

分类号: _____
盲审代码: _____

UDC: _____
密级: _____

硕士学位论文

基于蒙特卡罗方法的高分子链在补丁吸引
表面的模拟研究

学科、专业: 计算机系统结构

研究方向: 复杂系统模拟

完成日期: 2022 年 2 月 28 日

基于蒙特卡罗方法的高分子链在补丁吸引表面的模拟研究

摘要

蒙特卡罗方法作为计算机模拟重要工具之一，是一种基于“随机数”的计算方法，被广泛应用于各个学科领域。上世纪 50 年代，蒙特卡罗方法被应用于高分子学科的研究当中。近年来，伴随计算机的发展和性能的提升，并持续的发挥着重要的作用，通过蒙特卡罗方法模拟高分子链在稀溶液的各种微观状态，构建自回避高分子链构象，进行马尔可夫链的蒙特卡罗抽样方法，再结合高分子动力学，解决在现实实验时高分子链在稀溶液历经的各种微观态难以实现的问题。

高分子在表面的吸附性能研究对工业生产和生物工程等起到关键作用。本文采用动态蒙特卡罗方法模拟简立方格子自回避线性高分子链在补丁图案表面的吸附研究和高分子链在具有斑块的非均质表面的吸附研究。在第一项工作中，主要目的是研究高分子链在补丁表面的临界吸附以及吸附高分子链的动力学性质。确定高分子链临界吸附温度，研究了临界吸附温度与高分子链长和补丁宽度的关系，并估算了高分子链吸附补丁块数与高分子链长和补丁宽度的关系。此外，还研究了高分子随温度下降过程中的动态变化、在补丁吸附表面存在的性质及构象差异和扩散异常的现象。在第二项工作中，研究存在的另外一种可能的补丁现象，主要工作对比与上一项工作中，模拟的高分子链构象性质的差异，为高分子提供更多的理论支持。

关键词：蒙特卡罗方法，高分子，构象，补丁图案表面，吸附

SIMULATION STUDY OF POLYMER CHAINS ON PATCH-ATTRACTING SURFACES BASED ON MONTE CARLO METHOD

ABSTRACT

The Monte Carlo method is one of the most important tools in computer simulation, a 'random number' based calculation method that is used in a wide range of disciplines. In the 1950s, the Monte Carlo method was applied to the study of polymer disciplines, and in recent years, along with the development and performance of computers, it has continued to play an important role in simulating the various micro-states of polymer chains in dilute solutions, constructing self-avoiding polymer chain conformations, performing Markov chain Monte Carlo. The Monte Carlo method is combined with polymer dynamics to solve the problem of the difficulty of realising the various microstates experienced by polymer chains in dilute solutions during real experiments.

The study of the adsorption properties of polymers on surfaces plays a key role in industrial production and bioengineering, for example. In this paper, the dynamic Monte Carlo method is used to simulate the adsorption studies of simple cubic lattice self-evading linear polymer chains on patch-patterned surfaces and the adsorption studies of polymer chains on homogeneous surfaces with patches. In the first work, the main objective was to study the critical adsorption of polymer chains on patch surfaces and the kinetic properties of the adsorbed polymer chains. The critical adsorption temperature of polymer chains was determined, the relationship between critical adsorption temperature and polymer chain length and patch width was investigated, and the relationship between the number of patches adsorbed by polymer chains and polymer chain length and patch width was estimated. In addition, the dynamics of the polymer as the temperature decreases, the nature and conformational differences present at the patch adsorption surface and diffusion anomalies were also investigated. In the second work, the existence of another type of existent patch phenomenon is investigated and the main work compares the differences in polymer chain properties modelled with the previous work to provide more theoretical support for macromolecules.

KEY WORDS: Monte Carlo method, macromolecule, conformation, patch pattern surface, adsorption

目录

摘 要.....	II
ABSTRACT.....	III
1 绪论	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究现状.....	1
1.3 研究意义.....	2
1.4 本文的主要工作和论文结构.....	3
2 蒙特卡罗方法.....	4
2.1 蒙特卡罗起源和发展.....	4
2.1.1 Buffon 投针实验.....	4
2.2 蒙特卡罗理论基础.....	5
2.3 高分子链的蒙特卡罗理论基础.....	6
2.3.1 简单随机抽样.....	7
2.3.2 重要性抽样法.....	8
2.3.2 蒙特卡罗的动力学方法.....	9
2.4 并行计算	10
3 高分子链的建模.....	12
3.1 格子模型.....	12
3.1.1 简立方格子模型.....	13
3.2 高分子链行走模型.....	14
3.2.1 周期性边界条件.....	14
3.2.2 自回避行走算法.....	15
3.2.3 键长涨落算法.....	17
3.2.4 协同运动算法.....	20
3.2.5 模拟退火算法.....	21
3.3 高分子链的构象参数统计.....	22
3.3.1 表面接触数.....	22
3.3.2 均方末端距.....	22
3.3.3 均方回转半径.....	23
3.3.4 形状因子.....	23
4 高分子链在补丁表面的吸附性质.....	24
4.1 模型及方法.....	24
4.2 临界吸附.....	26
4.2.1 表面接触数.....	26
4.2.2 临界吸附温度.....	27
4.2.3 表面接触数与链长的标度关系.....	29
4.3 模式匹配（接触补丁块数）.....	30
4.4 构象性质.....	33

4.5 构象变化.....	38
4.6 扩散特性.....	42
4.7 本章小结.....	45
5 高分子链在具有斑块的非均质表面的吸附研究.....	46
5.1 模型及方法.....	46
5.2 表面接触数.....	46
5.3 构象性质.....	47
5.4 本章小结	51
6 总结与展望	52
6.1 总结.....	52
6.2 展望.....	52
参考文献.....	54

1 绪论

1.1 研究背景

计算机模拟技术是以计算机科学与技术为基础, 利用计算机科学和科学理论建立模拟系统, 根据实验条件和需求对模型进行动态模拟的一种新兴的综合信息技术^[1]。伴随着计算机技术的高速发展, 计算机模拟技术被积极的应用到航海模拟、交通运输、医药设计、机械制造、物理化学^[2-6]等多学科交叉的研究领域, 可以解决需要使用纯数值计算或现实实验未能解决的问题, 在高性能计算机的支持下, 计算机模拟展现出强大的处理复杂问题的能力^[7-10]。

高分子在表面上的吸附研究一直是高分子化学、生物大分子和凝聚态物理等交叉学科等热门课题^[11, 12], 其中高分子链在表面上的形成的微观形态决定了高分子材料性质和薄膜表界面效应。如通过研究高分子的吸附性能, 在工业应用中, 制作高分子吸附剂工业废液处理、表面镀膜和涂敷工艺; 在生物医学领域的生物传感器技术中, 精确控制放置材料受体与细胞或组织的反应等相关过程^[13, 14]。因此, 模拟高分子链在稀溶液中的吸附, 研究其静态和动态行为, 对设计表面微结构与调控表面性质具有重要的学术价值和应用前景^[16, 17]。

高分子无论是在结构还是吸附性质具有复杂性^[15, 18], 其中很多的机理尚未清晰, 通过实验研究的方法采集数量庞大的高分子构象信息效果有限, 并且无保证采集的高分子在吸引表面的吸附构象信息是否全面, 同时在其数值计算上需要占用大量的物理资源以及人力的投入, 因此选择简单易懂、易于计算的计算机模拟的方法, 研究高分子在图案吸引表面的吸附性质是个行之有效的方法。

1.2 研究现状

近年来, 计算机模拟在分子模拟领域迅速发展。目前, 分子领域主要采用的三种计算机模拟技术: 精确计算方法 (Exact Enumeration, EN)^[19]、分子动力学模拟方法 (Molecular Dynamics, MD)^[20]和蒙特卡罗方法 (Monte Carlo, MC)^[21, 22]。对于分子来说, 模拟方法不同, 基本原理和研究内容也不相同, 都有自身的侧重点。精确计算方法指将每条有限的高分子链所有可能存在的构象列举出来, 统计并计算所有可能存在的分子链的构象及物理性质, 由于分子链长的增加, 需要采集的高分子构象数目呈现指数形式增长, 能够统计的高分子链的链长十分有限。分子动力学模拟方法主要是采用牛顿力学理论在微观尺度上对分子链的运动进行数值模拟, 通过求解分子体系经典牛顿力学运动方程的方法得到体系的相轨迹, 并得到体系的宏观特性和基本规律, 更加适合于研究分子体系在短时间尺度中的动力学过程。

相对与精确计算方法和分子动力学模拟方法, 蒙特卡罗方法是计算数学的一个分支, 又称为统计模拟方法, 是以概率统计理论为基础的数值计算, 使用

随机数解决计算问题^[22-25]。由于高分子本身特点就存在不确定性和随机性，如高分子链的分子量分布和单元的序列分布等。因此，在研究高分子物理问题，蒙特卡罗方法简化了高分子运动的计算，且适合高分子链的长时间运动的研究。

1.3 研究意义

由于高分子高度可调节的物理和化学性质，高分子聚合物在其广泛的材料应用中无处不在。它们是当今许多现代和新兴技术的关键推动者，从用于制造现代飞机的结构材料，到柔性电子产品，甚至个人护理产品中的乳化剂，可以说它们是现有材料中最重要的一类^[26-30]。精细控制聚合物的结构，使其具有特定的功能属性，并深入理解其与物理化学性质的关系，是创造应用新型材料的基础，聚合物的性质一般从以下方面受到影响：（1）受到聚合物动力学的影响，（2）受到化学官能团的影响，（3）受到（1）（2）两者的影响。高分子的结构特性不同，生产应用也相差甚远^[31]。高分子结构图 1-1，其中高分子长链状分子结构由于高分子分子量和单元链接顺序等差异具有不均性；由于高分子主链内旋自由度空间形态多变具有柔顺性；分子链排列堆积形成多种凝聚态（如结晶结构、非结晶结构）等。高分子的结构与性能之间的关系是相互影响，而分子运动是结构与性能关系之间的纽带，高分子的微观结构特点可以通过分子运动将宏观物理性能表现出来^[32-34]。例如高分子的可塑性，容易成型加工，被应用在生活的各个方面；高分子的高弹性，可以用于做弹性材料；高分子的化学稳定性，可做防腐蚀材料等^[13, 14, 35, 36]。

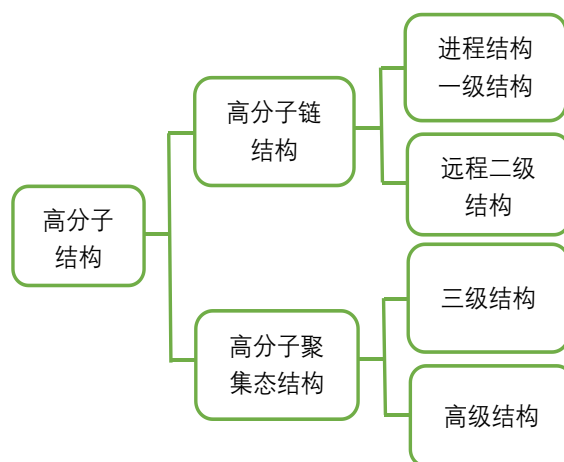


图 1-1 高分子结构

Figure 1-1 Polymer structure

高分子可以被吸附或解吸，这取决于高分子和表面之间的相互作用。这种现象与许多技术应用有关，如高分子增容剂、胶体稳定剂和高分子表面活性剂^[11, 16, 17, 35]。通过揭示高分子的吸附与表面相互作用之间的关系，理解高分子在生物过程中的意义，适当的相互作用可以改善生物相容性^[14]。例如，脂质体表面的高分子聚合物可以延长脂质体在血液中的寿命等^[4]。高分子在表面或界面附近的性质对高分子材料和生物科学是十分重要，但是高分子在表面吸附现象

的研究机理尚未清晰，因此研究高分子在表面的吸附现象研究具有重要意义^[18, 37]。

1.4 本文的主要工作和论文结构

本文采用动态蒙特卡罗方法模拟简立方格子自回避线性高分子链在补丁图案表面的吸附研究和高分子链在具有斑块的非均质表面的吸附研究。

本论文结构内容安排如下：

第一章绪论：主要介绍了计算机模拟和高分子的研究背景、研究现状、研究意义和本文的主要工作和论文结构。

第二章蒙特卡罗方法：主要介绍了蒙特卡罗模拟方法的起源发展和理论基础；介绍了高分子链的蒙特卡罗模拟的理论依据，并简单了解本文对模拟样本采用重要性抽样的并行计算。

第三章高分子链的建模：主要介绍了高分子链运动时采用的格子模型和相关模型建立的理论依据，并简单介绍本文涉及到的相关物理序参量。

第四章高分子链在补丁表面的吸附性质：主要介绍了高分子在补丁表面运动的格子模型，并从临界吸附、模式匹配、构象性质和动力学扩散特征等方面对其进行探讨。

第五章高分子链在具有斑块的非均质表面吸附性质:主要研究了高分子链在具有斑块的非均质表面的物理性质的差异，包含吸附接触数、形状因子和回转半径等。

第六章：总结本文完成的工作并对未来工作的展望。

2 蒙特卡罗方法

2.1 蒙特卡罗起源和发展

蒙特卡罗方法名字来源于 20 世纪 40 年代二战期间，美国洛斯阿拉莫斯国家实验室（Los Alamos National Laboratory, LANL）的科学家冯·诺伊曼（Von Neumann），乌拉姆（Ulam）和梅特罗波利斯（Metropolis）等人为核武器计划工作时提出一种以概率论和数理统计为基础的数值计算方法^[22]，一般使用随机数或伪随机数解决计算问题。Monte Carlo 是摩纳哥（Monaco）的首都，有趣的是它还是举世闻名的赌博之城。

2.1.1 Buffon 投针实验

人们最早采用蒙特卡罗方法的基本思想解决实际问题是在 18 世纪的法国科学家 Buffon 提出用投针实验确定圆周率 π 的值^[38]，通过使用积分几何求出概率值，最后得到圆周率 π 值。问题假设：有一个由平行的木条制成的地板，每条木条的宽度相同。如果将一根长度小于木条长度的针随意掉在地板上，那么针落在木条其中一条线的概率是多少？

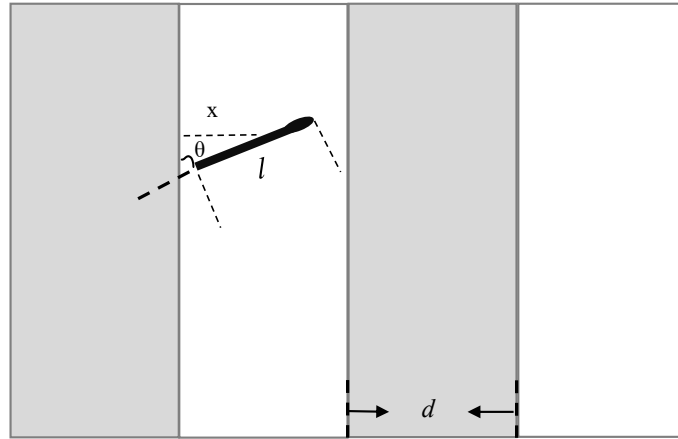


图 2-1 Buffon 投针实验模拟图

Figure 2-1 Simulation diagram of Buffon needle injection experiment

图 2-1 Buffon 投针实验模拟图，其求解过程：设针的长度 l ，木条两平行线之间距离 d ，针的中心到直线距离 x ，针长及其延长线与直线之间的锐角 θ 。显然可得已知条件： x 均匀分布在区间 $[0, \frac{d}{2}]$ ，则概率密度函数为

$$\begin{cases} \frac{2}{d} & 0 \leq x \leq \frac{d}{2}, \\ 0 & \text{其他} \end{cases}, \quad (2-1)$$

θ 均匀分布在 $[0, \frac{\pi}{2}]$ ，则概率密度函数为

$$\begin{cases} \frac{2}{\pi} & 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}, \\ 0 & \text{其他} \end{cases}, \quad (2-2)$$

独立随机变量 x 和 θ 的联合概率密度函数是 x 和 θ 的概率密度函数公式 (2-1) 与 (2-1) 的积

$$\begin{cases} \frac{4}{d\pi} & 0 \leq x \leq \frac{d}{2}, 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \quad (2-3)$$

针与任一平行线相交的充要条件是 $\frac{x}{\sin\theta} \leq \frac{d}{2}$, 因此针线相交的概率

$$P = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{l}{2}\sin\theta} \frac{4}{d\pi} dx d\theta = \frac{2l}{d\pi} \quad (2-4)$$

对公式 2-4 简单变换可得

$$\pi = \frac{2l}{dp} \quad (2-5)$$

做大量的投针实验, 设投掷的针数 N , 记录针与线相交的次数 n , 则由大数定理估计出针与相交的概率

$$P \approx \frac{n}{N} \quad (2-6)$$

则

$$\pi \approx \frac{2lN}{dn} \quad (2-7)$$

2.2 蒙特卡罗理论基础

蒙特卡罗方法又称为随机模拟方法 (重复“试验”), 利用随机数进行数值模拟的方法, 大致可以分为两类: 一类是求解问题本身具有随机性, 可以利用计算机直接模拟; 一类是求解问题本身可以转化为某种随机分布的特征数, 如随机事件的概率^[22-25, 39]。

蒙特卡罗方法的统计抽样理论依据是大数定理^[40-45]和中心极限定理^[45-47]。大数定理 (Law of large number) 是描述大量次数重复实验结果的定律, 根据大数定理可知, 样本数量越多, 则算术平均值越收敛数学期望值。若要对收敛的程度进行分析, 并计算出误差分析, 则要用到中心极限定理。根据中心极限定理可知: 若随机变量序列的数学期望 u 和方差 σ^2 存在, 当抽取足够大但又有限的样本时, 抽取的样本均值分布近似服从于均值为 u 和方差 $\frac{\sigma^2}{n}$ 的正态分布 (高斯分布)。

设有相互独立同分布的随机变量序列 $\{a_i, i \geq 1\}$, 其算术平均值 $\bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$, 存在 a_i 的数学期望 $E(a_i) = u$, 则服从大数定律, 即对任意的 $\varepsilon > 0$, 满足

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(|\bar{a} - u| < \varepsilon) = 1 \quad (2-8)$$

样本的方差

$$\sigma^2(\bar{a}) = \frac{\sigma^2(a)}{n} = E\{[\bar{a} - E(a)]^2\} \quad (2-9)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时, $\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma^2(\bar{a}) = \frac{\sigma^2(a)}{n} = 0$, 即方差 σ^2 趋于 0。由分析可知当随机样本数 n 越大, 蒙特卡罗模拟方法计算的精度越高。

通过对上述的描述, 随机数的产生是实现蒙特卡罗模拟方法计算的先决条件^[15, 23, 39, 48, 49], 大多数概率分布的随机数的产生都是基于均匀分布 $U(0,1)$ 的随机数。而随机数的产生往往是基于一个确定的模型, 从理论上讲, 会出现周期性现象。当初始值确定之后, 后面所有的随机数也确定了, 这并不满足真正意义上的随机数, 因此通常把由数学方法产生的随机数称为伪随机数。但又因为出现的周期较长, 所以在一定的情况下, 由计算机产生的伪随机数可以当成真正的随机数使用。

本文产生随机数的方法是线性同余法^[50-52], 其优点是计算速度快, 操作步骤简单, 易实现。采用 Fortran 语言实现两个乘法线性同余发生器生产伪随机数^[53], 代码如下:

```
subroutine random (seed1, seed2, value)
  real*8 value
  integer*4 iran, seed1, seed2, g
  g = seed1 / 53668
  seed1 = 40014 * (seed1 - g * 53668) - g * 12211
  IF (seed1.LT. 0) seed1 = seed1 + 2147483563
  g = seed2 / 52774
  seed2 = 40692 * (seed2 - g * 52774) - g * 3791
  IF (seed2.LT. 0) seed2 = seed2 + 2147483399
  iran = seed1 - seed2
  IF (iran.LT. 1) iran = iran + 2147483562
  value = iran * 4.656612873D-10
RETURN
END
```

返回产生的随机数 value, 其中参数 seed1 和 seed2 表示线性同余发生器随机种子。

2.3 高分子链的蒙特卡罗理论基础

高分子是指具有非常大的分子量 (大约 $10^4 \sim 10^6$ 数量级) 的化合物, 分子间的结构单位或单体由共价键连接在一起。因为分子热运动, 高分子单链会产生各种各样的构象态, 形成了非常复杂的统计力学系综, 因此可以使用蒙特卡罗方法模拟高分子的运动^[15, 21, 54-60]。高分子链的构象是通过高分子链在三维的空间坐标表示。如, 一条链长为 N 的高分子单链, 第 i 个链单元的空间坐标为 R_i ($1 \leq i \leq N$)。设高分子链体系的 Hamilton 量为

$$H(\{R\}) = \sum_{i=1}^{N-1} u_i(R_i, R_{i+1}) + h(\{R\}), \quad (2-9)$$

其中 $\{R\}$ 表示高分子链的每个单体空间坐标的集合 $\{R_1, R_2, \dots, R_N\}$, u_i 表示高分子链的第 i 单体和第 $i+1$ 单体的化学键相连, h 表示其他的相互作用。为了简化, 使用高分子单体之间的向量键表示为 $r_i = R_i - R_{i+1}$, 高分子的自由度向量 $\{r\} = (r_1, r_2, \dots, r_{N-1})$, 则高分子链体系的 Hamilton 量可以表示为

$$H(\{r\}) = \sum_{i=1}^{N-1} u_i(r_i) + h(\{r\})。 \quad (2-10)$$

根据 Hamilton 量计算高分子链的相关性质, 如高分子的物理参量: 均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 和均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$

$$\langle R^2 \rangle = \langle (\vec{r}_M - \vec{r}_1)^2 \rangle \quad (2-11)$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle \frac{1}{N} \sum_i^N (\vec{r}_k - \vec{r}_c)^2 \rangle, \quad (2-12)$$

其中 \vec{r}_k 和 $\vec{r}_c = \frac{1}{N} \sum_k^N \vec{r}_k$ 分别表示高分子链的第 k 个单体的位置向量和高分子链的质心向量。对于高分子链体系中的可观测物理量 $Q(\{r\})$, 在对应的正则相对空间的平均值 $\langle Q \rangle$ 可以表示为

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{Z} \int Q(\{r\}) e^{\frac{-H(\{r\})}{k_B T}} d\{r\}, \quad (2-13)$$

其中 k_B 为 Boltzmann 常数, T 为温度, Z 为分配函数

$$Z = \int e^{\frac{-H(\{r\})}{k_B T}} d\{r\}, \quad (2-14)$$

则高分子在平衡态时, 构象态的概率密度表示

$$P(\{r\}) = \frac{1}{Z} e^{\frac{-H(\{r\})}{k_B T}}。 \quad (2-15)$$

2.3.1 简单随机抽样

计算多重积分时, 蒙特卡罗是一种高效的方法。在构象空间的总量选取随机抽取 N 个作为统计样本, 计算所观测量 Q 的统计平均值。简单抽样法中用随机抽样的方法确定 $\{r\}_k$, 根据平衡态统计力学对公式 (2-13) 的计算近似为

$$\langle Q(\{r\}) \rangle \approx \overline{Q(\{r\})} = \frac{\sum_{i=1}^N Q(\{r\}) \exp\left[\frac{-H(\{r\}_i)}{k_B T}\right]}{\sum_{i=1}^N \exp\left[\frac{-H(\{r\}_i)}{k_B T}\right]}, \quad (2-16)$$

其中 $\langle Q(\{r\}) \rangle$ 表示真实值, $\overline{Q(\{r\})}$ 是抽样统计值。由大数定理可知, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 公式 (2-13) 等价于公式 (2-16), 因此为了降低统计误差, 则增加抽样数目。

简单随机抽样指从总量中任意抽取 n 个单位作为样本, 使每个可能的样本被抽中的概率相等^[61-63], 因此使用简单随机抽样生产的高分子链样本存在大量的高能态构象。在固定的温度下, 因为大量高分子链能量过高, 导致平均值的误差较大, 不能有效地反应高分子链的构象性质, 本文将采用重要性抽样的方法。

2.3.2 重要性抽样法

Metropolis 重要性抽样法是非均匀随机抽样，简单说：构象处于微观态几率大的随机数出现的概率大，构象处于微观态几率小的随机数出现的概率小，从而提高抽样的效率。在分子链体系中构象并不是完全相互独立，因此 Metropolis 等人提出将分子链的过程构建成一个马尔可夫链的过程^[64]。在空间坐标原始构象 $\{r\}_{old}$ ，随机运动得到新构象 $\{r\}_{new}$ ，当分子在平衡态，且系统达到细致平衡时

$$P_{new} * P_{new \rightarrow old} = P_{old} * P_{old \rightarrow new} , \quad (2-17)$$

其中， P_{new} 表示构象态 $\{r\}_{new}$ 的概率密度， P_{old} 表示构象态 $\{r\}_{old}$ 的概率密度，构象态的概率密度由正则系综的 Boltzmann 因子决定。 $P_{new \rightarrow old}$ 表示构象 $\{r\}_{new}$ 到构象 $\{r\}_{old}$ 的转移概率， $P_{old \rightarrow new}$ 表示构象 $\{r\}_{old}$ 到构象 $\{r\}_{new}$ 的转移概率。由公式 (2-15) 和 (2-17) 可得

$$\frac{P_{old \rightarrow new}}{P_{new \rightarrow old}} = e^{\left(-\frac{H(\{r\}_{new}) - H(\{r\}_{old})}{kT}\right)} . \quad (2-18)$$

设能量差为 $\Delta H = H(\{r\}_{new}) - H(\{r\}_{old})$ ，由公式 (2-18) 可得构象 $\{r\}_{old}$ 到构象 $\{r\}_{new}$ 的转移概率

$$P_{old \rightarrow new} = \begin{cases} 1, & \Delta H < 0 \\ \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), & \Delta H \geq 0 \end{cases} . \quad (2-19)$$

由公式 (2-19) 可知，当能量差 $\Delta H < 0$ 时，转移概率 $P_{old \rightarrow new} = 1$ ，构象进行运动，接受新的构象；否则，转移概率 $P_{old \rightarrow new} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$ ，在 $[0,1]$ 区间获取一个随机数 $value$ ，判断 $P_{old \rightarrow new}$ 与 $value$ 的大小。若 $P_{old \rightarrow new} > value$ ，构象也进行运动，接受新的构象 $\{r\}_{new}$ ；否则，拒绝分子链的运动，保持原始构象 $\{r\}_{old}$ 。

