

高分子科学中的 Monte Carlo 方法

杨玉良 张红东 著



复旦大学出版社

1693492

高分子科学中的 Monte Carlo 方法

杨玉良 张红东 著

JU11/41/25



复旦大学出版社

(沪)新登字202号

责任编辑 陈国斌

责任校对 马金宝

高分子科学中的 Monte Carlo 方法

杨玉良 张红东 著

复旦大学出版社出版

(上海国权路 579 号)

新华书店上海发行所发行 江苏省句容县排印厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 10 字数 292,000

1993 年 12 月第 1 版 1993 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—1,500

ISBN7-309-01361-1/O·140

定价: 15.00元

内 容 提 要

Monte Carlo 方法在物理、化学和其他学科领域中常被称为“计算机模拟”或“计算机实验”，它已被视为自然科学的第三分支，与理论科学和实验科学鼎足而立。

本书着重讨论Monte Carlo方法在分子科学中的应用。全书共七章，前两章介绍 Monte Carlo 方法基础和 Monte Carlo 统计力学的理论基础，以下四章分别讨论分子链模型与单链构象统计、分子链构象的Monte Carlo抽样方法、分子多链体系的 Monte Carlo 算法和分子多链体系的 Monte Carlo研究，第七章则论述分子化学问题的 Monte Carlo 算法，包括缩聚反应动力学及其产物分子量分布的 Monte Carlo模拟、自由基聚合反应的 Monte Carlo模拟，及共聚反应和序列分布等专题。

序

Monte Carlo 方法早在本世纪 50 年代就被应用到高分子科学的研究中。由于计算机技术的飞速发展和普及,目前 Monte Carlo 方法的应用几乎涉及高分子科学中的各个研究领域,并在许多高分子科学重大理论问题的研究中发挥了其独特的作用。

Monte Carlo 方法不同于常规的数值计算,它的算法十分简单,模型直观并能跟踪体系的演化,原则上不受任何条件的限制。因此,人们有时直接把它称为“计算机模拟实验”。它不仅为理论科学家所乐于采用,而且已为实验科学家广泛接受。当前针对高分子体系的 Monte Carlo 模拟的文献在飞速增长,研究领域也在不断地拓宽。然而,迄今为止尚未看到一本针对高分子科学特点的比较系统、全面、理论结合实际地介绍 Monte Carlo 方法的著作。虽然 Monte Carlo 方法已经被用来解决高分子科学问题,但对于众多的高分子科学工作者,尤其是青年学生来说仍是相当陌生的。记得在我的研究生时期,面对文献中频繁出现的“Monte Carlo simulation”一词甚是迷惑不解。适逢当时(1982 年)科学院的自然科学基金(现国家自然科学基金的前身)的建立,并得到其支持而涉足该领域。自然,逐渐萌生了写作本书的想法。

显然,在这样一本小书中想要囊括 Monte Carlo 在高分子科学中的应用是不切实际的。因此,本书以介绍方法为主,在适当的地方选择一些有代表性的实例来使读者加深对方法的理解。为了使给出的结果准确,作者在给出图表时对其中的经典结果大部分由作者的研究小组重新作了计算,很多应用实例也直接取自作者自己的研究工作。这并非作者偏爱自己的研究结果,而是觉得这样能使问题阐述得更加准确、清楚。

Monte Carlo 方法与其他数值分析方法的一个重要的差别是不存

在普适性的计算程序,而且在程序化过程中为了省时和控制内存占有量,编程的技巧较多,因此作者没有在本书中给出程序的范例,而是以模拟的原则和一般步骤作为讨论的重点。

本书的写作曾得到多方面的支持和帮助。在此,作者要感谢国家自然科学基金委员会的胡汉杰先生,他一直关心本书的写作并给予多方面的支持和鼓励。吴大诚教授也曾对作者提供多方面的帮助。潘宝荣同志为我处理了大量的行政事务,我的学生陆建明、郑如青、丁建东、潘懿等为作者承担了许多事务性的工作,使作者能集中相当多的精力从事本书的写作。郑如青、陆建明、严栋也为本书绘制了大量的图表。借此机会,谨向他们表示衷心的感谢。

