是小尺寸的链构象状态,准确地说,是从尺寸最小的状态开始向上 ΔL 距离的整个区域。而压缩时正好相反,减少的应

当是从尺寸最大的链构象开始向下减少 ΔL 距离的整个区域。构象熵的变化取决于链构象状态的变化。由于图 16.3.3(a)所示的链构象状态分布是不对称的,在尺寸大的一方布居少,而在尺寸小的一方布居多。因此,尽管拉伸与压缩的距离相同,但所产生的构象熵的变化却是拉伸的大于压缩的,是不对称的。

参 考 文 献

- [1] D. Y. Yoon, P. R. Sundararajan, and P. J. Flory. *Macromol.*, 1975, 8, 776.
- [2] P. J. Flory. 链状分子的统计力学. 吴大诚等译. 成都:四川科技出版社, 1990.
- [3] Renyuan Qian, Liheng Wu and Deyan Shen, *Macromolecules*, 1993, 6, 2950.
- [4] Mattice, W. L., Suter, U. W., *Conformational Theory of Large Molecules*. New York, 1994.
- [5] X. Li, X. Yang, D. Zhao. Complexity of chain conformational distribution of polymers, *Gaofenzi Xuebao*, 1997, 6, 647.
- [6] X. Yang X. Li A conformational elasticity theory. *Chinese J. Polym. Sci.*, 1998, 16, 279.
- [7] R. Qian J. Shen N. Bei et al. *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197, 2165.

第十七章 高分子的构象弹性

高分子链构象的理论,是高分子科学的基础理论之一,是 Flory 建立的。所谓链构象,是指分子链在空间中的拓扑形状。高分子本体和溶液的许多性质都与链的构象问题密切相关。目前,人类对高分子链构象态的分布的认识在于无热的高斯分布。加上构象能的高分子链体系的构象态分布尚未可知。我们通过高分子链的模型的计算得到了高分子链构象的分布在尺寸与能量空间的表达。在这样一个基础上,我们提出了新的橡胶弹性的分子理论——链分子的构象弹性理论。该理论拟解决了 60 多年来不能预报不同高分子材料所具有的不同橡胶弹性模量的问题,以及不能描述橡胶弹性的能量贡献问题。

本理论在分子模型、链构象分布函数、与形变中链构象分布变化的规则三个基本点上明显区别于传统理论。因此,本理论能够得到高分子在形变中构象熵和构象能对高分子弹性的分别贡献。用本理论计算了天然橡胶的应力应变曲线,结果表明,橡胶的大形变的本质仍然是熵弹性;预报的天然橡胶的弹性的能量项的贡献为 13%,与实验相符。该理论可望用来预报各种高分子材料在形变中的弹性特征。

橡胶弹性的发现打开了人类认识高分子材料的窗口。橡胶具有在形变中很低的模量和大得难以想象的拉伸比,令 20 世纪初的人们惊叹不已。人类花了几十年的时间才弄清楚为什么橡胶如此不同于一般的固体材料,其间的辉煌之处在于 Kuhn 提出了一个橡胶弹性的统计理论^[1,2]。这就是大家熟知的“高斯链”理论。该理论揭示了长链的分子具有浩如烟海的链构象数目,从而导致形变中体系的熵的变化。目前,这个橡胶具有“熵弹性”的概念已经被人们普遍接受。该理论和后来 Flory 等发展的理论^[3~6]在描述

橡胶弹性模量的温度依赖性方面,即随温度的升高而升高,与实验相符。在描述橡胶的应力应变关系时,这些理论对小形变比较有效,而对大形变无能为力。为了描述橡胶的大形变,Treloar 等发展了非高斯链理论^[7,8]。由于天然橡胶大形变应力增加的原因一直被认为是结晶造成的^[9],非高斯链理论对大形变描述的物理并未被广泛接受。无论如何,上述各种理论有一点是相同的,即都属于“无热”体系的理论,假定橡胶形变中内能没有变化而仅是熵的变化。然而,各种各样的橡胶在实验中测得的内能项并不为零^[10~13]。显然,要描述好该物理现象的理论应当是“有热”的。

在过去的近 70 年里,科学家们一直面对着一个艰巨的任务,就是在确定一个高分子体系的链构象分布函数。Kuhn 的巧妙之处在于他采取了忽略相互作用的近似,便可以用高斯函数来描述。对于无热体系,该近似没有问题。要发展适用于“有热”体系的理论,其分布函数至少要包含高分子链内的相互作用。到目前为止,这样的分布函数,其解析形式尚未发现。

我们近来刚好发现了一种方法^[14],可用来模拟所谓“有热”高分子体系的链构象分布函数。结果我们提出了构象弹性理论^[15]。该理论考虑到分子内的相互作用,着眼于描述由链构象态的变化而产生的弹性。该理论能够从原子水平描述高分子链的构象自由能。因此,它是“有热”的,并能够区别化学结构的影响。由此得到的应力应变曲线、熵力应变曲线和内能应变曲线的特征和实验观测到的很接近。

17.1 构象弹性的原理

该理论框架有三个要点。请注意:文中提到的“链构象”是指一根分子链的拓扑构型,不是分子链中的局部构象。

(1)该理论采用的分子模型是 Flory 提出的旋转异构态(RIS)模型^[16]。该模型使用各种原子和真实的键长和键角,以求得对不同化学结构产生不同形变行为的分辨能力。各种局部的构象态是

由短程的分子内相互作用的统计平均确定的。这种(RIS)模型描述的局部构象结构和整个分子链的统计平均尺寸的对应关系,已经被证实是适合于处在 Θ 状态的高分子体系^[16]。因此,该模型适合于熔体的、橡胶态的和玻璃态的高分子多链体系。

(2)这里提出的一种高分子链的或链分子的链构象分布函数 $P(R, E)$ 是被描述成一个二元函数。由于一个确定长度的高分子链有成千上万个链构象态,而每一个链构象态都有一个末端距 R 和一个构象能 E 。如此描述的二元链构象分布函数可以从具有各种化学结构的聚合物的 RIS 模型得到。图 17.1.1 给出了该函数的等势图。图中每一点代表具有末端距 R 与构象能 E 的所有的链构象态的数目。这些链构象态各自具有不同的构象拓扑,但都具有相同的 R 和 E 。计算这样的等势图目前还没有解析表达式,但可以模拟计算。从该链构象分布函数可以计算体系的配分函数

$$Z = \int_0^{R_{\max}} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) e^{-E/kT} dR dE \quad (17.1.1)$$

(3)体系在形变中热力学量的确定是采取了这样的方法。只要有形变发生,体系一定会丢失一些链构象态。这时,该应变状态的构象自由能是从剩下的所有构象态得到的。体系在形变中的应

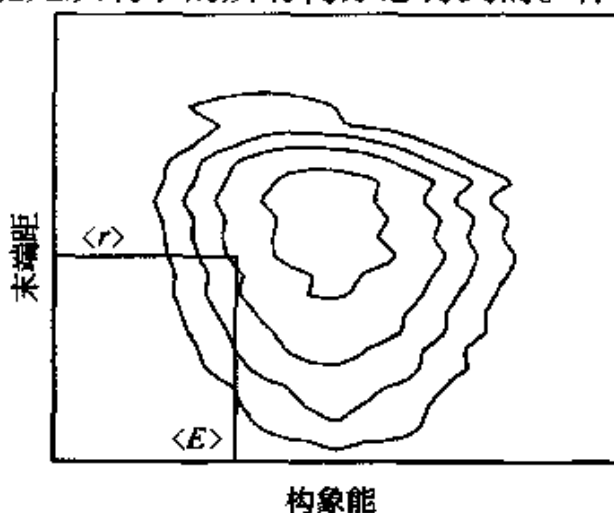


图 17.1.1 构象弹性理论采用的高分子的链构象分布函数布居的等高线作为末端距 R 和构象能 E 的函数

力可以从体系的自由能对应变的一阶导数计算出来。

17.2 构象弹性的理想形变行为

在上述三个要点的基础上,做进一步的假定并确定形变的分子机理,我们就可以得到聚合物的理想的构象弹性形变行为。

进一步的假定为:(1)该体系是由相同链长的分子链构成的一个网络,每一个链端都在该网络的一个交连点上;(2)网络上链的末端距的分布和同样的分子链在本体中的分布一样;(3)各种末端距矢量在空间所有方向上的分布都是相等的。形变的分子机理是遵从“仿射”条件,即:宏观的形变导致微观的链末端距的变化,其变化的比例和样品宏观变化的比例相同。该机理把宏观与微观的形变行为连在了一起。

在拉伸形变中,沿拉伸方向的所有的末端距矢量都增加了一个长度 r ,体系因此丢掉了那些末端距比 r 短的所有链构象态。它们在等势图下方的 $r \times (E_{\max} - E_{\min})$ 的矩形中。显然,该变化没有影响到分布函数的能量尺度。拉伸了长度 r 的体系的配分函数与平均构象能的表达为

$$Z_s(r) = \int_r^{R_{\max}} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) e^{-E/kT} dR dE \quad (17.2.1)$$

$$\langle U_s(r) \rangle = [Z_s(r)]^{-1} \int_r^{R_{\max}} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) E e^{-E/kT} dR dE \quad (17.2.2)$$

在压缩形变中,沿压缩方向的所有的末端距矢量都减少了一个长度 r ,和宏观形变保持相同的比例,体系因此丢掉了那些末端距比 $(R_{\max} - r)$ 长的所有链构象态。其领域在等势图上方,是沿 R 轴的 $R_{\max} - r$ 到 $R_{\max}$ 乘以 $(E_{\max} - E_{\min})$ 的矩形。显然,该变化也没有影响到分布函数的能量尺度。与拉伸形变一样,压缩了长度 r 的体系的配分函数与平均构象能表达成

$$Z_c(r) = \int_0^{R_{\max}-r} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) e^{-E/kT} dR dE \quad (17.2.3)$$

$$\langle U_c(r) \rangle = [Z_c(r)]^{-1} \int_0^{R_{\max}-r} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) E e^{-E/kT} dR dE \quad (17.2.4)$$

应变状态的熵通常可以表达为

$$S(r) = \frac{\langle U(r) \rangle}{T} + k \ln[Z(r)] \quad (17.2.5)$$

当然,体系的赫氏自由能便可方便得到,即

$$A(r) = -kT \ln[Z(r)] \quad (17.2.6)$$

在恒温恒容的条件下,体系变化了 r 长度后的应力是赫氏自由能的导数

$$\left(\frac{\partial A(r)}{\partial r} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S(r)}{\partial r} \right)_{T,V} \quad (17.2.7)$$

而内能项与熵项的力为

$$\begin{cases} f_e = \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)_{T,V} \\ f_s = -T \left(\frac{\partial S(r)}{\partial r} \right)_{T,V} \end{cases} \quad (17.2.8)$$

由于该分布函数 $P(R, E)$ 沿 R 轴不一定是对称的,拉伸与压缩模量分别定义为 $G_s = \sigma_s / \lambda_s$ 和 $G_c = \sigma_c / \lambda_c$ 。在微观上确定拉伸比 λ_s 与压缩比 λ_c 时,需要定义一个分子体系的单位长度。Treloar 曾在非高斯链理论中建议用该体系无扰分子链末端距的均方根为单位长^[17]。采用该建议,微观的拉伸比与压缩比定义为

$$\begin{cases} \lambda_s = \frac{\langle R^2 \rangle_r^{1/2}}{\langle R^2 \rangle_0^{1/2}} \\ \lambda_c = \frac{\langle R^2 \rangle_{R_{\max}-r}^{1/2}}{\langle R^2 \rangle_0^{1/2}} \end{cases} \quad (17.2.9)$$

其中: $\langle R^2 \rangle_0^{1/2}$ 是无扰态所有高分子链末端距的均方根; $\langle R^2 \rangle_r^{1/2}$

是在微观上拉伸 r 距离后剩下所有分子链末端距的均方根;而 $\langle R^2 \rangle_{R_{\max}}^{1/2} - r$ 是在微观上压缩 r 距离后剩下的所有分子链末端距的均方根。这种形变比的定义与前文^[15]的定义有所不同,但和实验对比更合理。

本工作考虑到体系的结构单元是一个由许多高分子链组成的具有特定平均尺寸的线团。我们提出一个不同的描述体系形状变化的模型。一般来说,传统的结构单元是一个原子或一个质点。当体系形变的时候,该结构单元保持一定的体积。因此,体系形状的变化可以遵从不可压缩的假定,如沿着 Z 轴的拉伸使 $\lambda_z = \lambda$,从恒容条件可得 $\lambda_x = \lambda_y = (\lambda)^{-1/2}$ 和轴比 $(\lambda)^{3/2}$ 。把结构单元从一个质点变成一个统计线团时,考虑到线团有较大的体积,其形状可以变化,如从球形变成椭球形。我们假定体系的形状的变化,如长轴与纵轴的比例,与线团的形状的变化同步,轴比相同。

本理论使用的分子结构参数是高分子 RIS 模型的键长、键角与统计平均的二面角。每一个局部构象态的构象能都包含在 RIS 模型中。顺式与反式聚异戊二烯的结构参数^[18]示于图 17.2.1,

