

金刚石格点上自避行走尾形链的构象统计理论*

廖琦 傅婕 吴大诚**

(四川联合大学轻工纺织学院 成都 610065)

摘 要 研究了金刚石格点上自避随机行走(SAW)尾形链,采用精确计数和 Monte Carlo 模拟方法求得该 SAW 尾形链的构象数 $C_1^{(D)}(N)$ 和均方末端距 $[h_1^{(D)}(N)]^2$ 及其分量随链长 N 的变化关系.发现它们与自由 SAW 链一样都服从标度律,从这些量的计算机实验数据拟合求出了金刚石格点上 SAW 尾形链的临界指数和格点指数.计算结果还表明短链 SAW 在壁的法向与 NRW 尾形链一样有所伸展,均方末端距的法向分量几乎是平行分量的 2 倍;但随 $N \rightarrow \infty$,链自回避效应对壁的作用有所屏蔽.这些都与简立方格子模型上得到的结果一致.

关键词 构象统计,金刚石格点,自避随机行走,尾形链

在文献[1]中,曾报道了金刚石格点上普通随机行走(NRW)尾形链的构象统计特征.十分自然,希望将这种研究扩充到该格点上的自避随机行走(SAW)链.对于三维空间格点,金刚石格点有其特殊性,该模型较接近真实碳链高分子的构象,所得结论易于与实验数据对照.此外,在三维空间格点模型中该模型的格点配位数最小,用“计算机实验”方法可以计算至较长链长,便于外推.为了更准确地模拟碳链高分子尾形链的构象性质,我们进行了本项工作.

在以往的研究中,金刚石格点模型坐标系的选取有两种,其一为文献[1]中图1所示,该坐标系的选取基于一种较为直观的方式,同时也与吸附等现象容易对应;另一种为文献[2]采用的“全反式构象”方式.后者主要为了避免第一种坐标系的选取产生的强烈的奇偶效应,两种方式本质上并无不同,计算量和精度也大致相当.本文中继续采用文献[1]中的坐标系的选取方式.应当注意,规定限制壁在坐标系中的取向是十分必要的,即使是普通随机行走尾形链,其影响也很明显^[3].

精确计数方法中遇到的最大困难,在于该问题目前算法所化费的有效时间为链长 N 的指数函数,因此限制了该方法对较长链的应用.在本文中提出了一种新的算法,通过计算较短链节的尾形链构象,以及经某固定点的尾形链构象,来求得较长链节尾形链的构象.前两者的计算时间只有直接计算后者的五分之一到十分之一,从而使精确计数的链长 N 有所扩展.

1 基本方程

从临界现象的观点看来,金刚石格点上的 SAW 与简立方格点上的 SAW 一样,其行为有一定普适性,因此可以借用文献[3]的理论关系.对于金刚石格点上的自由和尾形的

* 1997-01-23 收稿,1998-04-30 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29574171);** 通讯联系人

SAW 链, 它们的构象数 $C_i^{(D)}(N)$ 与链长 N 的渐近关系 ($N \rightarrow \infty$) 可表示为:

$$C_i^{(D)}(N) = c_i^{(D)} N^{\gamma_i^{(D)} - 1} (\mu_i^{(D)})^N \quad (1)$$

当下标 $i = 0, 1$ 时分别为自由链和尾形链, 带括号的上标 D 代表金刚石格子, $c_i^{(D)}$ 是某一系数, $\gamma_i^{(D)}$ 是标度指数, $\mu_i^{(D)}$ 是有效配位数.

将相邻两项构象数 $C_i^{(D)}(N)$ 和 $C_i^{(D)}(N-1)$ 之比值定义为参数

$$\mu_i^{(D)}(N) = C_i^{(D)}(N) / C_i^{(D)}(N-1) \quad (2)$$

该参数表示有效配位数随链长 N 的变化情况. 在理论上已经导出^[5]:

$$\mu_0^{(D)} = \mu_1^{(D)} \quad (3)$$

即 $N \rightarrow \infty$ 时, 自由链和尾形链的有效配位数相同.

