

高分子链坍塌转变动力学过程的动态蒙特卡罗模拟^{*}

陈彦涛^{1,2,**} 丁建东^{2,3}

(¹深圳市功能高分子重点实验室 深圳大学化学与化工学院 深圳 518060)

(²聚合物分子工程教育部重点实验室(复旦大学) ³复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘 要 基于键长涨落格子模型和动态蒙特卡罗模拟方法,引入疏水相互作用,对均聚高分子链坍塌转变动力学过程进行了模拟研究.模拟发现,其坍塌时间呈高斯分布,而平均坍塌时间随淬火深度的变化类似于蛋白质折叠,但难以发现局部最小;另外,平均坍塌时间随链长呈指数形式变化.在其坍塌动力学过程中,高分子链构象先由橄榄球状演变为项链状,进而演变为香肠状,最后形成近球状的熔融球.基于团簇数目、团簇大小和非球面参数等参量,对前人提出的动力学过程四阶段划分进行了更为清晰的界定.

关键词 坍塌转变, 动力学过程, 格子链, 键长涨落模型, 动态蒙特卡罗模拟

作为高分子科学的基础,高分子链构象的研究得到了持续的重视^[1~3].而这其中,由于溶剂性质或温度的变化导致高分子链构象转变的研究一直是高分子学界的热点之一^[4,5].高分子链从 Θ 状态到坍塌状态的热力学过程称之为线团-熔融球转变或坍塌转变,它是高分子物理及溶液动力学中较为普适的构象变化过程,也是研究其它更为复杂转变过程的基础.除此之外,还与诸多生命相关的现象有着直接的联系,比如蛋白质折叠、RNA 折叠、DNA 堆积组装等.1960 年,Stockmayer 最早对坍塌过程进行了研究,利用 Flory 平均场理论,成功预测了这一热力学转变过程的存在.此后,de Gennes^[6]和 Grossberg^[3]等在理论上对此进行了深入的研究,而吴奇等则是通过激光光散射等手段,从实验上探测到了极稀溶液中高分子单链构象的坍塌转变过程^[4].

计算机模拟在科学研究中发挥着越来越大的作用,被认为是继实验测试、理论处理之后的第三种研究方法^[7].相对实验手段而言,模拟方法几乎可以给出任意空间和时间分辨率水平的信息,而且其体系完全“透明”,可以了解过程的每一个细节,进而较为本质、清晰地获得其结构与功能之间的关系.在分子链坍塌转变的研究中,计算机模拟方法也被广泛用来探讨其热力学过程的性质^[8,9].进入 21 世纪以来,模拟方法更是被用来研究一些特殊情况下的链构象变化或坍塌过程,

比如受力情况下^[10]、受限空间中^[11]及半刚性链^[12]等等.

相对于对坍塌转变热力学过程的深入研究和一致认识^[5],其动力学过程一直没有得到充分的理解.de Gennes^[6]和 Grossberg^[13]两个课题组最早对其动力学过程进行了理论处理,并把其分为两个阶段,局部快速褶皱、坍塌阶段和整体缓慢堆积、调整阶段.实验方面,传统的激光光散射很难得到坍塌过程初期的信息^[4],直到最近刘世勇课题组^[14]使用停流光谱法才第一次观察到 0.1 s 之内的构象变化信息,吴奇课题组^[15]通过检测荧光及瑞利散射强度第一次观察到 1 μ s 之内的构象变化信息,部分验证了两阶段动力学理论.由于时间分辨率方面的先天优势,计算机模拟则为研究其坍塌早期阶段提供了另一种可能性^[16,17].本文中,作者在立方格子空间中对高分子链进行建模,并以未被高分子占有的格点来表示水分子,进而引入疏水相互作用.在此基础上,借助于动态蒙特卡罗模拟方法,对高分子链的坍塌转变动力学过程进行了模拟研究.