最后,作者要特别感谢于同隐先生对我的多年培养和教诲以及国家自然科学基金委员会对本项研究工作的资助。

杨 玉 良

1992年11月14日于复旦跃进楼

目 录

第一章	Monte Carlo 方法基础	1
§1.1	引言	1
§1.2	Monte Carlo 方法与高分子科学	4
§1.3	Monte Carlo 方法的基本思想	7
§1.4	随机数与伪随机数	11
§1.5	随机变量的抽样	16
	参考文献	22
第二章	Monte Carlo 统计力学的理论基础	24
§2.1	高分子链模型及其构象统计	25
§2.2	简单抽样法	27
§2.3	无规行走链与自避行走链	29
§2.4	简单抽样法的热平均	33
§2.5	简单抽样法的进一步讨论	34
§2.6	重要性抽样方法	38
§2.7	重要性抽样 Monte Carlo 方法的动力学诠释	42
§2.8	动力学诠释与体系的动力学	44
§2.9	粗粒平均与统计误差	46
§2.10	内能、熵、自由能与比热的 Monte Carlo 计算	50
§2.11	小结	51
	参考文献	53
第三章	高分子链模型与单链的构象统计	55
§3.1	引言	55

§3.2	非格子链	57
§3.3	非格子链的链单元间相互作用势能	62
§3.4	格子链模型	65
§3.5	格子链模型中的相互作用势能	71
§3.6	高分子单链的静态性质	72
§3.7	高分子的链动力学	79
	参考文献	83
第四章	高分子链构象的 Monte Carlo 抽样方法	86
§4.1	无热格子链的直接抽样方法	87
§4.2	SAW 格子链抽样方法的改进	93
§4.3	动态算法与重要性抽样方法的组合	111
§4.4	重要性抽样方法与单链动力学	114
§4.5	非格子链的抽样方法	124
§4.6	小结	131
	参考文献	132
第五章	高分子多链体系的 Monte Carlo 算法	136
§5.1	引言	136
§5.2	元胞及其边界条件	138
§5.3	多链体系的一般生成方法	142
§5.4	状态方程的 Monte Carlo 算法	144
§5.5	化学势的 Monte Carlo 算法	147
§5.6	巨正则系综的 Monte Carlo 算法	150
§5.7	恒压体系的 Monte Carlo 算法	154
§5.8	高浓度多链体系平衡态的生成和熔体动力学	155
§5.9	四位置模型和键长涨落算法	173
	参考文献	180
第六章	高分子多链体系的 Monte Carlo 研究	185

§6.1	高分子熔体动力学的 Monte Carlo 研究·····	185
§6.2	高分子共混物和嵌段共聚物体系的 Monte Carlo 研究 ·····	190
§6.3	液晶体系的 Monte Carlo 研究·····	198
§6.4	液晶和柔性高分子复合体系的 Monte Carlo 研究·····	207
§6.5	高分子玻璃态和玻璃化转变的 Monte Carlo 研究·····	217
§6.6	交联高分子体系的 Monte Carlo 研究·····	222
§6.7	表面与界面的 Monte Carlo 研究·····	225
	参考文献·····	227
第七章	高分子化学问题的 Monte Carlo 算法 ·····	237
§7.1	化学反应动力学的随机描述·····	238
§7.2	化学反应动力学的 Monte Carlo 算法·····	243
§7.3	缩聚反应动力学及其产物分子量分布的 Monte Carlo 模拟 ·····	247
§7.4	样本复制法提高模拟效率和统计精度·····	260
§7.5	自由基聚合反应的 Monte Carlo 模拟·····	266
§7.6	小概率反应事件与偏倚抽样法·····	280
§7.7	反应-扩散体系的 Monte Carlo 算法 ·····	283
§7.8	共聚反应和序列分布·····	295
§7.9	小结·····	303
	参考文献·····	304

第 一 章

Monte Carlo 方法基础

我无论如何深信上帝不是在掷骰子。

Albert Einstein

上帝面对大自然做掷骰子的游戏。但是大自然
与上帝在骰子里面做了手脚，在一头灌上了铅……

Joseph Ford

§ 1.1 引 言

Monte Carlo 方法——一个十分独特的名字。

Monte Carlo 原为地中海沿岸 Monaco 的一个城市的地名，气候温和，景色怡人，人口不到一万，是世界闻名的大赌场。将 Monte Carlo 作为一种计算方法的命名固然已经赋予了新的内容。然而，顾名思义，Monte Carlo 方法的随机抽样特征在它的命名上得到了反映。