为了处理方便, 令 $g_i^{(D)}(N) = \gamma_i^{(D)}(N) - 1$ (4)

$$f_i^{(D)}(N) \equiv \gamma_1^{(D)}(N) - \gamma_0^{(D)}(N) \quad (5)$$

函数 $f_i^{(D)}(N)$ 与 $g_i^{(D)}(N)$ 具有相同的渐进形式:

$$f_i^{(D)}(N) = f^{(D)} \left[1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \right] \quad (6)$$

将下标 i 分别为 1 和 0 而 N 相同的两项 $C_i^{(D)}(N)$ 的比值定义为

$$\alpha_i^{(D)}(N) = \frac{C_1^{(D)}(N)}{C_0^{(D)}(N)} \quad (7)$$

即链长为 N 的尾形链与自由链构象数之比值. 均方末端距 $[h_i^{(D)}(N)]^2$ 的渐近公式为:

$$[h_i^{(D)}(N)]^2 \approx \alpha_i^{(D)} N^{2\nu_i^{(D)}} \quad (8)$$

尾形链的 $[h_i^{(D)}(N)]^2$ 的分量 $[h_{i,\beta}^{(D)}(N)]^2$ 也有同一形式的关系, 即

$$[h_{i,\beta}^{(D)}(N)]^2 \approx \alpha_{i,\beta}^{(D)} N^{2\nu_{i,\beta}^{(D)}} \quad (9)$$

式中各量的下标 β 可有两种选择: $\perp$ 代表与壁正交的方向; $\parallel$ 代表平行方向, 在所选的笛卡尔坐标系中, 与壁正交方向为 z , 平行方向为 x 和 y , 对下标分别记为 $\parallel_x$ 和 $\parallel_y$ (图 1).

2 计算机模拟

本工作采用金刚石格点上的 SAW 链进行模拟. 作为自回避行走模型, 已经占据的格

点, 不能再次被占据, 加上 SAW 链从原点开始的初始条件, 及完全不可穿透壁边界条件的限制, 即这种 SAW 尾形链模型的基本图象. 对于这种模型, 可直接精确计数 (EN)^[6], 或采用 Monte Carlo 模拟 (MC)^[7,8,11], 从而求得不同链长 N 时的构象数 $C_1^{(D)}(N)$, 均方末端距 $[h_i^{(D)}(N)]^2$ 及其分量等链构象特征. 在本工作中, $N = 1 \sim 26$ (EN) 和 $1 \sim 1000$ (MC).

以下简要说明我们在尾形链精确计数中

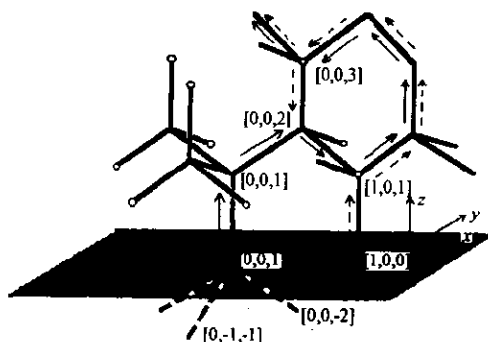


Fig. 1 Coordinate system of diamond lattice

采用的算法原理.如图 1 所示的金刚石格点模型中,前 3 步走法共计 9 种,可以分成两类.其中,第一类是第三步行走至第一层上,如路径[0,0,0]、[0,0,1]、[0,0,2]、[1,0,1],此类路径共计 6 种;第二类是第三步行走至第三层上,如路径[0,0,0]、[0,0,1]、[0,0,2]、[0,0,3],共计 3 种.第一类走法,其后 $N-3$ 步的方式数可以视为与[0,0,0]相邻点(图 1 中用[1,0,0]点为举例说明)起始的长度为 $N-2$ 尾形链的方式数,只须减去途径[0,0,2]和[0,0,1]的那些路径数 $\delta^-(N-2)$.而第二类走法中,那些到达第三层上各点(如[0,0,3])后,余下 $N-3$ 步行走方式数可按从第二层起始(如由[0,0,2])长度为 $N-2$ 的尾形链计数,但须加上到达第二层和第一层的那些路径数 $\delta^+(N-2)$.于是,长度为 N 尾形链的构象数可约化为:

