

用闭合的高斯随机行走模拟二维 与三维环形高聚物

彭 景 翠

(湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

(1993年7月1日收到)

在二维系统中,自身不交叉 (non-self crossing) 的条件导致排斥的体积效应,所得到的临界指数 ν ,与重整化群理论符合得很好. 在三维系统中,无纽结 (knot) 条件应导致新的效应. 然而,结的形成几率随链段数的增加而非常缓慢地增加,很难找到可靠的临界指数. 本文使这一工作前进了一步.

PACC: 3620;8120S

1 引 言

近年来,具有很低的分散性的高分子聚合物样品已能很好地制备出来. 线性聚合物溶液的性质已被实验和理论广泛地进行了研究^[1,2];然而,类似的环形聚合物溶液的性质是什么? 这必需研究拓扑限制效应;对于不存在体积排斥作用的情况,这种限制效应更加重要和显著;线性链的行为是几乎独立的;在临界点,出现微弱的链间作用^[3]. Caracciolo 等^[4]已处理了二维与三维环形聚合物;Rapaport^[5]及 Domb^[6]分别计算了二维环构形;Koniaris 和 Muthukumar^[7]把结理论应用到环形聚合物中. 到目前为止,我们还未发现关于利用 Gaussian 随机行走 (random walks) 理论去模拟二维和三维环形聚合物的报道.

本文利用闭合随机行走模拟环形聚合物;包括建立一套描述方法,确定有关参数和指数,计算具有非自交叉的 Gaussian 环的几率等,并与用重整化群理论所得结果及实验观察进行比较. 我们将研究空间中的 Gaussian 随机行走,假设形成具有端点 (side) $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N$ 的一个多边形闭合链的几率为

$$F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \propto \delta(\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_N) \exp \left[- \sum_{i=1}^N \xi_i^2 / (2\lambda^2) \right]. \quad (1)$$

我们用 Gaussian 任意行走而不用在晶格上的行走,理由如下: 1) 链是无限薄,我们仅考虑形成结的效应,这就避免了任何有限的排斥体积效应; 2) 模型是各向同性的,而聚合物链是各向异性的; 3) 与小距离有关的效应被消除. 可以预期,结的形成效应能较早地被发觉,因为对于 Gaussian 行走而言,形成一个结所需步数较在晶格上行走的步数少.

2 Gaussian 环的构造

设 Gaussian 环由 N 条链段所组成, H_N 是 Gaussian 环——对于 $l=2$, 没有自交叉; 对于 $l=3$ 没有结-的构形数; $(H_N)_0$ 是自由 Gaussian 环——没有拓扑约束的环-的构形数。当适当地切断时, 这些量是有限的; 对于大的 N , 我们预期存在下述行为:

$$H_N = LN^{-\nu} \mu^N, \quad (2)$$

$$(H_N)_0 = L_0 N^{-l/2} \mu_0^N, \quad (3)$$

其中 μ, μ_0, L 和 L_0 是待定常数。

在连续极限下, 比率 $T_N = H_N / (H_N)_0$ 保持有限, 其值列于第 III 节中的表 1 中。对于大的 N , T_N 可表示如下:

$$T_N = L_1 N^{-(\nu-l/2)N} \mu_1^N, \quad (4)$$

式中 L_1, ν 和 μ_1 都是待定常数。

虽然对于 $l=3$, 无结环的几率是很小的, 但对于 $l=2$ 时的简单环和 $l=3$ 时的普通结, 预期存在某些共同的行为, 不过其常数 μ, μ_0 和指数 ν 不同。这些环的尺寸可作如下估计, 设

$$r_i = \xi_1 + \xi_2 + \cdots + \xi_i; \quad (5)$$

定义一个环的尺寸 Q_N (N 为偶数) 为,

$$Q_N^2 = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N/2} (r_{i+N/2} - r_i)^2; \quad (6)$$

$\langle Q_N^2 \rangle$ 是对于 $l=2$ 无交叉、对于 $l=3$ 无结的 Gaussian 环的均方尺寸, $\langle Q_N \rangle_0$ 是相应的自由环的均方尺寸。