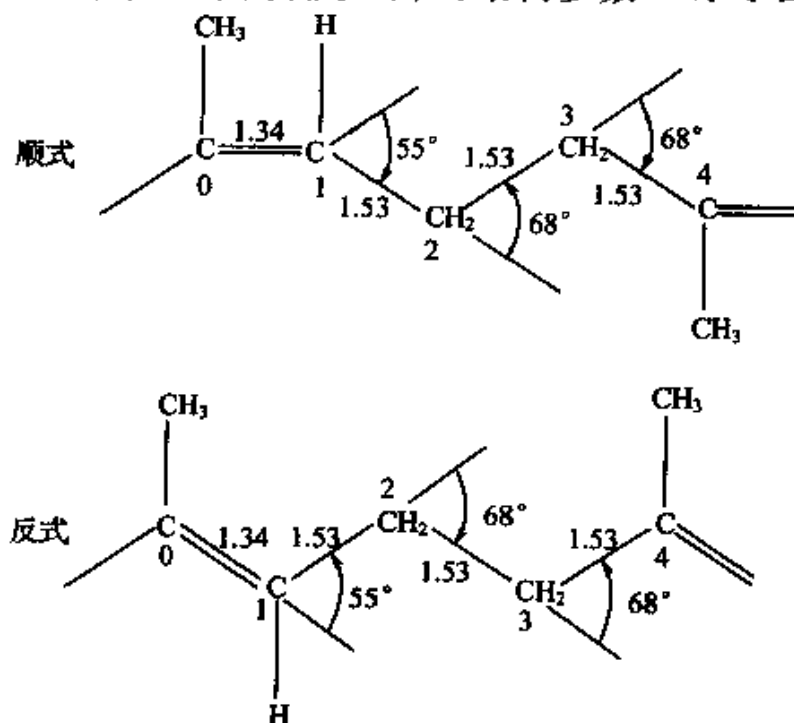


图 17.2.1 聚顺式异戊二烯与聚反式异戊二烯的结构参数示意图

其能量参数^[18]见局部构象能矩阵(构象态用真实二面角表示)

$$E_{\text{CH}-\text{CH}_2} = \begin{matrix} & 180^\circ & 120^\circ & -120^\circ \\ \tau & [E_a & 0 & 0] \end{matrix} \quad (17.2.10)$$

$$E_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} = \begin{matrix} & 180^\circ & 60^\circ & -60^\circ \\ 180^\circ & [0 & E_b & E_b] \\ 120^\circ & [0 & 0 & 0] \\ -120^\circ & [0 & 0 & 0] \end{matrix} \quad (17.2.11)$$

$$E_{\text{CH}_2-\text{C}} = \begin{matrix} & 180^\circ & 120^\circ & -120^\circ \\ 180^\circ & [E_{c1} & 0 & 0] \\ 60^\circ & [E_{c2} & E_{c3} & 0] \\ -60^\circ & [E_{c2} & 0 & E_{c3}] \end{matrix} \quad (17.2.12)$$

$$E_{\text{C}-\text{CH}} = \begin{matrix} & \tau \\ & 180^\circ \\ 120^\circ & [0] \\ -120^\circ & [0] \end{matrix} \quad (17.2.13)$$

其中,对于聚顺式异戊二烯, $\tau = 0^\circ$, $E_a = 0.693 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_b = 0$ 。对于键 CH_2-C 只有两个构象态,即 $\pm 120^\circ$, 没有 180° 这一列。 $E_{c3} = 1.195 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于键 $\text{C}=\text{CH}$, 前一个键没有 180° 这个态,因此,该矢量没有 180° 这一行。对于聚反式异戊二烯, $\tau = 180^\circ$, $E_a = 0.693 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_b = 1.912 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{c1} = -0.311 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{c2} = 1.601 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{c3} = 1.195 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

通过扫描在 R 轴与 E 轴间的每一个链构象态,我们模拟了所要研究的高分子的链构象分布函数。在计算 28 个键的聚异戊二烯时,用 Pentium II 450 作 CPU 的计算机需 2943min。

从该链构象分布函数,用式(17.2.2)至式(17.2.10)计算应力应变曲线。式(17.2.8)中的一阶导数是用数值方法计算的。在计算应力应变曲线中要得到单位为 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 的应力,从自由能得到的 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 需要通过摩尔体积被转换。对于聚异戊二烯该值为 $76.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[19]。

17.3 链构象态分布函数

在构象弹性理论中,高分子的链构象态分布函数是模拟出来的。对于确定长度的高分子链,通过 RIS 模型可以产生体系中所有的链构象态,构成一个以链末端距 R 与链构象能 E 为两个变量的链构象态分布函数的等势图。一般来说,对于一个有限长度的高分子链,通常有两种方法可以产生链构象态。一种是用局部构象扫描的方法,即在本工作中使用的。另一种是 RIS 模型的蒙特卡洛方法。

在本工作中我们研究了顺式的和反式的聚异戊二烯,它们的链构象态分布的等势图见图 17.3.1。顺式的等势图看起来有两

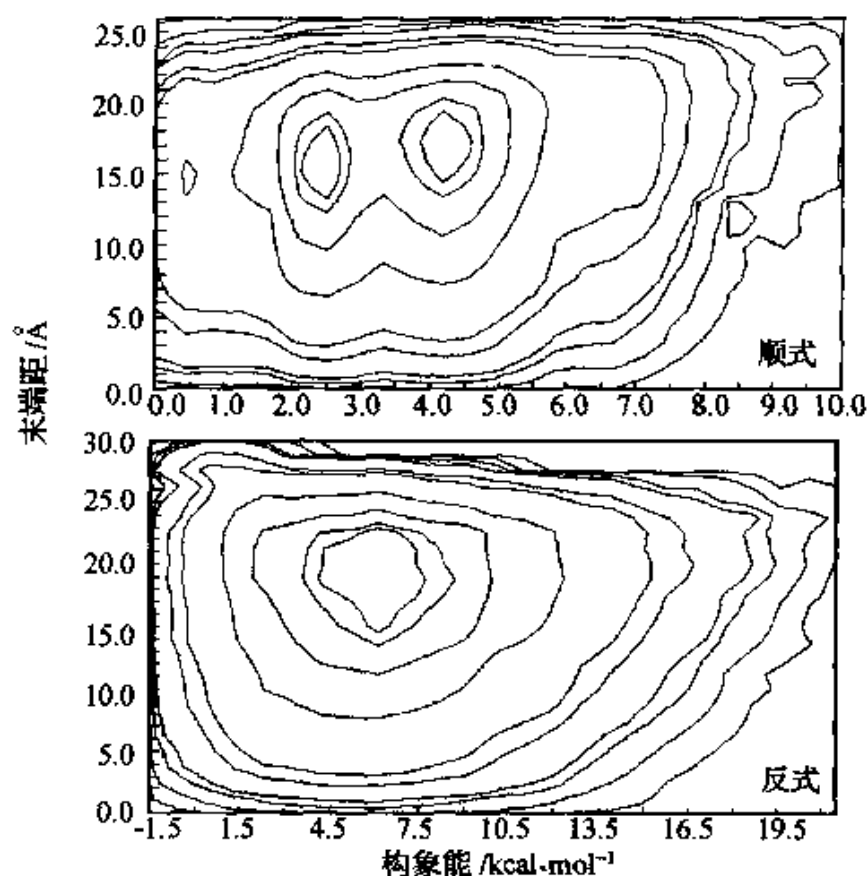


图 17.3.1 计算的二元链构象分布函数作为末端距和构象能的函数
等高线所示聚顺式异戊二烯与聚反式异戊二烯的布居数从外向里依次是

10, 100, 500, 1000, 5000, 10^4 , 5×10^4 , 10^5 , 1.5×10^5 , 1.7×10^5

个山头,而反式的似乎只有一个主峰。另一个不同之处在于等势图的左上角。该处的布居是低构象能、长末端距的链构象态。反式聚异戊二烯在这里的布居明显高于顺式的。这应当归因于全反式构象的反式聚异戊二烯的构象能低于全反式构象的顺式聚异戊二烯的构象能。

17.4 形变中的自由能

顺式聚异戊二烯在 300K 的赫氏自由能作为拉伸与压缩的函数用式 2、4、7 计算出来,见图 17.4.1。对于拉伸的与压缩的,自由能都随着形变尺寸的增加而增加。很明显,增加的速率在两种情况下是不同的。压缩的自由能增加的速率在形变的中期比拉伸的要快,到了形变的后期情况反转,压缩的速率比拉伸的慢。该差别反映出一个十分重要的问题,即自由能的变化在拉伸与压缩过程中不是相同的。在传统的橡胶弹性理论中,一直都在假定自由能的变化在拉伸与压缩过程中是相同的。图 17.4.1 的结果显示,该假定只有在小形变时才是合理的。这个自由能函数的变化在拉伸与压缩过程中不相同的情况在我们研究聚乙烯体系时就发现

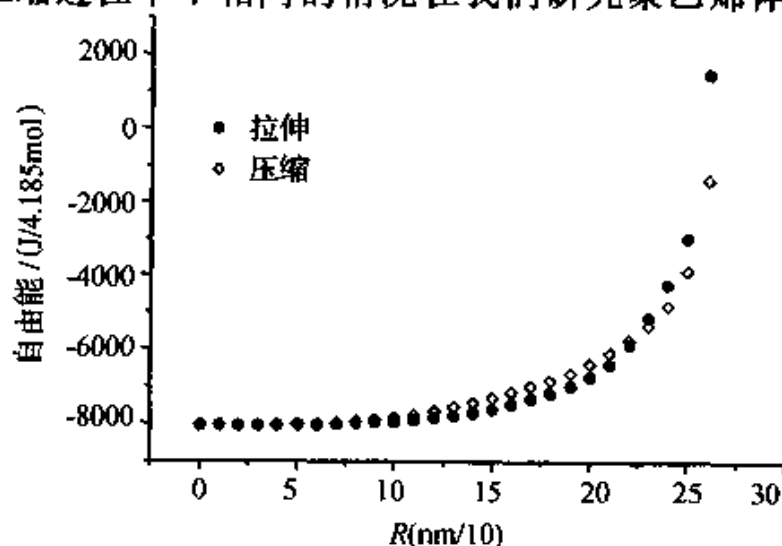


图 17.4.1 聚顺式异戊二烯构象自由能在拉伸及压缩过程中作为形变长度的函数

过^[14]。

对于不同化学结构的分子链,赫氏自由能的曲线随着形变的变化是不同的。图 17.4.2 给出了反式聚异戊二烯的自由能曲线,它是不同于顺式聚异戊二烯的。反式的曲线不那么平缓,在形变约 80% 时竟出现一个很小的平台。这完全是由两种不同的链构象态分布函数造成的。

