

Monte Carlo 方法在分子科学中的应用

雷 军¹, 张振军¹, 刘 斌¹, 李国良², 申开智^{1*}

(1 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065;

2 皇家建筑系统中国有限公司, 上海 201613)

摘要: 介绍了 Monte Carlo 方法的历史及其特点, 并描述了它在现代高分子科学研究中的广泛应用情况, 并对其前景作了一些展望。

关键词: 高分子; Monte Carlo; 蒙特卡洛; 计算机模拟

1 Monte Carlo 方法简介

1.1 Monte Carlo 方法的历史^[1]

Monte Carlo 模拟方法又被称为随机抽样法、随机模拟法、统计实验法。它起源于 20 世纪 40 年代 Los Alamos 的物理学家 Von Neumann、Metropolis、Ulan 和 Kahn 对 neutron 扩散问题的模拟, 即通过计算机对 neutron 行为进行随机抽样模拟, 然后从大量的 neutron 样本参数中得到所需的结果。

从 Monte Carlo 方法诞生以来, 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数学和物理等方面的问题, 并且将 Monte Carlo 方法作为一种独立的计算方法来进行研究, 也使得 Monte Carlo 方法向各个学科领域渗透。除了对 neutron 扩散等所谓的粒子输运问题的应用^[2]之外, Monte Carlo 方法还被广泛的用来模拟各种平衡态和非平衡态的经典统计力学问题^[3-5], 以及量子统计等问题^[6]。

1.2 Monte Carlo 方法的基本思想和特征

Monte Carlo 方法能用于求解确定性的数学问题, 但它更适宜于求解随机性问题。它的最基本思想是: 为了求解数学、物理或化学等问题, 首先需要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、化学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; 最后给出所求问题的近似解。在分子科学中的 Monte Carlo 模拟主要采用直接模拟方法, 因为分子科学中的很多问题本身就属于随机性问题。

Monte Carlo 方法有以下基本特征^[7]:

(1) 由于 Monte Carlo 方法是通过大量简单的重复抽样来实现的, 所以 Monte Carlo 方法及其程序的结构十分简单;

(2) 与一般数值方法相比, Monte Carlo 方法的收敛速度较慢, 因此 Monte Carlo 方法一般用于求解数值精度要求不太高的一类问题;

(3) Monte Carlo 方法的误差主要取决于样本的容量 N , 而对样本中元素所在的空间无关, 即 Monte Carlo 方法的收敛速度与问题的维数无关, 故更适合多维问题的求解;

(4) Monte Carlo 方法对各种问题的适应性很强, 因为它对问题求解的过程仅取决于所构造的概率模型, 这正是 Monte Carlo 方法得以广泛应用的一个原因。

1.3 Monte Carlo 模型

作者简介: 雷军, 讲师, 主要从事塑料成型机械及模具 CAD/CAE/CAM 和塑料加工等方面的研究。

* 通信作者, E-mail: leijun10@263.net.

Monte Carlo 模拟的系统多采用由立方格子整齐地堆积而成的模型,即格子模型。比如 $50 \times 50 \times 50$, $32 \times 32 \times 256$ 等,每一个格子只可容纳一个高分子链节或溶剂分子等,或代表一个空格。在模拟过程中,可以用以下一些方法来实现高分子链形状的改变:曲柄运动、摆尾运动、L 形翻转、蛇行运动、RR 切除一生长法、空穴扩散法、键长涨落模型等。前三种链节运动方式都只能使高分子链局部运动,不能整体移动高分子链,故效率较低。蛇行运动算法可以使分子链整体移动,但也不过只改变了首末位置,而未改变中间链节的构型。这四种算法适合模拟浓度较低的系统。在高浓度系统中,运动效率将大大地降低。故在此基础上,Reiter 等提出了空穴扩散法,他将运动的主体定为空穴或溶剂分子,而不是高分子的链节。后又进一步提出了集体移动法,其算法是先将高分子链的一端的链节去除变成一个空穴,再应用空穴扩散法改变构型,直至这个空穴又回到作为运动主体的高分子链的原来的一端。最后又将这个空穴变回原来的链节。在键长涨落模型中,链节间的键长可以伸缩(比如可以在 1 和 $1/2$ 之间变化),键角也可以有更多的变化(比如 90° , 180° , 45° 等)。陆建明提出的中间蛇行运动的算法是结合空穴扩散法和键长涨落模型法后的一种算法。其原理是随机选择一个空穴和此空穴邻位上的一个高分子链节,并相互交换位置,计算此运动链节与前后相邻链节间的键长,若两个键长的值都不大于 $\sqrt{2}$ 则实现此构象的改变。如果只有一个键长大于 $\sqrt{2}$ 则将此键一侧所有链节实行蛇行运动,即“中间蛇行运动”。如果两侧键长都大于 $\sqrt{2}$ 则不能实现新的构象,而维持原构象,此算法运动效率较高^[8]。