虽然，随机抽样方法十分古老，但其用来解决实际问题却始于本世纪 40 年代——电子计算机问世的年代。

在第二次世界大战期间，当时在美国 Los Alamos 实验室的科学家们在原则上已经论证了制造原子弹的可能性，但要制造出实际可使用的核武器还须解决大量极其复杂的理论和技术上的问题，如中子输运和辐射输运等物理过程。描述这些过程需要相当复杂的微分、积分微分的耦合方程组。科学家们不得不借助于计算机来解这些问题，从而使计算物理学的重要分支——Monte Carlo 方法得到了发展。Los

Alamos 的物理学家 von Neumann, Metropolis, Ulam 和 Kahn 等人在这时期的工作主要涉及对中子扩散进行模拟,即在电子计算机上对中子行为进行随机抽样模拟,通过对大量中子行为的观察推断出所要求算的参数^[1,2,3,4],并把这种随机抽样方法命名为 Monte Carlo 方法^[5]。学术界一般将 Metropolis 和 Ulam 在 1949 年发表的论文^[1]作为 Monte Carlo 方法诞生的标志。

40 多年来,随着电子计算机的迅速发展,人们开始有意识地、广泛地、系统地应用随机抽样方法来解决大量的数学物理问题,并且将 Monte Carlo 方法作为一种独立的计算方法来进行研究,并随之向各个学科领域渗透。除了对中子扩散等所谓粒子输运问题的应用^[6]以外, Monte Carlo 方法还被广泛地用来模拟各种平衡态和非平衡态的经典统计力学问题^[7,8,9],以及量子统计问题^[10]。

Monte Carlo 方法不仅能用于求解确定性的数学问题,而且更适合于求解随机性问题。尤其是当问题来源于物理、化学和其他学科的实际问题时,往往对所考虑的问题进行直接模拟,即根据实际问题的概率法则,用电子计算机进行抽样试验。这时, Monte Carlo 方法并非仅仅是一种简单的数值计算方法,而往往是对实际问题的直接模拟。因此,在物理、化学等领域中常称其为“Monte Carlo 模拟”,甚至干脆直接称其为“计算机实验”。

有鉴于此,把科学传统地分为“理论科学”和“实验科学”远非全面。近年来,关于“计算机模拟”及其在各个方面应用的文献数量正在爆炸性地增加,许多原先从事理论物理、化学、生物等专业的科学家们开始从事“计算机模拟”工作,而且众多的实验科学家也开始采用“计算机模拟”方法来解决他们所面临的众多的棘手问题。因此,“计算机模拟”已经成为科学的第三分支,其补充了传统的科学方法——理论方法和实验方法的不足。

“计算机实验”为什么占有如此重要的地位呢?首先是因为“计算机模拟”可以获得关于所考察体系的任意详尽的信息。虽然, Monte Carlo 模拟的结果总是伴随着统计误差,但至少在原则上只要通过增加统计样本数就可使统计误差减小到所希望的程度。相反,解析理论的真正

可解的实例并不多,即使可解也往往附带着某种近似。而对所引入的近似的优劣程度常常事先并不能完全知道。因此在实际问题中, Monte Carlo 方法也常常被用来检验在解析理论中所引入的近似的合理性程度。

同样,由实验方法所获得的关于体系的信息远非完美无缺。一般情况下,在实验之前,人们从来就不可能对体系内的各相互作用量有充分的了解,因而对实验的设计和实验过程中各项条件的控制不免有些盲目,甚至有时无法确定实验观察到的现象究竟是体系的实在特征还是实验体系中的某些未知杂质或一些未加控制的实验条件所导致的综合现象。正因为存在上述种种原因,在把有关实验结果和解析理论进行比较时常常不能给出结论性的答案。这样的例子俯拾皆是,例如,在 高分子链动力学 的研究中, reptation 模型(或称管道模型)^[11,12]给出了最大弛豫时间 $\tau_{\max} \propto M^3$; 然而实验结果却是 $\tau_{\max} \propto M^{3.4}$ 。这些差别的来源究竟是解析理论的模型问题,还是由于实验中采用的高分子样品的分子量分布所致(一定的分子量分布在合成高分子中是不可避免的),一直是学术界所争论的问题。在这种情况下, Monte Carlo 模拟却常常可填充理论和实验之间所客观存在的边缘地带,并给出具有结论性的答案,即一个理论的化学、物理模型究竟在多大程度上代表了真实体系,是否贴切地反映了一个真实的物理化学过程。因此, Monte Carlo 模拟起到了解析理论和实验所不能起到的独特作用。