$$C_1^{(D)}(N) = 9C_1^{(D)}(N-2) - 6\delta^-(N-2) + 3\delta^+(N-2)$$

这种算法的优点在于将链长为 N 的问题,简化为链长为 $N-2$ 的问题,避免了许多重复计算,使精确计数结果可扩充至更大的 N 值.

3 数值结果与讨论

3.1 尾形 SAW 的构象数

就作者所知, $C_0^{(D)}(N)$ 计数至 $N=22^{[9]}$, 而 $C_1^{(D)}(N)$ 至 $N=19^{[10]}$, 我们对后者已有改进,提高了 N 值,所得到新的精确计数结果如表 1 所示.

Table 1 Conformational characterization of free and tail SAW china on diamond lattice obtained by exact enumeration

Chain length (N)	$C_0^{(D)}(N)$	$\langle h^2 \rangle_0$	$C_1^{(D)}(N)$	$\langle h^2 \rangle_1$
1	1	1.00000	1	1.00000
2	3	2.66667	3	2.66667
3	9	4.55556	9	4.55556
4	27	6.51852	21	7.61905
5	81	8.50617	63	9.88889
6	237	10.7679	165	12.6545
7	699	12.9943	483	15.1781
8	2049	15.3285	1281	18.3482
9	6015	17.6623	3765	20.8587
10	17547	20.1347	10143	24.1704
11	51321	22.5759	29595	26.8509
12	149499	25.1265	80589	30.3005
13	436137	27.6563	234645	33.0545
14	1268475	30.2870	643533	36.6391
15	3693663	32.8953	1870149	39.4755
16	10730613	35.5937	5159037	43.1682
17	31203621	38.2701	14972049	46.0751
18	90566913	41.0304	41489829	49.8672
19	263067933	43.7696	120280737	52.8390
20	762975129	46.5854	334542003	56.7209
21	2214262551	49.3810	969049899	59.7518
22	6417997005	52.2484	2703463497	63.7156
23	18612424371	55.0962	7825699155	
24			21887975565	
25			63324047925	
26			177498576381	

从 MC 模拟容易得出参数 $\mu_i^{(D)}(N)$, 而连乘 $\prod_{n=0}^N \mu_i^{(D)}(N)$ 即是 $C_i^{(D)}(N)$. EN 和 MC 得到 $\mu_i^{(D)}(N)$ 的数值可表示于图 2. 从图 2 可见, MC 模拟值与 EN 已有的结果是完全吻合的. 图 2 和以下各图中, 圆圈代表 EN 数据, 连线代表 MC 数据, 但为了图形的清晰, 对数据进行 $1/N \rightarrow 0$ 外推的直线在发表的各图中没有画出.

3.2 由 $\mu_i^{(D)}(N)$ 确定 $\gamma_i^{(D)}$ 和 $\mu_i^{(D)}$

将 $\ln \mu_i^{(D)}(N)$ 对 $1/N$ 作图, 可得到图 3. 从图 2 和 3 均可见, 由于奇偶振荡效应, 作线性外推有一定困难. 为此, 可引入经验参数:

$$\mu_i^{(*D)}(N) = \frac{1}{2} [\mu_i^{(D)}(N) + \mu_i^{(D)}(N-1)] \quad (10)$$

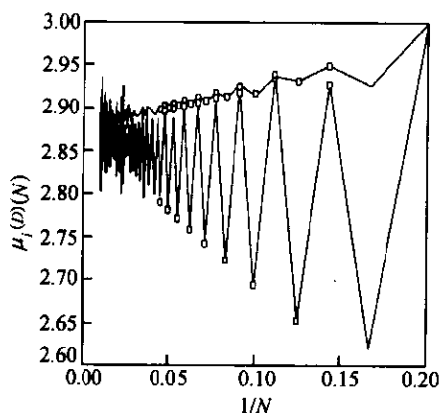


Fig. 2 $\mu_i^{(D)}(N)$ vs. inverse chain length $1/N$ for tail and free SAW chain on diamond lattice