1.4 Monte Carlo 方法的优势

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,因此常常被直接称为“计算机实验”。它已经成为与理论方法和实验方法并立的科学研究的第三分支。

“计算机实验”之所以占有如此重要的地位,是因为它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,但从原理上来看,只要增加统计样本数就可使误差减少到所希望的程度。相反,解析方法真正可解的实例并不多,即使可解也往往带有某种近似,并且所引入的近似的合理性常常事先不能完全知道。

同样,由实验方法所获得的关于研究体系的信息也会存在不可靠性。因为在通常情况下,人们在实验前不可能完全了解体系内的各相互作用量,因而对实验的设计和实验过程中各项条件的控制就不可避免地带有盲目性。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由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。Monte Carlo 方法与一般实验不同,模拟出的各种微观状态足以描绘出体系的静态和动态行为,可以在分子水平上跟踪体系演化过程。可以说,只有“计算机模拟”才能达到对一个模型体系进行精确定义,才能真正自如的控制体系的各种内部和外部参数,从而来考察所感兴趣的因素与模型体系的各种统计性质间的关系。

2 Monte Carlo 方法与高分子科学

2.1 概论

Monte Carlo 方法能广泛地被用于高分子科学的研究中,是因为高分子科学中存在大量的随机性问题,且某些问题只存在统计学上的意义,而这正是 Monte Carlo 方法所擅长的问题。比如用 Monte Carlo 模拟高分子的链回转半径、相平衡、共聚高分子的序列问题、高分子链的构象统计、共混、结晶以及模拟高聚物的聚合反应等。

高分子链一般由大量的重复单元构成,分子量一般在 $10^4 \sim 10^6$ 之间。由于聚合反应本身的随机性特点,高分子系统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。在多元聚合中,共聚物不仅具有分子量分布,还有不同种单元在链上的排列问题。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。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。这自然在分子反应等问题的研究中为 Monte Carlo 模拟提供了广阔的天地。

在高分子物理方面,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的发

生变化,以致对单个高分子链的构象统计也成为十分复杂的问题。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,从而增加了问题的复杂度。由结构和性质如此复杂的个体所构成的高分子浓溶液乃至本体的多链体系则具有更复杂、更深刻的统计意义。这一方面给高分子体系的统计理论研究带来了极大的困难,另一方面恰恰为 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 方法最初在分子科学中的具体应用是 Wall 在 20 世纪 50 年代为研究高分子链的排除体积(excluded volume)问题所进行的 Monte Carlo 模拟。其后的研究广泛涉及到高分子化学和物理的各个方面,并取得了丰硕的成果,也对现代高分子科学理论基础的建立和发展起到了十分积极的推动作用。

2.2 应用例举

高分子链形态的 Monte Carlo 模拟:形态是高分子链的一个重要构象性质,它决定了高聚物的物理性能,故对高分子链形态方面的研究一直是人们非常重视的课题。Casassa^[9]研究了无规行走高分子链在平板和球等的限制下的分布函数。杨玉良等研究了在圆环的限制下的高分子链无规行走的问题。de Gennes 对吸附在平面上的接枝高分子链进行了分析研究。吴大诚等在平面上的接枝高分子链的构象统计问题作了 Monte Carlo 模拟研究。

从计算机模拟研究中人们认识到,在溶液中的高分子链的链段在空间的分布是球对称的,但对每个分子链构象作统计平均后,所得到的分子链的形状却是一个椭球,其长轴比短轴大一个数量级^[9]。顾越雄等通过 Monte Carlo 方法研究了多嵌段高分子链在稀溶液中的形态,考察了分子链线团的形状随两种不同的化学组分相互作用的变化,以及嵌段长度的变化情况。结果表明:多嵌段高分子链线团的体积随两组分相互作用能的增加而膨胀,主要在长轴方向上使线团形状变长。嵌段长度的增加会使线团的尺寸略有收缩。对多嵌段分子链,当两组分相互作用能适中时其形状更接近球形,而不是更偏离球形^[10]。

沈良骏对 PE 尾形链的构象统计作了 Monte Carlo 模拟,与传统方法不同的是,他没有用立方格子模型,而是用链的实际键长、键角,并由高分子链相应的构象态能量来决定链处于某一种构象的概率,最后得出了尾形链构象数和沿边界方向及法线方向均方末端距与链段数目和键角的关系^[11]。