Monte Carlo 模拟如此吸引人并得到如此发展的原因并非仅仅是因为它作为理论和实验的补充。必须强调, Monte Carlo 模拟可以提供关于体系的实验可测的物理量和通过现有实验所无法测量的物理量。例如,光散射实验只能提供关于高分子链回转半径的二阶矩, $\langle S^2 \rangle$; 然而 Monte Carlo 模拟则能给出任意阶矩的数值,如 $\langle S^4 \rangle$, $\langle S^6 \rangle$, ... 及其分布 $P(S^2)$, 这至少在原则上是完全可行的。此外,实验科学家可以改变样品的温度、压力等外部因素,但无法改变体系的各相互作用势。而在 Monte Carlo 模拟中则可任意改变体系的相互作用势而并不造成任何形式的困难。实验化学家们往往通过改变化学反应体系中各组分的初始浓度和相对配比来研究化学反应的宏观动力学,而这在 Monte Carlo

模拟中则可以轻而易举地实现。即便是对实验中难以达到的某些极限条件,在 Monte Carlo 模拟中也无任何困难可言。

Monte Carlo 方法与一般实验的最大差别在于:一般的实验系统是一个“黑箱”,人们只能通过结果的输出来了解实验客体。而在计算机实验中则完全“透明”,模拟给出的各种微观状态足以描绘出体系的静态和动态行为。Monte Carlo 模拟这种可以在分子水平上跟踪体系演化的特点,给人以形象而深刻的物理感受。由于 Monte Carlo 模拟完全依赖于问题的最基本物理化学定律,以及可以自如控制的各种近似,因此它不仅能提供关于问题的有关物理量,而且有可能导致某些意想不到的新发现。

总之,可以说只有“计算机模拟”才能达到对一个模型体系的精确定义的目的,也只有“计算机模拟”才能真正自如地控制体系的各种内部和外部条件,从而来考察所感兴趣的因素对模型体系的各种统计性质的影响。因此, Monte Carlo 模拟作为了解自然规律的重要方法将继续受到各学科的科学家的重视。

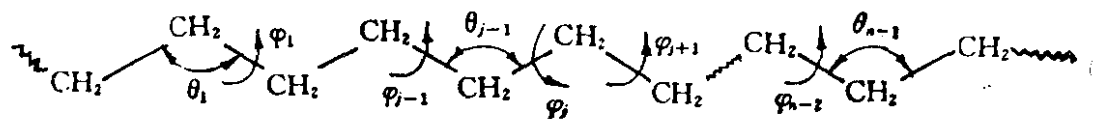
本书旨在讨论高分子科学中的 Monte Carlo 模拟方法。虽然 Monte Carlo 模拟在分子科学中的应用的文献量很大,但对于大多数高分子科学家来说毕竟不甚熟悉。由于缺少结合高分子科学问题来讨论的导论性的书和 Monte Carlo 模拟表面上的简单性和直观性,导致人们对有关的原理问题不甚注意,因此对模拟结果的可靠性和对结果解释的正确性常常带来不良的影响。能够让国内众多的高分子科学家了解、掌握并能应用 Monte Carlo 模拟方法来解决实际问题本书作者的期望。

§ 1.2 Monte Carlo 方法与高分子科学

Monte Carlo 模拟与高分子科学结下了不解之缘是由于高分子科学本身的特点所决定的。首先是因为在分子科学中存在着大量可供进行 Monte Carlo 直接模拟的随机性问题。