对于大的 N , 预期有:

$$\langle Q_N^2 \rangle = W / N^{2\nu} \lambda^2, \quad (7a)$$

$$\langle Q_N \rangle_0 = \frac{l}{4} N \lambda^2, \quad (7b)$$

式中 W 是非自交叉(或无结)的环的数目, λ 是待定常数。由(7a)和(7b), 有

$$\langle Q_N^2 \rangle / \langle Q_N \rangle_0^2 \simeq 4WN^{(2\nu-l)}. \quad (8)$$

我们首先计算二维空间中的非自交叉 Gaussian 行走, 然后推广到三维空间。事实上, 二维非自相交条件有着和排斥表面相同的效应, 而排斥的表面比例于链段长度的平均平方。

在三维情况下, 不容易决定环是否有结。如果当 $x = -1$ 时, 它的 Alexander 多项式 $F(x)$ 的值是 1, 表示这个环是无结的, 不过这是一个必要的但不是充分的条件。我们的数值计算导致对 μ 的很好的估计, 即 $\mu \approx 0.996$, 但很难预言 ν 的值。麻烦的是, 无结环的几率 T_N 随 N 的增加而缓慢地减少。这样, 尽管有 $N \rightarrow \infty$ 时, $T_N \rightarrow 0$, 即方程(2)在渐近区域是有效的; 但当 N 增至 2000 时, T_N 仍保持在 0.5 左右, 即 T_N 趋于 0 的速度很慢。

从方程(1)可以推出,

$$\langle \exp[j(K_1 \cdot \xi_1 + \cdots + K_N \cdot \xi_N)] \rangle = \exp \left\{ -\frac{\lambda}{2} \sum_{i=1}^N K_i^2 + \frac{\lambda^2}{2N} \left(\sum_{i=1}^N K_i \right)^2 \right\}, \quad (9)$$

然后计算当 $\xi_1, \dots, \xi_{i-1}$ 给定时, 对于 ξ_i 的条件几率。这个函数将以 $F(\xi_i; \xi_{i-1}; \dots; \xi_1)$ 的形式表示。令

$$\mathbf{r}_i = \xi_1 + \dots + \xi_i; \mathbf{r}_0 = 0, \quad (10)$$

得到

$$F(\xi_i; \xi_{i-1}; \dots; \xi_1) = (2\pi\lambda^2)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{(N-i-1)}{2\lambda^2(N-i)} \left[\xi_i + \frac{\mathbf{r}_{i-1}}{N-i+1} \right]^2 \right\}. \quad (11)$$

为了得到具有如下形式的 Gaussian 分布:

$$F(\mathbf{x}) = (2\pi\lambda^2)^{-1/2} \exp \left[-\frac{\mathbf{x}^2}{2\lambda^2} \right] \quad (12)$$

的随机数 $\mathbf{x}$ 和 y , 我们作如下的变换:

$$\mathbf{x} = (-2\lambda^2 \ln v_1)^{1/2} \cos(2\pi v_2), \quad (13a)$$

$$y = (-2\lambda^2 \ln v_1)^{1/2} \sin(2\pi v_2), \quad (13b)$$

式中 v_1, v_2 也是随机数。在 0 到 1 之间具有均匀密度的求随机数 v_1, v_2 的程序已经找出^[7]。具有坐标 (x_i, y_i) 的随机矢量 $\mathbf{r}_i$ 可由如下的递推公式求得

$$x_i = \left(\frac{N-i}{N-i-1} \right) x_{i-1} + \left(-2\lambda^2 \frac{N-i}{N-i-1} \ln v_1 \right)^{1/2} \cos(2\pi v_2), \quad (14a)$$

$$y_i = \left(\frac{N-i}{N-i-1} \right) y_{i-1} + \left(-2\lambda^2 \frac{N-i}{N-i-1} \ln v_2 \right)^{1/2} \sin(2\pi v_2). \quad (14b)$$

对于三维系统, 情况是类似的。 $\mathbf{r}_1$ 几乎可自由地选择, 对 $\mathbf{r}_2$ 的限制是: 其方向(包含少量的分量)向着出发点, 对于 $\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \dots$, 则要求越来越多的限制条件; 最后, 对于 $\mathbf{r}_N$, 由这样的事实所决定: 它必须回到出发点, 因为环是闭合的。设 $N = 2s$, 这样, 平均值

