

聚合物链构象的 Monte Carlo 模拟: 单链的构象熵*

赵得禄

黄 驹

(中国科学院化学研究所, 北京) (北京大学物理系, 北京)

摘 要

本工作提出了一种新的直接用 Monte Carlo 模拟方法计算聚合物链构象熵, 我们称这种方法为构象计数法。在本文中首先叙述了这个方法的计算原理, 然后将它应用到简单立方格子中的无规自避行走问题上。具体计算了短链(链步数 $n = 7 \sim 19$) 和长链 ($n \sim 2100$) 时的熵在短链下所得到的熵数据与准确值相比偏差在 0.04% 以内 (2000 个样本)。在长链下所得到的熵数据与重整化群理论的结果相比, 误差在 0.8% 左右 (样本数为 300)。同时本文还讨论了限制在边长为 2 的立方体内, 最大链步数 $n = 26$ 的受限链的构象熵。由本方法所求得的数据和用直接计算构象数得到的熵准确值也符合得很好。偏差在 0.6% 以内 (2000 个样本)。本文还对权重因子进行了讨论, 提出改进数据准确度的方法。

关键词 无规自避行走链, 构象熵, Rosenbluth-Rosenbluth 权重因子, 构象计数法。

无规自避行走链是模拟聚合物大分子链构象的主要数学模型之一, 它的应用已经十分广泛。但是我们注意到, 当前的大多数工作都是研究在各种条件下(例如: 自由状态^[1], 具有最近邻热力学相互作用的情况^[2], 支化和星形分子^[3], 溶液和本体状态^[4]受限的单链和多链体系^[5-6]等)均方回转半径, 均方末端距和它们的高次距与构象尺寸的变化。有关构象熵的计算工作却很少。在理论上, 从对短链构象数目的直接计数^[7]到对长链情况的重整化群分析处理^[8-9]都可以算出自由链的构象熵, 却未见过利用 Monte Carlo 模拟方法验证它们的报导。原因可能在于目前尚缺乏模拟计算聚合物分子链构象熵的方法。只是在最近几年, Meirovitch^[10-11] 在一系列文章中建议了一种扫描方法。但是这种方法比较复杂, 需要的样本数也较多, 比较费计算时间。他们的方法实际上只计算了二维情况, 对三维只算了短链的情况 (50 步以下)。因此该方法不便于推广。为了验证标度理论^[12]的许多结论, 特别是关于热力学量和渗透压的标度定律, 发展一种简便而又能节省计算时间的模拟计算构象熵的方法是十分必要的。

模拟计算熵的原理

在无热情况下, 步数为 n 的链(链长则为 $n + 1$, 即整个链上所有点的数目)的构象

* 1987 年 7 月 7 日收到。

熵 $S(n)$ 和连续自避行走 n 步的方式数目 $Q(n)$ 的对数成正比, 可写为

$$S(n) = k \ln Q(n) \quad (1)$$

其中 k 为 Boltzmann 常数, 以下为简单起见, 设 $k = 1$, 即用 k 作为度量熵的单位。

如果在 $Q(n)$ 种方式中的第 i 种终点上再继续往前自避行走一步的方式数目是 $\omega_i(n)$, 这时让 i 走遍全部 $Q(n)$ 再将 $\omega_i(n)$ 对 i 求和, 显然就会得到 $Q(n+1)$:

$$Q(n+1) = \sum_{i=1}^{Q(n)} \omega_i(n) \quad (2)$$

因此 $\omega_i(n)$ 的平均值就是

$$\bar{\omega}(n) = Q(n+1)/Q(n) \quad (3)$$

当 n 很大时 $Q(n)$ 和 $Q(n+1)$ 都很大, (3) 式右端的分子和分母都不易进行直接计数。为此我们应用 Monte Carlo 方法从 $Q(n)$ 种行走方式中随机选择出 m 种, 现在对这 m 种的 $\omega(n)$ 进行计数, 用它们的平均值来近似代替 (3) 式的右方, 得到:

$$\bar{\omega}(n) = \sum_{i=1}^m \omega_i(n)/m \quad (4)$$

显然, m 的值愈大, $\bar{\omega}(n)$ 就愈接近它的真实值, 但所需的计算时间也愈多。在实际计算中, 我们采用随机行走出 m 个步长为 n 的样本链来实现随机取样。同时在每一个样本链的终点上直接计算再往前自避行走一步的方式数目 $\omega_i(n)$, 然后求出它的平均值。在我们的计算方法中, 不仅记录了第 i 个链终点时的 $\omega_i(n)$, 而且可以把第 i 个链在行走过程中的每一步行走方式数 $\omega_i(j)$ 记录下来。因此每走完一个样本链, 一次就可以获得所有 $j \leq n$ 的 $\omega(j)$, 当走完 m 个样本链后便可以计算出所有 $j \leq n$ 的 $\overline{\omega(j)}$ 来。但必须注意, (4) 式的右方是对样本链的自避行走方式求平均, 而我们需要的是对样本链求系综平均。因此必需在每个样本的数据前面乘上 Rosenbluth-Rosenbluth 权重因子^[3] $W_i(n)$, 这样 (4) 式就改写为

$$\overline{\omega(n)} = \frac{\sum_{i=1}^m W_i(n) \cdot \omega_i(n)}{\sum_{i=1}^m W_i(n)} \quad (5)$$

利用 (1) 式和 (3) 式得到熵为

$$S(n) = \sum_{j=1}^{n-1} \ln \overline{\omega(j)} \quad (6)$$

由此可见, 用构象计数法计算熵只是在一般计算均方回转半径, 均方末端距的无规自避行走程序中增加若干运算语句, 即可求得熵的数据。但计算机的耗时却增加得很少。因此构象计数法在计算效率上是比较高的。在计算原理方面, 它比较简单清楚, 利用本方法获得的是构象熵的绝对值, 十分容易推广应用。我们在计算受限链时是将每个样本链的行走起点在受限区域内随机选取, 从而保证了在最后的平均中自动包含了对行走起点的平均。本方法还可以直接推广到多链体系中去。

本工作采用了三维简立方点阵。全部计算工作是在 Cromemco 和 IBM PC/AT 计

计算机上进行的。

结果和讨论

1. 和直接计数方法的比较

在链长较短的情况下,可以对 $Q(n)$ 进行准确的直接计数,从而获得准确的构象熵值。为了验证构象计数法的可靠性与精确性,我们首先对 $n \leq 12$ 的 $Q(n)$ 进行了计算,得到了和文献[7]完全相同的结果。然后我们用构象计数法计算 $n \leq 19$ 的自由链构象熵,并把这个结果与直接计数法给出的 $Q(n)$ 值取对数后获得的准确值进行了比较。这些结果均列于表 1 上。从表 1 上可以看出,两者的绝对误差不超过 0.012,相对误差不超过 0.04%。从而表明用本方法计算的构象熵数据是十分准确的。

进一步我们还对受限链进行了同样的工作。在一个边长为 2,总格点数为 27 的简立方体上进行了无规自避行走,并按本方法计算了各种步数下的构象熵。我们把求出的数据与我们从直接计数法得到的 $Q(n)$ 值取对数所求出的准确值进行了比较。表 2 列出了这些数据。从表上可以看到,在受限链情况求得的数据比起自由链来误差有所增加,但却仍然保持在 0.6% 以内。这充分说明受限链构象熵的计算是可信赖的。在计算中我们还发现,当步数逐渐增大时,在 $n = 21$ 时达到了一个极大值,然后又逐渐减少。甚至在 $n = 26$,即小立方体内所有的点全部被占据的情况下,本方法也得到了 12.26 的熵值,约等于 2×10^5 种自避行走方式数目。这一点似乎令人感到意外,但却得到了直接计数法的证实。