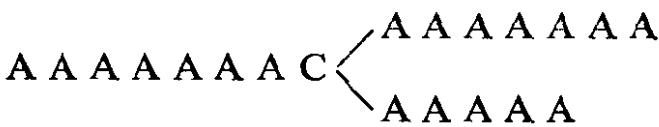
高分子链一般由大量的重复单元构成,分子量一般在 10^4 — 10^6 之

间。聚乙烯链可以认为是其中最简单而又最具代表性的高分子链，



当采用一种以上单体进行共聚时，还可形成共聚高分子链。因其聚合方法和单体性质的不同可生成所谓的嵌段共聚物和无规共聚物等链结构，

~~~~~AAAAAAAAAABBBBBBBBBB~~~~~嵌段共聚物  
~~~~~ABABABABABABABABABA~~~~~交替共聚物  
~~~~~AABABBAABBABAABABBAAB~~~~~无规共聚物  
若采用特殊的多官能团试剂 C 还可生成支化高分子链，



因此，高分子合成中存在着大量的不确定性问题<sup>[13,14]</sup>。由于聚合反应本身的随机性特点，高分子系综内各个成员之间存在着与其生成机理密切相关的特定分布，即体系中所生成的高分子链并非具有相同的分子量，而是存在着所谓的分子量分布问题。在多元聚合中，多元共聚物不仅具有分子量分布，而且导致了不同种单元在分子链上的排列问题，即所谓的序列分布。此外，在多官能团的聚合反应中的支化和凝胶化问题，高分子链的热降解和辐射降解等等，无一不是随机性问题。由于上述特点，因此在研究高分子反应问题时，统计方法是一个有力的工具。这自然也为 Monte Carlo 模拟在分子反应问题中的研究提供了广阔的天地。

用 Monte Carlo 方法来模拟高分子物理问题有着更深刻的意义。一般高分子链可因热运动而绕其化学键作内旋转，使高分子链的形状不停地发生变化。由于高分子的分子量很大，因而高分子链的构象数也十分大，以致于对单个高分子链的构象统计也成为十分复杂的问题<sup>[15]</sup>。而且，高分子链的构象或链的形状也强烈地依赖于溶剂性质、

温度等环境因素,从而更增加了问题的复杂性<sup>[16]</sup>。高分子单链统计中的排除体积(excluded volume)问题(即所谓自避行走问题, self avoiding walks)就使高分子科学家困扰了 30 多年,直到重正化群理论(renormalization group theory)方法的引入才得到了较为圆满的解决<sup>[11, 16, 17]</sup>。由结构和性质如此复杂的个体所堆砌而成的高分子浓溶液乃至高分子本体的多链体系则具有更复杂、更深刻的统计内涵。同时也给高分子体系的统计理论研究带来了巨大的困难。但这恰恰为 Monte Carlo 方法提供了很好的研究对象。

正是由于高分子科学的上述特征,几乎在 Monte Carlo 方法刚诞生时它就在高分子科学中得到了应用。Monte Carlo 方法在分子科学中的应用的先驱性工作是 Wall 在本世纪 50 年代为研究高分子链的排除体积问题所进行的 Monte Carlo 模拟<sup>[18, 19, 20]</sup>。其后的研究广泛涉及了高分子化学和物理的各个方面,并均取得了丰硕的成果<sup>[21, 22]</sup>,也对现代高分子科学理论基础的建立和发展起到了十分重要的推动作用。

高分子科学中的 Monte Carlo 方法的发展一直与高分子科学本身的发展紧密相关。高分子科学所有尚未解决的重大问题一直是 Monte Carlo 模拟研究的热门课题。根据当代高分子科学发展的要求,作者认为 Monte Carlo 方法在现代高分子科学中的应用主要具有以下四个特征。

(1) 由于高分子凝聚态物理的发展,高分子体系的 Monte Carlo 研究从对单链的研究转向对高浓度多链体系的研究。例如,在凝聚态情况下链的构象统计和链缠结问题、共聚物和共混物的多链体系的相分离和形态问题,以及高分子的结晶态和液晶态等均是当前高分子 Monte Carlo 模拟所研究的主要问题。

(2) 由静态平衡态问题向动态和非平衡态问题发展也是当前高分子 Monte Carlo 模拟的重要特征。高分子链的分子运动学,尤其是高浓度多链体系的分子运动问题是当前研究的重要方面。人们企图用 Monte Carlo 模拟的方法来检查 de Gennes<sup>[11]</sup>, Doi 和 Edwards<sup>[12]</sup> 所提出的蛇行模型(reptation model)的正确性,以及理论中假设的“管道”是否

客观存在。此外，非晶态高分子的玻璃化转变被认为是一个非平衡转变，非晶态高分子的超分子结构及玻璃化转变的分子起源问题在理论上长期悬而未决。作者深信，这个问题将是今后 Monte Carlo 模拟的一个重要课题。