1 格子模型及模拟方法

本文采用了粗粒化的格子模型来描述高分子链^[18].如图 1 所示,在立方格子空间中,以最小立方体($a \times a \times a$)的 8 个格子点代表一个高分子链的链节,其体积为 $(2a)^3$.链节之间通过虚拟的化

^{*} 2008-12-02 收稿,2009-01-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 20804023)、广东省教育厅广东高校优秀青年创新人才培养项目(基金号 LYM08086)、聚合物分子工程教育部重点实验室(复旦大学)开放研究课题基金和深圳大学青年科学基金(基金号 200820)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: yichen@szu.edu.cn

学键相连,其键长的平方有 5 个可取值(2、4、6、9、10),而键角则有 87 个可取值,称之为键长涨落模型^[19, 20]. 基于粗粒化格子链的动态蒙特卡罗模拟^[7]是研究高分子链构象变化的有效手段. 在模拟中,体系首先随机选择链节并进行随机运动,然后基于 Metropolis 重要性抽样法则进行判断,进而使得整个体系的演化符合动力学主方程,模拟真实体系中的链运动松弛过程. 模拟中的时间单位是 MCS,即蒙特卡罗步(Monte Carlo Step);一个 MCS 表示平均而言每个链节都能够被抽样运动一次.

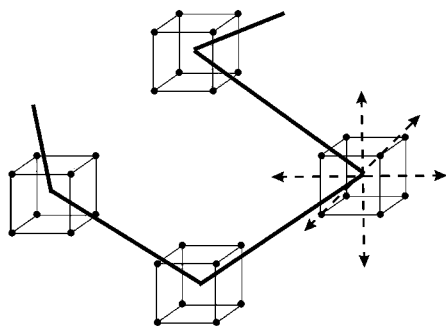


Fig. 1 Example of a lattice polymer chain in the bond-fluctuation model

A segment is represented by a minimum cube with eight lattice sites and is allowed to move to neighboring sites in six directions.

在目前的模拟中,我们只考虑了链的疏水相互作用和体积排斥相互作用,暂时没有考虑链的刚性以及序列等其它因素. 在格子模型中,没有被链占据的格点即被默认为由水分子占据,且水分子之间以及水分子、链节之间的交换完全自由,水分子占有格子模型中的最近邻和次近邻格点,最大为 48 个. 基于类似模型,我们曾对 SARS 相关 E 蛋白在水相及油脂相中的坍塌热力学过程做了模拟^[21].

在模拟过程中,我们首先使用热退火的方式模拟高分子链坍塌的热力学转变过程^[21],从而获得其热力学转变温度(T_c)及低温状态下坍塌线团的各种物理学统计参量的系综平均值. 在此基础上,对无规线团进行不同程度的淬火,模拟其坍塌动力学过程. 此处,低温状态使用淬火深度($\gamma = T_c/T$)来描述; $\gamma = 1$ 表示体系由无热状态直接淬火达到热力学转变温度 T_c ,而 γ 越大,表示最终温度 T 越低.

我们的基本模拟对象是链长(N)为 64 个链

节的高分子单链,其在 $40 \times 40 \times 40$ 的三维格子体系中进行松弛运动. 另外,还模拟了其它链长(32、96、128、192)的高分子单链的淬火坍塌过程. 为了得到具有统计意义的结果,所有数据都针对 5000 个不同的坍塌路径进行了平均. 所有程序都使用 FORTRAN90 语言编写而成,经过编译后在频率为 2.4G 赫兹的 CPU 上运行. 对于 $N = 64$ 的体系来说,模拟计算耗时为 40 h.