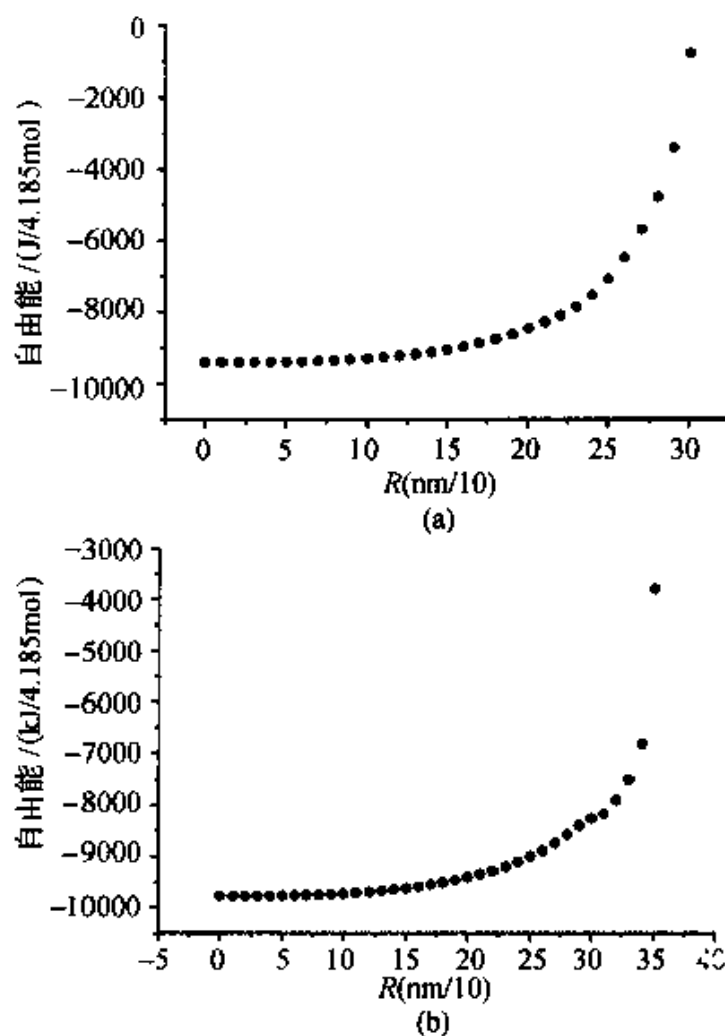


图 17.4.2 在拉伸过程中的构象自由能
(a)聚顺式异戊二烯;(b)聚反式异戊二烯

17.5 简单拉伸

对于简单拉伸的情况,我们得到顺式聚异戊二烯的应力应变

曲线,见图 17.5.1。该曲线显示了不同于高斯链理论预报的情况,在拉伸比达到全程的约 50% 时,加速向上发展。其行为与天然橡胶的简单拉伸实验结果一致。

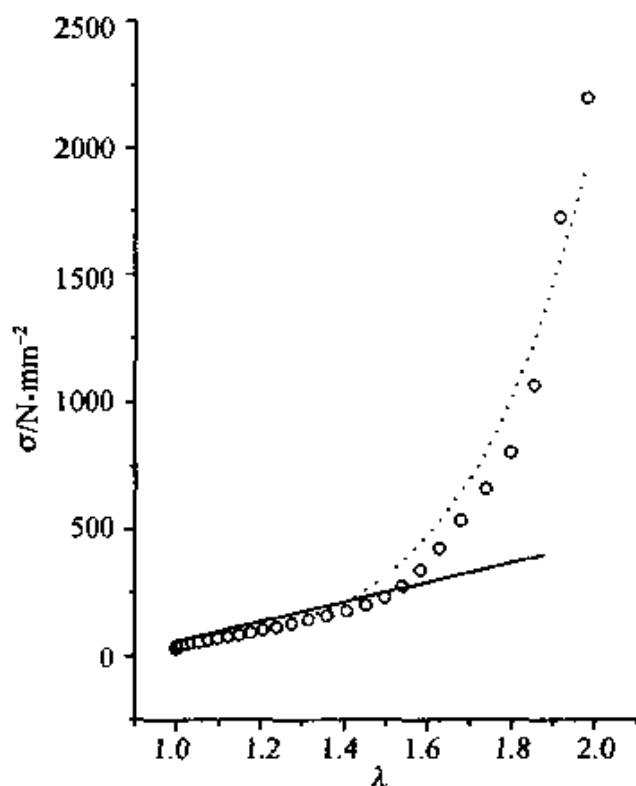


图 17.5.1 本理论预报的聚顺式异戊二烯的
应力应变曲线(圆圈),高斯链理论的(实线)
以及非高斯链理论的(虚线)

由于计算中用的是一条 28 键的分子链,其拉伸比最大也就是接近 2。要想得到像实验中得到的 6~8 那样大的拉伸比,分子链要达到 80~100 个键那样长。经验告诉我们,用 Pentium II 450 做 CPU 来计算 40 个键的体系需要 100 年的时间。即使你用当今最快的计算机,显然也无济于事。因此,目前用局部构象态扫描的方法要计算 80~100 个键的聚异戊二烯的链构象态分布函数是不可能的。另一方面,有研究表明^[17,24]用短分子链来描述橡胶形变的过程是有效的。在这样的情况下,我们认为,用短链扫描的方法得到精确的解仍然是很有意义的。我们的研究表明,从 16 个键到 28 个键的分子链得到的自由能曲线的形状是几近相同的,并越

来越平滑。可以认为,长链的自由能曲线不会比短链有大的偏差。基于这样的考虑,我们把计算结果与实验进行了比较。

天然橡胶的生胶在低于拉伸总长度的 30% 的小形变时,张力的实验值达到 $0.3 \sim 1 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ (或 MPa)^[20]。对于该形变区间,理论计算值达到 $30 \sim 100 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。计算值如此之大可以归因于真实体系中链间的相互作用没有理论中假定的仿射形变那样有效地移动分子链的末端^[21~27]。增加这种有效性可以通过化学的或物理的交联。如把生胶硫化或加入炭黑。经如此处理后体系所能达到的张力要比生胶提高一个数量级^[28]。例如,这种橡胶拉伸到全长的 61% 时的应力^[29]可达 $\sim 14 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。相比之下,理论计算相应的应力如图 17.5.1 所示为 $\sim 260 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$,约合实验值的 20 倍。尽管计算值如此之大,仍然在一个合理的范围:几十或几百 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$,是高分子在玻璃态时形变的应力范围。可能在玻璃态“仿射”形变的效率比较高。

17.6 橡胶大形变的物理

众所周知,橡胶在大形变时,如达到最大形变的 50% 以上,高斯链理论就无能为力^[17]。那么,橡胶大形变的物理是什么? 本理论在图 17.5.1 中给出了答案。该曲线在大形变范围内离开了高斯链理论预报的斜率恒定的轨迹而增加斜率急速上扬。该结果支持了非高斯链理论提出的橡胶的大形变也是归因于构象变化的观点。按着本理论的描述,造成大形变时应力骤变的原因,是链构象态迅速地减少,不断地剩下那些趋于伸直的链构象态。这就是在图 17.5.1 中计算的大形变的本质。证实了链构象态分布变化的机理是符合橡胶大形变应力骤然上扬的。

由于高斯链理论不能够描述橡胶的大形变,又发现橡胶大形变伴随着结晶的发生,并且应力的上扬与结晶度的迅速增加是一致的,所以 Flory^[9]在 1941 年提出橡胶大形变的主要原因是由结晶造成的。至今,这种大形变的结晶机理仍广泛地为人们所接受。

尽管 Treloar 等提出了能够描述硫化橡胶形变的全程(包括应力上扬部分)的非高斯链理论^[7,8],也无济于事。Treloar 当时认为,比较合理的解释应当是,大形变部分主要是由网络的统计性质造成的,结晶应当是伴随的现象,随应变的增大而愈加重要。而结晶对橡胶的力学性能的影响很大,使其变硬、难以伸展,因此掩盖了非高斯链效应。他认为很难把两者分开^[17]。

在本理论中,我们仅仅基于各个应变状态的链构象态分布的变化,计算了聚顺式异戊二烯的应力应变曲线,因此更加有力地证明了链构象态的变化是橡胶大形变应力上扬的物理。

17.7 化学结构对形变的影响

计算的聚反式异戊二烯的应力应变曲线样子很不相同。比较直的曲线随应变有所增加,一直到全程的 80% 时才出现拐点,其

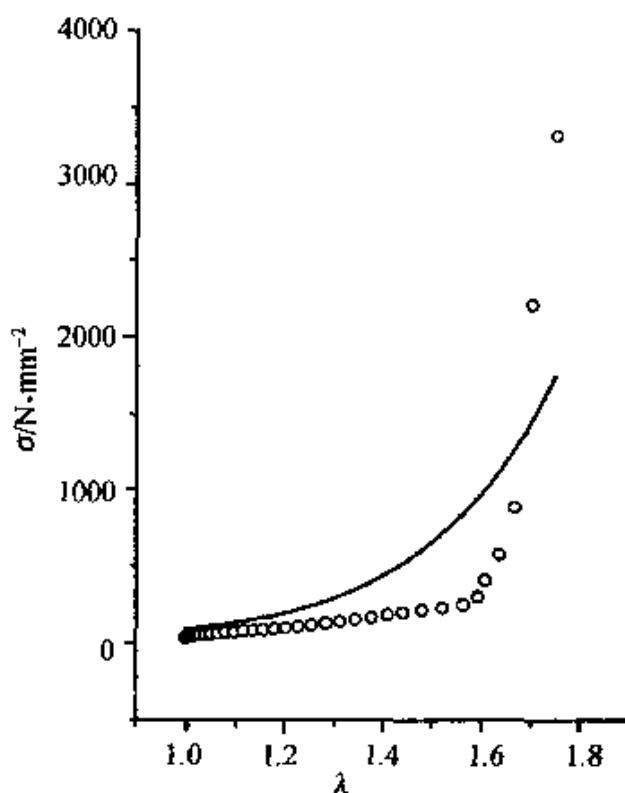


图 17.7.1 本理论预报的聚反式异戊二烯的应力应变曲线

后陡然上扬。该曲线的直线部分显得很直,似乎能被高斯链理论拟合。这一点就不同于聚顺式异戊二烯,那条曲线在全程的 50% 附近平缓地向上拐去。聚反式异戊二烯的应力应变曲线仅仅是根据聚反式异戊二烯的链构象态分布的变化以及简单拉伸的仿射机理,从而反映了聚合物化学结构的本性。与顺式的相比,聚反式异戊二烯具有相同的化学组成,但不同的化学构型。因此,它们具有图 17.3.1 所示的不同的链构象态分布,进而具有不同的应力应变曲线。尽管非高斯链理论可以预报橡胶的大形变,却仍然不具备本理论所具有的区别不同化学结构的聚合物具有不同应力应变行为的能力。

17.8 内能项弹性力

由于链构象态分布函数中包含着内能(近似为构象能),因此通过 3、5、9 式就可以计算出内能项的弹性力。高斯链理论与非高斯链理论都忽略了任何相互作用能,在历史上,这是第一次从理论上计算了橡胶形变中内能项的弹性力的曲线。聚顺式异戊二烯的内能项弹性力曲线见图 17.8.1。得到的内能项弹性力占总应力的分数(f_e/f)为 13%,和实验测定的 $\sim 13\%$ ^[10] 的结果一致,位于实验测定天然橡胶内能贡献的 ~ 0.20 ^[30,31] 和 0.11 ^[32] 之间。不仅如此,在天然橡胶应变实验的最后阶段,应力先向上又向下走出个大的弧形^[32,33]。这样一个特征的行为也在图 17.8.1 中被模拟出来。这显然是很有价值的结果。该结果证实,橡胶的弹性形变过程基本遵从链构象弹性理论的预报。该结果也证实,本理论中忽略的分子间相互作用的假定是合理的。并且说明,本理论中使用短链模型解释橡胶弹性的近似是有效的。聚反式异戊二烯的内能项弹性力占总应力的分数(f_e/f)为 -17% 。该结果有待于新的实验结果的证实。

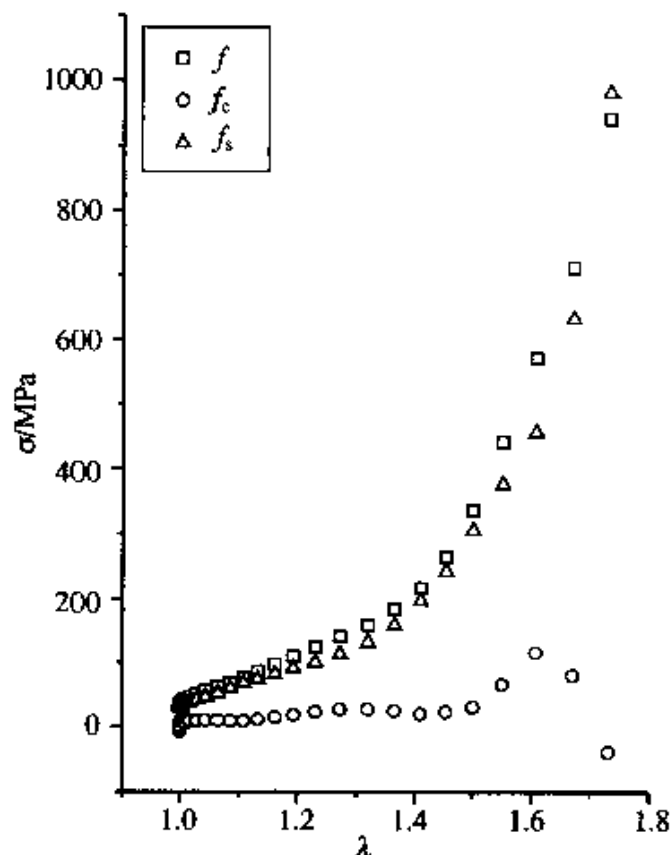


图 17.8.1 本理论预报的聚顺式异戊二烯的包括熵项与内能项的应力应变曲线
 f —总应力; f_s —熵项力; f_e —内能项力

17.9 聚合物的构象弹性的理论张力

许多高分子材料都可以制作成橡胶弹性体。在多年的生产实践中人们发现,各种高分子制作成的橡胶具有不同的弹性行为。Meyer and Ferri^[34]在 1935 的实验已经证实,橡胶弹性主要是由熵的变化造成的。高斯链与非高斯链理论能够用熵来说明橡胶弹性行为,但无法区别化学结构不同的聚合物橡胶的不同熵变行为。本工作表明,形变中熵与内能的变化都明显地依赖于聚合物的化学结构。实际上,如果形变,特别是构象变化发生了,每一种聚合物都应当表现出其特有的构象弹性行为。

当然,这种特有的构象弹性行为是在理想形变的条件下预报的。“仿射”形变是其中的假定之一,也是广泛用于许多橡胶弹性

理论之中的。该条件在理论中实现很容易,但在实践中实现却很难。众所周知,在不同的温度下或不同的拉伸速率下,即便同一聚合物具有相同的交联度,其应力应变曲线也会表现出不同的轨迹。这些实例说明,在本体形变中分子链末端距变化的实际过程是非常复杂的。在弄清这个复杂的机理之前,试图拟合该复杂行为的任何举动或许并不十分重要。本理论却能预报出某聚合物材料在某温度下最大的构象弹性张力。可以把它定义为聚合物的理论构象弹性张力。这样一来,可能会产生一个研究真实形变机理的新方法,包括研究分子链的缠结与解缠结。