2. 自由链构象熵数据和重整化群理论结果的比较

从重整化群理论^[8]的计算得到:当步数 n 很大时,自由无规自避行走方式数目 $Q(n)$ 的表达式为

$$Q(n) = C_0 \cdot n^{\gamma-1} \cdot \mu^n \quad (7)$$

其中 C_0 为常数,参照文献[15]我们取 $C_0 = 1.17$;对于简单立方格子而言,指数 $\gamma = 7/6$, $\mu = 4.6838^{[14]}$ 。对(7)式取对数就得到

$$S(n) = 1.544n + 0.1667 \ln n + 0.1570 \quad (8)$$

长期来由于 Monte Carlo 方法的耗散性,因此一直未见到在 n 值较大情况下对(8)式进行验证的报导。我们利用构象计数法计算了 $n \sim 2100$ 的自由无规自避行走链构象熵。由于 n 值较大以及 R-R 因子的偏差,我们只取了 300 条样本链。与重整化群结果的比较均列于表 3。从表中可以看到,两个结果符合得相当好。同时我们发现由本方法得到的数据相对于(8)式的偏差都是负的(即偏小),随着步数 n 的增加,偏差也逐渐增大。当 n 达到 2100 时,偏差达到 -0.8%。当然这个偏差仍然是很小的。因此我们在长链条件下证实了重整化群理论的结果。

3. 关于偏差的讨论

从表 3 中可看到,本方法的结果与(8)式的数据比较始终具有负偏差。对于这种系统性的偏差可以作如下的解释。首先我们给出一个步数为 n 的自由链末端再往前自避行走一步的平均方式数目 $\omega(n)$ 随 n 的波动曲线。如图 1 所示。现在假定在某两个 n 值下, $\omega(n)$ 都等于它们的准确值(例如等于 4.68)而没有偏差,则这两点对总熵的贡献均为 $S =$

表 1 自由无规自避行走直接计数法的结果与本方法的比较(样本数~2000)

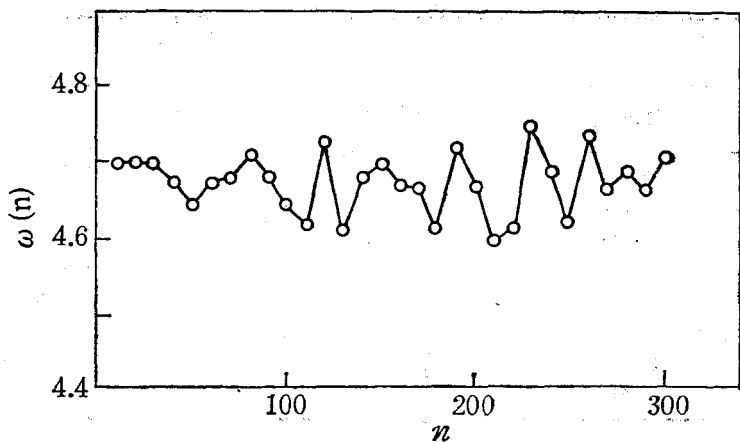
步 数	熵 数 据		步 数	熵 数 据	
	直接计数法	本 方 法		直接计数法	本 方 法
4	6.588	6.590	12	19.108	19.107
5	8.170	8.170	13	20.666	20.659
6	9.737	9.736	14	22.220	22.227
7	11.307	11.306	15	23.776	23.773
8	12.869	12.870	16	25.330	25.324
9	14.433	14.436	17	26.884	26.879
10	15.991	15.991	18	28.436	28.428
11	17.552	17.553	19	29.990	29.978

表 2 在边长为 2 的简立方体内,无规自避受限链构象熵直接计数法与本方法的比较。
(样本数~2000)