黄建花等也对平面接枝高分子链的形态作了 Monte Carlo 模拟^[12]。高分子链形态在时间和空间上看基本上应为球形。但在某一瞬间,却并不是球形,故采用了“等效椭球”的概念:即把三个回转半径张量的本征值 L_1^2, L_2^2, L_3^2 的统计平均值的比值 $\langle L_1^2 \rangle : \langle L_2^2 \rangle : \langle L_3^2 \rangle$ 作为衡量高分子链形态的三个主轴的正交分量。所用的模型是简立方格子和四面体格点模型,限制高分子链的运动为“不能回退无规行走(NRRW)”,模拟结果表明平面接枝高分子链的形态比全自由链的形态更加偏离球形。

高分子链构象熵的 Monte Carlo 模拟:高分子链构象熵是高分子科学中的一个重要物理量,用 Monte Carlo 方法来模拟出构象熵的大小具有重要的意义。下面为用自避行走模型来模拟大分子链的构象。

在无热的情况下,链长为 $n+1$ 的链(即行走步数为 n 的链)的熵与连续无规自避行走 n 步的方式数 $\Omega(n)$ 的对数成正比, $S(n) = k \ln \Omega(n)$, 其中 k 为玻尔兹曼(Boltzman)常数。设 n 步链在行走方式中的第 i 种的终点再往前行走一步(形成 $n+1$ 步链)的行走方式数目为 $w_i(n)$, 则 $n+1$ 步链的行走方式数目为

$$\Omega(n+1) = \sum_{i=1}^{\Omega(n)} w_i(n)$$

$$w_i(n) \text{ 的平均值 } \overline{w(n)} = \Omega(n+1) / \Omega(n)$$

如果 n 较大,则不易直接计算,而可以用 Monte Carlo 方法来计算。从所有行走方式中随机选 m 种,对此 m 种行走方式中的 $w(n)$ 进行统计,再用它的平均值来表示真实的值,故:

$$\overline{w(n)} = \sum_{i=1}^m w_i(n) / m$$

m 值的大小决定了模拟的精度,也决定了计算量的大小,对样本链求系综平均:

$$\overline{w(n)} = \frac{\sum_{i=1}^m w_i(n) \cdot W_i(n)}{\sum_{i=1}^m W_i(n)}$$

式中: $W_i(n)$ 为 Rosenbluth-Rosenbluth (R-R) 权重因子。

在行走过程中, 记录第 i 个链从第一步到最后一步所有的 $w_i(j), j \leq n$, 当统计完 m 个链后则可求出所有 $j \leq n$ 的 $w(j)$ 。

故可推出所求的构象熵为 $S(n) = \sum_{j=1}^{n-1} \ln \overline{w(j)}$ 。

赵得禄等用此法计算了短链 ($n = 7 \sim 9$) 和长链 ($n \sim 200$) 的熵, 其中短链的误差在 0.04% 以内, 长链的误差在 0.8% 左右。同时还讨论了 $n = 26$ 的受限链在边长为 2 的立方盒内的构象熵, 其偏差小于 0.6%^[13]。共聚高分子吸附性质的 Monte Carlo 模拟: 两嵌段共聚物 (diblock copolymer, DBCP) 是由两种性质不同的单体聚合而成。因两种单体有不同的性质而广泛地被用作胶体系统的稳定剂或絮凝剂、分散剂、表面改性剂和润滑剂等, 故共聚高分子在界面区的吸附行为是国内外学者非常感兴趣的研究领域。DBCP 在固液界面处有三种吸附构型: 卧式、尾式和环式。由于用 Monte Carlo 方法研究高分子在固液界面的吸附可以提供一般实验难以直接获得的信息, 如吸附层厚度、构型分布、界面区液体微观结构等, 近年来得到广泛应用。陈霆等曾对两嵌段共聚高分子在固液界面的吸附进行模拟, 获得了固液界面区吸附链节的分布和吸附构型的大小分布等微观信息, 考察了吸附性链节的吸附能和两嵌段共聚高分子中吸附性链节比例 f 对固液界面区高分子链节的分布和各种吸附构型大小的影响。结果表明: 吸附层厚度主要由两嵌段共聚高分子中非吸附性链段的长度决定^[14]。他们还对选择性溶液中两嵌段共聚高分子在固液界面的吸附进行了模拟, 获得了吸附等温线以及吸附层厚度、链附着率、表面覆盖率、链节浓度分布等表征吸附层结构的信息, 考察了吸附性链节所受的对比排斥能、链组成以及体相浓度等因素对这些参数的影响^[15]。