17.10 温度依赖性

从得到的一个聚合物的链构象态分布函数可以计算任何温度下的该聚合物形变自由能。聚顺式异戊二烯的简单拉伸形变从 250~400 K 的模拟结果与 300 K 的比较见图 17.10.1。图中显示,温度越高弹性张力就越高,这和大量的橡胶的实验结果一致^[17]。

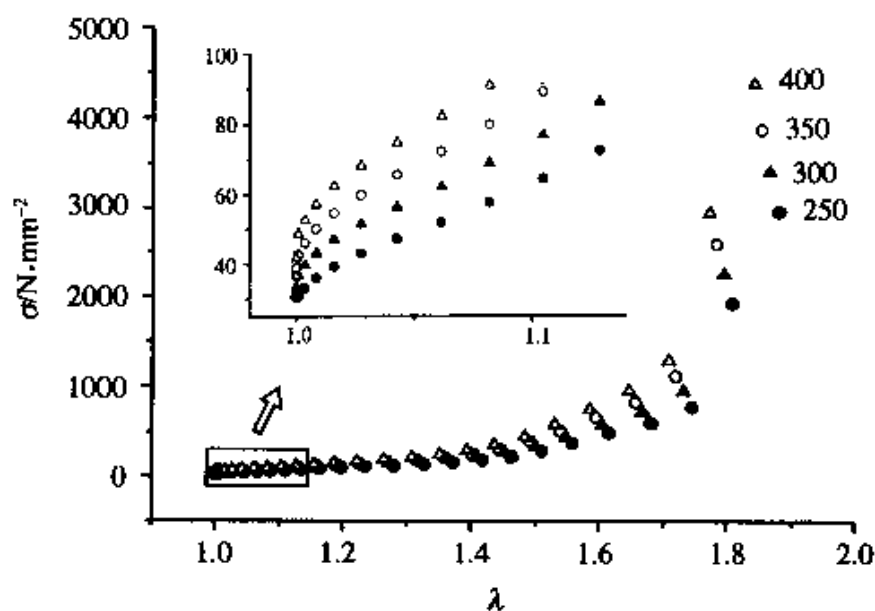


图 17.10.1 聚顺式异戊二烯的构象弹性的温度依赖性

需要指出的是,在橡胶形变的初期,拉伸比小于 10% 时,出现“热弹反转效应”^[32],即应力随着温度的升高而降低。然而,该现象在计算的结果中并未出现,计算的小于 10% 的应力仍然是随着温度的升高而升高。由于理论预报的应力是基于体系链构象态的变化,因此,没有预报出“热弹反转效应”的结果,说明该效应产生的机理是和链构象态的变化无关的其他机理。这一个结果与一些早期的理论研究结论是一致的^[1,2,8,35]。

参 考 文 献

- [1] W. Kuhn. *Kolloidzshr.* 1934, 68, 2.
- [2] W. Kuhn. *Kolloidzshr.* 1936, 76, 258.
- [3] P.J. Flory. *J. Chem. Phys.* 1942, 10, 51.
- [4] B. E. Eichinger. *Macromolecules* 1972, 5, 496.
- [5] B. E. Eichinger. *Macromolecules*, 1980, 13, 1.
- [6] G. Wei. *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 5873.
- [7] W. Kuhn, E. Guth. *Kolloidzshr.*, 1942, 101, 248.
- [8] L. R. G. Treloar. *Trans. Faraday Soc.*, 1946, 42, 77.
- [9] P. J. Flory. *Chem. Rev.*, 1944, 35, 51.
- [10] P. H. Boyce, L. R. G. Treloar. *Polymer*, 1970, 11, 21.
- [11] A. Ciferri, C. A. J. Hoeve, P. J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 1015.
- [12] G. Allen, G. Gee, M. C. Kirkham, C. Price, J. Padget. *J. Polym. Sci.*, 1966, C23, 201.
- [13] C. Price, J. Padget, M. C. Kirkham, G. Allen. *Polymer*, 1969, 10, 573.
- [14] X. Li, X. Yang, D. Zhao, *Gaofenzi Xuebao*, 1997(6), 647.
- [15] X. Yang, X. Li. *Chinese J. Polym. Sci.*, 1998, 16, 279.
- [16] P. J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, New York: Interscience, 1969.
- [17] L. R. G. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*, 2nd edition, Oxford, 1958.
- [18] Y. Abe, P. J. Flory. *Macromolecules*, 1971, 4, 230.
- [19] D. W. Van Krevelen. *Properties of Polymers*, New York: Elsevier, 1976.
- [20] L. A. Wool, F. L. Roth. *J. Appl. Phys.*, 1944, 15, 781.
- [21] P. J. Flory, J. Jr. Rehner. *J. Chem. Phys.*, 1943, 11, 521.
- [22] F. T. Wall. *J. Chem. Phys.* 1942, 10, 485.
- [23] H. M. James, E. Guth, *J. Chem. Phys.* 1943, 11, 455.

- [24] H.M. James, E. Guth. *J.Chem.Phys.* 1947, 15, 669.
- [25] B. Erman, P.J. Flory. *Macromolecules*, 1982, 15, 806.
- [26] B. Erman, L. Monnerie. *Macromolecules*, 1986, 19, 2745.
- [27] K.J. Lee, B.E. Eichinger. *Macromolecules*, 1989, 22, 1441.
- [28] L. Mullins, N. Tobin. *J.Appl.Polym.Sci.* , 1965, 9, 2993.
- [29] Shuizhi Xie, et al. edited, *Handbook of Rubber Industry*, Vol. 1, Chemical Industry Press, China, 1993.
- [30] G. Allen, U. Bianchi, C. Price. *Trans. Faraday Soc.* , 1963, 59, 2493.
- [31] A. Cifferri. *Makromolek.Chem.* , 1961, 43, 152.
- [32] R.J. Roe, W.R. Krigbaum. *J.Polym.Sci.* , 1962, 61, 167.
- [33] R.L. Anthony, R.H. Caston, E. Guth. *J.Phys.Chem.* , 1942, 46, 826.
- [34] K.H. Meyer, C. Ferri, *Helv.Chim.Acta*, 1935, 18, 570.
- [35] E. Guth, H. Mark. *Lit.Chem.* , 1934, 65, 93.

第十八章 分子光谱的预报

“分子光谱”一般指振动光谱、X 光衍射谱与 NMR 谱等。作为分子模拟的结果与实验结果连接的桥梁,分子光谱首当其冲显示重要的作用。模拟的分子结构是否合理,其分子光谱是最好的检验。这里就需要对分子的振动谱、波谱与衍射的物理过程进行模拟。

目前,分子模拟的软件不但可以模拟分子的物理问题,也可以模拟分子的各种光谱。由于分子的结构已经模拟出来了,进而模拟它与电磁波的相互作用,在许多方面都有丰富积累的情况下,可以得到十分逼真的结果。其中 X 光衍射、电子衍射、中子衍射图像的模拟是十分成熟的。不但分子晶体的衍射图可以模拟得很准确,对指导实验很有意义,而且非晶体(如玻璃体)的衍射图也能模拟得很准确(图 18.0.1),从中可以确定分子链内的构象特征^[1]。从粉末晶的衍射曲线来确定分子晶体的结构是很难解决的问题。通过分子模拟,现在可以在屏幕上看到晶体的结构不断地优化,模拟的衍射曲线与实验曲线不断地拟合(图18.0.2)。因此,用粉末

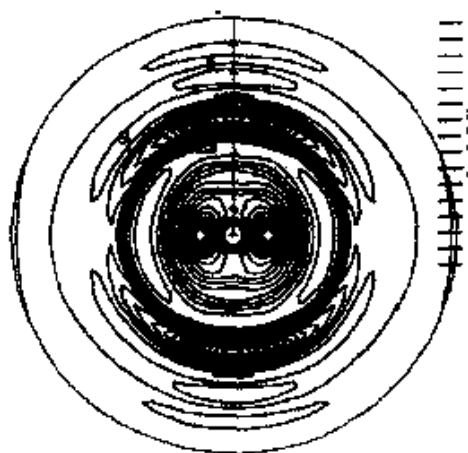


图 18.0.1 有机玻璃的 X 光
照片模拟图

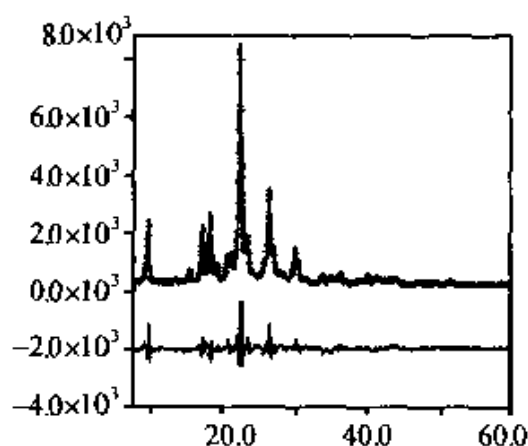


图 18.0.2 用粉末晶的衍射曲线
来定晶体结构

晶的衍射曲线来确定分子晶体的结构^[2]已成为可能的现实。从各种谱模拟结果的比较来看,振动谱与核磁波谱的模拟还有一定的不足之处。一般尚不能够使不熟悉该模拟工作的用户得到满意的结果。

振动光谱是一个实验上方便得到的结果,其模拟方法一直受到广泛的关注。在振动光谱的模拟中,一方面涉及到光谱谱带的频率,另一方面涉及到光谱谱带的强度。对于前者的计算,用在20世纪初发展的GF矩阵法与后来的量子力学方法都能够得到比较准确的结果。对于后者的计算,有一定的难度。然而,目前用量子力学的方法对于小分子晶体结构的红外与拉曼光谱的强度,也能够计算得比较合理。对于非结晶的或无定形的高分子结构,它们的振动光谱的频率与强度的计算都比较困难。Snyder提出的方法^[3]与后来本书作者的研究结果^[4]表明,用拉曼强度的键极化模型与内旋转异构态模型相结合使该难题得到了较大的克服。

另外,要想计算出振动光谱的谱带随温度的变化似乎是不可能的。然而,把分子动力学与振动光谱联系起来就有了办法。作者发展的借助于分子动力学轨迹文件的内坐标相关法就是一个可以研究振动光谱谱带随温度变化的新方法。

在本章主要介绍本书作者提出的用分子动力学模拟选定基团结构的振动光谱的方法。接着介绍用GF矩阵法与键极化模型模拟液态或无定形高分子链的拉曼光谱的方法。

18.1 从分子动力学到振动光谱

分子动力学(molecular dynamics)从20世纪60年代至今已经发展得比较成熟了。由于该法是从分子中原子的运动模拟起,描述了键长、键角的伸缩振动与弯曲振动等,直到分子的旋转、位移等各种层次的运动行为,分子的振动光谱所反映的分子的振动行为也就因此包含在其中了。换言之,从分子动力学模拟的数据中可以得到振动光谱的描述,计算出振动光谱来(包括振动的频率

和振动的强度)。这一点已经被一些研究证实^[5~7]。

为了研究多分子体系,所用分子力场属于经典力学范畴,由原子的经验势函数来描述。由于分子动力学的不断进步,用该法计算振动光谱可望有一个突飞猛进的发展。从简正坐标分析能够计算的单个分子,到分子动力学可以计算:(1)多分子体系的光谱;(2)非晶态分子的光谱;(3)溶液体系的光谱;(4)表面或界面上分子的光谱。由于分子动力学方法描述的分子运动是温度的函数,又可以是外力场的函数,因此而引起的振动光谱谱带的频率位移、强度增减以及谱带形状变化的物理,有了新的洞察之窗。

用分子动力学计算振动光谱有两条途径:一是在动态模拟的每一步之后再加上简正振动计算^[8];二是直接从相关函数中计算^[9]。本研究是沿着后一条途径的发展。目前,沿该途径研究两三个原子以上的较大分子和高分子的光谱,能够计算该体系分子的振动态密度。尽管由此可以得到许多有益的信息,然而往往因为对计算的谱带的归属不清而影响了信息的有效利用。本研究发展了一个新的方法,即“内坐标相关法”。该法的优点之一就是便于谱带的归属。

用分子动力学计算振动光谱,首先要得到描述分子动态行为的数据。分子动态法是 Alder 与 Wainwright 在 1958 年发展起来的^[10]。其原理已经在第五章介绍了。

自动相关函数法是从分子动态模拟过程中提取出描述分子振动光谱信息的重要方法^[5]。对于体系中的动态变量 A 经过一个相当长的时间后,它的自动相关函数为

$$C(t) = \langle A(0)A(t) \rangle \quad (18.1.1)$$

其中: $\langle \dots \rangle$ 表示在这个时间序列系综的平均; $A(0)$ 可以是该时间序列的任何一个时刻的物理量; $A(t)$ 是离 $A(0)$ 时刻时间为 t 的物理量。动态行为中的任何一个变化的物理量,如原子的坐标、动量等,在时间序列上的貌似无规、紊乱的演变,可以通过自动相关函数的处理而表现出周期性行为的特征来。