2 结果与讨论

2.1 坍塌时间的统计

高分子链的坍塌时间 τ 可以通过如下公式进行计算^[17]:

$$R_g(\tau) = \frac{1}{100} [R_g(0) - \langle R_g \rangle_{\text{globule}}] + \langle R_g \rangle_{\text{globule}} \quad (1)$$

此处, $R_g(0)$ 表示初始时刻无规线团的回转半径, $\langle R_g \rangle_{\text{globule}}$ 表示过低温坍塌状态时高分子链构象回转半径的系综平均值. 基于公式(1),我们可求得高分子链的平均坍塌时间及其分布情况. 图 2 给出了链长(N)为 64 的高分子线性链在不同淬火深度(γ)情况下的模拟统计结果. 不难看出,其坍塌时间存在一个很广的分布,既有快速的坍塌过程,也存在非常慢的坍塌过程;但总体来说,其分布非常类似于高斯分布,平均坍塌时间靠近且大于其最可几坍塌时间,例如淬火深度为 1.6 时,平均坍塌时间(τ)为 96640MCSs,而最可几坍塌时间为 54875MCSs. 另外,从图 2 中还可以看出,淬火深度越大,其坍塌时间分布越宽,低温下慢速的坍塌过程占据主导,这是因为低温下的坍塌过程过于剧烈,坍塌初期链局部来不及进行充分的松弛或重排,导致了链的缠结,只能在坍塌后期进行链的解缠结过程,从而延迟了整体坍塌过程.

在此基础上,我们又统计了平均坍塌时间与高分子链长及淬火深度的变化关系. 如图 3 所示,当淬火深度较低时时,坍塌时间缓慢增长,而后随着淬火深度的增大,坍塌时间呈指数形式快速增大,基本符合阿雷尼乌斯方程,这与蛋白质折叠动力学中折叠时间随温度的变化关系^[22]非常相似,略有不同的是,在合适的温度,蛋白质折叠存在一个最小折叠时间,而高分子链坍塌时间持续增大. 我们认为,相比拥有特定序列及唯一最低能量构象的蛋白质,本研究中的均聚高分子链坍塌过程中不需要过多的构象调整即可到达最终状态,所

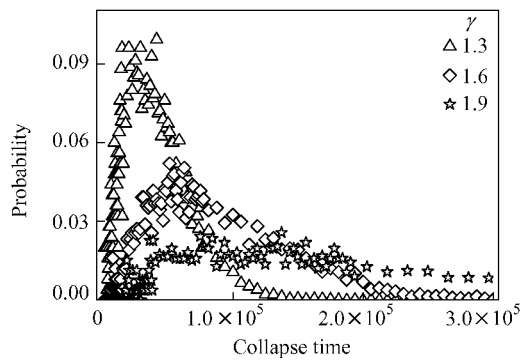


Fig. 2 Comparison of the distribution of collapse time (τ) between different quenching depth (γ)
The chain length (N) is 64.

以能够在比较宽的温度范围内快速“折叠”. 图 4 则给出了相同淬火深度情况下, 坍塌时间随链长的变化关系. 可以看出, 坍塌时间与链长之间符合很好的标度关系, 这说明不同链长的坍塌过程之间存在一定的相似性. Kuznetsov 等^[16]认为在均聚链坍塌过程的后期阶段, 其后期阶段的特征坍塌时间 τ' 正比于 N^2 . 我们的模拟结果(图 4)则显示其标度值随淬火深度单调增加, 这或许意味着坍塌时间与链长之间的标度关系与淬火深度有关. 如前所述, 更大的淬火深度导致了更高的缠结可能性, 从而在后期大大延迟了整个坍塌过程.

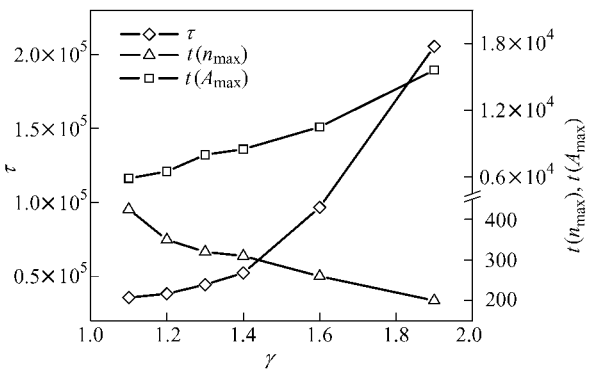


Fig. 3 The collapse time (τ), the time for the maximum number of clusters [$t(n_{\max})$], and the time for the maximum asphericity [$t(A_{\max})$] versus quenching depth (γ)
 $N = 64$