重复执行上述步骤，获取足够数量的样本 N ，计算每个样本的可观测物理量 Q_k ，得到可观测物理量平均值

$$\bar{Q} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N Q_k , \quad (2-20)$$

则分子链的蒙特卡罗模拟采用重要性抽样方法过程如下

步骤 (1)：在空间坐标原始构象 $\{r\}_{old}$ ；

步骤 (2)：对分子链随机选取任意单体，根据规则进行随机运动，记录产生新的构象 $\{r\}_{new}$ ；

步骤 (3)：计算构象变化前后的能量差 $\Delta H = H(new) - H(old)$ ；

步骤 (4)：当构象变化后的能量低于变化前的能量，即能量差 $\Delta H < 0$ 时，允许该单体的运动，接受新构象；否则执行步骤 (5)。

步骤 (5)：当能量差 $\Delta H \geq 0$ 时，计算该单体转移概率 $P = \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right)$ ，并在 $[0,1]$ 区间获取一个随机数 $value$ 。若转移概率 $P > value$ ，完成本次运动，接受新构象；否则拒绝本次运动，保持原构象。

步骤 (6)：重复开始从步骤 (2) 执行，获取足够数量的样本。

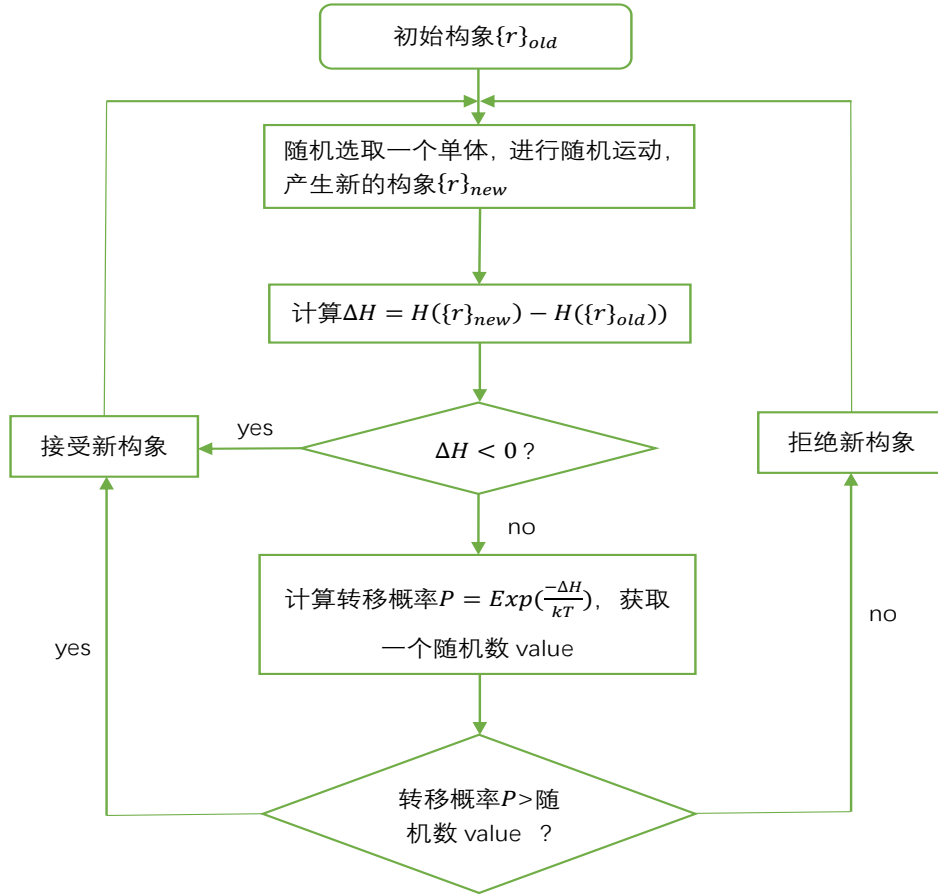


图 2-2 重要性抽样法示意图

Figure 2-2 Schematic diagram of importance sampling method

2.3.2 蒙特卡罗的动力学方法

Metropolis 等人提出将高分子链的运动过程构建成一个马尔可夫链的过程, 通过重要性抽样的抽取的马尔可夫链样本得到近似的目标分布^[21, 64]。马尔可夫链 (Markov chain), 又称离散时间马尔可夫链 (discrete-time Markov chain, DTMC), 表示在微观构象状态空间中从一个状态 $\{r\}$ 到另外一个状态 $\{r'\}$ 转变的随机过程, 也可以保持当前状态不改变, 转换为状态 $\{r'\}$ 的概率密度 $P(\{r'\})$ 只能由当前状态 $\{r\}$ 决定, 与在此之前的状态无关。在整个模拟实验中, 引入时间参量 t , 在 t 时刻状态 $\{r\}$ 的概率密度 $P(\{r\}, t)$, 转换为状态 $\{r'\}$ 的概率密度 $P(\{r'\}, t)$, 其马尔可夫过程的主导方程如下

$$\frac{dP(\{r\}, t)}{dt} = -\sum_{\{r'\}} G_{\{r\} \rightarrow \{r'\}} P(\{r\}, t) + \sum_{\{r'\}} G_{\{r'\} \rightarrow \{r\}} P(\{r'\}, t), \quad (2-21)$$

其中 $-G_{\{r\} \rightarrow \{r'\}}$ 表示状态 $\{r\}$ 转向全部可能存在的状态 $\{r'\}$, $G_{\{r'\} \rightarrow \{r\}}$ 表示状态 $\{r'\}$ 转向全部可能存在的状态 $\{r\}$ 。当系统达到热平衡状态时, 存在 $\frac{dP(\{r\}, t)}{dt} = 0$, 则公式 (2-21) 可以简化为

$$\sum_{\{r'\}} G_{\{r\} \rightarrow \{r'\}} P(\{r\}, t) = \sum_{\{r'\}} G_{\{r'\} \rightarrow \{r\}} P(\{r'\}, t), \quad (2-22)$$

同时可以得

$$G_{\{r\} \rightarrow \{r'\}} P(\{r\}, t) = G_{\{r'\} \rightarrow \{r\}} P(\{r'\}, t), \quad (2-23)$$

则在 t 时刻状态 $\{r\}$ 发生的概率密度满足 $P(\{r\}, t) = P_{eq}(\{r\}, t)$ 。因此当高分子链的运动过程构建成一个马尔可夫链的过程时，满足马尔可夫过程的主导方程式(2-21)时，满足公式(2-20)的可观测物理量

$$\overline{Q(\{r\})} = \frac{1}{t_M - t_{M_0}} \int_{t_{M_0}}^{t_M} Q(\{r\}, t) dt, \quad (2-24)$$

其中 t_M 和 t_{M_0} 分别表示微观构象状态空间生成 M 和 M_0 个状态的时间， $t_M > t_{M_0}$ ，同时为了降低初始状态对实验产生的影响，忽略没有达到平衡是的状态，即 M_0 代表系统达到热平衡时的构象状态。在实验模拟过程中可观测物理量 Q 随时间 t 的变化而变化，则从非平衡态到平衡态转变过程，可以满足非线性弛豫函数

$$\phi_Q^{nl}(t) = \frac{\langle Q(\{r\}, t) \rangle - \langle Q(\{r\}, \infty) \rangle}{\langle Q(\{r\}, 0) \rangle - \langle Q(\{r\}, \infty) \rangle}, \quad (2-25)$$

其中 $\langle Q(\{r\}, 0) \rangle$ 、 $\langle Q(\{r\}, t) \rangle$ 和 $\langle Q(\{r\}, \infty) \rangle$ 分别表示在初始时刻的可观测物理量的均值、 t 时刻的可观测物理量的均值和时间趋于无穷大（系统达到平衡状态）时可观测物理量的均值。模拟取系统达到平衡态的样本，公式(2-20)和(2-24)可以表示为

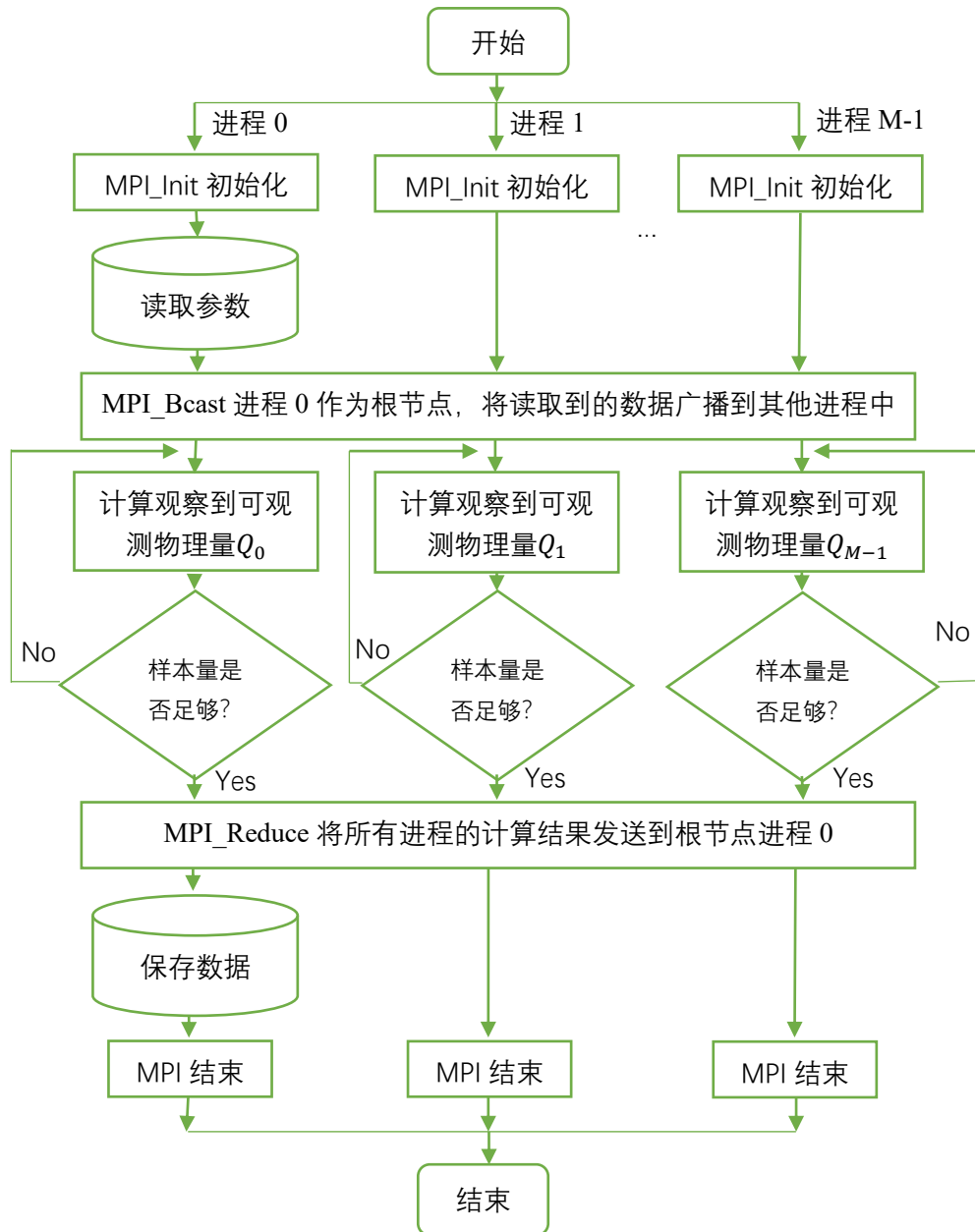
$$\langle Q(\{r\}) \rangle = \overline{Q(\{r\})} = \frac{1}{M - M_0} \sum_{t=M_0+1}^M Q(\{r(t)\}). \quad (2-26)$$

通过上述过程可知，蒙特卡罗的动力学方法并没有引入物理上的动力学方程，主要通过构造马尔可夫过程描述正则系统中构象的转变过程，并计算高分子链的特征性质^[65, 66]。

2.4 并行计算

并行计算是许多计算或过程同时进行，一直用于高性能计算。在并行计算中，一个计算任务通常被分解为许多非常相似的子任务，这些子任务可以独立处理，并且在完成后将其结果组合起来。

高分子分子量大且结构复杂，即使对单个高分子链的构象和性质的统计也是一个十分繁琐的问题。MPI具有可移植性高、规模大和速度快等优点^[8, 9, 67]，本文采用MPI（Message Passing Interface）并行计算研究蒙特卡罗的高分子链在补丁吸附表面。如图2-3所示，当采用MPI并行，计算可观测物理量 \bar{Q} 时，首先进行MPI初始化，然后将进程0作为主进程（根节点）读取数据并广播到其它进程上，使每个进程计算相应的 Q_i 并将计算结果发送给主进程，完成所有样本的计算，从而快速完成求解过程。

图 2-3 MPI 并行求解可观测物理量 Q 示意图Figure 2-3 Schematic diagram of MPI solving the observable physical quantity Q in parallel

3 高分子链的建模

高分子链结构是指单个高分子的结构和形态，包括近程结构（一级结构）和远程结构（二级结构）。高分子的近程结构是微观结构属于化学结构范畴，其中分子链的化学组成（如碳、氧等原子）、结构单元的键接方式、共聚组成以及序列分布等，都对高分子的基本性能具有决定性作用。高分子的远程结构指的是高分子链大小（即分子量大小和分布）和空间几何形态（如构象和链柔性）。构象表示由于单键旋转产生的原子或原子基团在空间的几何排列，分子链中的某个单键发生内旋转时的构象叫微构象或者局部构象，众多微构象沿着主链分布排序的形成宏构象或者分子链的构象，如伸直线构象、螺旋链构象等。高分子的构象是由分子内热运动引起的物理现象，是不断变化的，但不存在化学键的断裂。

无论是从高分子链的近程结构还是远程结构，高分子链结构是非常复杂的体系，高分子链的构象的统计强烈依赖环境因素，在不同的环境下做布朗运动的高分子链的构象时刻发生着变化，从而增加了统计难度，无法从现实出发完全统计高分子链的构象，重整化群理论（Renormalization Group Theory）的出现为高分子的研究提供了新的思路^[68]，对高分子链的构象统计的思想基础是粗粒化模型，因此使用计算机模拟被粗粒化处理过的高分子链，减少计算机运算时间，在粗粒化模型中可以忽略掉原子的细节，保留高分子链的宏观特性^[68, 69]，如图 3-1 所示。

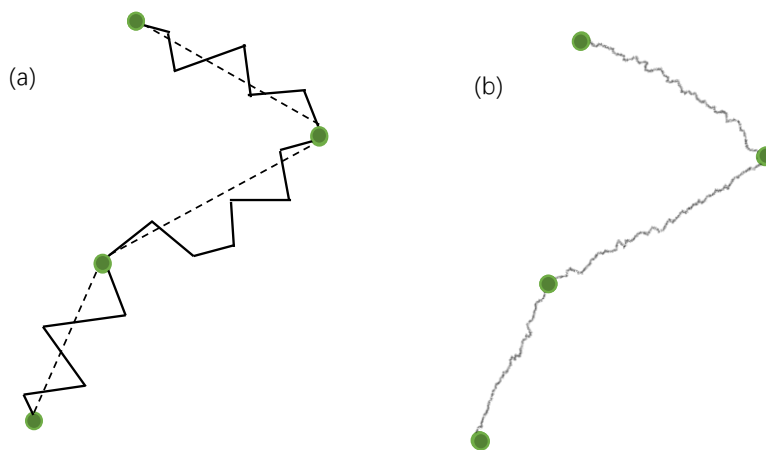


图 3-1 高分子链段的粗粒化模型

Figure 3-1 Coarse-grained model of polymer segments

3.1 格子模型

为了模拟高分子链的结构，较为基本的方法是将高分子视为由许多连接的链段组成的链状结构，这些链结构的交织和交联构成了高分子的微观结构。通常采用非格子模型和格子模型进行高分子链的模拟^[70-75]。

其中非格子模型不限制空间位置，链单元可以在空间中占据任何位置。在模拟中，经常使用真实分子的键长和键角等参数让模型更真实，常用的非格子模型包括自由连接链（理想链）、等效自由连接链、自由旋转链（受限链）、串滴模型和高斯链等。虽然非格子模型可以在高分子链的细节等多方面真实反映聚合物链的结构特征，但非格子模型更为复杂，对算法要求更高，矢量模拟计算更难，计算时间更长。格子模型相比较非格子模型更加简洁方便，格子模型的原理是对空间进行离散化，即在计算机中人工建立一定的模拟空间，然后将高分子链的每个单体置于空间格子位置，因此格子模型的高分子链与实际链的差异性较大，但粗粒化模型处理的高分子链保留了宏观性质，并不会因为细节对模型的构建产出较大的误差，常用的格子模型有金刚石格子模型、简立方格子模型、体心立方模型等^[74-76]，如图 3-1。在直角坐标系中，金刚石格子模型的键角和体心立方模型的体心不便于计算，因此本文使用了简立方格子模型（方格子模型）研究高分子链在表面的吸附。

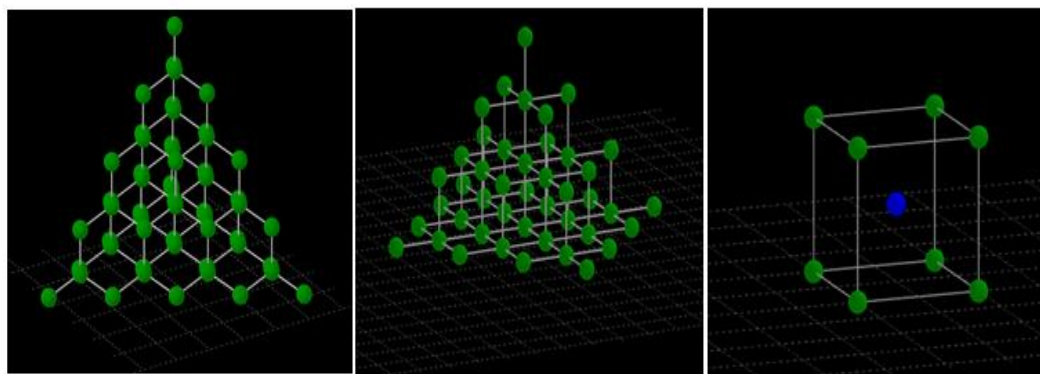


图 3-1 分别表示格子模型中金刚石格子链模型、简立方格模型、体心立方模型

Figure 3-1 respectively represents the diamond lattice chain model, the simple cubic lattice model and the body-centered cubic model in the lattice model

3.1.1 简立方格子模型

计算机较为简单和容易实现方格子模型，一般使用方格模型设置空间格子的边长为 1，使用维度不同，该格子模型的名称有所不同：在二维空间的格子模型称为：方格子模型；在三维空间的格子模型称为简立方格子模型；超三维空间的格子模型称为超立方格子模型。在实际应用中，超立方格子模型不在本文研究范围，对于高分子链模拟实验，常使用三维空间的简立方格子模型。

采用计算机对高分子结构进行蒙特卡罗模拟时，方格子模型非常容易实现，只需将格子模型放入空间直角坐标系，便实现数字模拟。在格子模型中的每个格点对应坐标系上的每个坐标，如图 3-2 所示，格子模型在在二维空间和三维空间位置关系，其中格子边长为 1，在 x , y , z 轴无限延长。在进行具体的模拟实验时，不需要把所有格子模型的坐标保存，只需要保存高分子链的每个单体在格子模拟中的位置坐标。

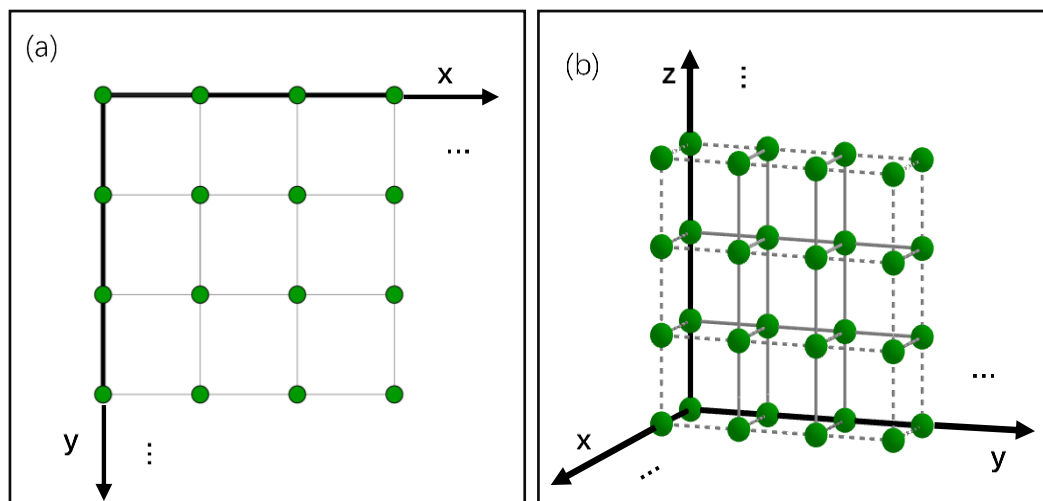


图 3-2 图 (a) 和图 (b) 分别为格子模型在二维空间和三维空间位置关系示意图

Figure 3-2 Figures (a) and (b) are schematic diagrams of the positional relationship of the lattice model in two-dimensional space and three-dimensional space, respectively

3.2 高分子链行走模型

对高分子链的模拟，在格子模型中包含三种行走方式：无规行走（random walk, RW）、非即回无规行走方式（nonreversible random walk, NRRW）以及自回避行走方式（self-avoiding walks, SAW）。其中在无规行走中，同一个位置上的格点可能被一个或一个以上的单体所占据，没有考虑排除体积效应，因此该方法与真实的高分子链的模型误差较大；在非即回无规行走方式中，高分子链可能发生自我重叠和立即折返现象，没有考虑相邻点之外的体积排除。因此综合考虑，在三种行走方式，本文将采用自回避行走方式模拟高分子链的形成。

3.2.1 周期性边界条件

在有限尺寸的体系中模拟高分子链的运动，通常采用周期性边界条件，可以防止高分子链的溢出或渗入，在一定程度上降低有限尺寸模型带来的误差，使有限体系的统计力学性质能够外推到其他热力学极限。周期性边界条件是分子模拟与数学模型中的常用近似方法之一^[77-79]，如图3-3所示，一条高分子链在具有周期性边界条件下的二维示意图，当高分子链的单体远离图中的右侧时，则该单体将会图中左侧出现，同理左侧会出现相似的情况；当高分子链的单体远离图中的上侧时，则该单体将会图中下端出现，同理下端会出现相似的情况。这就是二维的周期性边界条件。

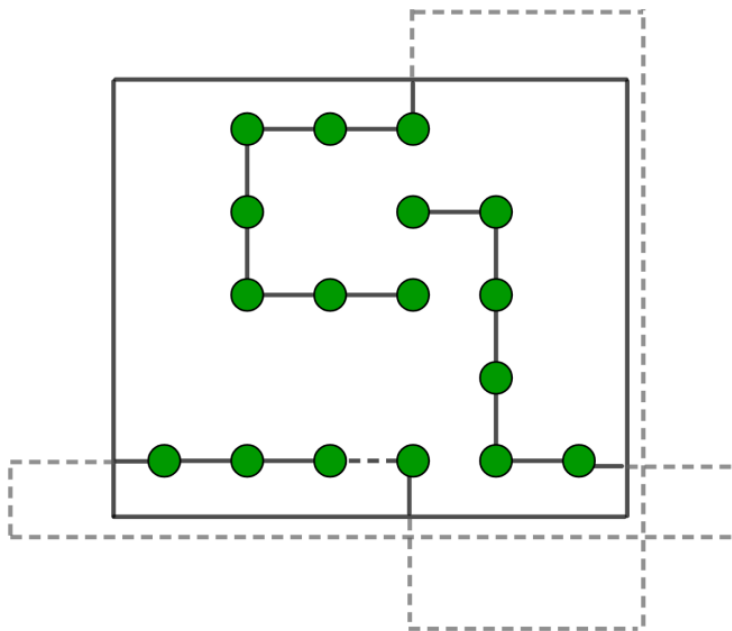


图 3-3 周期性边界条件二维坐标示意图

Figure 3-3 Schematic diagram of periodic boundary conditions in two-dimensional coordinates

在本文采用在三维坐标下周期性边界条件的模拟盒，简立方格子模拟盒的尺寸 $L_x \times L_y \times L_z$ 分别对应三维坐标的 x 轴、 y 轴和 z 轴，为消除有限模拟框尺寸效应，在 x 和 y 水平方向设置周期性边界条件， $z > 0$ ，以格点作为单位长度（即边长为 1），且高分子链的单体分布在格点上。则本文的周期性边界条件代码如下，

```
subroutine boundary(node,L)
  Integer*2 node(3)
  if(node(1).le.0) node(1)=node(1)+L
  if(node(1).gt.L) node(1)=node(1)-L
  if(node(2).le.0) node(2)=node(2)+L
  if(node(2).gt.L) node(2)=node(2)-L
  return
end
```

其中 `node` 代表高分子链单体的三维坐标，`node(1)`和 `node(2)`分别表示 x,y 轴的坐标值， z 轴的上下两平面是限制条件，不具有周期性边界条件。

3.2.2 自回避行走算法

在具有周期性边界条件的模拟盒中生成一条链长为 N 的高分子链，即一条高分子链的单体数为 N ，采用自回避行走算法^[80, 81]需要行走 N 步才能完成线性链的生成。如图 3-4 所示，格子模型的高分子链的生成，其中图（a）表示通过自回避行走方式在二维空间生成的高分子链，图（b）表示通过自回避行走方式在三维空间生成的高分子链。