这个在时间域的行为特征 $C(t)$ 经过傅里叶变换后就得到功

率谱密度

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) \exp[-i\omega t] dt \quad (18.1.2)$$

即该体系中与物理量 A 相关的运动的频率域特征。

一般来说,用原子的坐标、动量^[9]、速度^[11]、晶格的应力^[12,13]、氢键的能量^[13]等都可以得到相应的振动态密度谱。因此该法可得到比用简正坐标分析法更多的信息。当然,不能够给出各振动模式特征的描述是目前该法的弱点。再加上,体系中原子个数的增加、体系温度的升高,将导致体系的动态行为带着较多的“混沌性”^[14],引起振动谱带的加宽与重叠。在这个情况下,谱带的归属,特别对比较复杂的分子,成为难题。本研究对此提出了一个有效的解决方法。

18.1.1 “内坐标相关法”基本原理

内坐标相关法(ICC)是基于用分子动力学结合自动相关函数法计算振动光谱的方法。该法就是用内坐标,如键长的位移坐标、键角的位移坐标、面外变角的位移坐标和键角扭曲的位移坐标等,做为体系的动态变量进行自动相关处理。然后经 FFT 得到“内坐标相关光谱”。该谱是进行振动谱带归属的一把尺子。用 ICC 得到的“内坐标相关光谱”与用简正坐标分析得到的本征值、本征矢量是相关联的。ICC 能够做为模拟红外光谱、拉曼光谱的基础。

对于分子的一种动态物理量 A , 它的自动相关函数如式(18.1.1)所示。其中, A 可以是红外光谱的偶极矩,也可以是拉曼光谱的各向同性极化张量。在时间域, A 是时间的函数。对于一个 n 原子的分子体系,用简正模式近似, A 可按简正坐标 q_k 展开

$$A(t) = \sum_{k=1}^{3n-6} \left(\frac{\partial A}{\partial q_k} \right)_0 q_k(t) = \sum_{k=1}^{3n-6} \mu_k q_k(t) \quad (18.1.3)$$

由于产生振动光谱时,光与分子的相互作用一般是非相干过程。因此不考虑交叉相关项,我们得到用 $3n-6$ 个简正坐标描述的自

动相关函数

$$C(t) = \sum_{k=1}^{3n-6} \mu_k^2 \langle q_k(0) q_k(t) \rangle \quad (18.1.4)$$

其中: μ_k 是第 k 个简正坐标 q_k 的光谱响应系数。由于简正坐标通过本征矢量, l_{jk} , 可以表达成内坐标的组合

$$q_k = \sum_{j=1}^{3n-6} l_{jk} R_j \quad (18.1.5)$$

那么

$$C(t) = \sum_{k=1}^{3n-6} \mu_k^2 \left\langle \left(\sum_{j=1}^{3n-6} l_{jk} R_j(0) \right) \left(\sum_{j=1}^{3n-6} l_{jk} R_j(t) \right) \right\rangle \quad (18.1.6)$$

考虑内坐标的自动相关, 上式整理成

$$C(t) = \sum_{k=1}^{3n-6} \sum_{j=1}^{3n-6} \mu_k^2 l_{jk}^2 \langle R_j(0) R_j(t) \rangle \quad (18.1.7)$$

其中

$$\mu_k = \frac{\partial A}{\partial q_k}$$

$$l_{jk} = \frac{\partial q_k}{\partial R_j}$$

因此我们得到

$$C(t) = \sum_{j=1}^{3n-6} \left(\frac{\partial A}{\partial R_j} \right)^2 \langle R_j(0) R_j(t) \rangle \quad (18.1.8)$$

其中: 第 j 个内坐标的自动相关函数包含了该内坐标在 $3n-6$ 个简正振动模式中的位移分布。 $(\partial A / \partial R_j)^2$ 是该内坐标的强度响应系数, 并且它对任何简正振动模式都是一样的。通过各个内坐标相关函数的傅里叶变换我们能够得到整个振动光谱

$$\sum_{j=1}^{3n-6} \epsilon_j^2 S_j(\omega) = \sum_{j=1}^{3n-6} \frac{\epsilon_j^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle R_j(0) R_j(t) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (18.1.9)$$

这里, $S_j(\omega)$ 是内坐标相关光谱, 它描述了第 j 个内坐标, 或一种内坐标在各种简正振动模式中的位移的分布。 ϵ_j 是该内坐标的

强度响应系数,来自简正模式近似,具有正交归一性

$$\epsilon_j = \sum_{k=1}^{3n-6} \left(\frac{\partial A}{\partial q_k} \right) \left(\frac{\partial q_k}{\partial R_j} \right) \quad (18.1.10)$$

从上述推理中可知,用内坐标做动态变量进行自动相关处理是模拟振动光谱的一种合理的方法。从分子动态模拟的轨迹出发做 ICC 是可行的。ICC 光谱具有的特征有:(1)它描述了该内坐标在各个简正振动模式中的动态行为分布;(2)不同内坐标的 ICC 光谱具有不同的强度分布,它描述了内坐标各自的动态频率特征;(3)每一种内坐标的 ICC 光谱具有其特征的主峰频率位置。

虽然在动态模拟中我们能得到 ICC 光谱, $S_j(\omega)$,但是并不能得到一组关于 ϵ_j 的数据。因此,一方面,从理论上讲,我们可以通过对整个实验光谱强度的线性拟合得到一套参数 ϵ_j ;另一方面,当我们要研究的是一些与某些化学键相关的振动谱带的光谱时,也就是说,我们要模拟的并不是整个基频光谱面是部分区域的光谱时,ICC 方法就显得简单易行。

18.1.2 内坐标相关法的应用

用 ICC 模拟与某些化学键相关的振动谱带或部分简正模式的光谱是合理而方便的。在这种情况下,所模拟谱带的绝大部分的贡献是来源于一两种内坐标的运动。振动光谱强度的理论研究表明,具有成键方式相同的一种内坐标,它们的光谱响应值是相同的^[15]。如烷烃中的 C—H, H—C—H 等各种内坐标。因此,我们可以把 $3n-6$ 个内坐标分成 m 种内坐标,那么模拟的振动光谱与各种 ICC 光谱的关系为

$$I(\omega) = \sum_{i=1}^m \kappa_i S_i(\omega) \quad (18.1.11)$$

在只有一种内坐标的情况下, $m=1$, 光谱响应系数 κ_i 可简化为 1。在只有两种内坐标的情况下, $m=2$, 只需知道这两种响应系数的比, κ_1/κ_2 。在这样一些简单的情况下,ICC 方法就可以解决一般小分子的振动光谱模拟问题,以及高分子链的振动光谱模

拟问题。由于在式(20.1.10)、式(20.1.11)中光谱响应系数都与分子的取向状态无关,所以所模拟的光谱是各向同性的。

所用分子结构都是在 DREIDING II 分子力场下优化的。计算用的是 MSI 公司的 POLYGRAF 软件。

用键长的变化做为动态变量来计算红外光谱,曾在简单的双原子分子中尝试过^[6]。笔者认为,其中惟一的内坐标(键长)包括了双原子分子的全部信息,而计算出表示该分子全部振动行为的光谱。在复杂的多原子分子的情况中,各种类型的内坐标所表示的仅是分子中某种运动单元的振动行为特征。

从丙烷的动态轨迹数据计算的 C—H 的 ICC 光谱, H—C—H 的, C—C 的和 C—C—C 的 ICC 光谱见图 18.1.1。从中可知,不同内坐标的 ICC 光谱有不同的内坐标位移幅度分布。每种内坐标的主要布居都有一个特征的频率区域。该频率区域就是通常人们在振动光谱中看到的基团频率。因此, ICC 光谱很容易使人们了解到所模拟光谱谱带的归属。

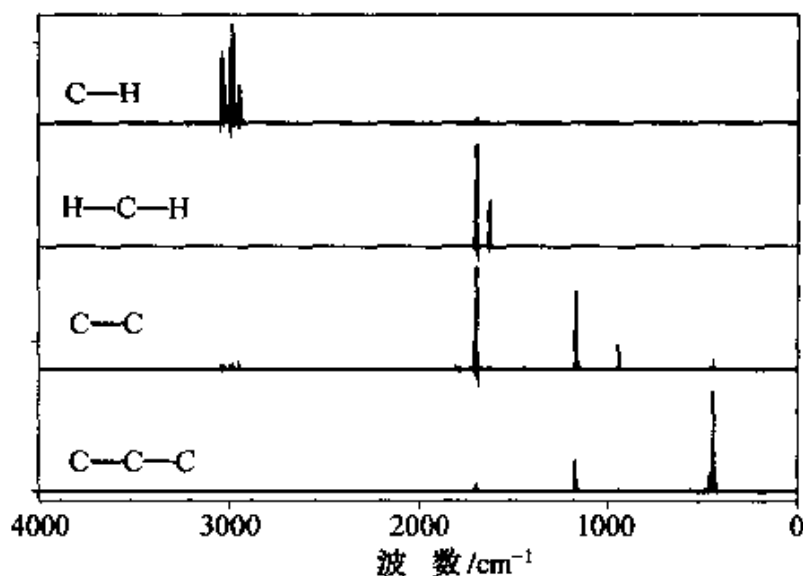


图 18.1.1 丙烷在 300K 的不同内坐标的 ICC 光谱

ICC 光谱的结果告诉我们在丙烷中一种内坐标的运动特征。如丁烷中的 C—C—C 键角弯曲位移坐标,其中的三个原子在整个时间序列中的运动轨迹是十分复杂的。它们参与了几种振动模式

的能量跃迁。在不同的振动模式中该内坐标位移的幅度是不相同的。得到“内坐标相关光谱”后,振动态密度在频率轴上的分布也是不同的。例如,内坐标 C—C—C 在 1000 cm^{-1} 附近的模式中的强度大约是它在 1470 cm^{-1} 附近振动模式中强度的几十倍,而内坐标 H—C—H 在这两个振动模式中的强度分布正好相反。也就是说,“内坐标相关光谱”描述了一种内坐标的振动能量在频率轴上的分布。其中分布最强的模式就是该内坐标的主振动模式。谱带归属也就随之确定。

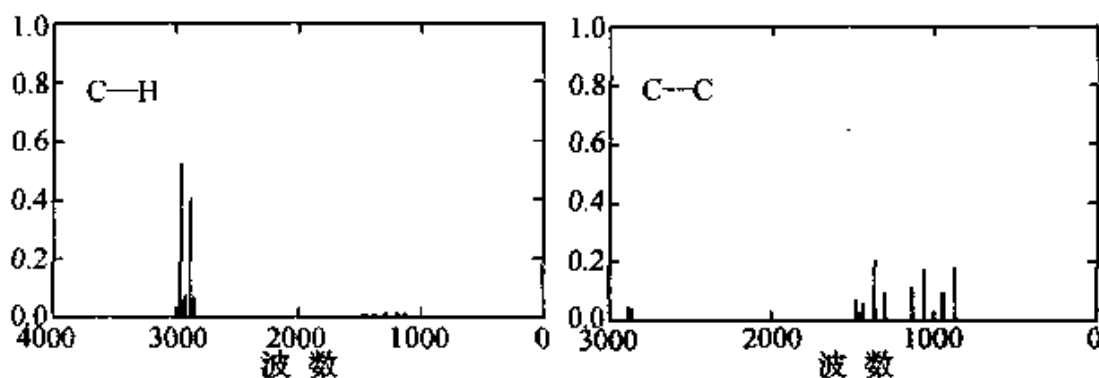


图 18.1.2 从简正坐标分析得到的丙烷的 C—H 和 C—C 内坐标
在各个简正模上的分布

“内坐标相关光谱”的特征与简正坐标分析得到的本征值、本征矢量的性质很相似。在简正坐标分析方法中, n 个原子的分子振动的各个简正坐标是用 GF 矩阵法计算出来的^[15]

$$GFL = L\Lambda \quad (18.1.12)$$

其中: Λ 是本征值, $3n-6$ 个模式的振动频率; L 是本征矢量。当 F 矩阵按内坐标空间表示时,得到的简正坐标 Q 是内坐标的各种不同比例的线性组合

$$R = LQ \quad (18.1.3)$$

其中: $L = \sum L_{ij}$, i 指第 i 个内坐标的变化幅度; j 指第 j 个简正模式。或者说, L 矩阵的每一列都表达一个简正振动模式是由哪些内坐标参与组成的。这是简正振动分析的重要结果。在本研究中笔者要强调的是: L 矩阵的每一行都表达一个内坐标的振动幅度在各个简正模式中的分布。由于本征值给出了各个简正模式在频