2.2 坍塌过程的不同阶段

鉴于坍塌时间只能整体描述坍塌过程, 为了进行详细描述, 我们又引入了其它统计参量, 分别为均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 以及回转半径张量、团簇数目 n 、团簇大小 s (即团簇内部的链节数目) 和非球面参数 A . 其中, 团簇的定义借鉴了 Kuznetsov

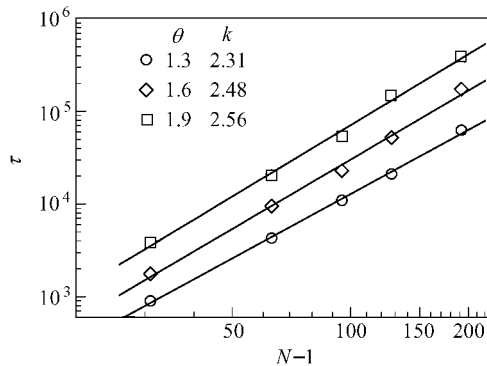


Fig. 4 The collapse time (τ) versus chain length (N)
 k is the slope coefficient of the fitting line.

等的做法^[16], 但是略有不同. 在模拟中, 只要序列上不相邻的两个高分子链节处于对方有效疏水半径之内就认为它们属于同一个团簇. 同时, 团簇内包含至少 5 个链节. 相比均方回转半径而言, 非球面参数 (asphericity, A)^[23] 更适合来描述链的形状及变化, 其可通过链回转半径张量矩阵的 3 个本征值来确定:

$$A = \frac{(L_{\max}^2 - L_{\text{mid}}^2)^2 + (L_{\max}^2 - L_{\min}^2)^2 + (L_{\text{mid}}^2 - L_{\min}^2)^2}{2R_g^4} \quad (2)$$

A 的值介于 0 到 1 之间. 其中, A 等于 0 表示链形状为球形, 而 A 接近 1 则表示链形状为棒状.

图 5 给出了团簇数目及非球面参数在坍塌动力学过程中随时间的变化情况. 坍塌过程中, 团簇数目先是快速增加, 然后慢慢相互融合, 最后整条链形成一个团簇. 与此类似, 非球面参数也是先增大后减小, 这表明高分子链在坍塌过程中, 其形状先是呈现长棒状或香肠状, 然后再坍塌为熔融球. 相较而言, 非球面参数描述了链的整体特征, 而团簇数目则是描述链的局部特征, 两者在不同时间呈现出最大值, 这说明链局部和整体层次是在不同时间进行调整或折叠的. 为了更详细的描述链坍塌过程的形状变化, 我们又统计了链回转半径张量矩阵的 3 个本征值之间的比值随时间的变化关系, 如图 6 所示. 其中, $r_{13} \equiv L_{\max}^2 / L_{\min}^2$ 是长轴与短轴的比值, $r_{12} \equiv L_{\max}^2 / L_{\text{mid}}^2$ 是长轴与中轴的比值, 上述两者其值越大表示链构象越接近长条形状; $r_{23} \equiv L_{\text{mid}}^2 / L_{\min}^2$ 则是中轴与短轴的比值, 其值接近于 1, 表示链构象横截面呈圆形. 图 6 说明, 链坍塌开始之后, 3 个比值都是先快速增大, 出现峰值, 然后快速减小, 最后进入平台期. 不同之处在

于,3 个比值出现峰值的时间不同.这是因为,尽管其整体开始缩小,但是不同方向上,其缩小速率不同.在坍塌初期,高分子链呈橄榄球状,其回转半径张量的 3 个本征值并不相同,在链局部坍塌速率相同的情况下,相较而言,短轴方向形变会“更大”些,或“更快”些,所以尽管链整体在缩小,但其形状在坍塌初始阶段开始变为细长的香肠状,然后继续坍塌为熔融球,从而导致了 3 个比值在不同时间出现峰值,且中轴、短轴比值最快出现峰值,而长轴、中轴比值则最慢.