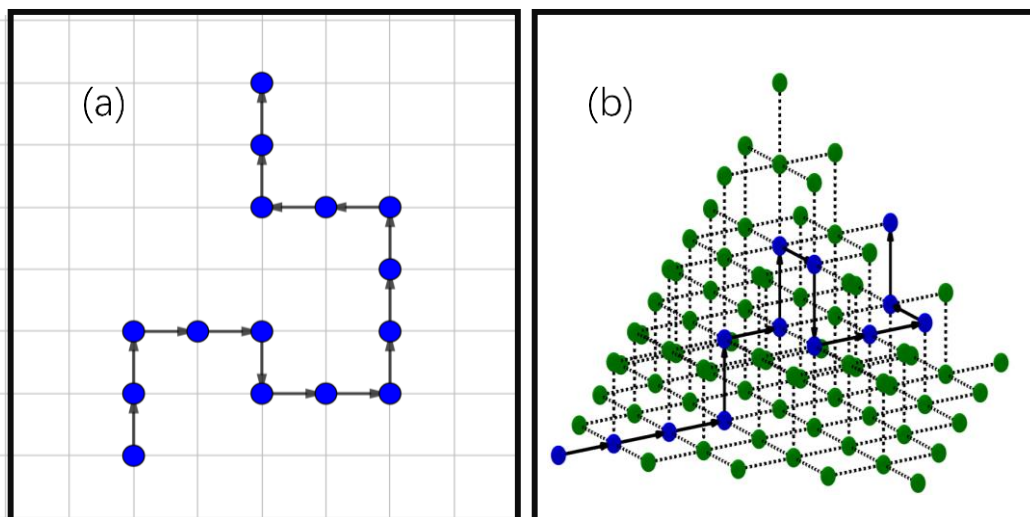


图 3-4 图 (a) 和图 (b) 分别表示在二维和三维空间通过自回避行走方式生产的高分子单链示意图

Figure 3-4 Figures (a) and (b) show the schematic diagrams of high-scoring single chains produced by self-avoiding walking in two-dimensional and three-dimensional spaces, respectively

在格子模型中采用蒙特卡罗方法随机选择行走方向，在具体的某个时刻的高分子构象是完全随机的，具体生成高分子的过程如下：

(1) 步骤一：设置三维空间的格子模型的大小 $L_x \times L_y \times L_z$ ，初始化三维空间的格子模型 $D(x, y, z) = 0$ ， x, y, z 分别对应空间坐标系的坐标，当 $D = 0$ 表示该空间位置没有高分子链单体，当 $D = 1$ 表示该位置空间已经被高分子链的单体占据，人为设置高分子链的第一个单体，放置在空间的中间位置，则空间坐标为 $(\frac{L}{2}, \frac{L}{2}, 1)$ ，即 $D(\frac{L}{2}, \frac{L}{2}, 1) = 1$ ，然后根据当前的单体，生成下一个单体。

(2) 步骤二：根据公式 $k_i = \text{int}[26 * r_i]$ 生成随机数 k_i 表示第 i 步的单体行走方向，在三维空间中结点间距为 1，如图 3-5 所示，蓝色单体表示 i 的单体在空间中位置，26 个绿色的格点空间代表第 i 步将会随机运动的 26 个方向，其中 r_i 表示用双同余乘法线性发生器生成在 $(0, 1)$ 之间的随机数， $\text{int}()$ 函数表示取整数。设置矩阵 Na 保存 6 个方向，随机运动的 26 个方向对应的坐标偏移量如表 3-1 所示。

表 3-1 随机运动的 26 个方向对应的坐标偏移量

Table 3-1 Coordinate offsets corresponding to 26 directions of random motion

方向偏移量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Δx	1	-1	0	0	0	0	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	0	0	0	0	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
Δy	0	0	1	-1	0	0	1	-1	-1	1	0	0	0	0	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
Δz	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1

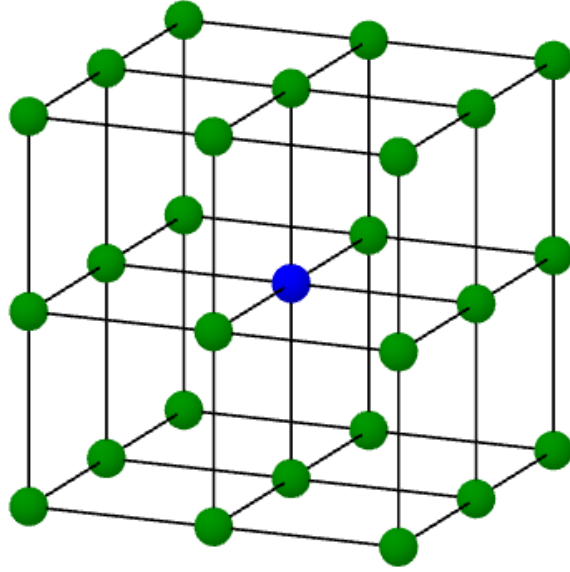


图 3-5 高分子链单体可以生成的 26 个方向

Figure 3-5 The 26 directions in which polymer chain monomers can be generated

(3) 步骤三：确定了第 i 步随机行走方向之后 $Na(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ ，再根据第 i 个单体在三维空间的坐标，得到第 $i+1$ 个高分子链的单体位置。第 i 个单体的坐标为 (x_i, y_i, z_i) ，则生成的第 $i+1$ 个单体可能生成的临时空间坐标为 $(x_{i+1} + y_{i+1} + z_{i+1}) = (x_i + \Delta x_{Na}, y_i + \Delta y_{Na}, xz_i + \Delta z_{Na})$ 。

(4) 步骤四：当得到第 $i+1$ 个单体可能生成的临时空间坐标，需要判断该位置是否合法，在 i 个之前的单体是否已经被占据，如果 $(x_{i+1}, y_{i+1}, z_{i+1}) = 1$ ，则返回(2)步骤二开始，重新选择前进的方向，生成新的临时单体空间坐标；若 $(x_{i+1}, y_{i+1}, z_{i+1}) = 0$ ，则完成本次单体的生成，并记录空间坐标，且保存 $D = (x_{i+1}, y_{i+1}, z_{i+1}) = 1$ 。

(5) 步骤五：重复(2)，(3)和(4)的步骤，完成链长为 N 的高分子链的全部单体的生成。

3.2.3 键长涨落算法

动态蒙特卡罗模拟是高分子动力学的研究重要工具之一，其关键在于选择的高分子运动算法要具有物理真实性。本文采用的高分子运动算法是 Carmesin 和 Kremer 提出并由 Deutsch 和 Binder 发展的键长涨落算法[81, 82]和协同运动方法[83, 84]。在蒙特卡罗模拟中，自回避高分子链经过键长涨落运动一段时间后产生的新构象示意图，如 3-6 所示。

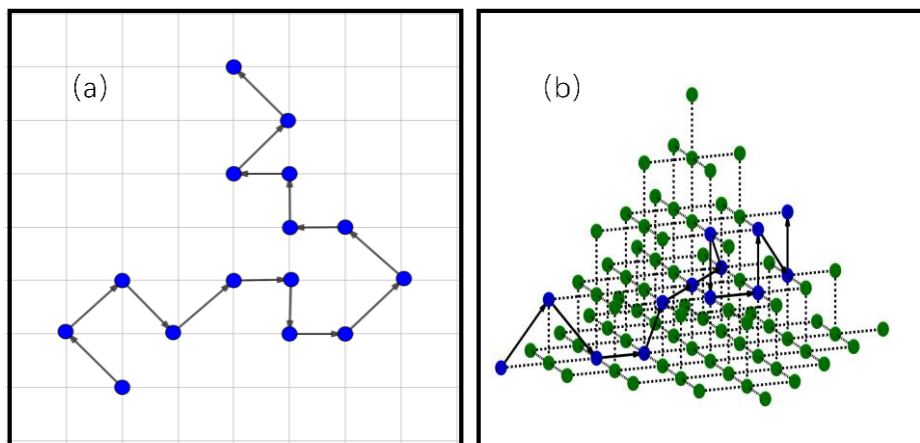


图 3-6 图 (a) 和图 (b) 分别表示在二维空间和三维空间的自回避高分子单链采用键长涨落算法运动一段时间后的构象示意图

Figure 3-6 Figures (a) and (b) represent the schematic diagrams of the conformation of the self-avoiding polymer single chain in two-dimensional space and three-dimensional space after using the bond length fluctuation algorithm to move for a period of time

高分子链在格子模型中运动时，化学键相连的两个单体要放置在同一个单位格子的不同顶点，因为键长是可以涨落，在三维空间中高分子链单体的配位数 $Z = 26$ ，在二维空间中高分子链的单体的配位数 $Z = 8$ ，如简立方格子模型中，高分子单体相连的键长可以有三种取值：1、 $\sqrt{2}$ 和 $\sqrt{3}$ 分别表示格子模型的单位长度、二维空间的单位格子正方形的对角线长度和三维空间的单位格子立方体的主对角线长度，如图 3-6 所示，图 (a) 显示了高分子链的单体在三维空间中对应的高分子链单体的可以移动的 6 个方向，其中蓝色格点表示已被占据可能要发生运动的单体，绿色格点代表蓝色单体可以移动到的位置，设置矩阵 De 保存 6 个方向，即单体运动的三维坐标偏移量，如表格 3-2 所示；图 (b) 高分子链的合法键长及单位空间对应的 26 个配位数。

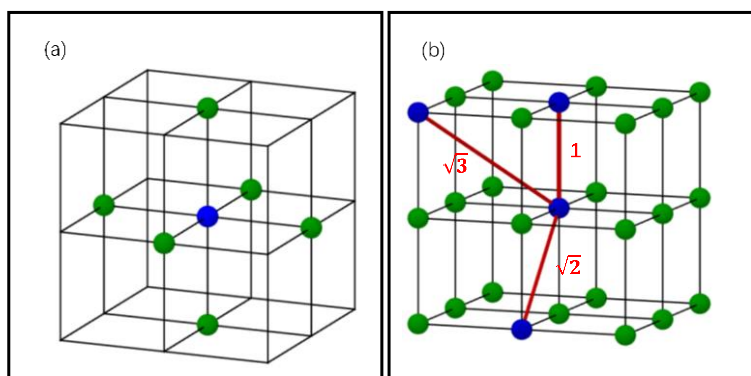


图 3-7 图 (a) 高分子链的单体在三维空间中对应的高分子链单体 6 个运动方向

图 (b) 高分子链的合法键长及空间坐标对应 26 方位

Figure 3-7 Figure (a) The monomers of polymer chains in three dimensions correspond to the six directions of motion of the polymer chain monomers

Figure (b) Indicates the legal bond lengths of the polymer chains and the spatial coordinates corresponding to 26 orientations

表 3-2 随机运动的 6 个方向对应的坐标偏移量

Table 3-2 Coordinate offsets corresponding to 6 directions of random motion

方向 偏移量	1	2	3	4	5	6
Δx	1	-1	0	0	0	0
Δy	0	0	1	-1	0	0
Δz	0	0	0	0	1	-1

当完成自回避高分子链的生成之后，高分子链的运动过程是时时刻刻都在做布朗运动，因此构象时刻都在发生变化，将随机选取高分子链的一个单体， De 保存运动方向的 6 个偏移量，如表 3-2 所示，其对应的三维空间位置如图被选中的单体从 De 存储的方向中随机选取一个进行运动，此时该单体是否发生运动还需要满足键长涨落的条件，则高分子链的运动具体过程如下：

(1) 从链长为 N 的高分子链中随机选取高分子链的一个单体 k ，读取选中的单体在空间的坐标并保存为 $G_k(x_k, y_k, z_k)$ 。

(2) 从单体 k 的 6 个最近邻格点 De 中随机选取一个坐标偏移量 j ，得到的偏移量 $De(\Delta x, \Delta y, \Delta z)_j$ ，将单体 k 尝试移动后的临时坐标保存为 $TG_k(x_k + \Delta x_j, y_k + \Delta y_j, z_k + \Delta z_j)$ ；

(3) 判断临时坐标是否在模拟内，即在两个平面之间 $0 < (z_k + \Delta z_j) < L$ ，否则返回 (1) 重新选择单体进行运动；

(4) 在临时移动格点在周期性边界模拟盒内时，判断临时格点是否满足自回避条件，即是否已被其它单体占据，若该格点已被其它单体占据， $TG_k(x_k + \Delta x_j, y_k + \Delta y_j, z_k + \Delta z_j) = 1$ 时，返回 (1) 重新选择单体进行运动；

(5) 若 $TG_k(x_k + \Delta x_j, y_k + \Delta y_j, z_k + \Delta z_j) = 0$ ，将 TG_k 作为单体 k 的新位置，并与前、后相邻的单体形成新键，判断该位置最邻近单体的键长是否满足 $(1, \sqrt{2}, \sqrt{3})$ 的条件[15, 81]，若不满足键长条件，则返回 (1) 重新选择单体进行运动；如图 3-8 所示，图 (a) 运动前的原始高分子链段，其中红色单体表示即将发生运动的单体 k ；图 (b) 单体 k 与前后的单体形成新的键长，图中红色键，符合键长涨落条件，是可行的运动方向；图 (c) 单体 k 与前后的单体形成新的键长，图中红色部分，键长为 2，不符合键长涨落条件，超出键长范围，是不可行的运动方向。但在本文的研究中，对超出键长范围的单体暂时保留，使用协同运动对后续单体调整，下节详细讲解。

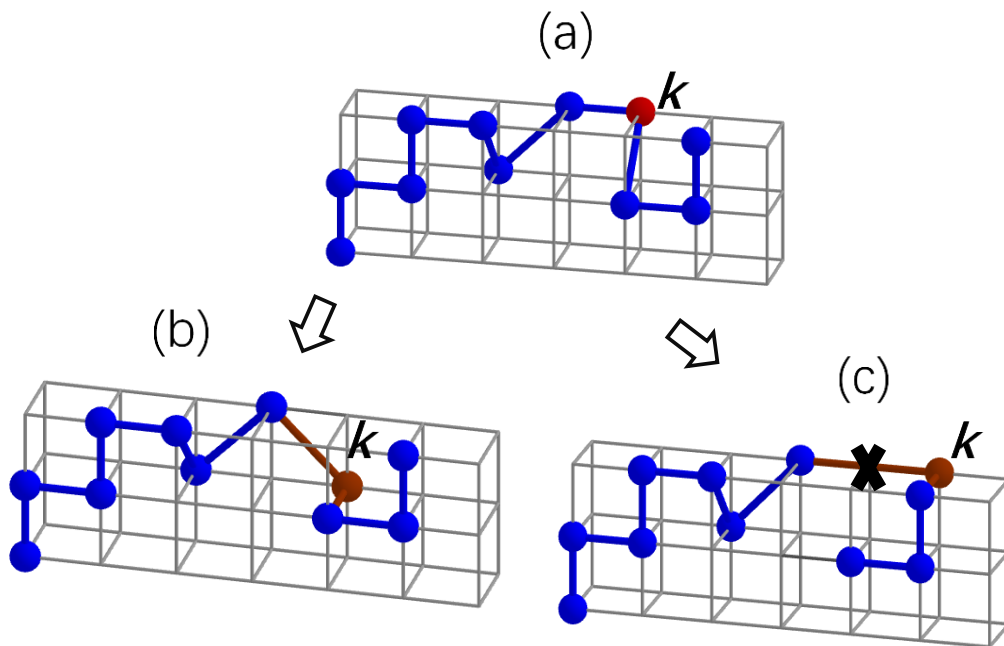


图 3-8 图 (a) 单体 k 运动前的原始高分子链段

图 (b) 单体 k 运动可行的高分子链段

图 (c) 单体 k 运动不可行的高分子链段

Figure 3-8 Figure (a) The original polymer segment before monomer movement

Figure (b) The polymer segment with feasible monomer movement

Figure (c) The polymer segment with feasible monomer movement

- (6) 若满足键长条件，检查新键是否存在自交叠现象，若存在，则返回 (1) 重新选择单体进行运动；
- (7) 排除键交叉条件后，计算运动前后能量变化量 ΔE ，根据公式 (2-19) 判断是否运动，若不发生运动，则返回 (1) 重新选择单体进行运动；
- (8) 设为一个蒙特卡罗时间步，统计单体运动数，即高分子链长 N ；
- (9) 重复上述过程，完成全部的蒙特卡罗时间。

3.2.4 协同运动算法

键长涨落算法的运动模式在格子模型相对而言比较灵活和自由，但仍然不满足微观可逆性条件，本文采用协同运动算法，每次移动多个单体同时进行，修正高分子链的运动，使高分子链的运动更加真实灵活。如图 3-9 所示，图 (a) 运动前的原始高分子链段，采用键长涨落运动方式，产生不可行的运动高分子链段图 (b)，对图 (b) 的高分子链段使用协同运动进行修正，产生可行的运动高分子链段图 (c)，协同运动过程如下：

- (1) 判断单体 k 断裂的键长相连的单体 $k-1$ 或者 $k+1$ ，以图中断键为例，即单体 $k+1$ ，单体 k 和单体 $k+1$ 坐标为 $G_k(x_k, y_k, z_k)$ 、 $G_{k+1}(x_{k+1}, y_{k+1}, z_{k+1})$ ；

(2) 单体 $k+1$ 跟随单体 k 同时移动，得到单体 k 和单体 $k+1$ 新的位置：

$$TD_k(x_k + \Delta x_j, y_k + \Delta y_j, z_k + \Delta z_j), TG_{k+1}(x_{k+1}, y_{k+1}, z_{k+1}) =$$

$$D_k(x_{k+1}, y_{k+1}, z_{k+1});$$

(3) 则单体 $k+1$ 与单体 $k+2$ 组成的新键是否满足键长涨落条件， $R'_k = TG_{k+1} - TD_k$ ， R_k^* 表示单体 k 与单体 $k+1$ 组成新的键向量， $|R'_k|$ 表示键长，若新键长不符合键长的条件，则单体 $k+2$ 顺延到单体 $k+1$ 的位置上，返回(1)，一直顺沿到可以满足键长条件的单体为止。

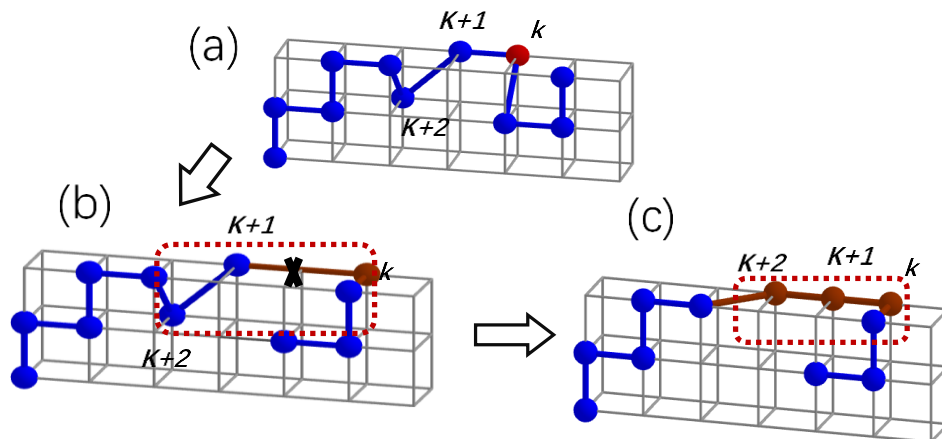


图 3-9 图 (a) 单体 k 运动前的原始高分子链段

图 (b) 键长涨落模式时，单体 k 运动不可行的高分子链段

图 (c) 协同运动算法时，单体 k 运动可行的高分子链段

Figure 3-9 Figure (a) The original polymer segment before monomer movement

Figure (b) In the bond length fluctuation mode, the polymer k segment where monomer movement is not feasible

Figure (c) In the syner gistic movement algorithm, the polymer k segment where monomer movement is feasible

3.2.5 模拟退火算法

本文使用模拟退火算法^[85]，解决蒙特卡罗模拟高分子链运动一段时间后陷入局部能量最小而导致无法继续运动的问题。模拟退火的原理和金属退火的原理近似：将热力学的理论套用到统计学上，将搜寻空间内每一点，设想成空气内的分子；分子的能量，就是它本身的动能；而搜寻空间内的每一点，也像空气分子一样带有“能量”，在搜寻空间中随机寻找目标函数的全局最优解。算法先以搜寻空间内一个任意点作起始：每一步先选择一个“邻居”，然后再计算从现有位置到达“邻居”的概率，是基于蒙特卡罗迭代求解法的启发式随机搜索过程。

在计算机模拟中，设置高温到低温的降温过程中的每个温度时，体系基于 Metropolis 准则进行松弛，达到热力学平衡，避免降温过快，体系能量无法达到最低状态。对高分子链进行模拟时，模拟退火算法过程如下：

- (1) 在没有设置温度的情况下，生成一条初始的自回避线性高分子链；
- (2) 在设置的温度下，基于 Metropolis 准则，完成高分子链的运动，达到热力学平衡状态；
- (3) 统计平均时间下各种序参量的热力学性质；
- (4) 体系从高温到低温，先快后慢的退火过程，重复上述步骤（2）和步骤（3），直到模拟的最低温。

3.3 高分子链的构象参数统计

本文采用退火法模拟从高温 $T=8$ 到低温 $T=0.02$ 的高分子链，得到不同温度下的高分子构象数据集，降温过程先快后慢，设降温步长为 ΔT ，在高温时设 $\Delta T=1$ ，然后再 $T=0.5$ ，降低临界温度附近之后，设 $\Delta T=0.05$ 。首先运行足够时间的蒙特卡罗步，系统达到平衡，运行时间为 $t_{MC_0} = 10\tau(MCS)$ ，其中 $\tau = 0.25N^{2.13}(MCS)$ ；然后再运动足够的时间对相关物理量抽样统计，其运动时间为 $t_{MC} - t_{MC_0} = 100\tau(MCS)$ ，每隔 $\Delta t = 0.1\tau(MCS)$ 时间段，记录相关数据。计算系统达到平衡时，在不同温度下高分子链的能量 $\langle E \rangle$ 、均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 、均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 和形状因子 $\langle A \rangle$ 等物理量随温度 T 的变化，研究其与相互作用能的关系。

3.3.1 表面接触数

高分子链在表面上的构象分为高温时的脱附态和低温时吸附态，为了研究高分子链子在吸引表面的吸附现象，吸附程度可以通过高分子链与表面接触的单体数目 N_s 来表示，其中本文只考虑高分子单体与表面的吸附作用，而不考虑单体与单体之间的相互作用，则高分子链吸附能 $E = N_s \varepsilon$ ， ε 表示单体与表面的吸附能。

3.3.2 均方末端距

末端距表示线性高分子链首尾之间的直线距离，链长为 N 的高分子链，其首尾两端点之间的向量称为末端距向量： $R_{1,N} = R_N - R_1$ ，其中 R_1 表示第一个单体在空间坐标 $G_1(x_1, y_1, z_1)$ ， R_N 表示最后一个单体在空间坐标 $G_N(x_N, y_N, z_N)$ 。高分子链的几何尺寸，可以通过均方末端距来表示，均方末端距是指末端距平方之后的平均值

$$\langle R^2 \rangle = \langle (R_N - R_1)^2 \rangle, \quad (3-1)$$

即

$$\langle R^2 \rangle = \langle [(x_N - x_1)^2 + (y_N - y_1)^2 + (z_N - z_1)^2] \rangle. \quad (3-2)$$

3.3.3 均方回转半径

均方末端距只适合线性高分子链的研究，对于如含有支化高分子，需要另外定义一个表征复杂结构的高分子链构象尺寸的参数。均方回转半径：高分子链的质量中心到每个链段质心距离平方的平均值，定义为

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (R_k - R_{CM})^2 \rangle \quad (3-3)$$

即

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (x_k - x_{CM})^2 + (y_k - y_{CM})^2 + (z_k - z_{CM})^2 \rangle, \quad (3-4)$$

其中 R_k 表示第 k 个单体在空间坐标 (x_k, y_k, z_k) ， R_{CM} 高分子链的质心坐标 $(x_{CM} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k, y_{CM} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y_k, z_{CM} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N z_k)$ 。

3.3.4 形状因子

高分子链的形状也是高分子链的重要性质之一，高分子链的形状是较为复杂的形状结构，因此引入形状因子 A ，用以描述高分子链的形状，则平均非球形因子 $\langle A \rangle$ 可以定义为

$$A = \sum_{k>g}^3 (L_k^2 - L_g^2)^2 / 2(\sum_{k=g}^3 L_k^2)^2, \quad (3-5)$$

其中 L_1^2 ， L_2^2 和 L_3^2 ($L_1^2 \leq L_2^2 \leq L_3^2$) 分别是回转半径主轴 (x, y, z) 分量，即回转半径矢量 S 的三个特征值，回转半径矢量的定义为

$$S = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n S_k S_k^T = \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{xy} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{xz} & S_{yz} & S_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3-6)$$

其中矩阵 S_k 表示高分子单链的第 k 个单体与该高分子链质心坐标 R_{CM} 之间的位置向量； S_k^T 是 S_k 矩阵的转置，则 $S_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_i \beta_i$ ， α, β 取 x, y, z ，且 S_{xx}, S_{yy}, S_{zz} 分别是沿着 x, y, z 主轴的回转半径分量。由于形状因子 $\langle A \rangle = 0$ 时，高分子链球状，形状因子 $\langle A \rangle = 1$ 时，高分子链为杆状。因此以将形状因子 $\langle A \rangle$ 从0到1的过程看作将球体先压平后拉长的过程。

4 高分子链在补丁表面的吸附性质

高分子在非均质表面上的构象性质和动力学是一个有趣，且相比均质表面是更加复杂的问题，高分子在图案化表面吸附过程中伴随着高分子构象变化^[86-88]。补丁图案表面是非均质表面的一种简单形式，它是由补丁形状的吸引块周期性分布在中性表面或基底上，这两种表面具有不同的高分子与表面的邻近相互作用。在模拟中，通过在表面覆盖周期性分布的极性和非极性化合物或在基底上挖洞，从而形成这种补丁图案表面和其他有序图案表面^[89-91]。如在类似非均质的条纹表面中，研究发现，高分子与表面的邻近相互作用的强度和条纹宽度是高分子图案表面吸附的两个重要因素。高分子在图案表面的自组织是近年来研究的热点，而高分子与表面的邻近相互作用的强度和补丁宽度对于补丁图案表面吸附的高分子构象的影响也是一个有趣的问题^[92-97]。但是无论是单个高分子链在图案表面的吸附和动力学性质还是通过实验确定吸附在补丁上的单链高分子的大小和形状都是一个难题。因此，计算机模拟在理解高分子在图案表面吸附的基本物理过程中起着重要作用。

高分子链的临界吸附点(CAP)作为高分子聚合物吸附作用的一个重要性质，可以用来描述聚合物吸附的难易程度^[98-100]。当表面的吸附能达到 CAP，靠近吸引表面的高分子链将会表现从脱附状态到吸附状态的相变，CAP 依赖于高分子链模型。例如，高分子链的内部相互作用、链的刚性程度和高分子链-表面吸附强度，高分子链的 CAP 也取决于表面的性质。线性高分子链在均质表面、条纹表面和随机表面上的吸附已被广泛研究，因此，高分子在非均质表面的 CAP 研究是很有意义。