率轴上的位置,加上内坐标的振动幅度,可以构成一个频率域的内坐标振幅密度谱。它和用 ICC 得到的“内坐标相关光谱”的概念基本上是相同的。主要的不同点有三:一、 L 矩阵中各个内坐标振幅之间的关系是确定的,正交归一的,这种关系在 ICC 结果中不存在;二、通过 L 矩阵只能描述 $3n - 6$ 个频率点上的内坐标振幅,在 ICC 中频率轴上的任意点的内坐标振幅都可以被计算出来;三、简正坐标分析方法给出的是“冻结”分子结构的振动行为,ICC 描述的是在一定温度下分子运动中的振动行为。选择一种内坐标进行相关处理时,其他内坐标运动的影响并没有丢失。因为在整个体系的力场中分子内、分子间的原子的运动是彼此相关的,选择的内坐标的演变因此与未被选择的内坐标的运动相耦合。在这种情况下,我们可以使用键矩理论模型来模拟有光谱活性的频率谱,如红外光谱、拉曼光谱。因为键矩理论描述光谱的响应是内坐标变化的函数^[16]。笔者在这方面的研究请见第 18.2 节。

图 18.1.3 是用 ICC 计算的 Kevlar 晶体中羰基伸缩振动模

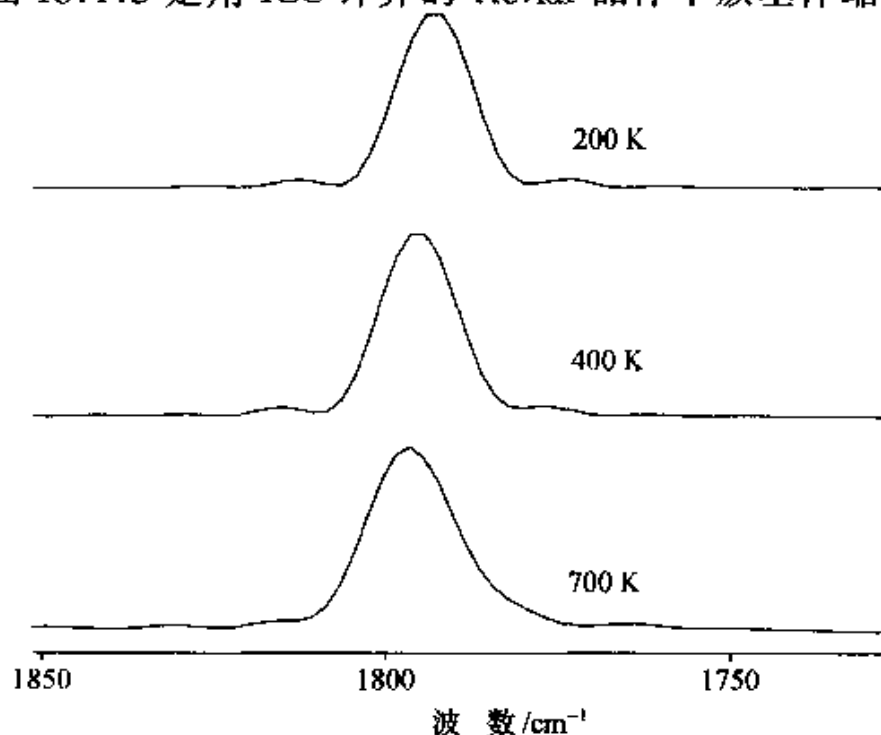


图 18.1.3 用 ICC 方法模拟的 Kevlar 晶格中 PPTA 链上的羰基伸缩振动的光谱在不同温度下的变化

式。该晶体结构的模拟是笔者 1991 年的研究成果^[17]。由于这种聚芳香酰胺中有氢键,模拟的该晶体在 200K、400K、700K 的羰基伸缩振动谱带中向高波数位移。这和一个相似的聚芳香酰胺从 673K 到 300K 降温实验中 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 向低波数位移 2cm^{-1} 的结果是一致的^[18]。

18.2 高分子液态拉曼光谱的模拟

模拟液态高分子光谱的困难之处在于分子结构的复杂性。晶体高分子的振动光谱来自于一个单一的高分子的构象结构,而液态高分子的振动光谱来自于成千上万个高分子链构型的统计平均。这样,一方面需要计算振动频率的力常数能够处理各种不同的构象结构;另一方面,需要计算光谱强度的响应参数也能够处理不同的构象结构。

在 20 世纪 90 年代初, Snyder 成功地计算了液态正烷烃的拉曼光谱^[3]。该计算主要集中在描述链分子的骨架键的振动模式,位于大约 1000 cm^{-1} 以下频率的振动谱带。这些谱带都是链骨架上的键伸缩与键角弯曲的振动模式。由于它们之间的振动耦合,这些谱带对构象结构的变化都非常敏感。当正烷烃处于锯齿链构象结构时,即在结晶态,其拉曼光谱在 $<100\text{ cm}^{-1}$ 的频率范围将发现一个与链长相关的强峰。该峰已经被用做研究聚乙烯晶片厚度的分布。该振动模式是碳链骨架键角弯曲,或碳链的“手风琴式”振动。按照固体物理学的习惯,该振动模式叫做“纵向声子模”(LAM)。当正烷烃进入液态时,该谱带强度减小,并位移到 $200\sim400\text{ cm}^{-1}$,被称做“有缺陷的纵向声子模”(DLAM)。这些 DLAM 谱带与那些位于 $800\sim1000\text{ cm}^{-1}$ 的骨架键伸缩振动峰是目前能够模拟的拉曼光谱的区域,而这些谱带正是洞察链构象结构的窗口。

Snyder 的模拟拉曼光谱的方法仍然是基于经典的 GF 矩阵法。从所研究分子体系的各种构象结构的力常数出发,通过蒙特卡罗方法产生一组最可几的链构象(构型),计算它们的振动频率,

再通过 Snyder 发展的键极化模型计算骨架键振动模式的拉曼强度,最终,高分子液态的拉曼光谱由它们叠加而成。请注意,由于采用的拉曼强度的计算模型是各向同性的,因此所模拟的拉曼光谱也是各向同性的(isotropic Raman spectra)。该光谱不能够从实验中直接得到,而是通过 $I_{//}$ (平行)与 $I_{\perp}$ (垂直)两个实验来得到

$$I_{\text{iso}}(\nu) = I_{//}(\nu) - 4/3 I_{\perp}(\nu) \quad (18.2.1)$$

18.2.1 计算方法

首先,要计算液态中属于 m 个最可几链构象的每一个构象结构的拉曼光谱 $S^i(\nu)$ 。从总体来说,这是计算第 i 个“子谱”的频率与强度。总谱是子谱的加和

$$S(\nu) = \sum_{i=1}^m S^i(\nu) \quad (18.2.2)$$

要通过蒙特卡洛方法产生这一组最可几的链构象,最好是用内旋转异构态(RIS)模型的蒙特卡洛法。因为该法使用生成链的条件概率产生最可几的链构象所需要的样本数很小,大约几百个。具体方法请参阅第五章 5.2.4 节。

对于每一个链构象结构都要通过 GF 矩阵法去计算它的 $3n-6$ 个振动模式,对该法的描述有许多专著^[15]。光谱强度的计算是采用 Snyder 提出的键极化模型^[3]。该模型的要点是把整个分子的各种模式的拉曼强度分配到各种内坐标的局部贡献上。目前比较有效的是总极化率与键伸缩、键角弯曲的关联。该拉曼强度参数 a_j ,是属于第 j 个振动模式的,是由 n 种内坐标确定的

$$a_j \propto \left[\sum_{a=1}^n A_a \sum_k L_{kj}^a \right]^2 \quad (18.2.3)$$

其中:每一种内坐标有 k 个。最后该模式的强度参数是与该加和的平方成正比。所有计算出来的 $3n-6$ 个简正振动模式,每一个的频率 b_j 与强度 a_j 以及半宽度 c_j (一般为常数,如 8 cm^{-1}),都得到以后,第 i 个链构象的子谱为

$$S^i(\nu) = \sum_{j=1}^{3n-6} I(a_j, b_j, c_j, \nu) \quad (18.2.4)$$

用式(18.2.2)得到总谱。由于低频端的谱带强度需要做频率的温度校正

$$I_{\text{iso}} = S(\nu)/\nu[1 - \exp(-h\nu/RT)] \quad (18.2.5)$$

18.2.2 聚氧乙烯的构象分布

由于在 Θ 溶剂的条件下与本体的条件下高分子都处在 Θ 状态, Θ 状态是无定形高分子材料所处的比较广泛的物理状态。因此,对 Θ 态的深入研究是高分子物理学与高分子材料学发展的需要。 Θ 态是高分子特有的物理状态。在这种状态下,体系的第二维利系数等于零,分子链的均方回转半径和分子量的 0.5 次方成正比,分子链的体积排除效应消失了。Flory 发现在 Θ 状态下分子链局部的构象分布决定了整个分子链线团的尺寸,并因此建立了“链分子的统计力学”。Flory 指出 Θ 状态下分子链局部的构象分布与该高分子的模型化合物的构象分布相关^[19]。近年来,发现聚氧乙烯(PEO)的模型化合物,二甲氧基乙烷(DME)的构象分布在气态与液态不同。那么高分子 Θ 态时的构象分布应该与模型化合物的哪一个状态的相当? 这一点目前尚无理可循。本工作通过计算机模拟与实验对照,对该问题进行了深入的研究。

Flory 很早就确定了 PEO 的局部构象的能量关系与构象分布^[20]。Abe 的研究说明从 DME 的液态核磁谱得到的构象分布与上述 PEO 的相同^[21]。近来 Astrup 发现 DME 气态的构象分布与其液态的有明显的不同^[22]。振动光谱的研究也说明孤立的 DME 分子与凝聚的有不同构象分布^[23],如图 18.2.1 所示,前者以 tgg' 构象为主,后者以 tgt 构象为主。

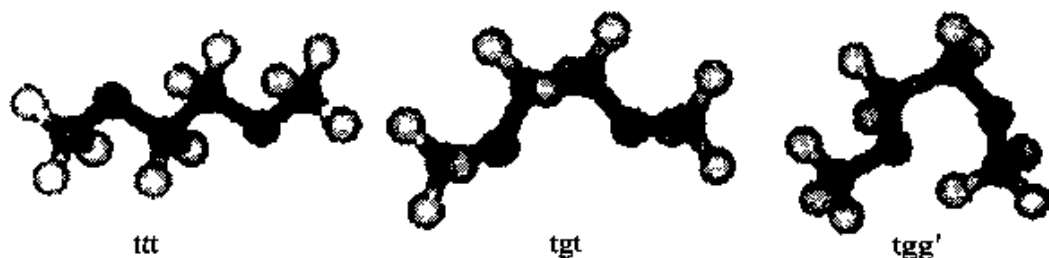


图 18.2.1 DME 与 PEO 分子单元中重要的构象状态的立体结构

Snyder^[24]发现低频的拉曼光谱能够表征分子链的局部构象分布,并提出了模拟方法。在我们的研究中,应用早期确定的适合于 DME 与 PEO 体系的振动光谱的力常数^[25,26],以及选定 C—C, C—O, C—O—C 和 C—C—O 的强度参数 A_α 分别为 1.0, 0.6, 0.2, 0.2。

我们在改进的拉曼光谱计算程序的基础上,模拟了各种局部构象序列的拉曼光谱(见图 18.2.2)。实验上得到的 PEO 本体的拉曼光谱与其在水溶液中的明显不同(见图 18.2.3)。DME 的气态的构象态分布与其液态的构象态分布差别很大,见表 18.2.1。这两种构象分布的局部相互作用的特征已经有所描述:类似于 DME 液态的,有 Abe 的 RIS 模型($E_\sigma = -0.5$, $E_\rho = 0.8$, $E_\omega = 0.53$ kcal/mol)^[27];类似于 DME 气态的,有 Yoon 的 RIS 模型($E_\sigma = 0.1$, $E_\rho = 1.4$, $E_\omega = -1.3$ kcal/mol)^[28]。