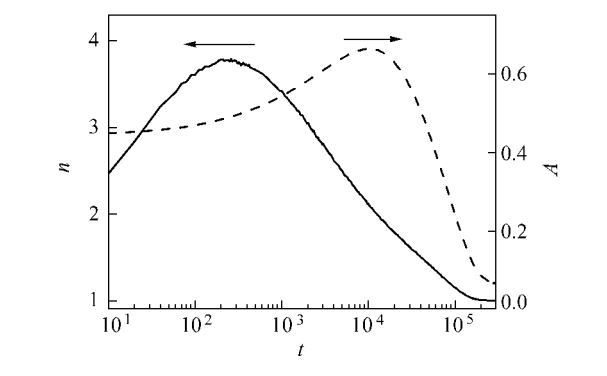


Fig. 5 The number of clusters (n) and asperity (A) versus time (t)
 $N = 64$, $\gamma = 1.6$

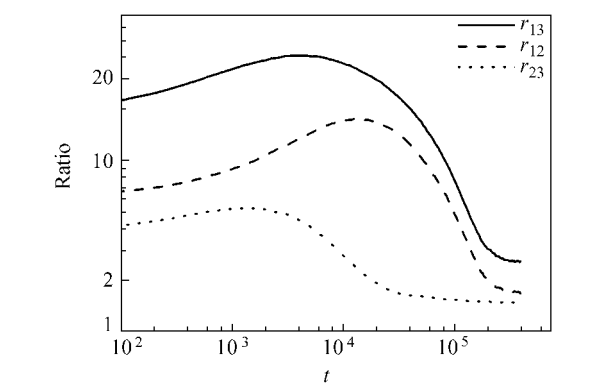


Fig. 6 The ratio of the three eigenvalues of the tensor of gyration versus time (t)
 $N = 64$; $\gamma = 1.6$

在此基础上,我们又比较了不同淬火深度下,高分子链坍塌动力学过程的异同,如图 7 所示.不难看出,在坍塌的初期阶段,淬火深度越大,坍塌越剧烈,链整体大小变化也越大,同时形成的团簇的个数也越多.这是因为在剧烈坍塌过程中,链来不及进行整体调整,所以只能链局部相互靠拢,从而突然之间便形成了大量的团簇,而且出现团簇数目峰值的时间 $t(n_{\max})$ 也更早(图 3).也正是因

为高分子链在前期没有进行充分的调整,所以在坍塌的后期便形成了很多缠结,反而又延迟了坍塌过程,导致非球面参数出现峰值的时间 $t(A_{\max})$ 延迟(图 3). Kuznetsov 等^[16]发现,在坍塌的前期,链构象形变的大小与时间有下述关系 $\langle R_g(0)^2 \rangle - \langle R_g(t)^2 \rangle \propto t^{7/11}$. 我们也对坍塌前期 $[t < t(n_{\max})]$ 的均方回转半径变化进行了标度分析,发现等淬火深度为 1.3、1.6、1.9 时,其标度因子分别为 0.66、0.66、0.65,基本上和淬火深度没有关系,而且其大小与 Kuznetsov 等^[16]的结果非常接近,但是比 Pham 等^[17]引入流体动力学相互作用后的结果 (≈ 1) 要低.

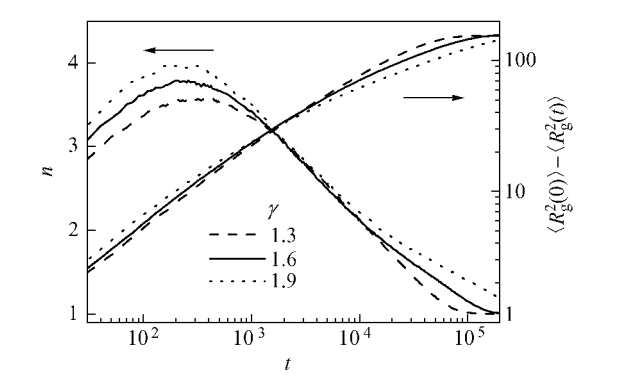


Fig. 7 Comparison of the number of clusters (n) and the variation of chain conformation's size $[\langle R_g(0)^2 \rangle - \langle R_g(t)^2 \rangle]$ for different quenching depth (γ)
 $N = 64$