4.1 模型及方法

本文采用简立方格子模型，模拟盒的尺寸 $L_x \times L_y \times L_z$ 分别对应三维坐标的 x 轴、 y 轴和 z 轴，为消除模拟盒的有限尺寸效应，在 x 和 y 水平方向设置周期性边界条件。以两近邻格点的距离 1 作为单位长度，且高分子链的单体分布在格点上。

在本次模拟中取模拟盒为 $320 \times 320 \times 50$ ，在 z 方向上放置两个平行表面，其表面间距 $D = 50$ 。在 $Z = 1$ 处，将高分子链放在具有吸引作用的补丁图案表面。在基底上周期性地分布吸引补丁块，如图 4-1 所示，对高分子存在吸引作用的补丁块标记为 A，图 4-1 中灰色标记，其他没有吸引作用的基底记为 B，图 4-1 中白色标记，补丁块的宽度和补丁块的间距都设为 L 。在 $Z = 50$ 处，放置一个不可穿透的表面，限制高分子链在两个表面之间，防止高分子链远离吸引的表面，方便模拟研究高分子链在表面附近的性质。考虑高分子与表面的邻近相互作用，当高分子链的单体接触表面时，即在 $Z = 1$ 的表面， ε_A 为链单元接触到补丁 A 时

的作用势能，而 ε_B 为链单元接触到其他表面 B 时的作用势能，设置 $\varepsilon_A = -1$ 和 $\varepsilon_B = 0$ ；在 $Z = 50$ 的表面，链单元接触表面只存在体积排斥作用而没有吸引作用 $\varepsilon = 0$ 。这些相互作用能均以 $k_B T$ 为单位，其中 k_B 为玻尔兹曼因子， T 是绝对温度，则高分子与表面的相互作用能为

$$E = \varepsilon_A N_{AS} + \varepsilon_B N_{BS} \quad (4-1)$$

其中 N_{AS} 和 N_{BS} 分别为高分子链单体在补丁 A 表面和基底 B 表面的接触数。

高分子链由 N 个相同单体按顺序连接组成，每个单体代表真实高分子链的一个链段并占据模型中一个格点位置。采用自回避模型模拟高分子链，即单体之间排除体积作用，每个格点不能同时被两个或两个以上的单体占据。通过高分子链的键长涨落模型对链的微松弛运动进行模拟，在格子模型中高分子单体之间的键长取值限制为 1, $\sqrt{2}$ 和 $\sqrt{3}$ 。高分子链在补丁图案表面的示意图，如图 4-1 所示。

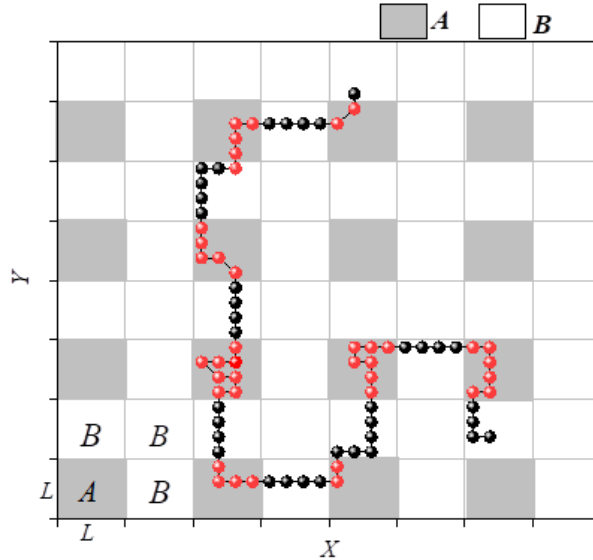


图 4-1 高分子链在周期性补丁图案表面示意图

Figure 4-1 Schematic diagram of polymer chains on the surface of a periodic patch pattern

线性高分子链的初始状态由改进的 Rosenbluth-Rosenbluth 方法生成^[101]，采用模拟退火算法，设置了 $N_T = 48$ 个温度且温度下降间隔先大后小，每个温度都经历长时间的布朗运动，达到平衡态。在动态的蒙特卡罗模拟中，每次随机挑选高分子链的一个单体，尝试让它随机运动到一个最近邻的空位。每次尝试的随机运动是否被接受要看运动前后能量差，本文采用 Metropolis 重要抽样方法决定当前尝试是否成功，新构象的接受概率 $P_{old \rightarrow new}$ ，具体的计算公式是公式 (2-19)。其中， K_B 是玻尔兹曼常数， ΔE 为布朗运动后的构象和运动之前构象的能量差，当 $\Delta E \leq 0$ 时，高分子链可以直接向低能态的构象转化；当 $\Delta E > 0$ 时，高分子链以 $P_{old \rightarrow new}$ 的概率接受这个新构象。在一次蒙特卡罗步 (Monte Carlo step, MCS) 中，高分子链的所有单体平均运动一次，MCS 作为时间单位，蒙特卡罗时间用 t 表示。

4.2 临界吸附

4.2.1 表面接触数

模拟中，吸附能通过高分子链与表面接触的单体数目来表示，本模拟考虑补丁表面和基底表面分别为强吸引和弱吸引，即取 $\varepsilon_A = -1$ 、 $\varepsilon_B = 0$ ，因此，高分子链在表面的吸附能只考虑单体在补丁 A 上的接触数量，则平均吸附能公式(4-1)的计算可以简化为

$$\langle E \rangle = \langle N_{AS} \rangle \varepsilon_A \quad (4-2)$$

图 4-2 给出了链长 $N=200$ 高分子链的表面接触数的均值 $\langle N_{AS} \rangle$ 与温度 T 之间的关系，其中 $L=2, 4, 5, 8, 10$ 和 16 ，其他链长的结果也类似， $T_{ca}(N, L)$ 为临界吸附温度，而临界吸附温度又因与高分子链的表面接触数有着密切的关系，因此从高分子链的表面接触数进行探讨。如图 4-2 所示，随着温度 T 的减低，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 逐渐发生变化，当温度达到 $T=1.2$ 时，发现补丁宽度 $L=16$ 的表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 开始增加，再随着温度的减低，补丁宽度从 $L=10$ 到 $L=2$ ，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 逐渐增加；直到温度达到 $T=0.2$ 附近时，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 趋于稳定不再发生变化。同时发现，在中、低温时，当温度一定，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 随补丁宽度 L 的增大而增大。因此从图中的变化，可以得到，在高温时，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 约为 0；当温度 $T < T_{ca}(N, L)$ 时，随着温度的降低呈现单调递增；当达到较低温时，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 又趋于平稳。在链长相同的情况下，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 不仅仅取决于温度 T ，而且还取决于补丁宽度 L ，则临界吸附温度 $T_{ca}(N, L)$ 受到温度 T 和补丁宽度 L 的影响。

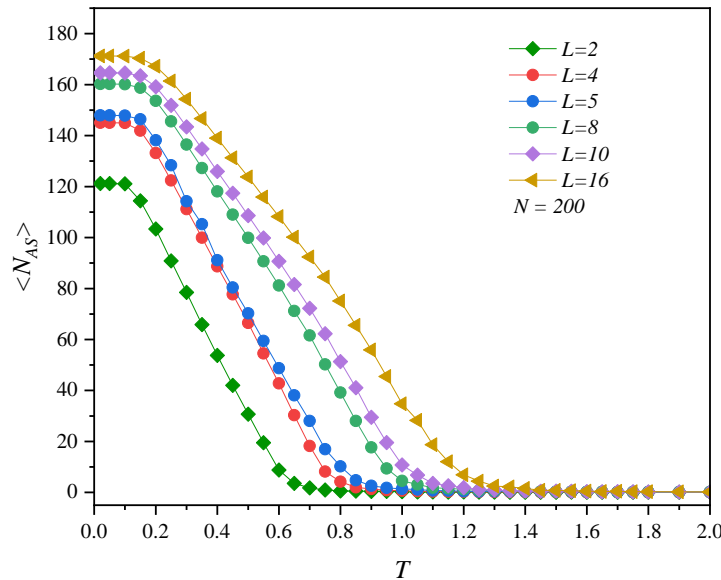


图 4-2 高分子在补丁表面 A 上链单元数 $\langle N_{AS} \rangle$ 与温度 T 之间的关系，其中链长 $N=200$ 和补丁宽度 $L=2, 4, 5, 8, 10$ 和 16

Figure 4-2 The relationship between the number of chain units $\langle N_{AS} \rangle$ and the temperature T of the polymer on the patch surface A, where the chain length $N = 200$ and the patch width $L = 2, 4, 5, 8, 10$ and 16

4.2.2 临界吸附温度

通过上述对表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 随温度 T 和补丁宽度 L 的变化,了解到临界吸附温度 $T_{ca}(N, L)$ 受到温度 T 和补丁宽度 L 的影响,为了更加清晰的了解临界吸附,本小节将从能量涨落进行进一步的探讨。能量涨落对研究高分子链在表面的吸附相变性质有着非常重要的信息,其高分子链在表面的能量涨落的计算可以表示为

$$\langle \delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (4-3)$$

其中 E 是系统的吸附能量。结合公式(4-2)和(4-3)可以从表面接触数量涨落的计算表示为

$$\langle \delta N_{AS}^2 \rangle = \langle N_{AS}^2 \rangle - \langle N_{AS} \rangle^2. \quad (4-4)$$

为了了解在链长相同的情况下,高分子链的表面接触数的能量涨落 $\langle \delta N_{AS}^2 \rangle$ 与温度 T 的关系,模拟了链长 $N = 200$ 高分子链在补丁表面的运动,其中补丁宽度分别为 $L = 2, 4, 5, 8, 10$ 和 16 ,统计了在不同补丁宽度 L 下,高分子链的表面接触数的能量涨落 $\langle \delta N_{AS}^2 \rangle$ 与温度 T 的数据变化,如图4-3(a)所示。从图4-3(a)可以发现,在温度 $T = 1.8$ 附近,补丁宽度 $L = 16$ 的能量涨落 $\langle \delta N_{AS}^2 \rangle$ 开始增加,再随着温度的减低,补丁宽度从 $L = 10$ 到 $L = 2$,能量涨落 $\langle \delta N_{AS}^2 \rangle$ 逐渐增加,且在每个补丁宽度的能量涨落 $\langle \delta N_{AS}^2 \rangle$ 都呈现出先增加,达到极大值后减小,在温度 $T = 0.2$ 附近达到稳定, $\langle \delta N_{AS}^2 \rangle$ 最终停留在150到250之间,并未降低0附近,其原因需进一步讨论。每条能量涨落 $\langle \delta N_{AS}^2 \rangle$ 与温度 T 的曲线 $\langle \delta N_{AS}^2 \rangle \sim T$ 都存在峰值,峰值说明在此时的温度 T 下,高分子链的表面接触数变化最大,则通过曲线 $\langle \delta N_{AS}^2 \rangle \sim T$ 的峰值来确定高分子链在不同 L 的临界吸附温度 $T_{ca}(N, L)$,得到链长 $N = 200$ 的高分子链在补丁宽度分别为 $L = 2, 4, 5, 8, 10$ 和 16 的临界吸附温度 $T_{ca}(N = 200, L)$ 。为了更加直观的了解临界吸附温度 $T_{ca}(N = 200, L)$ 随补丁宽度 L 的变化,将绘制临界吸附温度 $T_{ca}(N = 200, L)$ 与补丁宽度 L 曲线,如图4-3(b)所示,发现 $T_{ca}(N = 200, L) \sim L$ 存在近似关系,根据 $T_{ca}(N = 200, L)$ 与 L 的关系曲线,横坐标用 $L^{-1/\delta}$ 来取代 L ,对临界吸附温度 $T_{ca}(N = 200, L)$ 进行线性拟合,可以得到拟合函数为 $T_{ca}(N = 200, L) = 1.60 - aL^{-1/\delta}$ 其中 $a = 1.32$,关键指数 $\delta = 3$ 。同时考虑到尺寸效应, $L \rightarrow \infty$ 时,补丁表面相当于均质表面,从图4-3(b)拟合计算可得临界吸附温度与高分子链 $N = 200$ 在均质表面计算得到的临界温度相一致[86]。

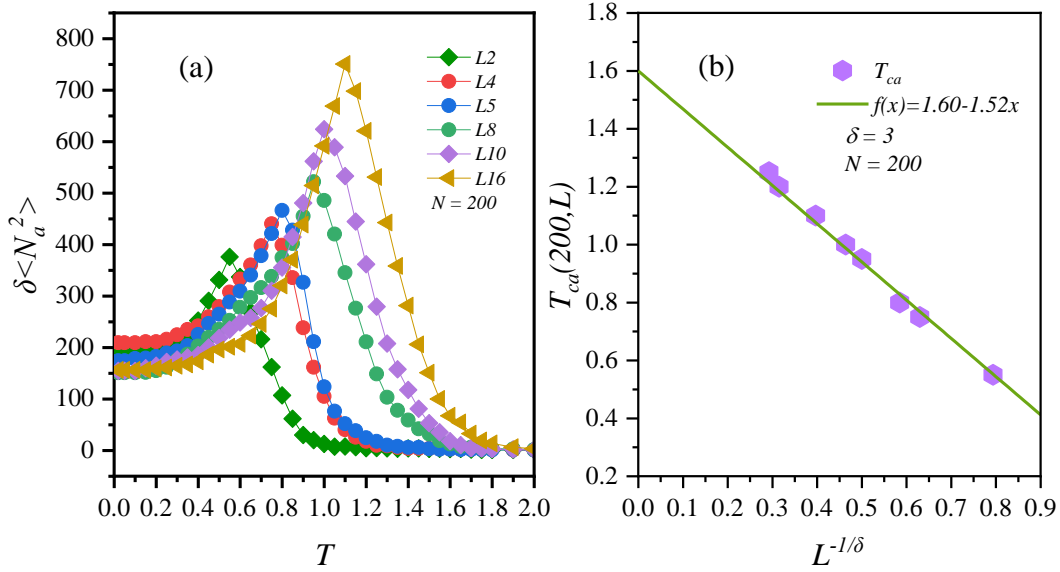


图 4-3 图 (a) 为接触数的涨落 $\delta \langle N_{AS}^2 \rangle$ 与温度 T 之间的关系

图 (b) 表示图 (a) 高分子链在周期性补丁表面的临界吸附温度 T_{ca} 与补丁宽度 $L^{-1/\delta}$ 之间的关系

Figure 4-3 Figure (a) shows the relationship between the fluctuation of the number of contacts $\delta \langle N_{AS}^2 \rangle$ and the temperature T

Figure (b) shows the relationship between the critical adsorption temperature T_{ca} of polymer chains on the periodic patch surface in Figure (a) and the patch width $L^{-1/\delta}$

上述已经研究了链长相同的情况下，高分子链的表面接触数的能量涨落 $\delta \langle N_{AS}^2 \rangle$ 与温度 T 的关系，得到了临界吸附温度 $T_{ca}(N=200, L)$ 与补丁宽度 L 的近似关系。接下来将继续讨论，链长不相同的情况下，高分子链的表面接触数的能量涨落 $\delta \langle N_{AS}^2 \rangle$ 与温度 T 的关系，采用相同的方法，根据 $\delta \langle N_{AS}^2 \rangle \sim T$ 的峰值来确定有限链长的临界吸附温度 $T_{ca}(N, L)$ ，其中高分子链长为 $N \in [50, 300]$ ，补丁宽度 $L = 2, 4, 5, 8, 16$ 和 32 。统计了在不同链长和不同补丁宽度下，有限链长的临界吸附温度 $T_{ca}(N, L)$ 与链长 N 的数据变化，发现补丁宽度一定时，临界吸附温度 $T_{ca}(N, L)$ 与链长 N 存在近似线性的标度关系，如图 4-4 (a) 所示，不同的链长 N ，其 $T_{ca}(N, L)$ 与链长 N 之间关系通过 $T_{ca}(N, L) - N^{-\phi}$ 来表示，其中 ϕ 为交叉指数，发现当 $\phi = 0.5$ 时， $T_{ca}(N, L)$ 与 $N^{-\phi}$ 遵循近似线性的关系，补丁宽度 $L = 2, 4, 5, 8, 16$ 和 32 具有相似的标度关系，因此对于有限链长，通过临界吸附温度 $T_{ca}(N, L)$ 与链长 N 的变化，可以得到，在补丁宽度一定时，临界吸附温度 $T_{ca}(N, L)$ 与链长 N 近似线性关系。

为了描述方便，当链长无限长 $N \rightarrow \infty$ 时，临界温度 $T_{ca}(\infty, L)$ 简记为 $T_{ca}(L)$ ；当链长和补丁宽度都是无限长 $N \rightarrow \infty, L \rightarrow \infty$ 时，临界温度 $T_{ca}(\infty, \infty)$ 简记为 T_{ca} 。因此计算可得，不同补丁宽度下无限链长的临界温度 $T_{ca}(L)$ ，为了消除尺寸效应，将通过外推法计算无限长链的临界吸附温度 $T_{ca}(L)$ 与补丁宽度 L 之间可能存在的标度关系，如图 4-4 (b) 所示，绘制无限长链的临界吸附温度 $T_{ca}(L)$ 补丁

宽度 L 之间的关系曲线图，其中横坐标用 $L^{-1/\delta}$ 来取代 L ，拟合发现数据遵循近似线性关系

$$T_{ca}(L) = 1.65 - aL^{-\frac{1}{\delta}}, \quad (4-5)$$

其中 $a = 0.85$ ， $\delta = 3$ 。同时，在 $N \rightarrow \infty$ ， $L \rightarrow \infty$ 时，满足期望临界吸附温度 $T_{ca} = 1.65$ ，在图 4-4 (b) 中线性拟合以及外推法计算的临界温度与高分子链在均质表面的临界温度相一致^[86]。

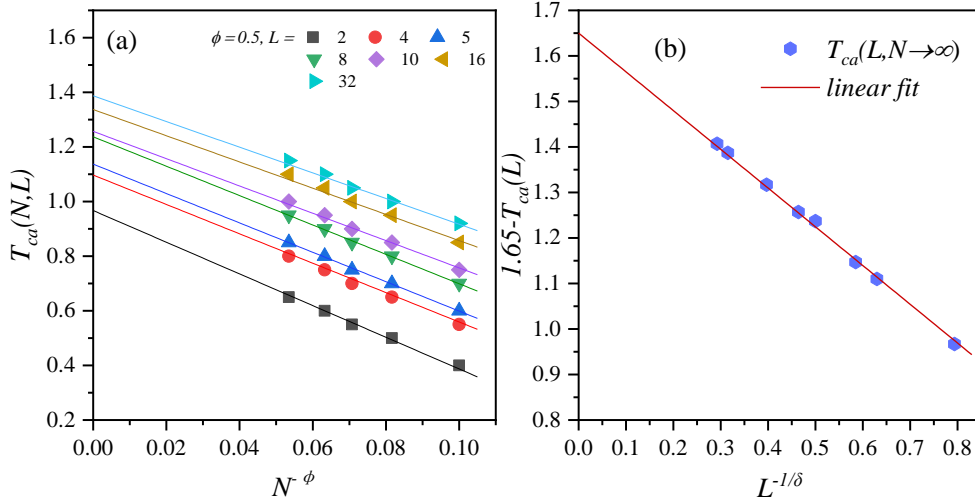


图 4-4 图 (a) 临界吸附温度 $T_{ca}(N, L)$ 与链长 N 之间的关系，其中补丁宽度 $L=2、4、5、8、10、16、32$ 和交叉指数 $\phi = 0.50$

图 (b) 无限链长临界吸附温度 $T_{ca}(L)$ 与补丁宽度 $L^{-1/\delta}$ 之间的关系，其中指数 $\delta=3$

Fig. 4-4 Figure (a) The relationship between the critical adsorption temperature $T_{ca}(N, L)$ and the chain length N , where the patch width $L = 2, 4, 5, 8, 10, 16, 32$ and the crossover index $\phi = 0.50$

Figure (b) The relationship between the infinite chain length critical adsorption temperature $T_{ca}(L)$ and the patch width $L^{-1/\delta}$, where the exponent $\delta = 3$

4.2.3 表面接触数与链长的标度关系

高分子链在补丁表面的吸附过程中，表面接触数 N_{AS} 与链长 N 之间存在着一一种标度关系，作为EKB标度关系的一种变体^[98, 102-106]，其公式 (4-5) 如

$$N_{AS} \sim \begin{cases} \xi & \text{for } T \gg T_{ca}(L) \\ N^{-\phi} & \text{for } T = T_{ca}(L) \\ N & \text{for } T \ll T_{ca}(L) \end{cases}, \quad (4-6)$$

其中 $T_{ca}(L)$ 表示临界吸附温度，定义为当补丁宽度 L 一定时，链长 N 趋于无限长的临界相变温度； ξ 取决于链长与表面间距之间的关系标度 $\Delta = \frac{D}{N^{\nu b}}$ ，取值范围在 0 到 Δ 之间^[107]； ϕ 为交叉指数，也是用于标度高分子链的临界相变，由标度关系可知，临界温度 $T_{ca}(L)$ 越高，到达临界状态的高分子链单体吸附数越少， $-\phi$ 与 $T_{ca}(L)$ 成反比。令 $x = |T - T_{ca}|N^{-\phi}$ ，通过 $\frac{\langle N_{AS} \rangle}{N^{-\phi}} \sim f_1(|T - T_{ca}|N^{-\phi})$ ，公式 (7) 平均表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 可以表示为公式 (4-7) 标度关系

$$f_1(x) = \begin{cases} \xi x^{-1}, & \text{for } x \rightarrow \infty \\ \text{const}, & \text{for } x = 0 \\ (-x)^{\left(\frac{1}{-\phi}\right)-1}, & \text{for } x \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (4-7)$$

如图 4-5 (a) 通过上述临界温度的计算方法, 可得补丁宽度 $L=4$ 和 5 的无限链长的临界温度分别为 $T_{ca}(L4) = 1.11$ 和 $T_{ca}(L5) = 1.147$, 如图 4-5 (a) 和 (b) 给出了链长 $N \in [50, 200]$ 中 $N_{AS}N^{-\phi}$ 与 $|T - T_{ca}|N^{-\phi}$ 之间的关系, 实验模拟结果与公式 (4-7) 的预测结果相吻合, 其指数 $\phi = 0.5$, 与上面指数一致。

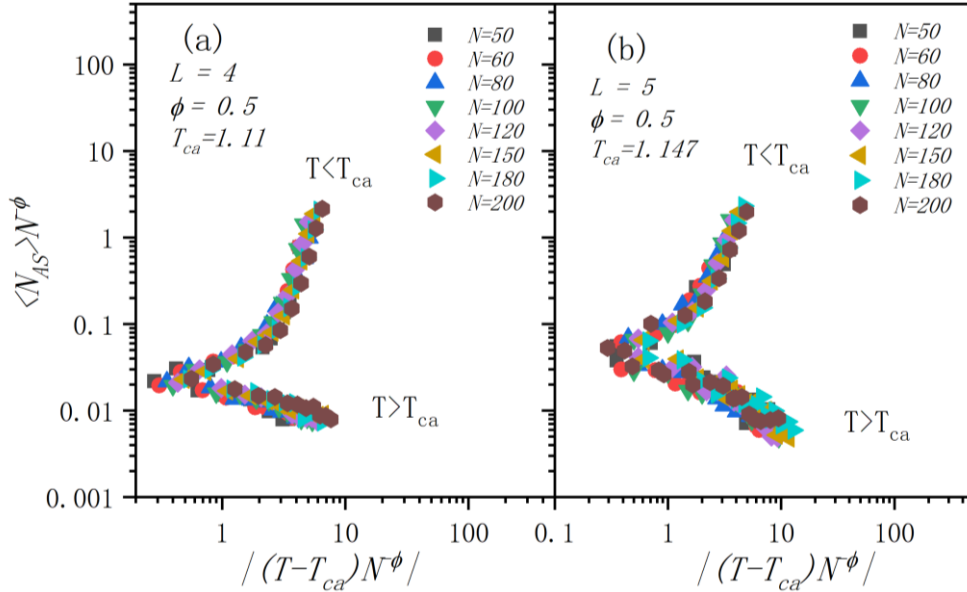


图 4-5 图 (a) 和 (b) 分别为补丁宽度 $L=4$ 和 5 , $N_{AS}N^{-\phi}$ 与 $|T - T_{ca}|N^{-\phi}$ 之间的关系
Figures 4-5 Figures (a) and (b) show the relationship between patch widths $L=4$ and 5 , $N_{AS}N^{-\phi}$ and $|T - T_{ca}|N^{-\phi}$

4.3 模式匹配（接触补丁块数）

在临界吸附温度以下, 高分子链将会吸附在表面, 然而补丁块的大小对高分子链的吸附存在影响。当补丁块无限大时即相当于高分子链在均质表面的吸附。当补丁块宽度 L 小于链长 N , 且温度低于临界吸附温度 $T_{ca}(N, L)$ 时, 高分子链可能会吸附在两个或者更多补丁块上形成桥的结构。因此, 为了进一步了解高分子链在补丁表面吸附性质, 将引入高分子链吸附表面时所接触补丁块数 N_p , 来表达高分子链在补丁表面吸附的模式匹配, 如图 4-1 中 $N_p=8$ 。

首先, 在模拟过程中, 单样本高分子链的接触补丁数 N_p 随时间 t 的变化, 如图 4-6 (a) 所示, 其中链长 $N=200$, 补丁宽度 $L=4$ 的单个样本, 在温度 $T=0.90, 0.55, 0.3$ 和 0.02 时, 接触补丁数 N_p 随时间 t 的变化。发现该样本在温度 $T=0.9$ 时, N_p 在 $[0, 3]$ 之间波动; 温度 $T=0.55$ 时, N_p 在 $[7, 12]$ 之间波动; 温度 $T=0.3$ 时, N_p 在 $[12, 14]$ 之间波动; 温度 $T=0.02$, $N_p=12$ 基本保持不变。同时统计高分子链在不同温度下的接触补丁数的分布, 如图 4-6 (b) 所示, 在

不同温度下高分子链接触的补丁块数的峰值不同，而且分布也不同，如当 $T=0.90, 0.30$ 时偏态分布； $T=0.50$ 正态分布和 $T=0.02$ ，保持不变。