步 数	直接计数法		构象计数法	步 数	直接计数法		构象计数法
	$Q(n)$	$S(n)$			$Q(n)$	$S(n)$	
7	2,712	7.905	7.91	17	3.142×10^6	14.96	14.89
8	6,682	8.807	8.81	18	4.224×10^6	15.26	15.22
9	1.66×10^4	9.717	9.71	19	5.724×10^6	15.56	15.55
10	3.758×10^4	10.53	10.51	20	6.233×10^6	15.65	15.61
11	8.604×10^4	11.36	11.34	21	6.768×10^6	15.73	15.68
12	1.767×10^5	12.08	12.04	22	5.539×10^6	15.53	15.46
13	3.660×10^5	12.81	12.79	23	4.447×10^6	15.31	15.30
14	6.701×10^5	13.42	13.36	24	2.304×10^6	14.65	14.79
15	1.234×10^6	14.03	13.95	25	1.084×10^6	13.90	14.02
16	1.965×10^6	14.49	14.43	26	1.984×10^5	12.20	12.26

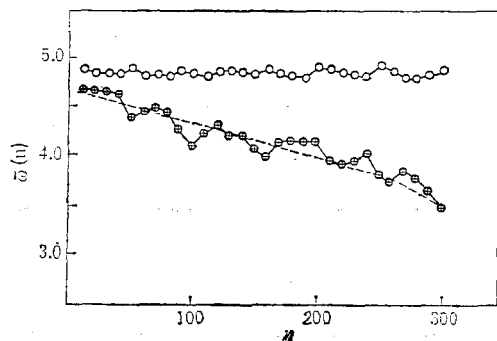
表 3 由本方法求得的无规自避行走链的构象熵与重整化群理论结果的比较
(样本数~300)

步 数	熵 数 值		相对偏差 (%)	步 数	熵 数 值		相对偏差 (%)
	本方法	重整化群			本方法	重整化群	
120	185.9	186.2	-0.18	1200	1845.4	1854.1	-0.47
240	370.8	371.6	-0.22	1320	2028.2	2039.4	-0.55
360	555.2	557.0	-0.32	1440	2216.9	2224.7	-0.35
480	739.4	742.3	-0.39	1560	2396.0	2410.0	-0.58
600	922.2	927.6	-0.58	1680	2580.1	2595.3	-0.59
720	1107.9	1112.9	-0.45	1800	2762.0	2780.6	-0.67
840	1291.9	1298.2	-0.49	1920	2944.1	2965.9	-0.73
960	1475.0	1483.5	-0.58	2040	3126.3	3151.2	-0.79
1080	1662.1	1668.8	-0.40	2100	3217.8	3243.8	-0.80

图1 自由链的 $\bar{\omega}(n)$ 随 n 的波动

$2 \ln 4.68 = 3.09$ 。进一步设它们分别与准确值偏差了 $+10\%$ 和 -10% ，这时引起的熵偏差则为 $\ln(1+0.1) + \ln(1-0.1) = -0.01$ ，也就是说大约引起了 $-0.01/3.09 \sim -0.33\%$ 的负相对偏差。现在我们可以设想如果所有的 $\bar{\omega}(n)$ 有一半波动 $+10\%$ ，而另一半波动 -10% ；则熵值的总偏差为 -0.33% 。利用这个例子可以说明二点：① 在正常的波动情况下，熵值的总偏差总是负的。这就解释了为什么在表 3 中出现的都是负的偏差的原因。

② 从计算中看出，行走方式数 $\bar{\omega}(n)$ 的误差已达到 $\pm 10\%$ 时， $S(n)$ 的相对偏差只有一 0.33% 。而我们的结果中出现的最大相对偏差是一 0.8% ，这说明行走方式数 $\bar{\omega}(n)$ 的偏差幅度相当大。造成偏差幅度大的原因是由于样本数太少，增加样本数可以减小这种偏差，但不能完全解决。其原因是由于在长链情况下 R-R 权重因子的分布范围很大所产生的。关于这个问题我们将另文讨论。