与 de Gennes^[6]或 Groasborg^[13]等把均聚链坍塌的动力学过程简单地划分为两个阶段不同, Kuznetsov 等^[16]基于模拟结果、Halperin 和 Goldbard^[24]基于理论分析对此过程进行了更为详细的阶段划分,快速坍塌、团簇生成阶段、团簇融合、生长阶段、链整体坍塌形成熔融球阶段、熔融球微调阶段.上述划分基本描述了整个坍塌过程,但没有给出合适的统计参量来指示其不同阶段的转换,因而对于具体坍塌过程进行研究时不具有可操作性.在此基础上,我们以团簇数目(n)、团簇大小(s)和回转半径张量长轴分量与短轴分量的比值(r_{13})等几个统计参量的变化为依据,对坍塌过程进行了更为明确的阶段划分.第一阶段为快速坍塌阶段,以团簇数目 n 达到最大值为终点.在此阶段,链局部剧烈收缩,团簇数目急剧增大,团簇大小快速增长,链构象由橄榄球状达到了项链状,但其整体形状基本不变(图 8 中 a 区).在这一阶段, $\langle R_g(0)^2 \rangle - \langle R_g(t)^2 \rangle \propto t^{0.66}$,而当

$t > t(n_{\max})$ 时,其标度因子明显减小.另一方面,图 9 中团簇数目达到最大值的时间也与链长没有关系,即 $t(n_{\max}) \propto N^0$,与 Halperin 和 Goldbard^[24] 的理论分析一致.

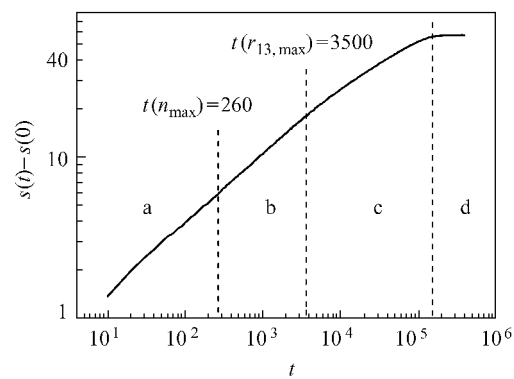


Fig. 8 The variation of cluster size $[s(t) - s(0)]$ versus time (t)
The first two dashed lines indicate the time for the maximum of n and r_{13} , which are 260 and 3500; $N = 64$; $\gamma = 1.6$

第二阶段为团簇融合、生长阶段,以回转半径张量长轴分量与短轴分量的比值(r_{13})达到最大值为终点.在此阶段,空间距离较小的团簇开始通过扩散运动相互靠拢,从而融合形成更大的团簇,团簇大小快速增长,链构象演化为细长的香肠状(图 8 中 b 区).在这一阶段, $s(t) - s(0) \propto t^{0.43}$,随着链长的增加,其标度因子更加接近 Kuznetsov 等^[16] 提出的理论值(0.5).同时可看出,图 8 中的曲线在 $t = 3500$ 附近存在拐点,而拟合结果也显示 $t > 3500$ 时其标度因子明显减小.图 9 的标度分析表明, $t(r_{13, \max}) \propto N^{2.73}$,其与整体坍塌时间的标度因子(图 4)非常接近,但是明显高于 Halperin 和 Goldbard^[24] 的理论预测($N^{0.2}$).

第三阶段为链整体坍塌形成熔融球阶段,以团簇大小接近高分子链长为终点.在此过程中,空间距离较大的团簇通过扩散相互靠拢融合,团簇大小增长较慢,但是链整体形状变化较大,由香肠状演化为接近球形的熔融球(图 8 中 c 区).第四阶段为熔融球微调阶段,此时链的形状基本不变,能量也基本达到最小值,只是链局部的各个链节相互调整以求得到最稳定构象(图 8 中 d 区).不同于前面两个阶段,第三阶段演化到第四阶段是一个更加缓慢的渐变过程,很难找到合适的统计参量来明确区分.