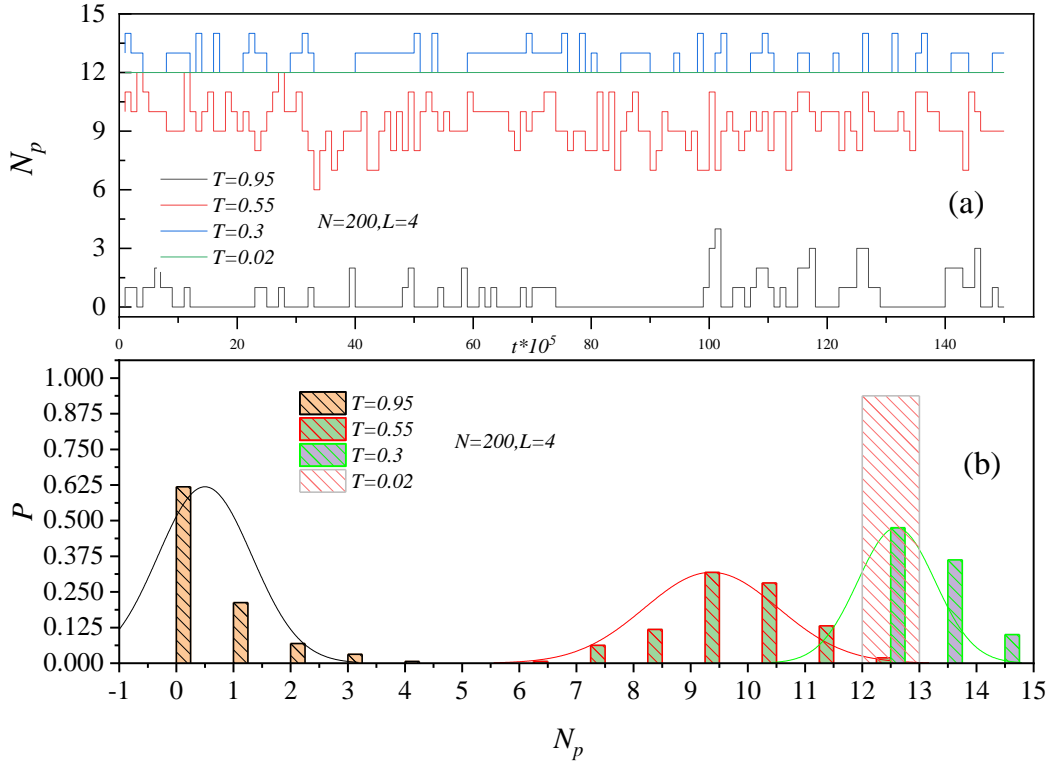


图 4-6 图 (a) 链长 $N=200$ 的单个样本在补丁宽度 $L=4$ 和温度分别为 $T=0.95$ 、 0.55 、 0.3 和 0.02 的接触补丁数 N_p 随时间 t 的变化

图 (b) 是对应接触补丁数 N_p 的分布，柱状图表示统计数目，实线表示分布

Figure 4-6 Figure (a) Variation of the number of contact patches N_p with time t for a single sample with chain length $N=200$ at patch width $L=4$ and temperature $T=0.95, 0.55, 0.3$ and 0.02

Figure (b) is the distribution corresponding to the number of contact patches N_p , the histogram represents the statistical number, and the solid line represents the distribution

然后，多样本高分子链的接触补丁数的均值 $\langle N_p \rangle$ 随温度 T 的变化，如图 4-7 所示，其中链长 $N=200$ ，补丁宽度 $L=4, 5, 8$ ，和 10 。发现在高温时接触补丁数的均值 $\langle N_p \rangle \approx 0$ ，高分子链单体基本没有吸附，高分子链脱附状态，然后随着温度的降低接触补丁数的均值 $\langle N_p \rangle$ 逐渐增加，达到极大，即接触补丁数 $\langle N_p \rangle_{Max}$ ，之后微微降低，最后在低温时保持平稳，恒定值 $\langle N_p \rangle_{LT}$ ；同时发现低温时，接触补丁数 $\langle N_p \rangle$ 和接触补丁数极大值 $\langle N_p \rangle_{Max}$ 随补丁宽度 L 的增加而减小直至为 1，因此 $\langle N_p \rangle$ 和 $\langle N_p \rangle_{Max}$ 与 L 和 N 有关，因此接下来对达到最高点时的接触补丁数 $\langle N_p \rangle_{Max}$ 和低温时的恒定值 $\langle N_p \rangle_{LT}$ 进一步进行分析。

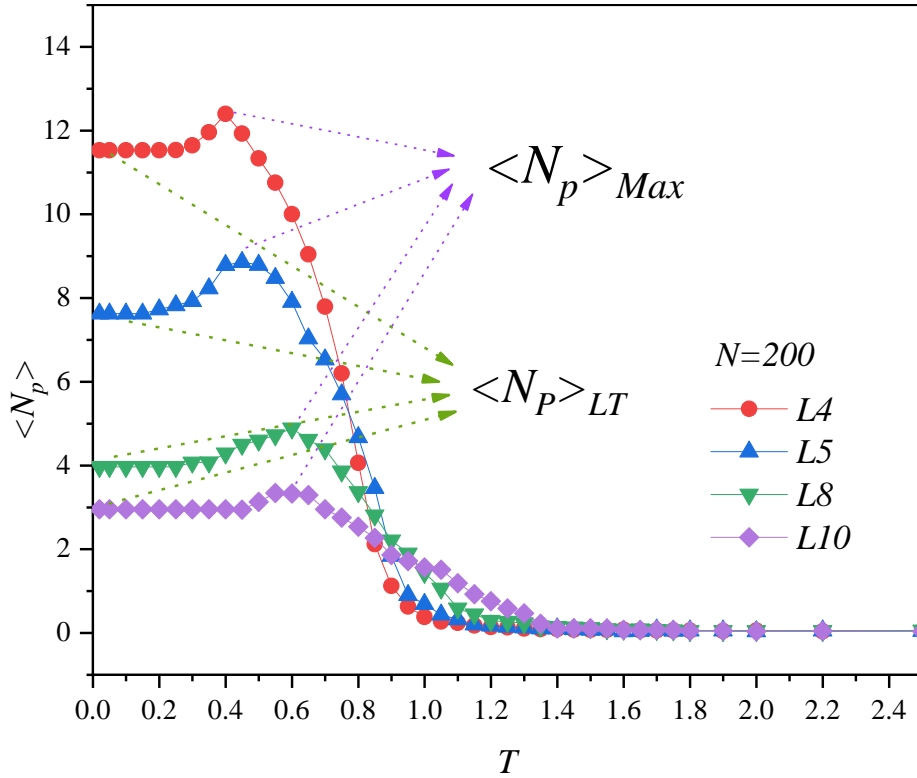


图 4-7 链长 $N = 200$ 的所有样本在补丁宽度 $L = 4, 5, 8$, 和 10 吸附补丁数均值 $\langle N_p \rangle$ 随温度的变化

Figure 4-7 Mean number $\langle N_p \rangle$ of adsorbed patches as a function of temperature at patch widths $L = 4, 5, 8$, and 10 for all samples with chain length $N = 200$

为了进一步探索 $\langle N_p \rangle_{Max}$ 和 $\langle N_p \rangle_{LT}$ 与 L 和 N 之间的模式匹配关系，模拟计算了链长 $N = 50, 100, 150, 200, 250$ ，补丁宽度 $L = 2, 4, 5, 8, 10, 16, 32, 40$ 之间的吸附区域数的模式匹配。在低温 $T = 0.15$ 时，图 4-8 (a) 给出 $\langle N_p \rangle_{LT}$ 与 $N/L^{2\nu_1}$ 的函数关系。当 $N/L^{2\nu_1} < a_1$ 时 $\langle N_p \rangle_{LT} = 1$ ，即高分子链在单补丁块吸附，当 $N/L^{2\nu_1} > a_1$ 时 $\langle N_p \rangle_{LT} = (N/L^{2\nu_1})/a_1$ ，即高分子链吸附在两个及以上补丁块上，其中 $a_1 = 2.13$ ， $\nu_1 = 0.75$ ，标度指数 ν_1 与高分子吸附在均质表面的标度指数相一致，这是因为在低温时高分子链吸附在表面上表现为二维的性质。图 4-8 (b) 给出 $\langle N_p \rangle_{Max}$ 与 $N/L^{2\nu_2}$ 的函数关系。同理可得类似性质，当 $N/L^{2\nu_2} < a_2$ 时 $\langle N_p \rangle_{Max} = 1$ ，当 $N/L^{2\nu_2} > a_2$ 时 $\langle N_p \rangle_{Max} = (N/L^{2\nu_2})/a_2$ ，其中 $a_2 = 2.43$ ， $\nu_2 = 0.66$ ，其标度指数在 0.588 和 0.75 之间，从三维自由链到二维吸附态的转变。

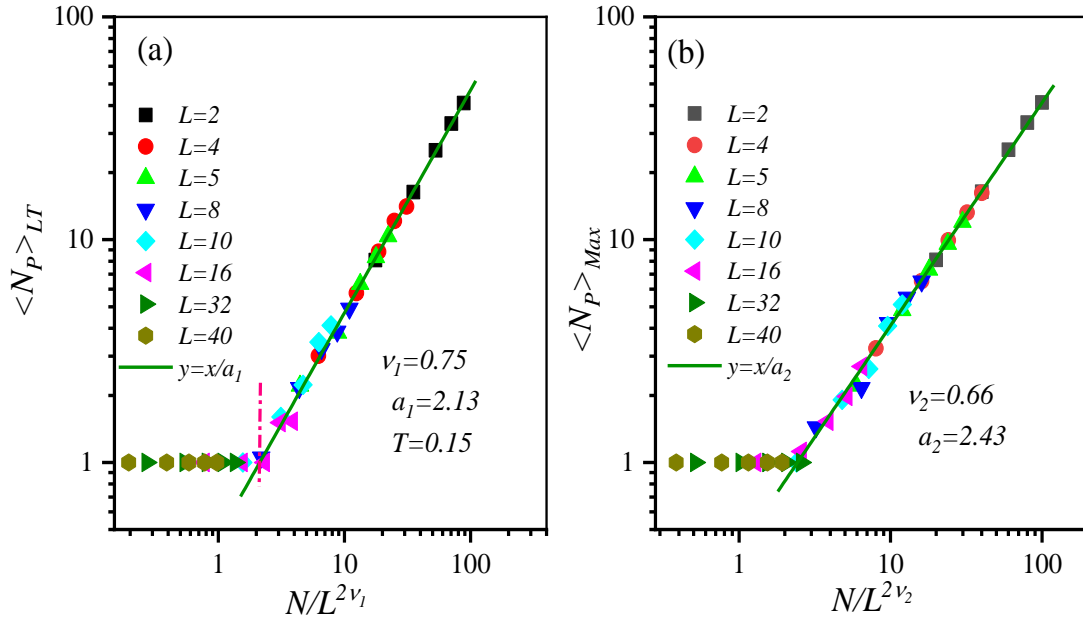


图 4-8 接触补丁块数 $\langle N_p \rangle$ 与链长 N 和补丁宽度 L 之间的标度关系

图 (a) 低温 $T = 0.15$, 接触补丁数 $\langle N_p \rangle_{LT}$

图 (b) 接触补丁块数极大值 $\langle N_p \rangle_{Max}$

Figure 4-8 Scaling relationship between the number of contact patches $\langle N_p \rangle$ and the chain length and patch width

Figure (a) low temperature $T = 0.15$, the number of contact patches $\langle N_p \rangle_{LT}$

Figure (b) maximum value of the number of contact patches $\langle N_p \rangle_{Max}$

4.4 构象性质

由于链长和补丁大小对高分子构象的影响较大, 将分别计算在不同温度下的均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 和平均非球形因子 $\langle A \rangle$ 。

在低温, 高分子链吸附在补丁表面时, 如图 4-9 所示, 研究了高分子链的均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 与补丁宽度 L 和接触补丁块数 $\langle N_p \rangle$ 与补丁宽度 L 之间的关系, 其中链长 $N = 200$, 补丁块的宽度 $L = 1$ 到 $L = 320$ 。发现 $\langle N_p \rangle$ 随着补丁宽度 L 的增加而减小, 当补丁宽度 L 增加到 11 附近时, $\langle N_p \rangle$ 将不再降低, 保持为 1 不变, 则存在 $N_p > 1$ 多补丁块吸附和 $N_p = 1$ 单补丁块吸附; 发现均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 随着补丁宽度的增加整体上呈现出先降低再增加的趋势, 在补丁宽度 $L = 11$ 附近时, 均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 存在极小值。因此在图 4-9 中, 将划分为 I、II 和 III 区域, 分别为单个补丁块上吸附 $N_p = 1$ 的 I 区域、两个补丁块上吸附 $N_p = 2$ 的 II 区域和多补丁块上吸附 $N_p > 2$ 的 III 区域。在多补丁块上吸附, III 区域, $\langle R_g^2 \rangle$ 随着 L 增加先减小后稍增加, 然后在 $N_p = 2$ 到 $N_p = 1$ 的 II 区域, $\langle R_g^2 \rangle$ 随着 L 增加而减小; 在单补丁块吸附, I 区域, $\langle R_g^2 \rangle$ 随着 L 增加先减小后增加。

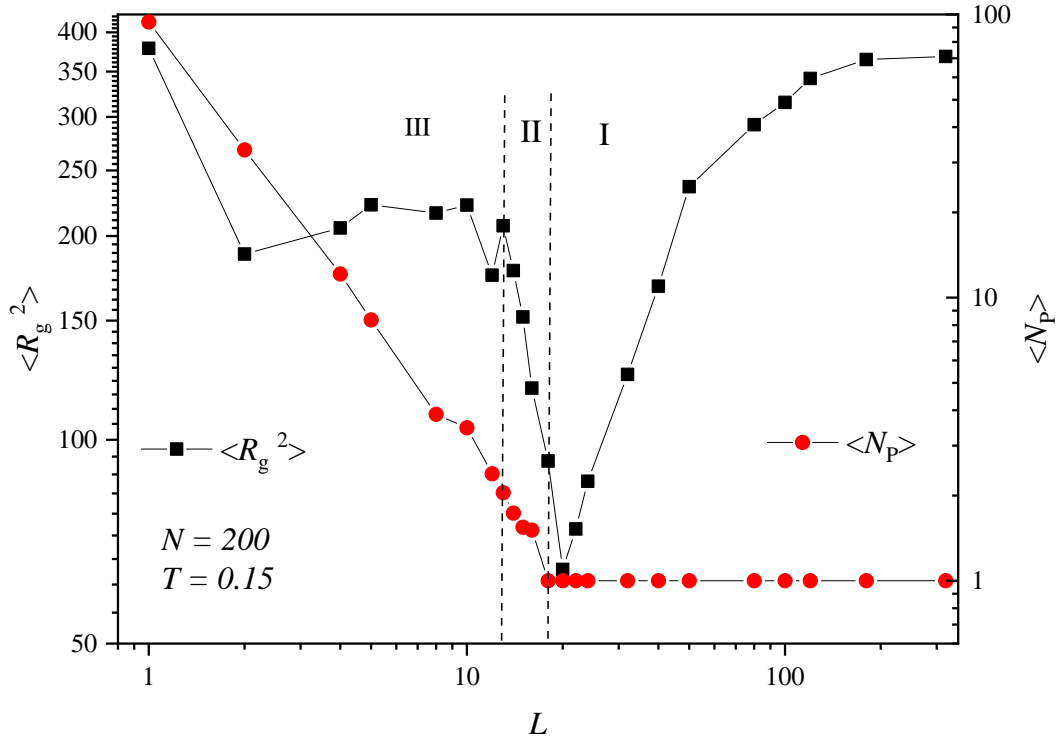


图 4-9 在单补丁块上吸附的高分子链的均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 与补丁宽度 L 之间的关系
 Fig. 4-9 Relationship between the mean square radius of gyration of polymer chains adsorbed on a single patch $\langle R_g^2 \rangle$ and the patch width L

图 4-10 所示。在图 4-9 的 I 区域，高分子链吸附在单补丁块上， $\langle R_g^2 \rangle$ 减小是因为单个补丁块无法容下全部的高分子链，而没有吸附的链结点又不够跨越到另一个补丁块上，链的尾巴因无法吸附而自由伸展在三维空间中，如图 4-10 (b) 所示， $N=200$ 在 $L=14$ 的构象。随着 L 增大，高分子链可以自由伸展的尾巴就越小，其构象越紧凑， $\langle R_g^2 \rangle$ 越小，直达全部吸附在单补丁块 A 上， $\langle R_g^2 \rangle$ 降低到最小，如图 4-10 (c) 所示， $N=200$ 在 $L=20$ 的构象。再随着 L 增大，高分子吸附在表面上受到 L 的限制越小，可在补丁块上自由伸展的空间增加，如图 4-10 (d) 所示， $\langle R_g^2 \rangle$ 逐渐增大，直到 L 增大到高分子链在补丁表面可以自由伸展而不受补丁块影响，此时补丁表面相当于均质表面， $\langle R_g^2 \rangle$ 保持稳定。在图 4-9 的 II 和 III 区域，高分子链吸附在多补丁块上，随着 L 的增加，整体呈下降趋势，细节呈现波动，如图 4-10 (a) 所示， $N=200$ 在 $L=4$ 的构象，进一步证实了高分子链吸附与补丁块大小之间存在模式匹配的关系。

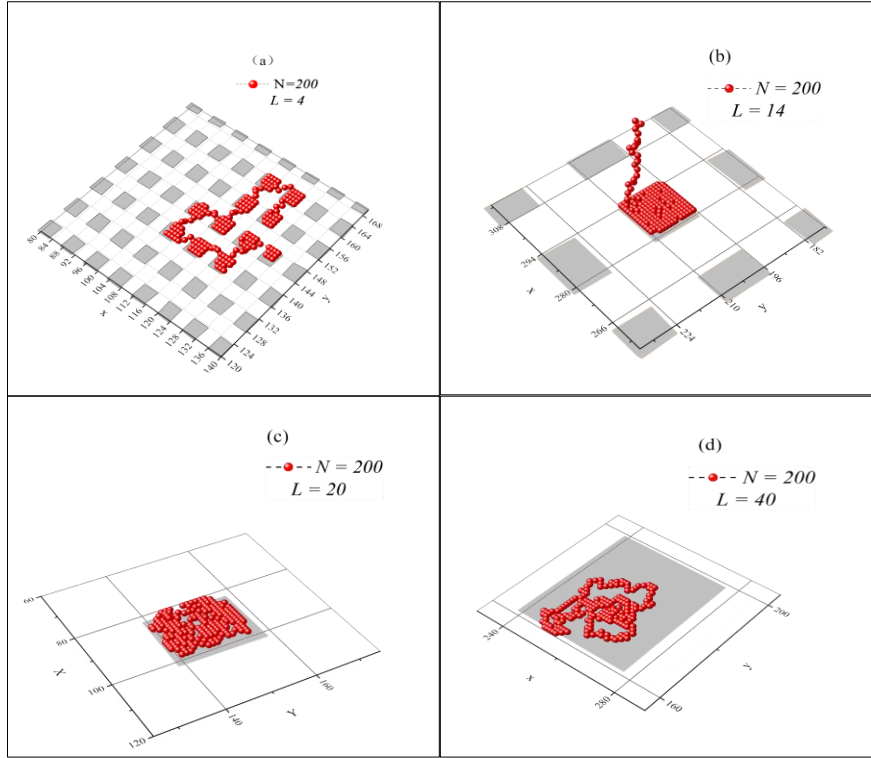


图 4-10 (a)、(b)、(c) 和 (d) 分别为 $L=4, 14, 20, 40$ 的构象示意图

Figures 4-10 (a), (b), (c) and (d) are schematic diagrams of the conformations of $L=4, 14, 20$, and 40

在多补丁块吸附时，高分子链的均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 与链长 N 之间存在标度关系可表示为 $\langle R_g^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ ， $\langle R_g^2 \rangle$ 随 N 的双对数函数关系，如图 4-11 所示，其中 $T = 0.2$ ， $L = 1, 2, 4, 5$ 。在多接触补丁块中，当 N 相对 L 较低，即 $\frac{N}{L^{2\nu_1}}$ 较低时，链长增加，补丁宽度不变，接触补丁数增加， $\langle R_g^2 \rangle$ 存在较大幅度的增长，而在相同接触补丁数的情况下， $\langle R_g^2 \rangle$ 的增加有限，则 $\langle R_g^2 \rangle$ 的增长缓慢，便存在 $\langle R_g^2 \rangle$ 与 N 的双对数函数呈阶段性变化。同时链长不变，补丁宽度越大，接触补丁块数越少，构象相对紧凑，则 $\langle R_g^2 \rangle$ 较小，当 N 相对 L 越大，即 $\frac{N}{L^{2\nu_1}}$ 越大，接触补丁块数越多，受到接触补丁块数的限制越小，则 $\langle R_g^2 \rangle$ 呈线性变化越明显，补丁宽度越大，局部的高分子链段就越松弛，因此出现 $L=2, 4, 5$ 出现相交的现象。

如图 4-11 (b) 所示，在高温时，标度指数 ν 等于 0.58 与 L 无关，随着温度的降低， $L=1$ 时， ν 逐渐增加，直到 0.75，其变化与均质表面的指数变化一致； $L=2, 5$ 时， ν 先增加后降低， $\langle R_g^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ 出现交叉表明长链和短链随着补丁宽度 L 的变化表现不同的构象性质。其中插图 (a) $L=1, 5$ $\langle R_g^2 \rangle$ 与 T 之间关系，插图 (b) $T \in [1.2, 0.05]$ ， $\langle R_g^2 \rangle$ 与 N 之间关系。

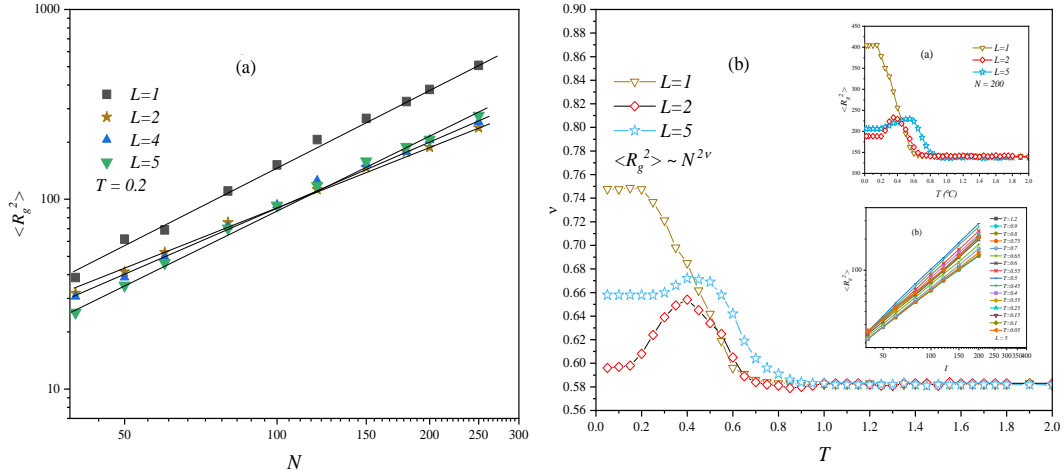


图 4-11 图(a) $\langle R_g^2 \rangle$ 随 N 的双对数函数变化

图 (b) $\langle R_g^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ 和 Flory 指数 ν 之间的关系, 插图 (a) 均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 与 T 之间关系, 插图 (b) $\langle R_g^2 \rangle$ 与 N 之间关系

Figure 4-11 (a) Double logarithmic function of $\langle R_g^2 \rangle$ as a function of N

(b) Relationship between $\langle R_g^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ and Flory exponent ν , inset (a) between mean square radius of gyration $\langle R_g^2 \rangle$ and T , inset (b) between $\langle R_g^2 \rangle$ and N

同时发现当10时, $\langle R_g^2 \rangle$ 与 N 的标度关系中呈现两端不同的变化, $L=8$ 具有相似的现象, 短链呈单补丁吸附, 长链呈多补丁块上吸附, 如图 4-12 所示, 其中短链的标度指数 $\nu_0=0.61$, 长链的标度指数 $\nu_1=0.68$ 。

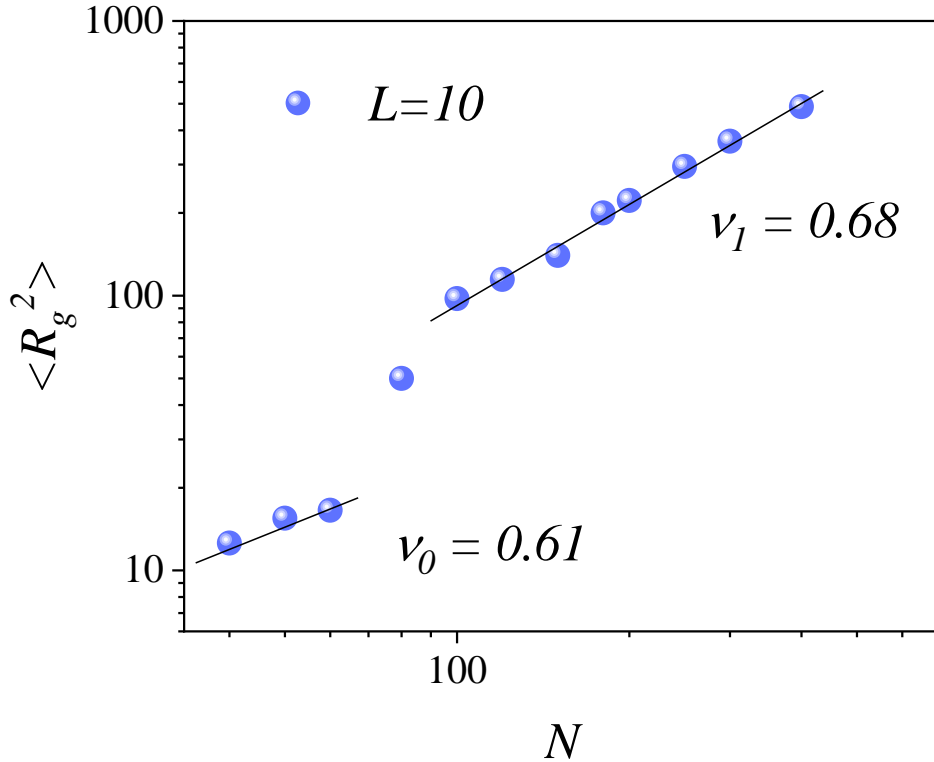


图 4-12 $L=10$, $\langle R_g^2 \rangle$ 随 N 的双对数函数变化

Figure 4-12 $L=10$, $\langle R_g^2 \rangle$ varies with the double logarithmic function of N