□ EN, — MC; 1. free, 2. tail

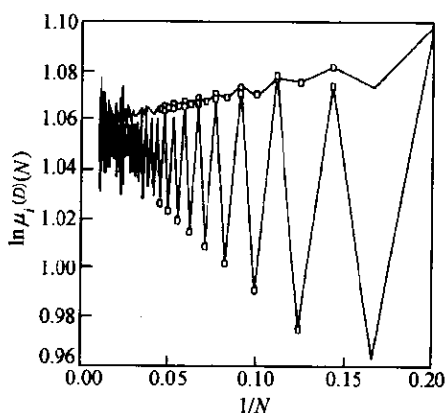


Fig. 3 $\ln \mu_i^{(D)}(N)$ vs. inverse chain length $1/N$ for tail and free SAW chain on diamond lattice

□ EN, — MC; 1. free, 2. tail

Table 2 Efficient coordination number $\mu_i^{(D)}$ and critical exponent $\gamma_i^{(D)}$ obtained by several asymptotic eqs. for tail and free SAW chain on diamond lattice and their comparison with theoretical values

Data process	Method	$\mu_0^{(D)}$	$\mu_1^{(D)}$	$\gamma_0^{(D)}$	$\gamma_1^{(D)}$
EN	$\ln \mu_i^{(*D)}(N) \sim 1/N$	2.8789	2.8699	1.163	0.781
	$\mu_i^{(*D)}(N) \sim 1/N$	2.8787	2.8697	1.165	0.784
	$g_i^{(D)}(N) \sim 1/N$	2.8788	2.8698	1.164	0.802
MC	$\ln \mu_i^{(*D)}(N) \sim 1/N$	2.8787	2.8775	1.165	0.732
	$\mu_i^{(*D)}(N) \sim 1/N$	2.8786	2.8767	1.168	0.746
	$g_i^{(D)}(N) \sim 1/N$	2.8787	2.8771	1.167	0.752
Theoretical value ^[8-10]		2.8792	2.8792	1.167	0.683

将这种新定义的 $\mu_i^{(*D)}(N)$ 值代替原有 $\mu_i^{(D)}(N)$ 值, 所作的图可大大减少振荡, 由于篇幅所限不再画出. 同理, 将 $g_i^{(D)}(N)$ 对 $1/N$ 作图, 可得到图 4. 用 $\mu_i^{(*D)}(N)$ 及 $g_i^{(D)}(N)$ 处理

得到的 $\mu_i^{(D)}$ 和 $\gamma_i^{(D)}$ 值, 也分别列于表 3.

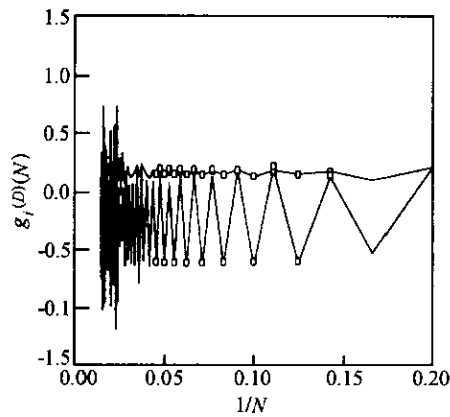


Fig. 4 $g_1^{(D)}(N)$ vs. inverse chain length $1/N$ for tail and free SAW chain on diamond lattice
□ EN, —MC; 1. free, 2. tail

3.3 均方末端距 $[h_1^{(D)}(N)]^2$ 及其分量

按式(8)和(9)尾形链的均方末端距及其分量对 N 的双对数作图应为直线, 直线回归的系数可进一步归纳为表 3. 金刚石格子上尾形链的计算机实验结果见图 5.