应当说,目前的四阶段划分与前人的两阶段

划分并没有本质的不同,在两阶段划分中图 8 中 a 区和 b 区可以看作前一个阶段,而 c 区和 d 区则可以看作后一个阶段,区分的关键在于回转半径张量长轴分量与短轴分量的比值(r_{13})是否达到最大值,其间区别主要是时间分辨率的高低及探测手段的不同.例如,对第一阶段和第二阶段来说,团簇大小变化与时间的标度关系基本一致(图 8),但是均方回转半径变化与时间的标度关系则在两个阶段发生了较大变化.同理,刘世勇课题组^[14]、吴奇课题组^[15]通过实验验证了动力学过程的两阶段理论,如果能够继续提高仪器的时间分辨率或通过其他描述链形状或局部形态的探测手段,或许坍塌早期过程能够会呈现更为丰富的特征和变化.

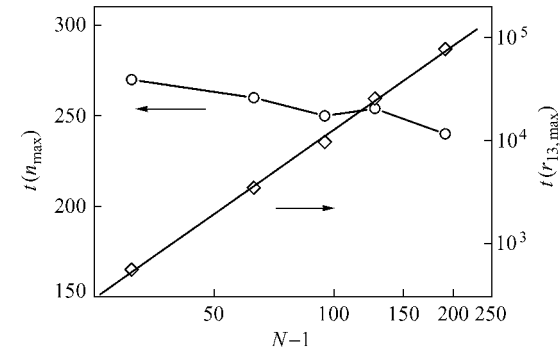


Fig. 9 The time for the maximum number of clusters $[t(n_{\max})]$, and the time for the maximum ratio between the longest and shortest principal axes for the radius-of-gyration tensor $[t(r_{13, \max})]$ versus chain length (N)
The slope coefficient of fitting line is 2.73; $\gamma = 64$

3 结论

基于粗粒化的格子模型和动态蒙特卡罗模拟方法,对均聚高分子链淬火之后的坍塌动力学过程进行了模拟研究.模拟发现,其坍塌时间呈高斯分布,而在淬火深度较低时其平均坍塌时间缓慢增长,而后随着淬火深度加大平均坍塌时间呈指数增长,这与蛋白质折叠过程有某些相似之处.同时,平均坍塌时间随链长增加呈指数增长,并呈现特定的标度关系,但是其标度指数随淬火深度加深而增大,这可能与链缠结情形的增多有关.另外,基于团簇数目(n)、团簇大小(s)和回转半径张量长轴分量与短轴分量的比值(r_{13})等参量,发现其坍塌过程中,高分子链构象由橄榄球状演变为项链状,进而演变为香肠状,最后形成近球状的

熔融球,与前人的理论预测及模拟结果基本一致;在此基础上,对 Kuznetsov 等^[16]及 Halperin 和 Goldbard^[24]提出的四阶动力学过程更为细致、明确的描述和界定,为以后对具体坍塌过程进行阶段划分及相互比较提供了某种可操作性.与均聚高分子链的坍塌过程相比,含有序列的蛋白质多肽链的坍塌过程更为复杂和有趣,相关的工作正在进行之中.

致 谢 感谢深圳大学超级计算中心提供 CPU.