如图 4-13 所示, $L = 10$ 时, $\langle R_g^2 \rangle$ 和 $\langle A \rangle$ 与 N 之间的关系。随着 T 变化, $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 呈现不同的变化, 其中 $\nu = 0.588$ 。高温时基本不变, 随着 T 降低到临界点以下, 当短链, 链长 $N = 60$ 附近, $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 随温度的降低而降低, 处于单补丁块吸附; 随着链长增加出现两个补丁块吸附, 此时 $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 随 N 的增加而增加; 随着链长进一步增加, $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 都降低, 出现多吸附补丁块, 说明短链和长链的性质具有差异性。

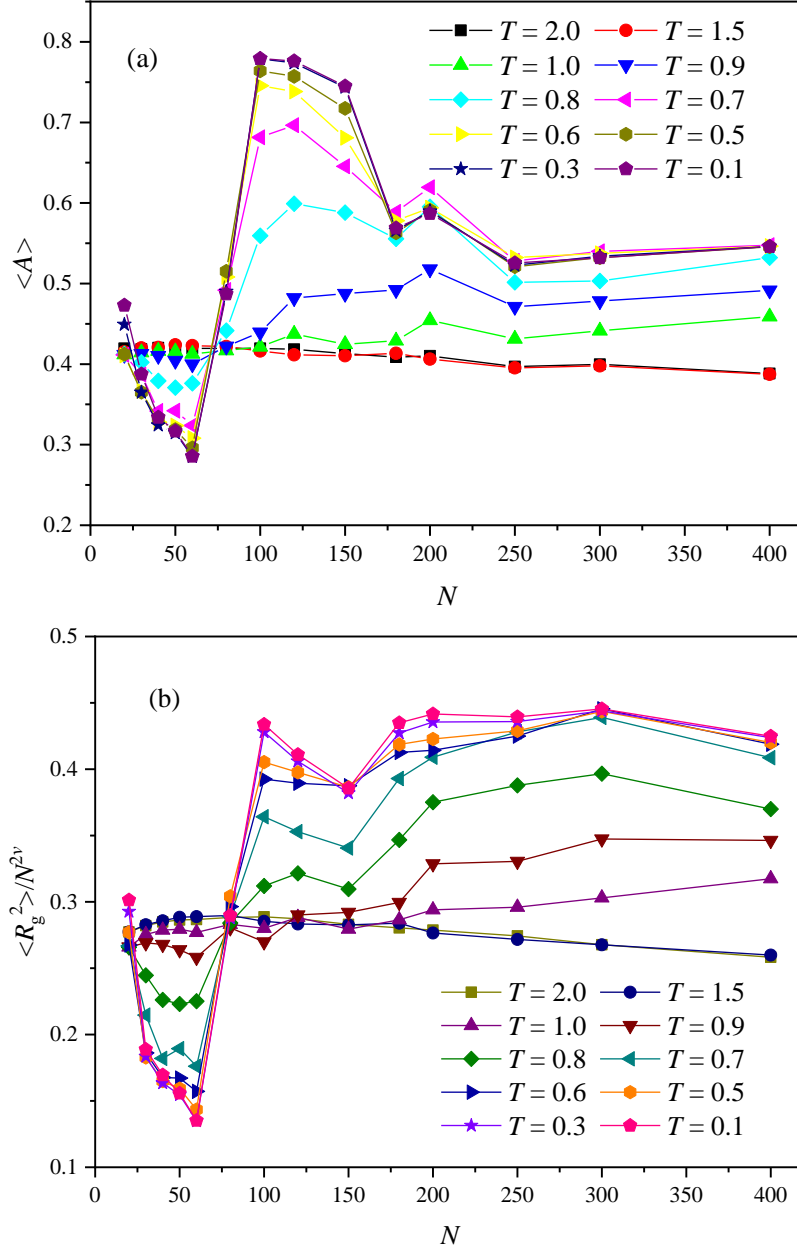


图 4-14 $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 随温度的变化, 其中 $L = 10, \nu = 0.588$

Figure 4-14 $\langle A \rangle$ and $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ as a function of temperature, where $L=10, \nu=0.588$

为了了解高分子构象的性质受到补丁块大小的影响, 统计了在不同的补丁宽度下, $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle$ 以及 $\langle R_g^2 \rangle$ 和在 x, z 轴上的分量与 T 之间的关系, 其中 $N = 200$, 由于 x, y 轴上的性质相似就不再对 y 轴讨论。如图 4-15 所示, 随

着 T 降低,在不同的补丁宽度 L , $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle$ 呈现不同的变化。如在 $L=2, 4, 5, 8, 10$ 时,分子链吸附在多个补丁上, $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle$ 随温度 T 的降低,先增加,达到极大值后降低,最后保存稳定。在 $L=16$ 时,高分子链吸附在一个补丁上,但由高分子链的单体无法全部吸附在具有吸引作用的表面上,还存在一部分单体在三维空间自由运动,形成尾巴。在 $L=32$ 时,高分子链可以完全吸附在一个补丁上,高分子链在补丁表面运动,因此高分子链的运动空间收到补丁块限制。 $\langle R_g^2 \rangle$ 在 x, z 轴上的分量,因温度的降低,表现出的现象也不相同, $\langle R_g^2 \rangle$ 在 x 轴上的分量 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 与现象相似, $\langle R_g^2 \rangle$ 在 z 轴上的分量 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 与现象并不相似,随温度的降低逐渐减小,然后达到稳定,因此可以看出,当高分子链达到临界吸附温度之后,高分子的运动受到 x, y 轴上表面的影响较大,在低温时高分子基本保持稳定,只在补丁表面运动。

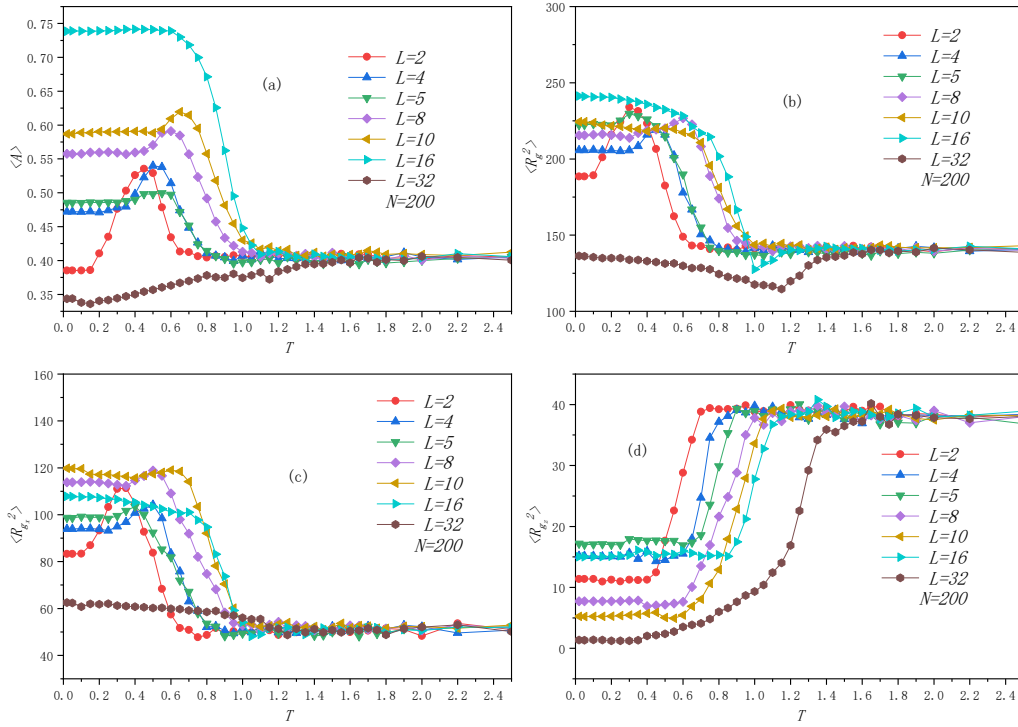


图 4-15 $N=200$ 的 $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle$ 及其分量随温度的变化

Figure 4-15 $\langle A \rangle$ and $\langle R_g^2 \rangle$ and their components with temperature for $N=200$

4.5 构象变化

当链长 $N \rightarrow \infty$,远大于补丁宽度 L ,通过前面计算吸附补丁块 $\langle N_p \rangle$ 随温度的变化,发现可以将构象随温度的变化分为两类:脱附态(Desorption state, DS)和吸附态(Adsorbed state, AS),然而在吸附态时,由于高分子链无时无刻都在进行布朗运动,因此在吸附态时的高分子构象有的相对拉伸,有的相对收缩。

对于有限的链长和有限的补丁宽度,且满足链长 N 远大于补丁宽度 L ,如图4-16所示,链长 $N=120, 150, 180$ 和 200 ,补丁宽度 $L=4$ 的吸附补丁数 $\langle N_p \rangle$

随温度变化对应的构象，当温度处于高温时，高分子链脱附表面，自由扩散， $\langle N_p \rangle \approx 0$ ，即脱附在表面上的构象处于脱附状态。当温度慢慢降低，高分子链发生吸附现象，但因受中性基底表面 B 的影响，导致落在基底表面 B 上的部分单体，由于没有吸附力，发生脱离表面的运动概率极高，而一旦单体落在补丁 A 上，脱离表面的概率降低，高分子链将在多个补丁块之间跨越运动， $\langle N_p \rangle$ 随时间 t 变化而变化，此时构象处于吸附状态，单体落在补丁 A 越来越多， $\langle N_p \rangle$ 逐渐增加，在这个过程构象被拉伸，随着温度越来越低，在补丁 A 上的单体越来越多，脱离表面的概率越低， $\langle N_p \rangle$ 降低然后保持平稳，在这个过程构象慢慢收缩，直至保持平稳。

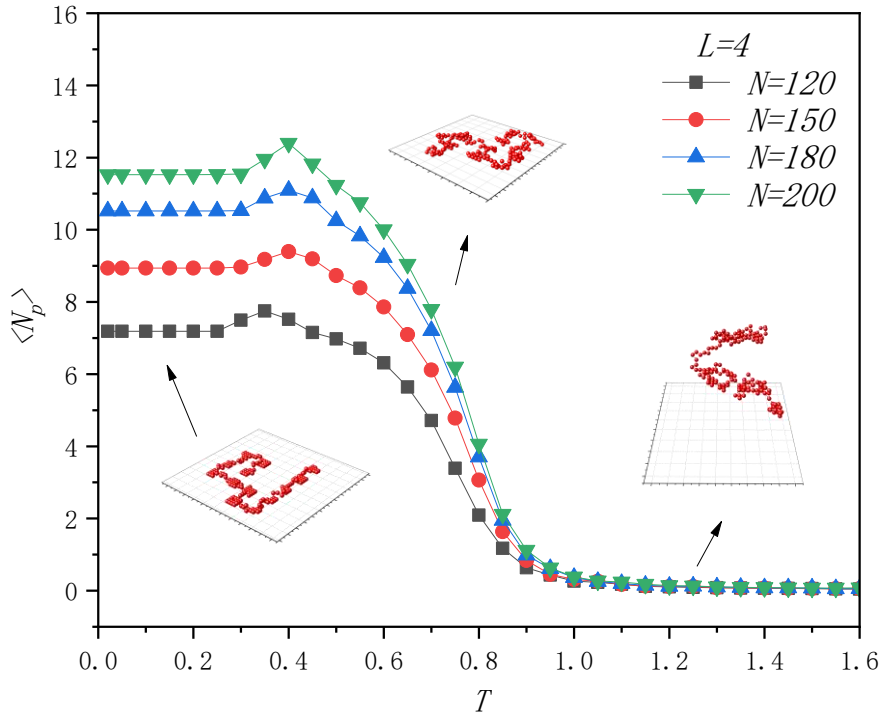


图 4-16 链长 $N = 200$ ，补丁宽度 $L = 4$ 的吸附补丁数 $\langle N_p \rangle$ 随温度变化和不同阶段的构象

Figure 4-16 Number of adsorbed patches $\langle N_p \rangle$ with chain length $N = 200$ and patch width $L=4$ as a function of temperature and conformation at different stages

为了研究，在吸附态实时变化规律，首先当达到临界温度以下，在中温阶段时，随着时间 t 的变化，存在补丁与补丁之间的跨越运动，构象不断的被拉伸和收缩，如图 4-17 所示，在温度 $T = 0.55$ 和 1.5 ，链长 $N = 200$ ，补丁宽度 $L = 4$ ，统计均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 随时间 t 的变化，每隔 10^5 MCS 统计一次，共记录了 150 个数据。图中虚线表示温度 $T = 1.5$ 时，构象在三维空间的运动， $\langle R_g^2 \rangle$ 随时间 t 的变化，用于验证吸附态时存在差异。当温度 $T = 0.55$ 时，实验发现随时间 t 的变化 $\langle R_g^2 \rangle$ 存在大幅度的减小和增加，上下起伏波动的范围较大，部分单体吸附在表面，部分单体脱离在表面，对于 $\langle R_g^2 \rangle$ 的极小值，构象相对紧缩；对于 $\langle R_g^2 \rangle$ 的极大值，构象相对拉伸，因此在中温阶段，随着时间 t ，高分子

链的构象在表面处于不断的运动过程，构象在紧缩和拉伸的动态变化过程中，根据 $\langle R_g^2 \rangle$ 的概率分布可知，绝大多数的构象在紧缩和拉伸状态的两者之间变化，且 $\langle R_g^2 \rangle$ 普遍高于脱附态，并符合正态分布。

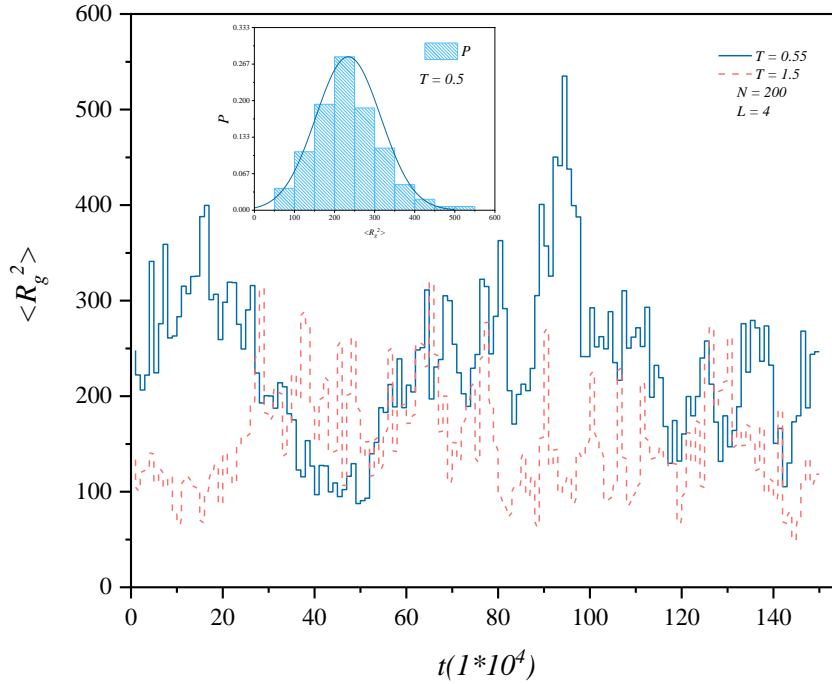


图 4-17 统计一个高分子链样本均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 随时间 t 的变化，柱状插图显示其概率分布，插图对应 $\langle R_g^2 \rangle$ 的极大值和极小值的构象

Figure 4-17 Statistical variation of the mean square radius of gyration $\langle R_g^2 \rangle$ of a sample of polymer chains with time t . The bar inset shows the probability distribution, and the inset corresponds to the conformation of the very large and very small values of $\langle R_g^2 \rangle$

其次随着温度越来越低，高分子链的运动受限，统计了在低温阶段的构象性质，如图 4-18 所示，在温度 $T = 0.15$ ，链长 $N = 200$ ，补丁宽度 $L = 4$ ，计算了平均非球状因子 $\langle A \rangle$ 和均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 随时间 t 的变化，每隔 10^5 MCS 统计一次，共记录了 150 个数据，并用柱状图显示概率分布。从插图 (a) 中可以观察到平均非球状因子 $\langle A \rangle$ 的变化范围在 $[0.55, 0.57]$ ，其变化差值为 0.02，从插图 (b) 中可以观察到均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 变化范围在 $[202, 209]$ ，其变化差值为 7， $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle$ 的变化及其微小，说明当温度低，构象几乎很少变化。同时插图 (c) 和插图 (b) 是对应插图 (a) 和插图 (b) 的概率分布，可以观察到 $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle$ 的变化满足正态分布，统计的平均非球状因子 $\langle A \rangle$ 和均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 变化幅度很小，因此处于低温阶段的构象对比中温阶段的构象更加稳定。

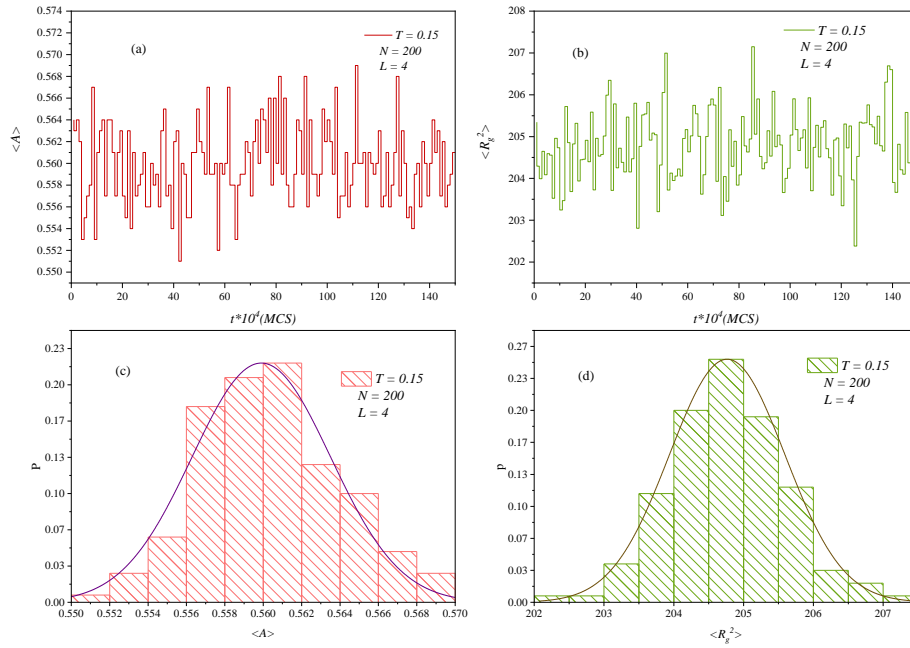


图 4-18 单个高分子链样本的平均非球状因子 $\langle A \rangle$ 和均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 随时间 t 的变化及其分布示意图

Figure 4-18 Mean non-spherical factor $\langle A \rangle$ and mean square radius of gyration $\langle R_g^2 \rangle$ of a single polymer chain sample with time t and their distribution

从上述的分析可知当高分子链处于低温时，高分子链的运动基本保持不动，相对稳定，由于高分子链的运动采用重要性抽样，因此一个时间段的不同的样本，构象也存在差异，如图 4-19 所示， $\langle R_g^2 \rangle$ 从小到大对应的三种构象变化，当 $\langle R_g^2 \rangle$ 的值越小，构象相对越收紧，当 $\langle R_g^2 \rangle$ 的值越大，构象相对越拉伸，从 $\langle R_g^2 \rangle$ 的概率分布来看，处于拉伸状态下的概率很小，绝大部分的构象处于中间部分。

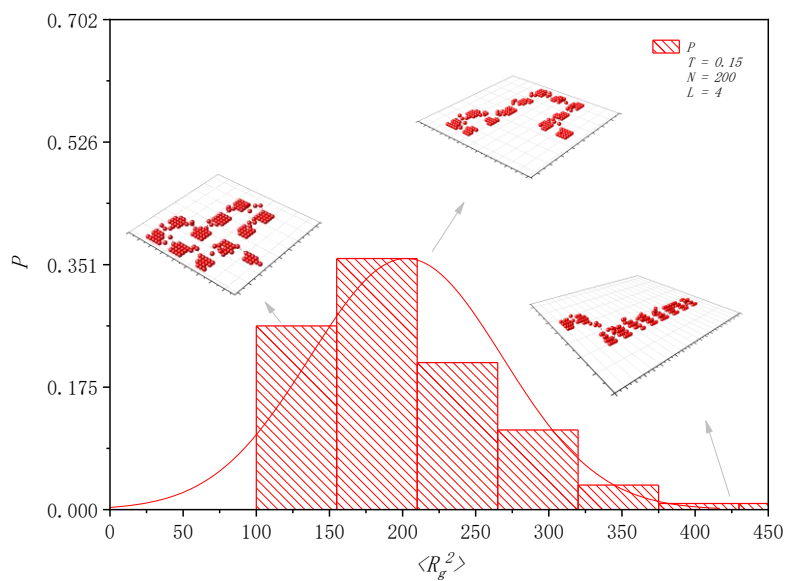


图 4-19 低温时构象随时间 t 的变化及分布

Figure 4-19 Variation of conformation at low temperature with time t and distribution

4.6 扩散特性

本文研究了高分子链的动力学性质，单条高分子链的质心均方位移在不同时间的计算可以表示为

$$\langle \Delta R^2 \rangle = \langle [R_{cm}(t) - R_{cm}(0)]^2 \rangle, \quad (4-7)$$

其中 $R_{cm}(t)$ 和 $R_{cm}(0)$ 分别是在时间 t 和初始时间 $t=0$ 质心的位置矢量，即 $\langle \Delta R^2 \rangle$ 表示质心均方位移， $\langle \Delta R^2 \rangle_x$ ， $\langle \Delta R^2 \rangle_y$ 和 $\langle \Delta R^2 \rangle_z$ 表示高分子链在 x, y, z 轴上的质心均方位移偏量， $\langle \Delta R^2 \rangle$ 表示质心均方位移。

为了了解高分子链在不同温度 T 的扩散性质，模拟 $N = 200$ ， $L = 2, 4, 10$ ， $T = 2.0, 0.5, 0.2$ ，如图 4-20 所示，图中实线的斜率为 1 表示高分子链在表面正常扩散。高温 $T = 2.0$ 时，质心扩散行为都是正常的自由扩散。当温度 $T = 0.5$ 时， $L = 2, 4$ ，高分子链正常扩散， $L = 10$ ，高分子链被限制在所吸附的补丁块上，存在亚扩散。低温时， $L = 2$ 还可以自由扩散， $L = 4$ 和 10 都是亚扩散。因此高分子链在不同温度受到补丁块尺寸 L 的影响也不同。

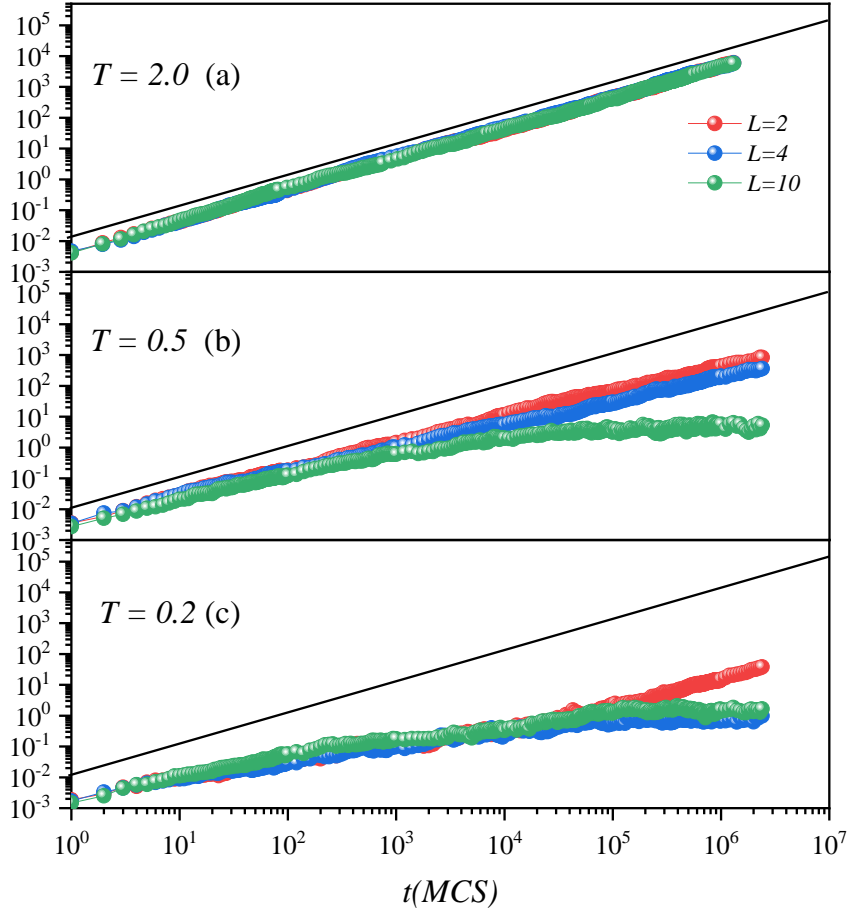


图 4-20 在不同温度下高分子链的质心位移

Figure 4-20 The displacement of the center of mass of the polymer chain at different temperatures

进一步考虑高分子链在补丁表面的扩散行为，使用质心标度位移

$$\Delta S = \frac{\sqrt{\langle \Delta R^2 \rangle}}{2L}, \quad (4-7)$$

很明显, ΔS 是以图案周期 $2L$ 为单位测量高分子链的扩散。图 4-18 高分子链的质心标度位移 ΔS 与 $(t - t_0)/10^6$ 的函数关系, 其中链长 $N = 200$, 补丁宽度 $L = 4$ 和温度 $T = 0.2, 0.55$ 和 2.0 。在临界吸附温度以上 $T > T_{ca}$, 正常扩散。当温度 $T < T_{ca}$, 高分子链的单体处于不断吸附和脱附状态中, 并以一定的速率进行扩散, 然而, 随温度的降低脱附的概率降低, 导致扩散减缓, 在极低温 $T = 0.2$, 扩散只能限制在固定的吸附补丁上, 质心扩散几乎为 0。