$(1/s) \sum_{i=1}^s (\mathbf{r}_{i-s} - \mathbf{r}_i)^2$ 给出环的尺寸的合理估计。

3 临界指数 ν 的确定

由上述分析可知, 临界指数 ν 的确定对于 Gaussian 环的研究十分重要。我们希望通过对随机行走的分析和与重整化群理论结果相比较, 提出一个确定 ν 的较一般的公式, 从而使此项研究向前推进一步。

对于大的 N , 具有非自交叉的 Gaussian 环的几率 T_N 可表示为

$$T_N \simeq L_1 N^{-(2\nu-1)} \mu_1^N, \quad (15)$$

式中 L_1, ν 和 μ_1 都是待定常数, N 是链段数, 数值结果在表 1 中给出。对于给定的 N , t_N 是所构造的环的总数, W_N 是非自交叉的环的数目。为了从方程 (4) 求 T_N , 先由条件 $N \rightarrow \infty$ 时, $T_N \rightarrow 0$, 粗略地估计 μ_1 , 然后, 对于各种 μ_1 值, 计算 $\ln T_N$ 与 $\ln N$ 之间的数值关系。确定各参数及选择 μ_1 的标准是使所有的点近似位于一条直线上。结果为

$$T_N = 3.13 N^{-0.41} (0.785)^N; \quad (16)$$

对于 ν (应为 ν_2 , 因为这里 $l = 2$), 由上可得其近似值为

$$\nu_2 = 0.705. \quad (17)$$

N	t_N	W_N	$T_N = W_N/t_N$	$\langle Q_N^2 \rangle / \langle Q_N^2 \rangle_0$
4	20000	13221	0.6611+0034	1.0934+0050
6	30000	10381	0.3460+0028	1.2236+0057
8	30000	5731	0.1910+0023	1.3534+0076
10	100000	10903	0.1090+0010	1.4731+0055
12	190000	11806	0.06214+00055	1.5985+0053
14	240000	8669	0.03612+00038	1.7089+0062
16	500000	10626	0.2125+00020	1.8244+0056
18	600000	7535	0.01256+00014	1.9268+0067
20	700000	5218	0.00745+00010	2.03133+0088

非自交叉的几率为 $T_N = W_N/t_N$, 误差为^[8]

$$\Delta T_N \simeq \{W_N(t_N - W_N)/t_N^3\}^{1/2}. \quad (18)$$

对于 $l = 2$, Gaussian 环的尺寸均方误差为

$$\Delta[\langle Q_N^2 \rangle / \langle Q_N^2 \rangle_0] \simeq \{3lW_N/2\}^{-1/2}. \quad (19)$$

对于不同的 N , 比率 $\langle Q_N^2 \rangle / \langle Q_N^2 \rangle_0$ 已经算出, 结果列在表 1 中. 预期的结果为

$$\langle Q_N^2 \rangle / \langle Q_N^2 \rangle_0 \simeq 4W_N^{2\nu-1}; \quad (20)$$

另一方面, 由上述的数值分析, 对于大的 N , 有

$$\langle Q_N^2 \rangle / \langle Q_N^2 \rangle_0 \simeq 0.4774N^{0.4833}, \quad (21)$$

比较上述各式, 可得到 ν 的另一近似值,

$$\nu_2'' = 0.471. \quad (22)$$

当 $l = 2$ 时, 根据重整化群理论推出的 Flory 公式 $\nu_F(\nu_2) = 3/(l+2)^{[8]} (=0.75)$, 一般被当作经典的结果. 显然, 根据随机行走所得出的近似值 ν_2' 和 ν_2'' 太小.