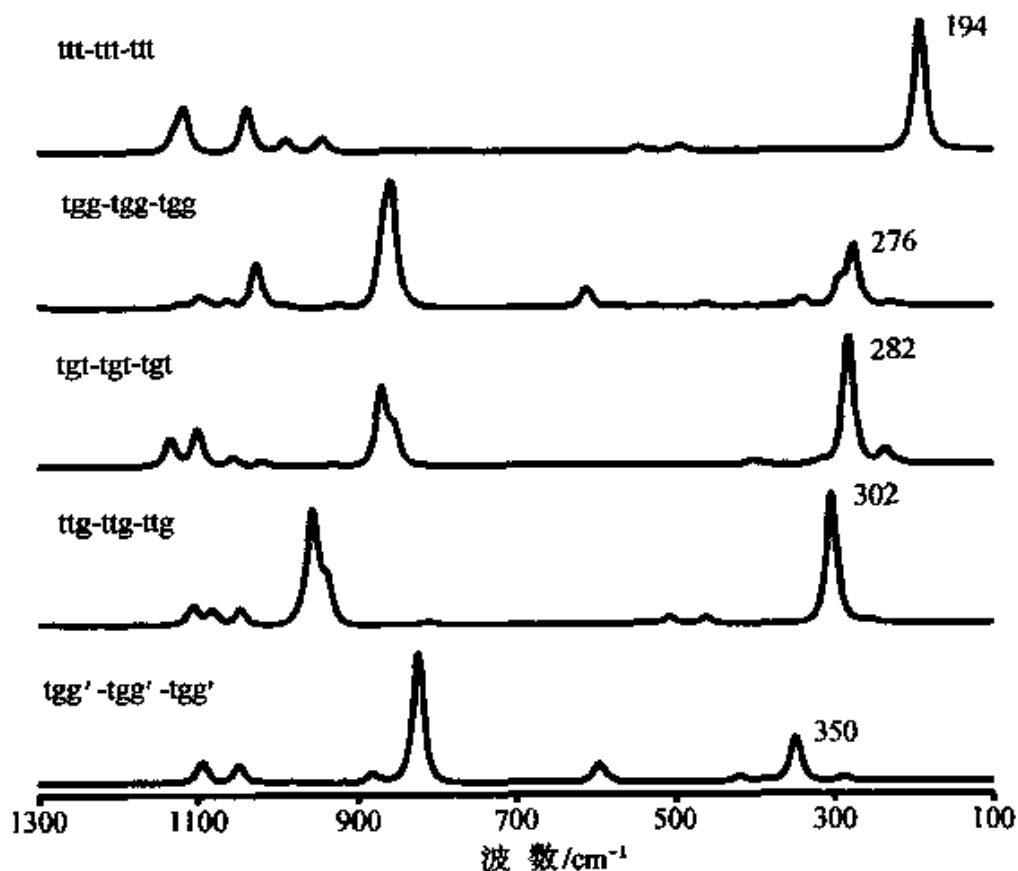


图 18.2.2 模拟的三个重复单元相同构象序列的拉曼光谱

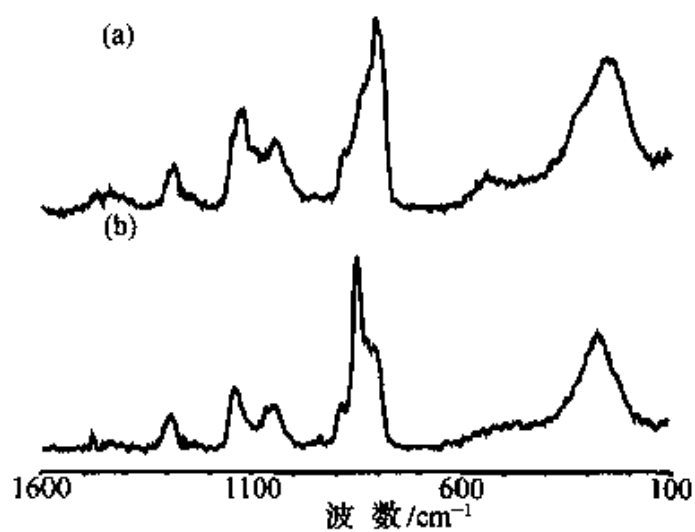


图 18.2.3 实验得到的 PEO 在熔体(a)
与水溶液(b)中的拉曼光谱

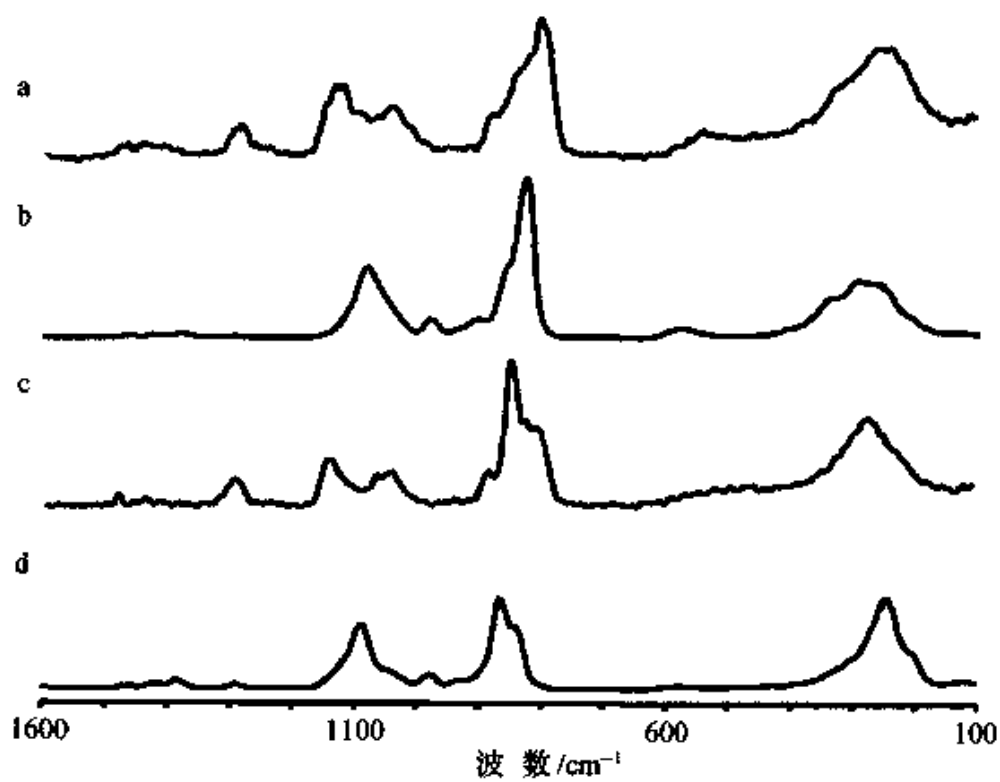


图 18.2.4 PEO 的低频拉曼光谱
(a)本体(实验);(b)气态的分布(模拟);(c)水溶液(实验);(d)液态的分布(模拟)

表 18.2.1 DME 分子在气态与液态的构象态分布

DME	ttr	ttg	tgt	tgg	tgg'	其他
液态	0.12	0.08	0.51	0.16	0.09	~0.04
气态	0.16	0.05	0.27	0.04	0.43	~0.05

通过蒙特卡洛方法模拟以 DME 气态的构象分布构成的 PEO 分子链的拉曼光谱,和以 DME 液态的构象分布构成的 PEO 分子链的拉曼光谱(见图 18.2.4)。我们得到如下结论,PEO 本体的分子链局部的构象分布与该高分子的模型化合物 DME 气态的构象分布相同。

18.2.3 聚乳酸的柔顺性

聚乳酸是一种生物可降解的高分子材料。广泛用于能被人体溶解吸收的如缝合线、医疗装置等以及缓释医药、农药领域。目前美国道化学公司正在把它开发成为环境友好的可降解塑料。由于聚乳酸的重复单元中有手性原子,因此立体规整性聚合反应导致 L 型聚乳酸(图 18.2.5)和它的镜像结构:D 型聚乳酸。这两种聚乳酸都是结晶高分子。由于实验上的困难,它们在晶体中的构象结构并没有清楚地确定下来。有的提出 10_3 螺旋^[29],也有的提出是有缺陷的 3_1 螺旋^[30]。

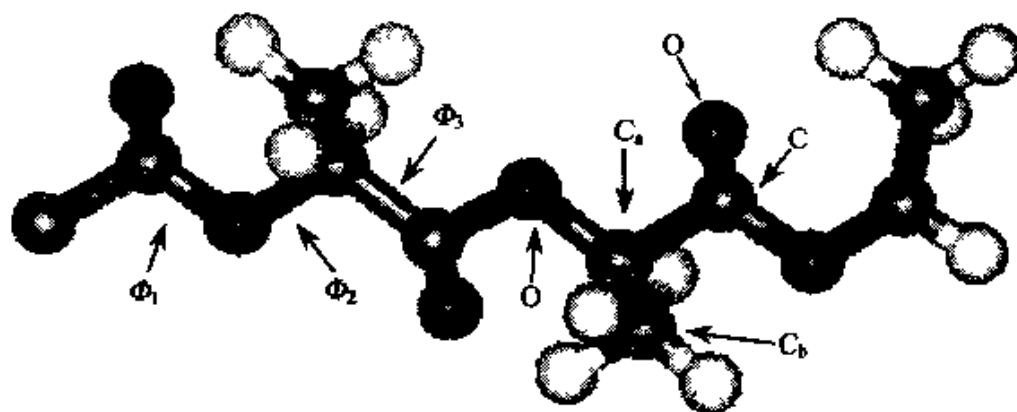


图 18.2.5 L 型聚乳酸的三个重复单元以及原子与二面角的定义

Flory^[31]很早就研究了聚乳酸的构象能量。按照在 85℃ 的溴

代苯溶液的光散射与特征黏度的实验结果,聚乳酸的特征比 $C_{\infty} = 4.4$ 。与特征比为 4 的天然橡胶相比,聚乳酸是更加柔软的高分子。然而,在材料加工中聚乳酸薄膜的形变表现出的特别脆的性质,令人难以接受它具有十分柔软的分子链的看法。最近,有人发现在乙氰溶液中测出聚乳酸的特征比有很大的不同,比在溴代苯中的高出许多, $C_{\infty} = 11.8^{[32]}$ 。实际上,聚乳酸的柔顺性尚无定论。

按照 Flory 的链分子的统计力学,高分子链的特征比是由链的局部相互作用确定的。这种局部相互作用决定着相邻键构成的构象态分布的特征,如 tt 与 tg 的比例等。通过生成不同构象态分布的分子链,再模拟它们各自的拉曼光谱($1000 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$),我们就可以判断在聚乳酸本体中分子链是软还是硬。

用于聚乳酸的简正振动分析的力常数是我们在修改前人结果的基础上发展起来的^[33]。计算的频率与观测到的都相差几个波数,只有 7 个振动模式的偏差超过 20 cm^{-1} 。采用该套力常数,计算由 8 个重复单元构成的 3_1 螺旋结构。每个重复单元有三个 σ 键。计算强度时,只计算中间六个重复单元的贡献,得到的各向同性的拉曼光谱见图 18.2.6。与高度结晶的聚乳酸样品的普通拉曼光谱比较,符合得很好。用星号标出的谱带是在一维无限长分子链模型中属于 E 类振动模式的,而我们模拟的各向同性拉曼光谱的谱带是属于 A 类的全对称振动模式。所以,我们模拟的谱带与没有星号的观测到的谱带符合很好。尽管实验的 874 cm^{-1} 谱带与计算值在频率上相差 23 cm^{-1} ,从强度上看仍然是合理的。采用的键极化模型的参数共有 11 个,相对于内坐标 $C-O$, $C-C_a$, $O-C_a$, $O-C_a-C$, $O-C-C_a$, $C-O-C_a$, $O-C_a-C_b$, $C-C_a-C_b$, $C_a-C=O$, C_a-C_b , $C=O$, 它们的参数依次是 1.0, 1.0, 0.5, 0.2, 0.1, 0.2, 0.01, 0.01, 0.02, 0.6, 0.3。尽管在带星号的谱带频率处也有很小突起出现在模拟的光谱中,但这是因为模拟的分子链比较短以及末端效应所致。

分子链的回转半径与特征比是高分子链在 Θ 态溶液或者在

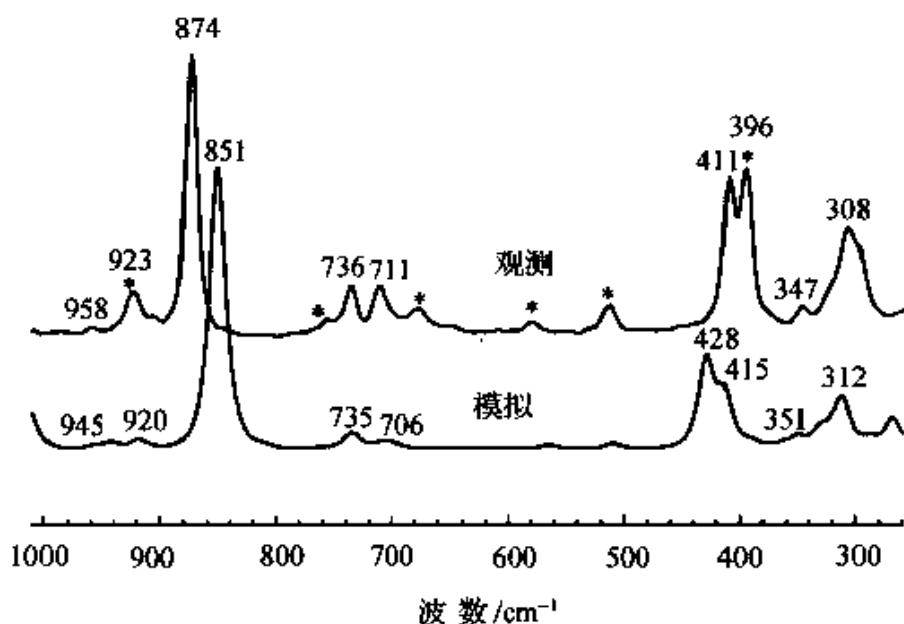


图 18.2.6 观测到的结晶聚乳酸的普通拉曼光谱(用星号标记的属于 E 类模式)与模拟的短链螺旋结构的各向同性拉曼光谱

无定形本体中的性质。Flory 等在 1969 年就测定出聚乳酸在溴代苯中的特征比为 2.0。他们计算了构象能, 围绕着二面角 Φ_2 与 Φ_3 的等势图中有四个势阱, 用 I, I', III, III' 来标记, 所在位置是 $(-160, 160)$, $(-160, -48)$, $(-73, 160)$ 和 $(-73, -48)$ 。在这个 RIS 模型中: Φ_1 固定在 180° ; Φ_2 有两个构象态分别在 -160° 和 -73° ; Φ_2 的统计权重为 1; Φ_3 的统计权重为

$$\sigma_I = 0.042, \sigma_{I'} = 0.042, \sigma_{III} = 0.550, \sigma_{III'} = 0.368$$