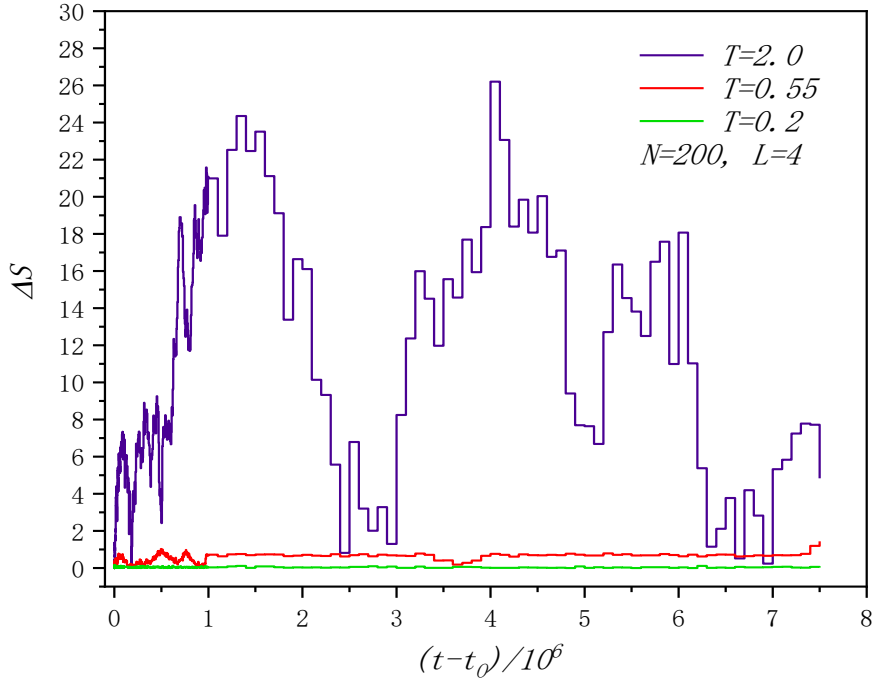


图 4-21 高分子链的质心标度位移 ΔS 随时间函数 $(t - t_0)/10^6$ 的变化关系

Fig. 4-21 The relationship between the centred scale displacement ΔS of the polymer chain and the time function $(t - t_0)/10^6$

当低温, 接触补丁块 $\langle N_p \rangle = 1$, 模拟低温 $T = 0.2$, $N = 200$, $L = 14, 20$ 和 40 的高分子链的质心均方位移, 其中 L 选取对应高分子链的 3 个阶段, $L = 14$ 表示含有可自由移动的尾巴, $L = 20$ 和 $L = 40$ 表示不含可自由移动的尾巴, 在补丁表面上可自由移动的空间有限, $L = 40$ 与 $L = 20$ 相比自由移动的空间较大。如图 4-22 (a) (b) (c) (d) 分别表示 $\langle \Delta R^2 \rangle_x$, $\langle \Delta R^2 \rangle_y$, $\langle \Delta R^2 \rangle_z$ 和 $\langle \Delta R^2 \rangle$ 与时间 t 的关系, 模拟发现在低温时都存在亚扩散现象。当吸附在一个补丁时, 随着 L 增大, 高分子链可以自由运动的尾巴就越小, 然后基本全部吸附下来, 再在补丁表面上扩散。 $L = 14$, 高分子链存在尾巴, 则高分子链的尾巴在 x, y 轴有一定程度的扩散, 在 z 轴扩散程度强于 $L = 20, 40$, $L = 20, 40$ 在 z 轴上基本不扩散, 但 $L = 40$ 时, 可扩散的表面空间增加, 在 x, y 轴有较大幅度的扩散, 因此如图 4-22 (a) (b) 和 (d) 所示, $\langle \Delta R^2 \rangle_x$, $\langle \Delta R^2 \rangle_y$ 和 $\langle \Delta R^2 \rangle$, $L = 40$ 高于 $L = 14, 20$, 而 $L = 20$ 最小, 图 4-22 (c) 所示, $\langle \Delta R^2 \rangle_z$, $L = 14$ 高于 $L = 20, 40$, 而 $L = 20$ 和 $L = 40$ 相差不大。从对 $\langle N_{area} \rangle = 1$ 扩散特性的研究, 进一步验证了高分子链在单个补丁表面存在的构象和行为。

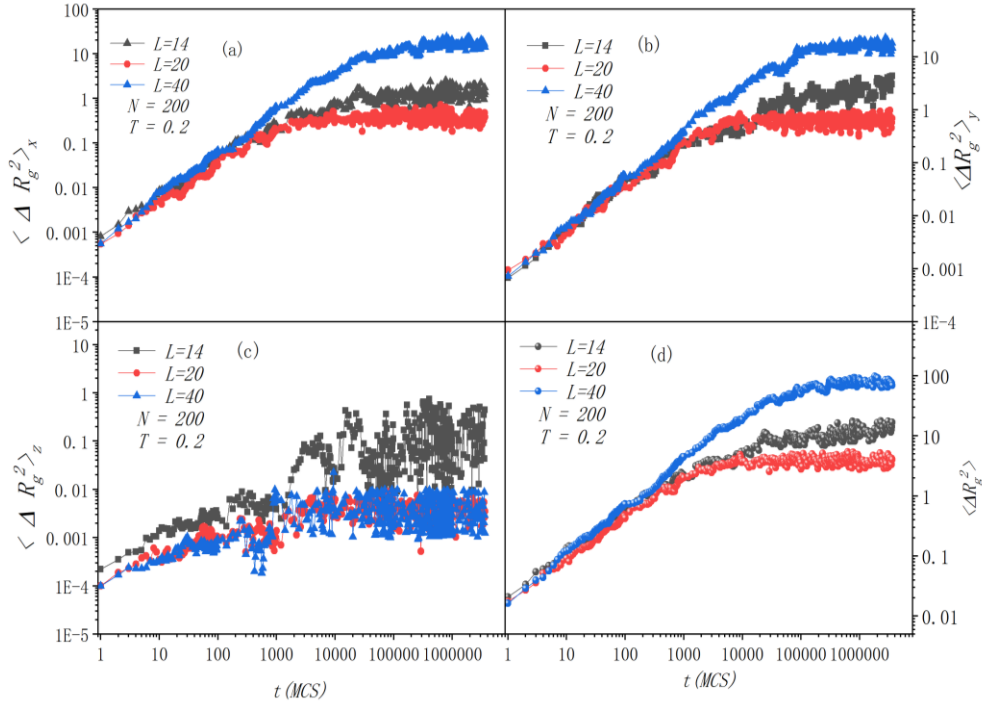


图 4-22 $\langle N_p \rangle = 1$, 高分子链在 x, y, z 轴上的质心均方位移偏量及质心均方位移

Fig. 4-22 The centre of mass mean square displacement bias and centre of mass mean square displacement of polymer chains on the x, y, z axes, $\langle N_p \rangle = 1$

当低温，接触补丁 $\langle N_p \rangle \gg 1$ ，高分子链呈现补丁式的分布。模拟低温 $T = 0.2$ ， $N = 200$ ， $L = 4$ 的高分子链的质心均方位移，如图 4-23 所示， $\langle \Delta R^2 \rangle_x$ ， $\langle \Delta R^2 \rangle_y$ ， $\langle \Delta R^2 \rangle_z$ 和 $\langle \Delta R^2 \rangle$ 与时间 t 的关系。发现在低温时属于亚扩散，且 $\langle \Delta R^2 \rangle < 1$ ，扩散程度较低，在 x, y 轴上的扩散高于在 z 轴上的扩散，且基本一致。从对 $\langle N_{area} \rangle > 1$ 扩散特性的研究，进一步验证了，高分子链在多个补丁表面上基本保持不变。

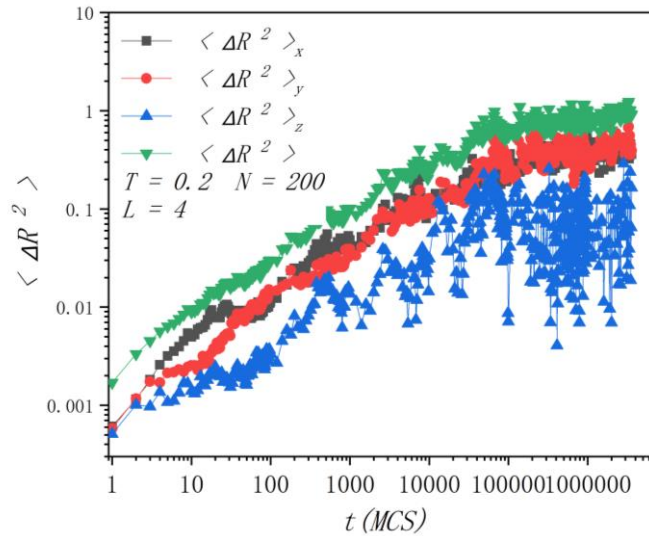


图 4-23 $\langle N_p \rangle \gg 1$, 高分子链在 x, y, z 轴上的质心均方位移偏量及质心均方位移

Fig. 4-23 The centre of mass mean square displacement bias and centre of mass mean square displacement of polymer chains on the x, y, z axes, $\langle N_p \rangle \gg 1$

4.7 本章小结

本章采用蒙特卡罗模拟方法研究了高分子链在具有周期性分布吸引补丁块基底表面的吸附研究。从表面接触数估计临界吸附温度 T_{ca} ，发现 T_{ca} 随着补丁宽度 L 的增加而增加，对于无限链长的高分子链，临界吸附温度满足： $T_{ca}(L) = 1.65 - aL^{-1/\delta}$ 的标度算法，其中 $a = 0.85$ 和 $\delta = 3$ 。当温度 $T > T_{ca}$ 时，高分子链在三维自由空间运动，自由扩散。通过分析温度 $T \leq T_{ca}$ 时，提出构象达到稳定时接触补丁块数和极大接触补丁块数的标度算法： $\langle N_p \rangle_{LT} = (N/L^{2\nu_1})/a_1$ 和 $\langle N_p \rangle_{Max} = (N/L^{2\nu_2})/a_2$ ，其中 $a_1 = 2.132$, $\nu_1 = 0.752$, $a_2 = 2.43$ 和 $\nu_2 = 0.660$ 。当 $\frac{N}{L^{2\nu_1}} < 2.132$ ，高分子链吸附单个补丁块上，随着 L 的增大，高分子链含有可以自由运动的尾巴，且越来越小，然后基本全部吸附下来，再在补丁表面上扩散。当 $\frac{N}{L^{2\nu_1}} > 2.132$ ，高分子链吸附在多个补丁块上， $\frac{N}{L^{2\nu_1}}$ 越大限制越小， $\langle R_g^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ 存在标度关系，高分子链在三维到二维的整个过程中处于动态变化，使得每个阶段的构象存在差异性。这使得我们对于线性高分子链在补丁表面得吸附有了更加深刻得理解。

5 高分子链在具有斑块的非均质表面的吸附研究

高分子链在不同的吸引表面表现出不同构象及性质，了解在吸引表面上的高分子链的静态性质和动态性质以及高分子链与表面的相互作用机制具有非常重要的意义，在上述章节中，本文已经探讨了高分子链在补丁表面的吸附性质，包含其临界吸附、模式匹配、构象及性质和扩散特征，但补丁吸引表面的表现形式不仅仅只有上述一种，因此基于均质表面的基础上，简单了解高分子链在具有斑块的非均质表面的吸附性质及构象的变化，与上章补丁表面性质存在的差异。

5.1 模型及方法

本章高分子链的模型和高分子的运动过程同上一章模型一样，采用 $320 \times 320 \times 50$ 三维空间的格子模型模拟线性高分子单链在具有斑点的非均质表面的分子运动环境，对应三维坐标的 x 轴、 y 轴和 z 轴的方向。不同点在于， $z = 1$ 处，设置一个具有吸引作用的表面，但其表面含有不可吸引的斑块，其斑块的大小为 $L \times L$ ，且斑块与斑块之间的间隔为 L ，如图所示 5-1 所示，对高分子存在吸引作用的表面 A，其颜色为表面灰色部分，单体颜色为红色；对高分子不存在吸引作用的斑块 B，其颜色为表面白色部分，单体颜色为黑色。

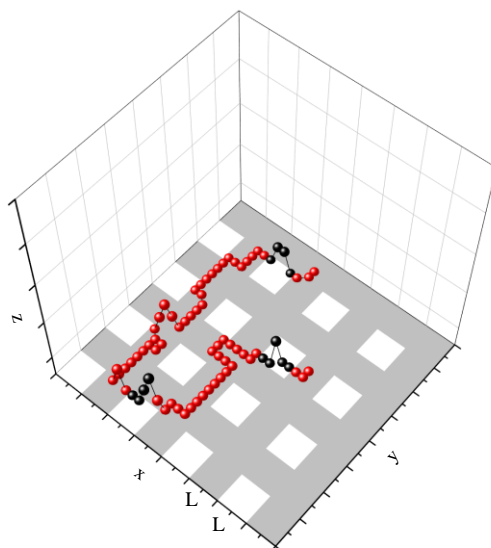


图 5-1 线性高分子单链在具有斑块的非均质表面草图

Figure 5-1 Sketch of a linear polymer single chain on a homogeneous surface with patches

5.2 表面接触数

图 5-2 给出了链长 $N = 200$ 高分子链的表面接触数的均值 $\langle N_{AS} \rangle$ 与温度 T 之间的关系，其中 $L = 1, 2, 4, 5, 8, 10, 16, 32, 40$ 和 80 ，其他链长的结果也类似。如图 5-2 所示，随着温度 T 的减低，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 逐渐发生变化，

当温度达到 $T = 1.6$ 时，发现斑块长度 $L = 80$ 的表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 开始增加，再随着温度的减低，斑块长度从 $L = 40$ 到 $L = 1$ ，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 单调递增；直到温度达到 $T = 0.2$ 附近时，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 趋于稳定不再发生变化。在高温时，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 约为 0；在中温，当温度一定时，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 随斑块长度 L 的增大而增大；在低温，表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 基本能达到 200 左右，高于上章的图 4-2 表面接触数 $\langle N_{AS} \rangle$ 的值，这是因为对高分子链具有吸引作用的表面的连续的，高分子链基本上能够完全吸附下来，且只有当斑块长度较小时，临界吸附的相变点略微降低，其他情况相差不大。

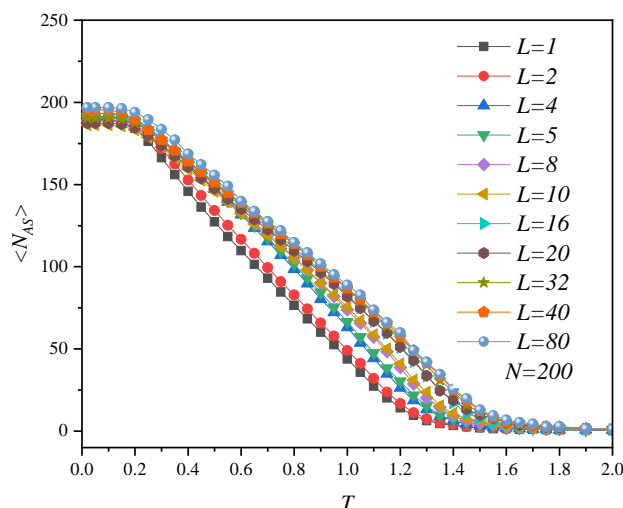


图 5-2 高分子在具有斑块的表面 A 上链单元数 $\langle N_{AS} \rangle$ 与温度 T 之间的关系

Figure 5-2 Relationship between the number of chain units $\langle N_{AS} \rangle$ and temperature T of a polymer on a homogeneous surface A with patches

5.3 构象性质

在上章中，图 4-13 展现了，随着 T 变化， $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 呈现不同的变化，说明短链和长链的性质具有差异性。在本小节中，为探讨高分子链在具有斑块的非均质表面的吸附的形状因子和回转半径变化，模拟从高分子链长和斑块长度两个方面进行讨论。

如图 5-3 所示，实验模拟了高分子链的 $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 随着链长 N 的变化，其中斑块长度 $L = 10$ ，链长 $N = 50, 60, 80, 100, 120, 150, 200$ 。如图 5-3 (a) 所示，在链长 $N < 120$ 且链长一定时，形状因子 $\langle A \rangle$ 随着温度 T 的降低而增加；随着链长 N 的增加，在高温时，链长 N 的增加几乎不影响形状因子 $\langle A \rangle$ 的变化，但随着温度 T 的降低，形状因子 $\langle A \rangle$ 缓缓增加，之后又出现轻微的下降，当链长达到一定长度时，低温时的形状因子 $\langle A \rangle$ 基本一致。从图 5-3 可知，形状因子 $\langle A \rangle \in [0.38, 0.7]$ 并未到达均质表面的形状因子为 0.75，因此形状因子受到斑块的影响。 $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 随链长 N 的变化，与形状因子 $\langle A \rangle$ 的变化具有相似的变化，但又存在一定的差异，如图 5-3 (b) 所示，其中斑块长度 $L = 10$ ，关键指数 $\nu = 0.588$ 。链长一定时， $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 随着温度 T 的

降低而增加；在高温时，链长 N 的增加几乎不影响 $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 的变化，但随着温度 T 的降低， $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 缓缓增加，同时随着链长 N 的增加，其变化越小。

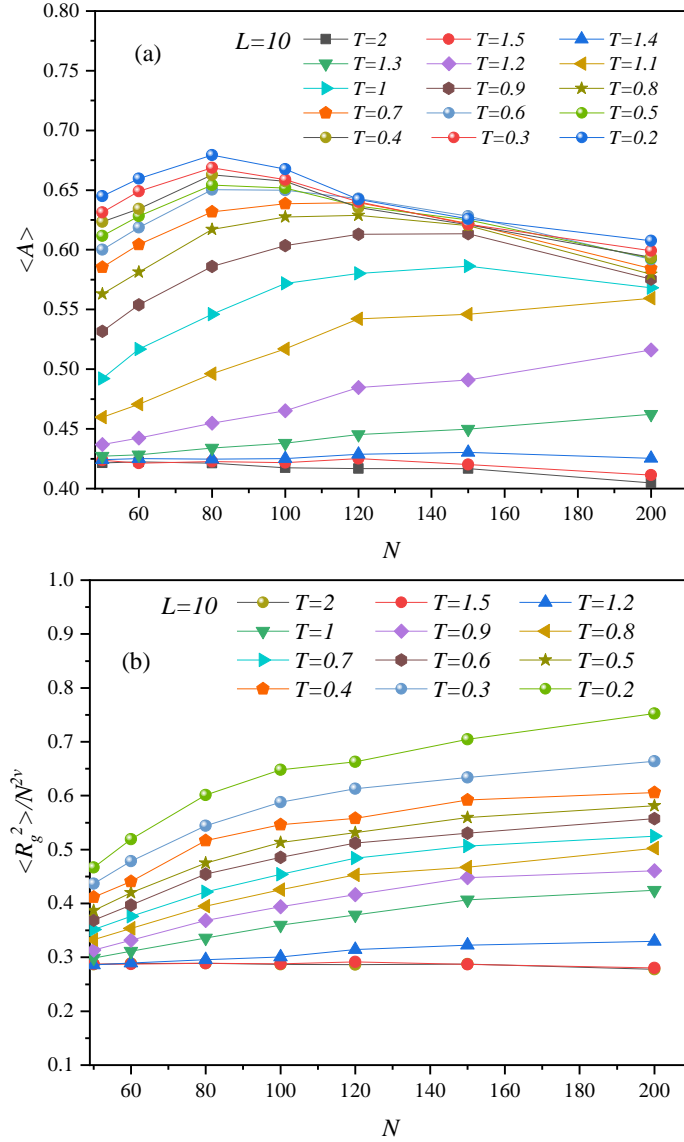


图 5-3 $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ 随温度 T 的变化，其中 $L = 10, \nu = 0.588$

Figure 5-3 Variation of $\langle A \rangle$ and $\langle R_g^2 \rangle / N^{2\nu}$ with temperature T , where $L = 10, \nu = 0.588$

如图 5-4 所示，实验模拟了高分子链的 $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle$ 随着斑块长度 L 的变化，其中链长 $N = 200$ ，斑块长度 $L = 1, 2, 4, 5, 8, 10, 20, 32, 40, 80$ 。如图 5-4 (a) 所示，在高温时，链长 N 的增加几乎不影响形状因子 $\langle A \rangle$ 的变化，但随着温度 T 的降低，形状因子 $\langle A \rangle$ 开始发生变化。在温度到达临界温度以下时，形状因子 $\langle A \rangle$ 随着斑块长度 L 的增加，呈现出上降低然后稳定的状态；在低温时，可以发现形状因子 $\langle A \rangle$ 的值较为集中，变化不大。如图 5-4 (b) 所示，绘制了均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 与斑块长度 L 的曲线，其中链长 $N = 200$ 。斑块长度 L 一定时， $\langle R_g^2 \rangle$ 随着温度 T 的降低而增加；在高温时，链长 N 的增加几乎不影响 $\langle R_g^2 \rangle$ 的变化；但当温度 $T > 0.9$ ，随着斑块长度 L 的增加， $\langle R_g^2 \rangle$ 缓缓增加，并很快趋于稳定；但当温度 $T < 0.9$ ，随着斑块长度 L 的增加，

$\langle R_g^2 \rangle$ 先降低, 后增加, 最后趋于稳定。从图 5-4 可知, 形状因子 $\langle A \rangle \in [0.38, 0.65]$ 并未到达均质表面的形状因子为 0.75, $\langle R_g^2 \rangle$ 在斑块长度 $L < 32$ 时并不稳定, 因此斑块越小, 构象形状受到斑块的影响较大。

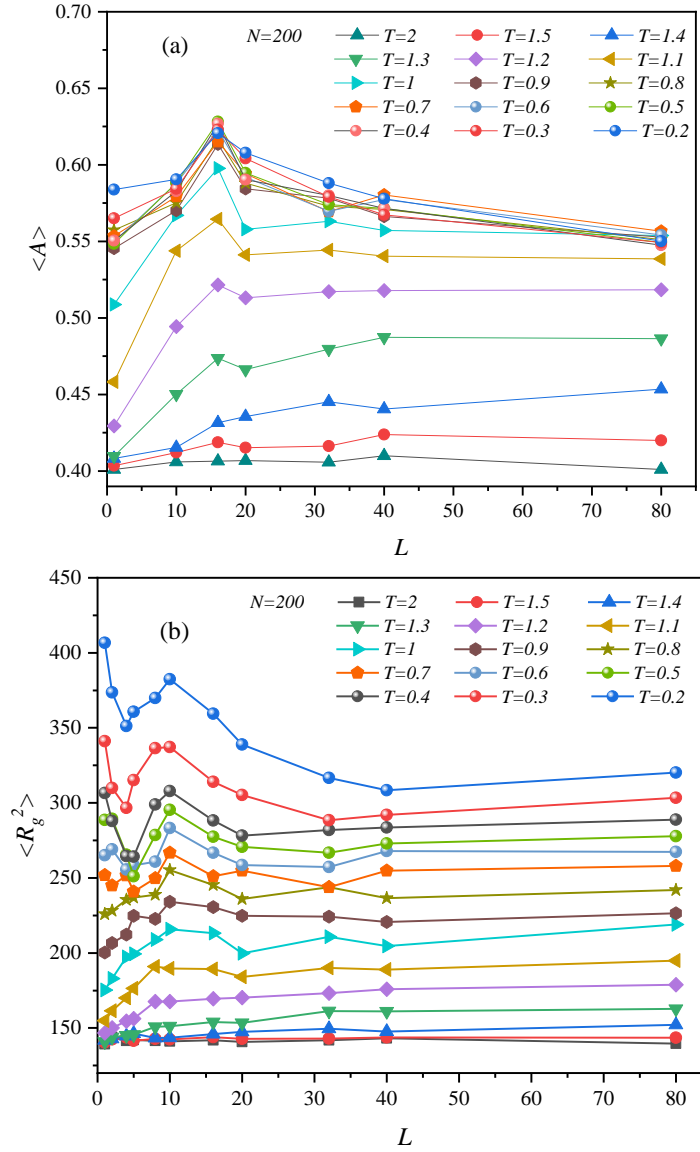


图 5-4 $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle$ 随斑块长度 L 的变化, 其中 $N = 200$

Figure 5-4 Variation of $\langle A \rangle$ and $\langle R_g^2 \rangle$ with plaque length L , where $N = 200$

在不同的斑块长度下, $\langle R_g^2 \rangle$ 以及 $\langle R_g^2 \rangle$ 和在 x , z 轴上的分量与 T 之间的关系, 其中 $N = 200$, 由于 x , y 轴上的性质相似就不再对 y 轴讨论。如图 5-5 所示, 随着 T 降低, 在不同的斑块长度 L , 随着温度的降低, 呈现单调递增的现象; $\langle R_g^2 \rangle$ 在 x , z 轴上的分量, 因温度的降低, 呈现不同的现象。 $\langle R_g^2 \rangle$ 与 $\langle R_g^2 \rangle$ 在 x 轴上的分量 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 与现象相似, 单调递增; $\langle R_g^2 \rangle$ 在 z 轴上的分量, 随温度的降低逐渐减小, 然后达到稳定。因此当高分子链的温度达到临界吸附点之后, 高分子的运动受到 x, y 轴上表面的影响较大, 在低温时高分子基本保持稳定, 只在表面运动。