另一方面, De Gennes 根据统计理论, 已得出^[9]

$$\nu_3 = 0.588, \quad (23a)$$

$$\nu_1 = 1. \quad (23b)$$

对于 $l = 2$ 和 4 的情况, 他提出了一个近似公式^[9]

$$\nu_{l-\xi} \simeq \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi}{8} + \dots \right] \quad (\xi = 0, 2), \quad (24)$$

但他并未提出一个关于 ν_l 的普适公式. 为了得到一个 ν_l 关于 l 的普适公式, 可以利用拟合方法, 将 ν_l 拟合成 l 的函数, 这样的函数形式可以有很多种, 我们采用最简单的一种形式, 即试探性地将 ν_l 拟合成 l 的分数函数, 即

$$\nu_l = \frac{L + Wl}{U + Vl + Rl^2}, \quad (25)$$

其中 U, V, R, L 和 W 是待定常数; 为了确定这些系数, 可以利用方程(23)和(24). 这四个条件还不足以确定五个待定常数; 对此, 我们假定,

$$V/U = W/L, \quad (26)$$

即认为(25)式的分子和分母关于 l 的展开形式是相同的, 只是分母中多了一项二次项, 这一项的加入保证了 l 减少时, ν_l 也相应减少的要求.

根据(25)式,求得

$$\nu_2 \simeq 0.736; \quad (27)$$

这个值与 ν_F 十分接近。

4 结不变量的计算

Koniaris 等找到^[7], 所观察到的普通结的几率对聚合物的周长(N)有一个减少的指数依赖关系。对于双环或多环, 方便的是引入缀合数 (lacing number)。双环的缀合数由下式给出:

$$J = \frac{1}{4\pi} \int \frac{(\mathbf{dr}_1 \wedge \mathbf{dr}_2) \cdot \mathbf{r}_{12}}{|\mathbf{r}_{12}|^3}, \quad (28)$$

它在环变换 (manipulation) 下是不变的。大家知道, 除零之外, 如果不切断其中之一, 两个相互交联的环不能被分开。把两个环投影在一个平面上, 就很容易找到这个不变量。环的投影取向规定为: 如果上跨交叉是从右至左, 把这个双重点标为 +1; 如果是从左至右, 把它标为 -1。

为了描述一个环跟它自身的缀合, 也要找出一个类似的不变量。把一个环翻转, 就能造出另一个环; 这样, 有可能从一个单环出发推导不变量。但是, 这个不变量必须代替代数不变量, 因为它的值不仅依赖于环中结的构形, 也依赖于环的其它解析性质^[10], 最简单的例子是 Alexander 多项式 $\Delta(x)$; 将用 $\Delta(-1)$ 的值来区别有结或无结; 计算 $\Delta(-1)$ 的程序可在文献[10]中找到。事实上, $\Delta(-1)$ 的值或其它的 $\Delta(x)$ 的值不足以区别环的有结或无结。然而, 这些含糊不清的情况仅对长链才会出现。下面我们假设(而不给以进一步说明), 如果 $\Delta(-1) = 1$, 该环是无结的。

5 三维情况中代数不变量 $\Delta(-1)$ 的计算

在一个平面上, 结的投影点是双重的。一般而言, 在 $x, y; y, z; z, x$ 等任何平面上的投影都可以被利用。为了减少计算时间, 我们选择具有最小双重点数的投影, 设为 n 。取结的任意投影点作为原点, 任意指定一个在结上“运行” (travel) 的方向, 用 $1, 2, \dots, n$ 表示从环的一段曲线下面通过的数目, 而不管从曲线上跨的数目。上跨弧度 (即曲线段) 数 i 处于从曲线下面通过的数 $i-1$ 与 i 之间。在每个双重点, 用两个整数分别标明从曲线下面的通过数和上跨弧度数; 分别用 i 和 $\text{arc}(i)$ 来表示, 并有:

$$1 \leq \text{arc}(i) \leq n, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (29)$$

按如下的方式构造一个元素为整数的 $n \times n$ 矩阵 S : S 的行相应于从曲线下面的通过数, $i = 1, 2, \dots, n$ 被逐个构造。考虑第 i 行, 如果 $\text{arc}(i) = i$ 或 $\text{arc}(i) = i+1$, 则取 $S(i, i) = 1$ 与 $S(i, i+1) = -1$; 其它情况则取 $S(i, i) = S(i, i+1) = 1$ 与 $S(i, \text{arc}(i)) = -2$ 。第 i 行所有其它的元素等于 0, S 的任何 $(n-1) \times (n-1)$ 子行列式的绝对值是 $\Delta(-1)$ 的值。