图2 $\bar{\omega}(n)$ 在受限链和自由链情况下随 n 波动的比较
○：自由链，⊕：受限链。

的比较。从图上可以看到，在受限链的情况下， $\bar{\omega}(n)$ 的波动幅度要比在自由链的条件下大得多。熵值的误差也会增大。这一点已被表 1 和表 2 中列出的数据准确度所证实。如果我们将 $\bar{\omega}(n)$ 曲线进行最小二乘法的平均处理，即得到图 2 中的光滑曲线，就可显著地提高熵数据的准确度。总之，用我们提出的构象计数法所得到的构象熵数据，不论在长链或短链情况下，其准确度都是相当好的。

致谢 本工作由国家自然科学基金会资助。在工作中同“高分子凝聚态物理的基本问题研究”小组的同志们进行过许多有益的讨论。作者在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Wall, F. T., Hiller, L. A. and Wheeler, D. J., *J. Chem. Phys.*, 1954, 22, 1036.
- [2] McCrackin, F. L., Mazur, J. and Guttman, C. M., *Macromolecules*, 1968, 6, 659.
- [3] Whittington, S. G., Lipson, J. E. G., Wilkinson, M. K. and Gauat, D. S., *Macromolecules*, 1986, 19, 1241.
- [4] Curro, J., *Macromolecules*, 1979, 12, 463.
- [5] Frisch, H. L., Bishop, M., Ceperley, D. and Kalos, M. H., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1980, B18, 453.
- [6] De Vos, E. and Bellmans, A., *Macromolecules*, 1975, 8, 651.
- [7] Sykes, M. F., Guttman, A. J., Watts, M. G. and Roberts, P. D., *J. Phys.*, 1972, A5, 653.
- [8] Le Guillon, J. C. and Zinn-Justin, J., *Phys. Rev. B*, 1980, 21, 3976.
- [9] Cifra, P. and Romanov, A., *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 2289.
- [10] Meirovitch, H., *Macromolecules*, 1983, 16, 249, 1628.
- [11] Meirovitch, H., *Macromolecules*, 1985, 18, 563, 570.
- [12] de Gennes, P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979.
- [13] Rosenbluth, M. N. and Rosenbluth, A. W., *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 256.
- [14] Watts, M. G., *J. Phys.* 1975, A8, 61.
- [15] Ottinger, H. C., *Macromolecules*, 1985, 18, 93.

MONTE CARLO SIMULATION OF POLYMER CHAIN CONFORMATIONS: CONFORMATIONAL ENTROPY OF SINGLE CHAIN

ZHAO Delu

HUANG Yun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing) (Phys. Dept. Peking University, Beijing)

ABSTRACT

In this paper a new approximate method, which is called "The Conformational Counting Method", for estimating the conformational entropy of polymer chains has been proposed. The method is applied to random self-avoiding walks on simple cubic lattice. In the range of chain step number $n = 7 \sim 19$ the entropy data obtained by this method are consistent perfectly with their precise value and the deviation is smaller than 0.04% (sample sizes $\sim 2,000$). In the range of n up to 26 of chains confined in a cubic box of side length 2 the entropy data are consistent very good also with their precise value obtained by means of directly counting all conformations. The deviation is smaller than 0.6% (sample sizes $\sim 2,000$). In the range of n up to 2,100 of free chains, the entropy data confirm the renormalization group prediction:

$$S/k = n \ln \mu + (\gamma - 1) \ln n + \ln C_0$$

where k is Boltzmann constant, $\mu = 4.6838$, $\gamma = 7/6$ and $C_0 = 1.17$. For all chain step number deviations are negative and within 0.8% (sample sizes ~ 300). The way to improve the accuracy is suggested.

Key words The chain of random self-avoiding walks, Conformational entropy, Rosenbluth-Rosenbluth weighting factor, Conformational counting method