由表 3 的拟合数值可知, 一般有下列关系:

$$v_{1,\perp}^{(D)} < v_0^{(D)} \approx v_1^{(D)} < v_{1,\parallel}^{(D)}$$

(11)

Table 3 Critical Exponents $v_i^{(D)}$, $v_{i,\beta}^{(D)}$ and prepower coefficients $a_i^{(D)}$, $a_{i,\beta}^{(D)}$ for mean square end-to-end distances and their components dimensions on diamond lattice

Parameters	Tail chain		Free chain	
	EN	MC	EN	MC
$v^{(D)}$	0.621	0.610	0.610	0.608
$v_{1,\perp}^{(D)}$	0.633	0.614	0.610	0.608
$v_{1,\parallel}^{(D)}$	0.631	0.613	0.609	0.607
$v_{\perp}^{(D)}$	0.607	0.606	0.610	0.608
$a^{(D)}$	1.374	1.450	1.243	1.290
$a_{1,\perp}^{(D)}$	0.335	0.370	0.407	0.415
$a_{1,\parallel}^{(D)}$	0.333	0.369	0.405	0.414
$a_{\perp}^{(D)}$	0.706	0.710	0.421	0.460

而对标度公式幂前系数来说, 垂直方向的值 $a_{1,\perp}^{(D)}$ 几乎是平行方向 $a_{1,\parallel}^{(D)}$ 的 2 倍. 这就说明, 当 N 较小时, 尾形 SAW 的 $[h_{1,\perp}^{(D)}(N)]^2$ 分量也近似等于 $[h_{1,\parallel}^{(D)}(N)]^2$ 分量的 2 倍, 与 NRW 的特征有些近似^[1]. 由此可见, 对于短链, 壁对于 $[h_1^{(D)}(N)]^2$ 的影响十分明显. 为了更清楚的说明这一点, 对式(8), (9)进行适当变换, 得出

$$v_1^{(D)}(N) = \frac{N}{4} \ln \left\{ [h_1^{(D)}(N)]^2 / [h_1^{(D)}(N-2)]^2 \right\}$$

(12)

$$v_{1,\beta}^{(D)}(N) = \frac{N}{4} \ln \left\{ [h_{1,\beta}^{(D)}(N)]^2 / [h_{1,\beta}^{(D)}(N-2)]^2 \right\} \quad (13)$$

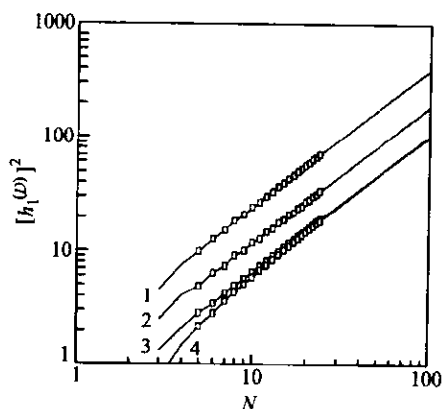


Fig. 5 $[h_{1,\beta}^{(D)}]^2$ (1), $[h_{1,\perp}^{(D)}]^2$ (2), $[h_{1,\parallel}^{(D)}]^2$ (3) and $[h_{1,\parallel}^{(D)}]^2$ (4) vs. chain length N on diamond lattice