REFERENCES

1 Flory P J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York :Interscience,1969. 1 ~ 432

2 de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, New York :Cornell University Press,1979. 29 ~ 53

3 Grossberg A Y, Khokhlov A R. Statistical Physics of Macromolecules. New York :AIP Press,1994. 1 ~ 147

4 Wu Qi(吴奇), Wang Xiaohui(汪晓辉), Gao Jun(高均). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报), 1998, (3) 9 ~ 16

5 Baysal B M, Karasz F E. Macromol Theory Simul, 2003, (12) 627 ~ 646

6 de Gennes P G. J Phys Lett, 1985, 46(14) 639 ~ 642

7 Yang Yuliang(杨玉良), Zhang Hongdong(张红东). Monte Carlo Method in Polymer Science(高分子科学中的 Monte Carlo 方法). Shanghai(上海) :University of Fudan Press(复旦大学出版社), 1992. 1 ~ 23

8 Hu W B. J Chem Phys, 1998, 109(9) 3686 ~ 3690

9 Liang H J. J Chem Phys, 1999, 110(20) 10212 ~ 10215

10 Ma Dingyang(马定洋), Zhang Linxi(章林溪). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2008(5) 448 ~ 453

11 Fan Ke(樊克), Wu Dacheng(吴大诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001(1) 17 ~ 21

12 Zhou J, Ou-Yang Z C, Zhou H J. J Chem Phys, 2008, 128(12) 124905

13 Grosberg A Y, Nechaev S K, Shakhnovich E I. J Phys(Paris), 1988, 49(12) 2095 ~ 2100

14 Xu J, Zhu Z Y, Luo S Z, Wu C, Liu S Y. Phys Rev Lett, 2006, 96 027802

15 Ye X D, Lu Y J, Shen L, Ding Y W, Liu S L, Zhang G Z, Wu C. Macromolecules, 2007, 40(14) 4750 ~ 4752

16 Kuznetsov Y A, Timoshenko E G, Dawson K A. J Chem Phys, 1995, 103(11) 4807 ~ 4818

17 Pham T T, Bajaj M, Prakash J R. Soft Matter, 2008, 4(6) 1196 ~ 1207

18 Chen Yantao(陈彦涛). Lattice Monte Carlo Simulation of Protein Folding(蛋白质折叠的格子链 Monte Carlo 模拟). Doctoral Dissertation of Fudan University(复旦大学博士学位论文), 2006

19 Carmesin I, Kremer K. Macromolecules, 1988, 21 2819 ~ 2823

20 Deutsch H P, Binder K. J Chem Phys, 1991, 94 2294 ~ 2304

21 Chen Yantao(陈彦涛), Luo Zhonglin(罗钟琳), Ding Jiandong(丁建东). Chem J Chinese Univ(高等化学学报), 2003, 24(8) 1406 ~ 1409

22 Gutin A M, Abkevich V I, Shakhnovich E I. Phys Rev Lett, 1996, 77(27) 5433 ~ 5436

23 Zifferer G, Olaj O F. J Chem Phys, 1994, 100(1) 636 ~ 639

24 Halperin A, Goldbart P M. Phys Rev E, 2000, 61(1) 565 ~ 573

DYNAMIC MONTE CARLO SIMULATION OF KINETIC PROCESS FOR
POLYMER COLLAPSE TRANSITION

CHEN Yantao^{1,2}, DING Jiandong^{2,3}

(¹ Shenzhen Key Laboratory of Functional Polymer, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

(² Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers of Ministry of Education (Fudan University),

³ Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Based on the bond-fluctuation lattice model and dynamic Monte Carlo simulation, with explicitly including the hydrophobic interaction between water molecular and polymer, the kinetic process for the coil-globule transition of a homopolymer chain was studied. The distribution of collapse time observed the Gaussian profile, and the variation of averaged collapse time on the quench depth was similar with that for protein folding, but exhibited no local minima. What 's more, the averaged collapse time was exponentially dependent on the chainlength. In the kinetic process, the polymer chain 's conformation was found to evolve from an ellipsoid-like random coil to necklace-like conformation, then to sausage-like conformation, and eventually to a spherical globule. The four-stage kinetic process previously proposed by other peoples has been distinctly defined in this paper *via* some characteristic parameters, *i. e.*, the number of cluster, cluster size and asphericity, thus providing a convenient criterion for stage partition and comparison for specific collapse process.

Keywords Coil-globule transition, Kinetic process, Lattice chain, Bond-fluctuation model, Dynamic Monte Carlo simulation