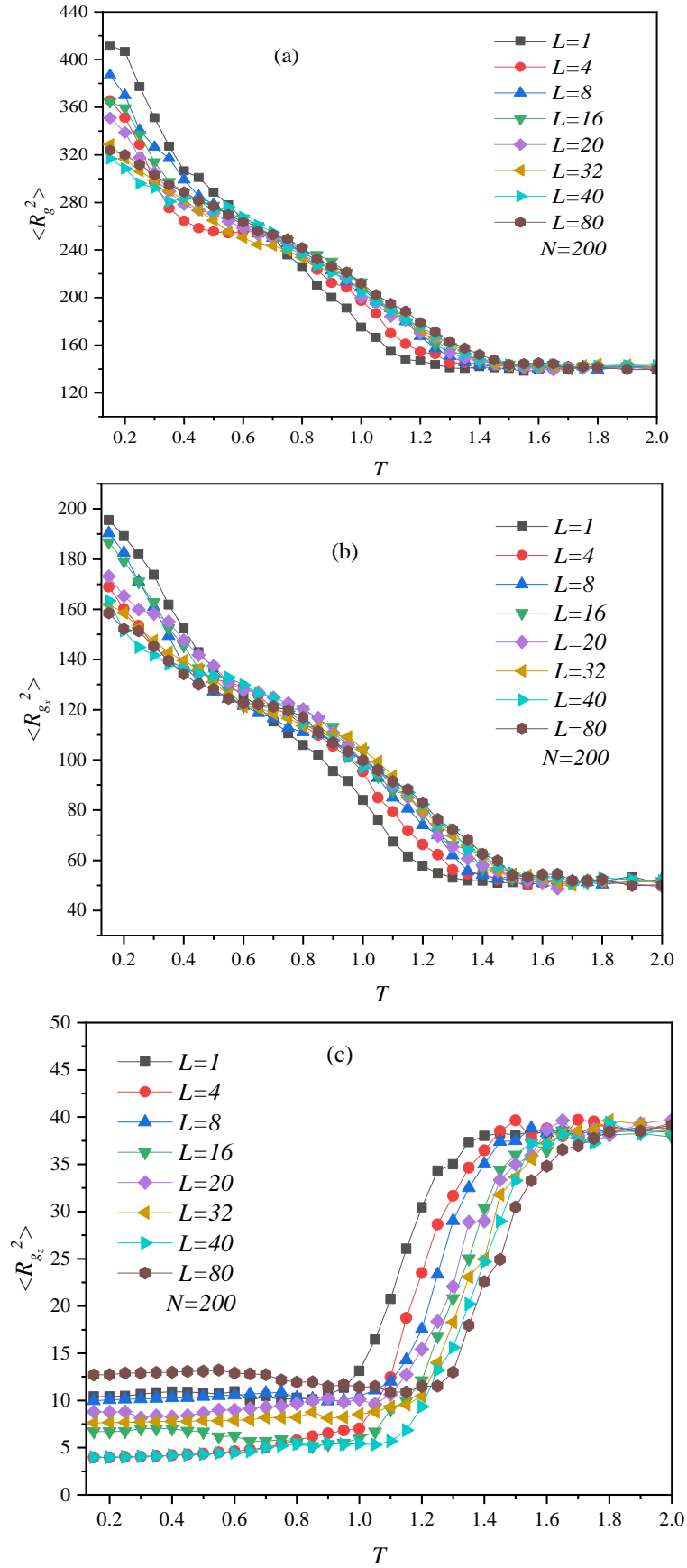


图 5-5 $N=200$, $\langle A \rangle$ 和 $\langle R_g^2 \rangle$ 及其分量随温度的变化

Figure 5-5 Variation of $\langle A \rangle$ and $\langle R_g^2 \rangle$ and their components with temperature for $N=200$

5.4 本章小结

本章采用蒙特卡罗模拟方法研究了高分子链具有斑块的非均质表面的吸附运动，分析了在具有斑块的非均质表面运动的吸附性质。不同的链长和不同的斑块长度随温度的变化差异，形状因子范围在 $\langle A \rangle \in (0.38, 0.70)$ ，小于在均质表面的形状因子，均方回转 $\langle R_g^2 \rangle$ 随温度的减低呈现单调递增，随着斑块大小的变化有所差异，随着斑块长度的增加，均方回转 $\langle R_g^2 \rangle$ 受到的影响越小，更加深刻得理解，高分子链在具有斑块的非均质表面的吸附从三维到二维的整个过程的动态变化。

6 总结与展望

6.1 总结

本文采用动态蒙特卡罗方法模拟简立方格子自回避线性高分子链在补丁图案表面的吸附研究和高分子链在具有斑块的非均质表面的吸附研究。首先对蒙特卡罗方法的起源发展和理论基础进行简单的讲解，明白何为蒙特卡罗方法，了解该方法的核心就是“随机数或伪随机数”。高分子在稀溶液中的时时刻刻都发生着布朗运动，具有很强的随机性。因此采用蒙特卡罗方法模拟高分子在稀溶液的运动，并提供理论依据，如抽样采用的重要性抽样方法，构建马尔可夫链的蒙特卡罗方法，使得马尔可夫链样本得到近似的目标分布，即真实的高分子链。并简单介绍本文模拟使用的并行计算，提高工作效率，减少工作时间。然后重点讲述了本文使用的高分子链在格子模型的建立和运动过程。

根据本文的研究内容，选择简单方便的格子模型研究高分子链在吸引表面的性质。提出了采用自回避行走方式生成在三维空间的高分子链，并讲述了相关理论和实现过程。根据高分子动力学行为，采用键长涨落模型和协同运动模拟高分子链在空间的运动，并讲述了其中的理论依据和实现过程。

在格子模型的下表面设置具有可吸附的补丁图案表面，模拟高分子具有吸引表面的稀溶液的研究，从表面接触数估计临界吸附温度，确定高分子链在吸附补丁临界吸附温度，讨论临界吸附温度与高分子链长和补丁宽度的关系，并估算高分子链吸附补丁块数与高分子链长和补丁宽度的关系，以及高分子随温度下降过程中的动态变化、在补丁吸附表面存在的性质及构象差异和扩散异常的现象。还研究了高分子链具有斑块的非均质表面的吸附运动，分析了在具有斑块的非均质表面运动的吸附性质，不同的链长和不同的斑块长度随温度的变化差异。这些研究结果为进一步理解高分子的吸附机制问题提供一定的理论依据和指导，对于线性高分子链在不同的图案表面吸附有了更加深刻得理解。

6.2 展望

对于复杂模拟计算，格子模型只是模拟高分子链在空间的运动的方法之一，之所以选择它的原因在于它的高效和简单，相当于“黑盒”操作。本文虽然通过采用协同算法修正高分子链的灵活性，使其更加接近真实的高分子链的运动，但高分子本身的复杂性，更加深入的机制还未完全清晰。补丁吸引表面对高分子构象的变化只是一种因素，影响因素包括补丁大小分布、单体相互作用、不同的嵌段链以及外力场等，都是应该被考虑和探讨，提供更多的理论研究。

同时深度学习是当下最流行工具之一，被广泛的在图像处理、医学研究以及模式识别等领域，发挥着重大作用。对复杂的数据特征提取，进行数据分析，高效探索未知规律，推动深度学习在凝聚态物理的应用，后续将思索如何利用

深度学习的方法高效的解决高分子的复杂问题，如利用对抗神经网络生成新的高分子链，补充缺失片段；利用监督学习或无监督学习识别高分子的相变等，并提供新的研究方法研究其物理性质。

参考文献

- [1] 方再根: 计算机模拟和蒙特卡洛方法[M]. 北京工业学院出版社, 1988.
- [2] Zhang Y: Simulation and Research on the Satellite Autonomous Celestial Navigation Based on the Perturbative Orbit[J]. *Chinese Space Science and Technology*,2003, 23(05).
- [3] Liu C, Jie LU, Chen MR: Computer Simulation of Vibration Characteristics for The Product/Packages in Transportation[J]. *Packaging Engineering*,2002, 16(1):1-41.
- [4] Crescenzo FD, Fantini M, Ciocca L, Persiani F, Scotti R: Design and manufacturing of ear prosthesis by means of rapid prototyping technology[J]. *Proc Inst Mech Eng H*,2011, 225(3):296-302.
- [5] Masahito, Mogami, Kubo, Emilio, Gallicchio, Ronald, M., Levy: Thermodynamic Decomposition of Hydration Free Energies by Computer Simulation: Application to Amines, Oxides, and Sulfides[J]. *Journal of Physical Chemistry B*,1997, 101(49):10527-10534.
- [6] Prigozhin MB, Scott GE, Denos S: Mechanical Modeling and Computer Simulation of Protein Folding[J]. *Journal of Chemical Education*,2014, 91(11):1939-1942.
- [7] Nedelcu S, Werner M, Lang M, Sommer JU: GPU implementations of the bond fluctuation model[J]. *Journal of Computational Physics*,2012, 231(7):2811-2824.
- [8] Uhlherr A: Parallel Monte Carlo simulations by asynchronous domain decomposition[J]. *Computer Physics Communications*,2003, 155(1):31-41.
- [9] 杨学军: 并行计算六十年[J]. *计算机工程与科学*,2012, 34(8):1-10.
- [10] Gropp, Lusk W, Skjellum E, Anthony: Using MPI – Portable Parallel Programming with the Message Passing Interface 2e[J]. *scientific programming*,2014, 5(3):275-276.
- [11] Pang S, Gao Y, Choi S: Flexible and stretchable microbial fuel cells with modified conductive and hydrophilic textile[J]. *Biosensors and Bioelectronics*,2017, 100:504-511.
- [12] Ruiz-Muelle AB, Contreras-Cáceres R, OñA-Burgos P, Rodríguez-Dieguez A, López-Romero J, Fernández I: Polyacrylic Acid Polymer Brushes as Substrates for the Incorporation of Anthraquinone Derivatives. Unprecedented application of decorated polymer brushes on organocatalysis[J]. *Applied Surface Science*,2017, 428:566-578.
- [13] Pasquardini L, Lunelli L, Potrich C, Marocchi L, Fiorilli S, Vozzi D, Vanzetti L, Gasparini P, Anderle M, Pederzoli C: Organo-silane coated substrates for DNA purification[J]. *Applied Surface Science*,2011, 257(24):10821-10827.
- [14] De, Meurechy, N., Braem, A., Mommaerts, M., Y.: Biomaterials in temporomandibular joint replacement: current status and future perspectives-a narrative review[J]. *International Journal of Oral & Maxillofacial Surgery*,2018, 47(4):518-533.

- [15] Milchev A, Binder K: Static and Dynamic Properties of Adsorbed Chains at Surfaces: Monte Carlo Simulation of a Bead-Spring Model[J]. *Macromolecules*,1996, 29(1):343-354.
- [16] Chandran S, Reiter G: Transient cooperative processes in dewetting polymer melts[J]. *Physical review letters*,2016, 116(8):088-301.
- [17] Kirubakaran P, Wang K, Rosbottom I, Cross RBM, Li M: Understanding the effects of a polymer on the surface dissolution of pharmaceutical cocrystals using combined experimental and molecular dynamics simulation approaches[J]. *Molecular pharmaceutics*,2019, 17(2):517-529.
- [18] Sumithra K, Straube E: Adsorption of diblock copolymers on stripe-patterned surfaces[J].
- [19] Mark P, Windwer S: Polymer Adsorption on a Surface by an Exact Enumeration Study[J]. *Macromolecules*,2002, 7(5):690-697.
- [20] Fredrickson GH: The theory of polymer dynamics[M]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1996.
- [21] 杨玉良, 张红东: 高分子科学中的 Monte Carlo 方法[M]. 复旦大学出版社, 1993.
- [22] 康崇禄: 蒙特卡罗方法理论和应用[M]. 科学出版社, 2015.
- [23] Baumgärtner A, Binder K: Applications of the Monte Carlo method in statistical physics[M]. *Applications of the Monte Carlo method in statistical physics* 1984.
- [24] 王梓坤: 概率论基础及其应用[M]. 科学出版社, 1979.
- [25] Kurt: Monte Carlo methods in statistical physics[M]. *Monte Carlo methods in statistical physics*, 1979.
- [26] Hall A, Geoghegan M: Polymers and biopolymers at interfaces[J]. *Reports on Progress in Physics*,2018, 81(3):036601.
- [27] Liu J, Wu Y, Shen J, Gao Y, Zhang L, Cao D: Polymer–nanoparticle interfacial behavior revisited: A molecular dynamics study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*,2011, 13(28):13058-13069.
- [28] Meredith JC, Johnston KP: Theory of polymer adsorption and colloid stabilization in supercritical fluids. 2. Copolymer and end-grafted stabilizers[J]. *Macromolecules*,1998, 31(16):5518-5528.
- [29] Neyret S, Ouali L, Candau F, Pefferkorn E: Adsorption of polyampholytes on polystyrene latex: effect on colloid stability[J]. *Journal of colloid and interface science*,1995, 176(1):86-94.
- [30] Williams MC: Stuffing a virus with DNA: Dissecting viral genome packaging[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*,2007, 104(27):11125-11126.
- [31] Hwang JY, Nish A, Doig J, Douven S, Chen CW, Chen LC, Nicholas RJ: Polymer structure and solvent effects on the selective dispersion of single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2008, 130(11):3543-3553.
- [32] Likos CN, Löwen H, Watzlawek M, Abbas B, Jucknischke O, Allgaier J, Richter D: Star Polymers Viewed as Ultrasoft Colloidal Particles[J]. *Physical Review Letters*,1998, 80(20):4450-4453.

- [33] Oshima A, Ikeda S, Katoh E, Tabata Y: Chemical structure and physical properties of radiation-induced crosslinking of polytetrafluoroethylene[J]. *Radiation Physics and Chemistry*,2001, 62(1):39-45.
- [34] Hansen D, Kantayya RC, Ho CC: Thermal conductivity of high polymers - The influence of molecular weight[J]. *Polymer Engineering & Science*,2010, 6(3):260-262.
- [35] Liu W, Zhao H, Yang Y, Liu X, Xu B: Reactive carbon microspheres prepared by surface-grafting 4-(chloromethyl)phenyltrimethoxysilane for preparing molecularly imprinted polymer[J]. *Applied Surface Science*,2013, 277(15):146-154.
- [36] Ruiz-Taylor, L. A, Martin, T. L, Zaugg, F. G, Witte, K., Indermuhle, P.: Monolayers of derivatized poly(L-lysine)-grafted poly(ethylene glycol) on metal oxides as a class[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,2001, 98(3):852-857.
- [37] Flory PJ, Dimarzio E: Statistical mechanics of chain molecules[J]. *Interscience Publishers*.
- [38] Gold R, Roberts J, Ruddy F: Buffon needle method of track counting[J]. *Nuclear Tracks*,1981, 5(4):405-405.
- [39] Niederreiter H: Random Number Generation and Quasi-Monte Carlo Methods[M]. *Society for Industrial and Applied Mathematics*, 1992.
- [40] 朱本仁: 蒙特卡罗方法引论[M]. 山东大学出版社, 1987.
- [41] Su-Mi, Hur, Amalie, L., Frischknecht, Dale, L., Huber, Glenn, H.: Self-consistent field simulations of self- and directed-assembly in a mixed polymer brush[J]. *Soft Matter*,2011, 7(19):8776-8788.
- [42] Suzuki J, Takano A, Deguchi T, Matsushita Y: Dimension of ring polymers in bulk studied by Monte-Carlo simulation and self-consistent theory[J]. *Journal of Chemical Physics*,2009, 131(14):144902.
- [43] Brown S, Szamel G: Computer simulation study of the structure and dynamics of ring polymers[J]. *Journal of Chemical Physics*,1998, 109(14):6184-6192.
- [44] Gao HB, Li H, Qian CJ: Parallel Monte Carlo Simulation of Single Polymer Chain[J]. *Applied Mechanics and Materials*,2013, 263:3317-3320.
- [45] Hoffmann-Jorgensen: The Law of Large Numbers and Central Limit Theorem in Banach Spaces[J]. *The Annals of Probability*,1976, 4(4):587-599.
- [46] Jones, Galin L: On the Markov chain central limit theorem[J]. *Probability Surveys*,2004, 1:299-320.
- [47] Brosamler, Gunnar A: An almost everywhere central limit theorem[J]. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*,1988, 104(03):561-574.
- [48] Li H, Qian Ci, Luo M: Simulation of a flexible polymer tethered to a flat adsorbing surface[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2012, 124(1):282-287.
- [49] Hong L, Qian CJ, Wang C, Luo MB: Critical adsorption of a flexible polymer confined between two parallel interacting surfaces[J]. *Physical Review E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics*,2013, 87(1):012602.

- [50] Bibak K, Kapron BM, Srinivasan V, Tauraso R, Tóth L: Restricted linear congruences[J]. *Journal of Number Theory*,2017, 171:128-144.
- [51] Frieze AM, Hastad J, Kannan R, Lagarias JC, Shamir A: Reconstructing Truncated Integer Variables Satisfying Linear Congruences[J]. *Siam Journal on Computing*,1988, 17(2):262-280.
- [52] Srinivasan, Venkatesh, Bibak, Khodakhast, Kapron, Bruce, M.: On a restricted linear congruence[J]. *International Journal of Number Theory*,2016, 12(08):2167-2171.
- [53] P., L'Ecuyer: Efficient and portable combined random number generators[J]. *Communications of the Acm*,1988, 31(6):742-751.
- [54] Klushin LI, Polotsky AA, Hsu HP, Markelov DA, Binder K, Skvortsov AM: Adsorption of a single polymer chain on a surface: Effects of the potential range[J]. *Physical Review E*,2013, 87(2):1-16.
- [55] Pu G, Luo Y, Wang A, Li B: Tuning Polymer Blends to Cocontinuous Morphology by Asymmetric Diblock Copolymers as the Surfactants[J]. *Macromolecules*,2011, 44(8):2934-2943.
- [56] Eisenriegler, E.: Adsorption of polymer chains at surfaces: Scaling and Monte Carlo analyses[J]. *Journal of Chemical Physics*,1982, 77(12):6296-6320.
- [57] Binder K, Horbach J, Vink R, Virgiliis AD: Confinement Effects on Phase Behavior of Soft Matter Systems[J]. *Soft Matter*,2008, 4(8):1555-1568.
- [58] Yamakawa H: The Excluded-Volume Effect. (Book Reviews: Modern Theory of Polymer Solutions)[J]. *Science*,1972, 176:1318-1319.
- [59] Huggins, Maurice L: Principles of Polymer Chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*,1954, 76(10):2854-2854.
- [60] Author: Simulation method for macromolecular material. U.S, 9824192[P]. 2017-11-21.
- [61] Arnholt AT: Simple Random Sampling[J]. *Springer*,2014, 12(4):41-62.
- [62] Kadilar C, Cingi H: Ratio estimators in simple random sampling[J]. *Applied Mathematics & Computation*,2004, 151(3):893-902.
- [63] Singh HP, Solanki RS: An alternative procedure for estimating the population mean in simple random sampling[J]. *Pakistan Journal of Statistics & Operation Research*,2012, 8(2):213-232.
- [64] Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH, Teller E: Equation of State by Fast Computing Machines[J]. *Journal of Chemical Physics*,1953, 21(6):1087--1092.
- [65] 陆建明, 杨玉良: 高浓度多链体系链动力学的 Monte Carlo 模拟:键长涨落[J]. *中国科学*,1991, 11:1226-1232.
- [66] Baumgärtner A: Dynamics of entangled polymer melts: A computer simulation[J]. *Journal of Chemical Physics*,1981, 75(6):2994-3005.
- [67] 陈国良: 并行计算:结构·算法·编程[M]. 高等教育出版社, 1999.
- [68] Freed KF: Renormalization group theory of macromolecules[M]. *J. Wiley*, 1987.
- [69] Oono Y: Dynamics in polymer solutions a renormalization-group approach[J]. *American Institute of Physics*,1986, 137(1):187-218.
- [70] 吴大诚: 高分子构象统计理论导引[M]. 四川教育出版社, 1985.

- [71] PierreGilles: Scaling Concepts in Polymer Physics[J]. *Physics Today*,1980, 33(6):51-54.
- [72] None: Statistical Computation of Mean Dimensions of Macromolecules. I[J]. *Journal of Chemical Physics*,1954, 22(6):1036-1041.
- [73] Wall FT, Jr L, Atchison WF: Statistical Computation of Mean Dimensions of Macromolecules. II[J]. *Journal of Chemical Physics*,1955, 23(5):913-921.
- [74] Swendsen RH, Wang JS, Ferrenberg AM: New Monte Carlo Methods for Improved Efficiency of Computer Simulations in Statistical Mechanics[M]. *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*, 1992.
- [75] Baumgärtner A, Binder K: Monte Carlo studies on the freely jointed polymer chain with excluded volume interaction[J]. *Journal of Chemical Physics*,1979, 71(6):2541-2545.
- [76] Wall FT, Jr L, Atchison WF: Statistical Computation of Mean Dimensions of Macromolecules. III[J]. *Journal of Chemical Physics*,1955, 23(12):2314-2321.
- [77] Makov G, Payne MC: Periodic boundary conditions in ab initio calculations[J]. *Physical Review B Condensed Matter*,1995, 51(7):4014.
- [78] Soler JM: Efficient index handling of multidimensional periodic boundary conditions[J]. *arXiv preprint cond-mat*,2001:0104182.
- [79] Kudin KN, Scuseria GE: Linear-scaling density-functional theory with Gaussian orbitals and periodic boundary conditions: Efficient evaluation of energy and forces via the fast multipole method[J]. *Physical Review B*,2000, 61(24):91200-16453.
- [80] Randall D, Sinclair A: Self-testing algorithms for self-avoiding walks[J]. *Journal of Mathematical Physics*,2000, 41(3):1570-1584.
- [81] Deutsch HP, Binder K: Interdiffusion and self-diffusion in polymer mixtures: A Monte Carlo study[J]. *Journal of Chemical Physics*,1991, 94(3):2294-2304.
- [82] Carmesin I, Kremer K: The bond fluctuation method: a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions[J]. *Macromolecules*,1988, 21(9):2819-2823.
- [83] 秦原, 刘洪来, 胡英: 高分子动态 Monte Carlo 模拟的协同运动算法[J]. *高等学校化学学报*,2002, 23(7):1447-1449.
- [84] 秦原, 刘洪来: 二维二角格子上高分子动态 Monte Carlo 模拟的协同运动算法[J]. *功能高分子学报*,2001, 14(4):417-421.
- [85] Chen HG, Wu JS, Wang JL, Chen B: Mechanism study of simulated annealing algorithm[J]. *Journal of Tongji University*,2004, 32:802-805.
- [86] Li H, Qian CJ, Luo MB: Simulation of a flexible polymer tethered to a flat adsorbing surface[J]. *Journal of applied polymer science*,2012, 124(1):282-287.
- [87] Li H, Gong B, Qian C-J, Luo M-B: Critical adsorption of a flexible polymer on a stripe-patterned surface[J]. *Soft matter*,2015, 11(16):3222-3231.
- [88] Li H, Qian C-J, Sun L-Z, Luo M-B: Conformational properties of a polymer tethered to an interacting flat surface[J]. *Polymer journal*,2010, 42(5):383-385.
- [89] Denis FA, Pallandre A, Nysten B, Jonas AM, Dupont - Gillain CC: Alignment and assembly of adsorbed collagen molecules induced by anisotropic chemical nanopatterns[J]. *Small*,2005, 1(10):984-991.

- [90] Wang Y, Liu Z, Huang Y, Han B, Yang G: Micropatterned polymer surfaces induced by nonsolvent[J]. *Langmuir*,2006, 22(4):1928-1931.
- [91] Glynos E, Chremos A, Petekidis G, Camp PJ, Koutsos V: Polymer-like to soft colloid-like behavior of regular star polymers adsorbed on surfaces[J]. *Macromolecules*,2007, 40(19):6947-6958.
- [92] Cerda JJ, Sintes T: Stiff polymer adsorption. Onset to pattern recognition[J]. *Biophysical chemistry*,2005, 115(2-3):277-283.
- [93] Al Sunaidi A: Molecular Simulation of the Adsorption of Rod/Coil Blends on Nano - Patterned Surfaces[J]. *Macromolecular theory and simulations*,2008, 17(6):319-324.
- [94] Sumithra K: The influence of adsorbate-surface interaction energy on adsorption and recognition of diblock copolymers on patterned surfaces[J]. *The Journal of chemical physics*,2009, 130(19):194903.
- [95] Patel B, Ziebarth JD, Wang Y: Effects of competition on selective adsorption of heteropolymers onto heterogeneous surfaces[J]. *Macromolecules*,2010, 43(4):2069-2075.
- [96] Gong M, Yu Q, Wang C, Wang R: Simulating surface patterning of nanoparticles by polymers via dissipative particle dynamics method[J]. *Langmuir*,2019, 35(16):5534-5540.
- [97] Ushakova AS, Lazutin AA, Vasilevskaya VV: Flowerlike Multipetal Structures of Nanoparticles Decorated by Amphiphilic Homopolymers[J]. *Macromolecules*,2021, 54(13):6285-6295.
- [98] Eisenriegler E, Kremer K, Binder K: Adsorption of polymer chains at surfaces: Scaling and Monte Carlo analyses[J]. *The Journal of Chemical Physics*,1982, 77(12):6296-6320.
- [99] Orelli S, Jiang W, Wang Y: A computational investigation of the critical condition used in the liquid chromatography of polymers[J]. *Macromolecules*,2004, 37(26):10073-10078.
- [100] Luettmer-Strathmann J, Rampf F, Paul W, Binder K: Transitions of tethered polymer chains: A simulation study with the bond fluctuation lattice model[J]. *The Journal of chemical physics*,2008, 128(6):064903.
- [101] Rosenbluth MN, Rosenbluth AW: Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains[J]. *The Journal of Chemical Physics*,1955, 23(2):356-359.
- [102] Ponomarev A, Sewell T, Durning C: Adsorption of isolated, flexible polymers onto a strongly attracting surface[J]. *Macromolecules*,2000, 33(7):2662-2669.
- [103] Sumithra K, Baumgaertner A: Adsorption of random copolymers: A scaling analysis[J]. *The Journal of chemical physics*,1999, 110(5):2727-2731.
- [104] Bhattacharya S, Hsu H-P, Milchev A, Rostiashvili VG, Vilgis TA: Adsorption of multiblock and random copolymer on a solid surface: critical behavior and phase diagram[J]. *Macromolecules*,2008, 41(8):2920-2930.
- [105] Metzger S, Müller M, Binder K, Baschnagel J: Adsorption Transition of a Polymer Chain at a Weakly Attractive Surface: Monte Carlo Simulation of Off - Lattice Models[J]. *Macromolecular theory and simulations*,2002, 11(9):985-995.

- [106] Wong SS, Jameson DM, Wong S: Chemistry of protein and nucleic acid cross-linking and conjugation[M]. *CRC Press Boca Raton, FL, USA*; 2012.
- [107] Li H, Qian C-J, Wang C, Luo M-B: Critical adsorption of a flexible polymer confined between two parallel interacting surfaces[J]. *Physical Review E*, 2013, 87(1):012602.