由此可以求出分子链生成的条件概率。对于 Φ_1 来说, 其条件概率总是 1。按照图 18.2.7 中的定义, 对于 Φ_2 , 其条件概率为 $U_1 = 0.082$, $U_2 = 0.918$, 而对于 Φ_3 , 其条件概率为

$$U_I = 0.512, U_{I'} = 0.488, U_{III} = 0.599, U_{III'} = 0.401$$

用上述分子链模型基于此条件概率得到的各向同性拉曼光谱见图 18.2.8(a), 模拟的基于其他条件概率模拟的各向同性拉曼光谱列于图 18.2.8(b)~(d)。

然而, 从实验上得到聚乳酸本体的无定形结构的各向同性拉

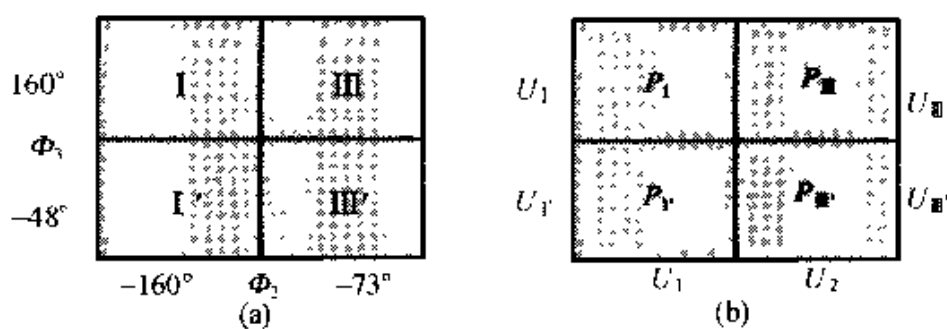


图 18.2.7 四种构象态的二面角(a)和条件概率 U_i 与态概率 P_i (b)

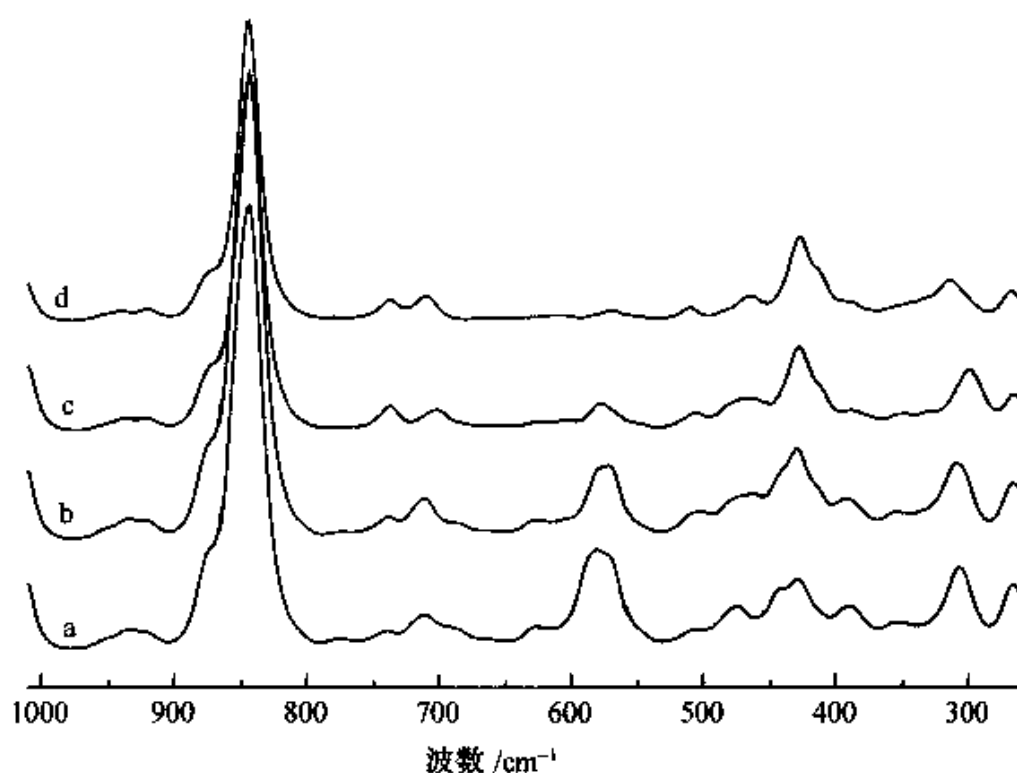


图 18.2.8 模拟具有不同的条件概率的各向同性拉曼光谱

对于 $U_1, U_2, U_I, U_{II}, U_{III}, U_{IV}$, 分别为:

(a) 0.5, 0.5, 0.1, 0.9, 0.4, 0.6 (Flory 模型); (b) 0.5, 0.5, 0.1, 0.9, 0.3, 0.7;

(c) 0.5, 0.5, 0.1, 0.9, 0.2, 0.8; (d) 0.5, 0.5, 0.1, 0.9, 0.1, 0.9

曼光谱见图 18.2.9。它与 Flory 模型预报的结果并不吻合。特别是在 570 cm^{-1} 处的强谱带和 410 cm^{-1} 处的谱带强度太弱, 说明构象态的分布相互不匹配, 或者说, Flory 的模型不适合聚乳酸本体

的链统计的性质。

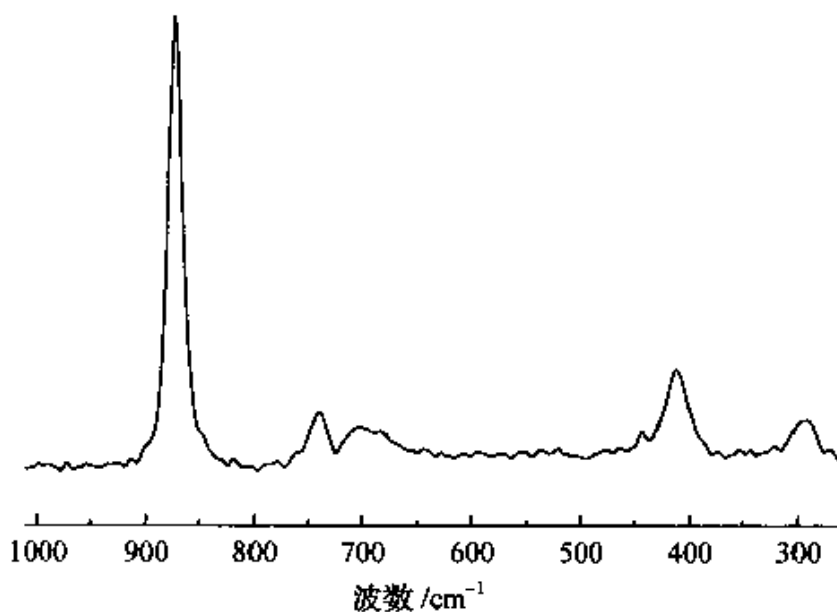


图 18.2.9 实验上得到的聚乳酸本体无定形状态的各向同性拉曼光谱

图 18.2.8 中模拟的(a)~(d)采用的条件概率是使分子链由软到硬。按照图 18.2.7(b)每一种构象态的概率可以从相关键的条件概率算出

$$\begin{cases} P_{\text{I}} = U_{\text{I}} \cdot U_1 \\ P_{\text{I}'} = U_{\text{I}'} \cdot U_1 \\ P_{\text{III}} = U_{\text{III}} \cdot U_2 \\ P_{\text{III}'} = U_{\text{III}'} \cdot U_2 \end{cases} \quad (18.2.6)$$

对于 Flory 的 RIS 模型, $P_{\text{I}} = 0.042$, $P_{\text{I}'} = 0.040$, $P_{\text{III}} = 0.550$, $P_{\text{III}'} = 0.368$ 。如果我们改变 $U_{\text{III}}/U_{\text{III}'}$ 而固定 $U_{\text{I}} = U_{\text{I}'} = 0.5$, $U_1 = 0.1$, $U_2 = 0.9$, 得到的就是图 18.2.8 中的(a)~(d)。其中(a)几乎就是 Flory 的模型。 $P_{\text{III}'}$ 从 36% 减少到 27%, 或 18%, 或 9% 时, 模拟的光谱就越来越接近实验光谱。至少可以说, 图 18.2.8 中的(c)和(d)很接近实验光谱。

从上述不同条件概率的实验结果可以看出, 在无定形聚乳酸体系中, 构象态 III 要达到 70%, 构象态 III' 要少于 20%, 构象态 I 与 I' 约为 5%。那么, 相应的构象能, 以 $\Delta E_{\text{III}} = 0$, (c)的 $\Delta E_{\text{III}'} =$

$832 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta E_{\text{I}} = \Delta E_{\text{I}'} = 1600 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; (d) 的 $\Delta E_{\text{III}'} = 1319 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta E_{\text{I}} = \Delta E_{\text{I}'} = 1671 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可推算出(c)与(d)的特征比约为7~12。

参 考 文 献

- [1] A. H. Windle. *Pure & Applied Chemistry*, 1985, 57, 1627.
- [2] H. M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.*, 1969, 2, 65.
- [3] R. G. Snyder, Y. Kim, *J. Phys. Chem.*, 95, 602, 1991.
- [4] X. Yang, S. L. Hsu, *Macromolecules*, 1997, 30, 3796.
- [5] R. G. Gordon, *Adv. magnetic Reson.*, 1968, 3, 1
- [6] S. Bratos, J. Rios, Y. Guissan. *J. Chem. Phys.*, 1970, 52, 439.
- [7] S. Bratos. *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 3499.
- [8] G. Cardini, V. Schettino. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94, 2502.
- [9] D. W. Noid, M. L. Koszykowski, R. A. Marcus. *J. Chem. Phys.*, 1977, 67, 404.
- [10] B. J. Alder, T. E. Wainwright. *Transport Processes in Statistical Mechanics*, 97~131. New York: Interscience, 1958.
- [11] D. W. Noid, B. G. Sumpter, B. Wunderlich. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 235, 143.
- [12] D. Brown, J. H. R. Clarke. *J. Chem. Phys.*, 1986, 84, 2858.
- [13] X. Yang, S. L. Hsu. *Macromolecules*, 1993, 26, 1465.
- [14] M. L. Koszykowski, D. W. Noid, M. Tabor, R. A. Marcus. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 2530.
- [15] E. B. Wilson, J. C. Decius, Jr., P. C., Cross. *Molecular Vibration*. New York: McGraw-Hill, 1958.
- [16] W. B. Person, G. Zerbi. *Vibrational Intensity in Infrared and Raman Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier, 1982.
- [17] X. Yang, S. L. Hsu, *Macromolecules*, 1991, 24, 6680.
- [18] X. Yang. *Chinese J. Polym. Sci.*, 1991, 9, 203.
- [19] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, New York, 1969.
- [20] J. E. Mark, P. J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 145, 1965.
- [21] A. Abe, K. Tasaki. *J. Mol. Struct.*, 145, 309, 1986.
- [22] E. E. Astrup. *Acta Chem. Scand. A33*, 655, 1979.
- [23] H. Yoshida, I. Kaneko, H. Matsuura, Y. Ogawa, M. Tasumi. *Chem. Phys.*

- Lett. , 196, 601, 1992.
- [24] R. G. Snyder, Y. Kim. *J. Phys. Chem.* , 95, 602, 1991.
 - [25] R. G. Snyder, G. Zerbi. *Spectr. Acta*, 1967, 23A, 391.
 - [26] Y. Ogawa, M. Ohta, M. Sakakibara, H. Matsuura, I. Harada, T. Shimanochi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , 1977, 50, 650.
 - [27] A. Abe. , K. Tasaki, J. E. Mark. *Polym. J.* , 1985, 17, 883.
 - [28] R. L. Jaffe, G. D. Smith, D. Y. Yoon. *J. Phys. Chem.* , 1993, 97, 12745.
 - [29] P. Desantis, A. J. Kovacs. *Biopolymers*, 1968, 6, 299.
 - [30] B. Lotz, L. Cartier, T. Okihara, J. Puiggali. *Polym. Mater. Sci. Engr.* , 1999, 218, 228.
 - [31] A. E. Tonelli, P. J. Flory. *Macromolecules*, 1969, 2, 225.
 - [32] C. A. P. Joziase, H. Veenstra, D. W. Grijpma, A. J. Pennings. *Macromol. Chem. Phys.* , 1996, 197, 2219.
 - [33] S. Kang, X. Yang, S. L. Hsu, H. Stidham, P. B. Smith, A. Leugers. *Macromolecules*, in Press.