(3) 由于高分子新型功能材料，如高分子 Langmuir-Blodgett 膜和高分子合金等发展的需要，人们企图认识低维高分子体系和含有各种界面的高分子体系的各种物理行为。因此，为了从分子水平了解这种体系的行为，人们对共混和嵌段共聚物的界面、高分子和液晶的界面、高分子链的吸附、晶态和非晶态的界面性质和相互扩散问题开展了 Monte Carlo 模拟研究。预计这方面的研究还会更深入地开展下去。

(4) 高分子 Monte Carlo 方法的新算法也是值得研究的。随着所研究的高分子体系的复杂性的增加，对算法本身也提出了越来越高的要求。人们希望能够有效、快速地产生长链高分子的多链体系和模拟其松弛过程，这就需要有好的生成多链体系的静态和动态算法。为了利用现代的向量计算机，人们也在不断地探索适合于向量计算机的新算法。

当然，Monte Carlo 在分子科学中的应用面十分广泛，几乎涉及了分子科学的所有方面，以上只是作者的“一管之见”，远非全面。随着分子科学和 Monte Carlo 方法本身的发展，Monte Carlo 方法在分子科学中的应用天地无疑会越来越广阔。

### § 1.3 Monte Carlo 方法的基本思想

Monte Carlo 方法在数学上称其为随机模拟(random simulation)方法、随机抽样(random sampling)技术或统计试验(statistical testing)方法<sup>[23,24]</sup>。它的最基本思想是：为了求解数学、物理及化学等问题，建立一个概率模型或随机过程，使它的参数等于问题的解；当所解的问题本身属随机性问题时，则可采用直接模拟法，即根据实际物理情况的概率法则来构造 Monte Carlo 模型；然后通过对模型或过程的观察或



抽样试验来计算所求参数的统计特征,最后给出所求解的近似值。在 高分子科学中的 Monte Carlo 模拟主要采用直接模拟方法。下面我们就 Monte Carlo 方法的最基本特征进行讨论。下面的讨论完全是从实用的观点出发的,严格的讨论请参见有关的专著<sup>[6,24]</sup>。

设所要求的量  $x$  是随机变量  $\xi$  的数学期望  $E(\xi)$ ,那么用 Monte Carlo 方法来近似确定  $x$  的方法是对  $\xi$  进行  $N$  次重复抽样,产生相互独立的  $\xi$  值的序列  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N$ ,并计算其算术平均值:

$$\bar{\xi}_N = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \xi_n \quad (1.1)$$

根据 Kolmogorov 的大数定理<sup>[25]</sup>则有

$$P(\lim_{N \rightarrow \infty} \bar{\xi}_N = x) = 1 \quad (1.2)$$

即当  $N$  充分大时,

$$\bar{\xi}_N \approx E(\xi) = x \quad (1.3)$$

成立的概率等于 1,亦即可以用  $\bar{\xi}_N$  作为所求量  $x$  的估算值。

Monte Carlo 方法的精度可用估计值的标准误差来表示。由大数定理<sup>[25]</sup>可知样本的方差为,

$$\sigma^2(\bar{\xi}_N) = \sigma^2(\xi)/N = E\{[\bar{\xi}_N - E(\xi)]^2\} \quad (1.4)$$

而当  $N \rightarrow \infty$  时,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sigma^2(\bar{\xi}_N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sigma^2(\xi)/N = 0 \quad (1.5)$$

即当  $N \rightarrow \infty$  时,方差  $\sigma^2$  趋于 0。因此 Monte Carlo 计算的精度取决于样本的容量  $N$ 。

为了对 Monte Carlo 方法的基本特征有一个最为初步的了解,我们给出一个用 Monte Carlo 方法求解定积分的例子。从这个例子读者可直观地体会到用 Monte Carlo 方法求解确定性问题的基本过程。

设我们要计算定积分,

$$I = \int_0^1 \exp(-x) dx \quad (1.6)$$

这个积分的值  $I = 1 - e^{-1} \approx 0.63212$ ,为了用随机抽样的方法来求解该积分,我们先要构造一个概率模型。这里要强调的是,实现同一问