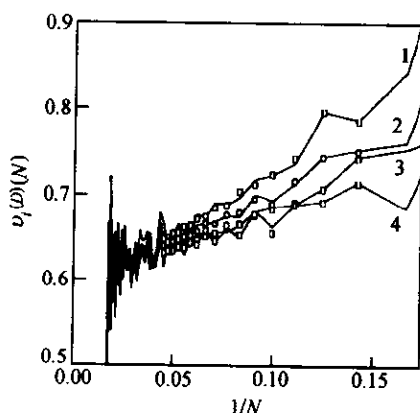


Fig. 6 $v_{1,\beta}^{(D)}(N)$ and $v_{1,\beta}^{(D)}(N)$ vs. inverse chain length $1/N$ for tail and free chain on diamond lattice
1. $v_{1,\beta}^{(D)}(N)$; 2. $v_{0,\beta}^{(D)}(N) = v_{0,\parallel}^{(D)}(N) = v_{0,\perp}^{(D)}(N)$;
3. $v_{1,\beta}^{(D)}(N)$; 4. $v_{1,\perp}^{(D)}(N)$

采用 N 和 $N-2$ 项的比值, 是为了消除奇偶振荡. 对于三维 SAW 尾形和自由链, 采用 $v_i^{(D)}(N)$ 和 $v_{i,\beta}^{(D)}(N)$ 对 $1/N$ 作图见图 6. 由图可见, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 它们都趋近于 $v_0^{(D)}(N)$ 的渐近值, 也就是说, 链回避效应对壁的作用有所屏蔽, 这与简立方格子模型上得到的结果一致.

REFERENCES

- 1 Liao Qi(廖琦), Wu Dacheng(吴大诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (4): 427~435
- 2 Ishinabe T, Whittington S G. J Phys A: Math Gen, 1981, 14: 439~446
- 3 Wu Dacheng(吴大诚), Liao Qi(廖琦). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1997, 42(1): 102~105
- 4 Wu Dacheng(吴大诚), Du Peng(杜鹏), Kang Jian(康健). Science in China(中国科学(B辑)), 1996, 26(3): 199~205
- 5 Sykes M F, Guttmann A J, Roberts P D. J Phys A: Gen Phys, 1972, 5: 653~660
- 6 Whittington S G. J Chem Phys, 1975, 63(2): 779~785
- 7 Martin J L. Proc Cambridge Phil Soc, 1962, 58: 92~101
- 8 Binder K, Heermann D W. Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. Beijing: Beijing University Press, 1994. 116~138
- 9 Wu Dacheng(吴大诚), Hsu S L. Scaling and Reputation Theory in Polymer(高分子的标度和蛇行理论). Chengdu: Sichuan Education Press, 1985
- 10 Whittington S G. Adv Chem Phys, 1982, 51: 1~7
- 11 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: Fudan University Press, 1993. 24~53

CONFIGURATIONAL STATISTICS OF POLYMER TAIL CHAIN SIMULATED BY SELF-AVOID WALK ON DIAMOND LATTICE

LIAO Qi, FU Jie, WU Dacheng

(*Light Industry and Textile College, Sichuan Union University, Chengdu 610065*)

Abstract The self-avoiding walk (SAW) tail chain on diamond lattice was studied in this work. The permitted conformational number $C_1^{(D)}(N)$ and the mean square end-to-end distance $[h_1^{(D)}(N)]^2$ as function of the chain length N for such a model tail chain were obtained by the computer simulations including the exact enumeration and Monte Carlo method. These two basic quantities obeyed the relations deduced from the scaling law. The critical exponents and the lattice indexes obtained from $C_1^{(D)}(N)$ and $[h_1^{(D)}(N)]^2$ were given by fitting the data of the computer experiments. It was shown that there is a certain extension in the size in the direction normal to the wall for the SAW tail chain as well as for the normal random walk tail chain. The normal component of the mean square end-to-end distance is almost as twice as the parallel component of the short chain SAW. However, as $N \rightarrow \infty$, the effect of the wall on the chain conformation becomes weak because of the self-avoiding behavior for the model. It was identical with the result obtained from the SAW on the simple-cubic lattice.

Key words Configurational statistics, Diamond lattice, Self-avoid walk, Tail chain