$n \times n$ 行列式的计算时间按 n^3 变化。为了减少计算时间, 我们利用 S 矩阵的特殊结

构,按如下方式进行:

1) 如果 $\text{arc}(i) = i$ 或 $\text{arc}(i) = i + 1$, 把第 i 列加到第 $i + 1$ 列, 然后除去第 i 行和第 i 列, 行和列重新编号;

2) 如果 $\text{arc}(i) = \text{arc}(i + 1)$, 对任意 k , $\text{arc}(k) = i + 1$, 把第 i 列加到第 $i + 2$ 列, 然后除去第 i 和第 $i + 1$ 列; 行和列重新编号; 当 $\text{arc}(i + 2) = \text{arc}(1)$, 而对任意 k , $\text{arc}(k) \neq 1$, 也可进行类似的操作。

上述操作反复地进行, 这样, 矩阵 S 的大小因而计算时间可相当地减少。如果 $n < 3$, 链是非自交叉的, 且 $\Delta(1) = 1$ 。

单结通常是由它们的 $\Delta(-1)$ 的值决定的, 因而是可区别的。例如, 对 84 个结点, 它们的平面投影的最小交叉数, 少于或等于 $9^{[10]}$, 仅仅 6 对不能由它们的 $\Delta(-1)$ 值而区别。这样, 我们可按照它们的 $\Delta(-1)$ 值而挑选出不同的结。

对于三维情况, 具有 $\Delta(-1) = 1$ 的所产生的环的数目列于表 2 中, 链段数目从 10 变到 270。

表 2 三维 Gaussian 环数, 各量意义与表 1 相同, 这里自交叉相应于 $\Delta(-1) \neq -1 (l = 3)$

N	t_N	W_N	$T_N = W_N/t_N$	$\langle Q_N^2 \rangle / \langle Q_N^2 \rangle_0$
10	5000	4971	0.9942 + 0011	0.993 + 007
20	3349	3254	0.9716 + 0029	0.9955 + 0083
30	9047	8592	0.9497 + 0023	0.9975 + 0051
40	3099	2858	0.9222 + 0048	0.9938 + 0088
60	6855	5959	0.8691 + 0041	1.0010 + 0061
90	5867	4591	0.7835 + 0054	1.0321 + 0070
120	1974	1389	0.7030 + 0103	1.0239 + 0126
180	1280	716	0.5594 + 0139	1.0462 + 0175
270	173	74	0.4277 + 0376	1.0747 + 0548

- [1] A. Chakrabarti, R. Toral, J. D. Gunton and M. Muthukumar, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2072.
- [2] M. Bishop and J. H. R. Clarke, *J. Chem. Phys.*, **91**(1989), 6345.
- [3] M. Bishop and J. H. R. Clarke, *J. Chem. Phys.*, **94**(1991), 3936.
- [4] S. Caracciolo, A. Pelissetto and A. D. Sokal, *J. State. Phys.*, **62**(1990), 1.
- [5] D. C. Rapaport, *Phys. Rev.*, **A43**(1991), 7046.
- [6] C. Domb, *J. State. Phys.*, **55**(1989), 441.
- [7] K. Koniaris and M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.*, **95**(1991), 2873.
- [8] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications* (John-Wiley and Sons, 1968) Vol. 1, Chapt. 3 and 4.
- [9] P. G. De Gennes, *Phys. Lett.*, **38A**(1972), 339.
- [10] S. Caracciolo, A. Pelissetto and A. D. Sokal, *Nucl. Phys. B. Proc. Suppl. (Netherlands)*, **20**(1991), 68.

SIMULATION OF TWO AND THREE DIMENSIONAL RING POLYMERS USING CLOSED GAUSSIAN RANDOM WALKS

PENG JING-CUI

(*Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082*)

(Received 1 July 1993)

ABSTRACT

In two dimensional systems, the non-self crossing condition leads to an excluded volume effect, and the obtained critical index ν is in good agreement with the predictions of the renormalization group theory. In three dimensional systems, the condition of absence of knots should lead to new effects. However, it is observed that the probability of knot formation increases very slowly with the number of segments, and it is difficult to find a reliable critical index. This paper makes an advancing step on this investigation.

PACC: 3620; 8120S