受限高分子链的构象性质模拟: 对端点受到不可穿透壁的物理吸附或化学结合的受限高分子链 (接枝高分子链) 构象性质的研究有利于对胶体稳定性和新型高分子合金的研究。Monte Carlo 方法在这类问题的研究中取得了重要成果。吴大诚等就平面上的接枝高分子链的构象统计问题作了许多 Monte Carlo 模拟和解析工作^[16~18]。

高分子溶液相分离动力学的 Monte Carlo 模拟: 嵌段共聚高聚物的熔体和溶液、无规共聚高聚物的熔体和溶液以及不同品种聚合物的共混物, 由于含有不同性质的组分, 在一定条件下皆会出现某种程度的微观相变, 呈现出不同的相态。近年来, 相分离动力学的理论和实验研究成为国际学术界一个新的热点。现有的数值计算、元胞动力学模拟等方法虽能很好地描述二元共聚物的相分离过程, 但无法准确地处理链构象问题; 而分子动力学模拟则过于精细, 在处理多链体系时, 其模拟效率极低。而 Monte Carlo 方法虽不能考虑流体力学相互作用, 但能同时考察相行为和链构象这两个层次, 该方法已被成功地应用于研究高分子共混物和嵌段共聚物熔体的相平衡问题, 并指出了相应的 Flory-Huggins 平均场理论的不足。Binder 等^[19] 曾用 Monte Carlo 模拟研究具有对称分子量的两组分聚合物的相分离动力学过程。陈霆等将构型偏倚蒸发法^[20] 扩展应用到无规共聚高分子溶液的模拟, 获得了链长达 200 个链节的无规共聚高分子溶液的相平衡数据, 并计算得到了相应的临界点性质^[21]。许国强等^[22] 运用链动力学 Monte Carlo 方法模拟了高分子浓溶液的 spinodal 相分离动力学过程, 结果表明, 在分相早期, 散射峰的位置向左偏移, 不符合经典的 Cahn-Hilliard 线性理论; 在分相后期, 聚合物相形态呈逾渗状态, 结构因子可以被标度化, 且基本符合相应的 Furukawa 标度律。模拟结果与相关实验相符合, 提示了线团尺寸在浓度淬冷过程中先急剧收缩, 然后随相分离的进行而逐步上升的复杂变化过程, 表明 Monte Carlo 方法能同时考察高分子链的构象和多链体系的相分离过程以及两者的关联性。

冯捷等用键长涨落模型法和空穴扩散法对无热嵌段共聚高聚物的行为进行了 Monte Carlo 模拟, 得出了平均末端距和微相结构, 从结果可以看出去除和保留中间链节的蛇行运动使模拟结果有一定的差异, 说明“中间链节蛇节运动算法”会导致高分子链的过分收缩, 从而偏离实际值^[8]。他们还对平板狭缝中的不对称两嵌段共聚高分子熔体的相结构进行了 Monte Carlo 模拟, 结果表明, 在强吸引壁附近形成了平行于壁面的层状相, 在弱吸引壁条件下, 在壁附近形成垂直于壁的层状相^[23]。

熔融共混体系的 Monte Carlo 模拟: 浦鸿汀等^[24] 用自由体积扩散法对非对称 A/B 型 (非 50/50) 不相溶

共混体系的相行为进行了模拟,采用的是二维模型。结果发现当其中一组分的含量较低(小于 10%)时,共混体系会出现部分相溶的现象,而在温度足够高时,即使共混物的比例为 75/25,也会出现部分相溶的现象。其原因可能是由于某一组分含量非常低,在聚合物链热运动过程中,分散相相区的尺寸很小,低组分聚集到一起的机会较少,部分低组分链可以在分子级与高组分相溶,故在组分比例相差较大的情况下,共混物能表现出部分相溶的现象。

单向拉伸复合材料断裂过程的 Monte Carlo 模拟: 通常在进行 Monte Carlo 模拟时,采用 HedgePeth 的剪滞模型来计算应力集中系数。剪滞理论近似认为纤维承受拉应力,基体传送剪应力。这种假设只适用于基体拉应力对复合材料影响较小时,即 E_f/E_m 和 V_f/V_m 较高的情况。胡培等在提出新的复合材料模型的基础上,推导了应变集中系数的方程,然后通过 Monte Carlo 法模拟了复合材料在单向拉伸过程中的断裂行为,结果表明新的模型更加符合实际情况^[21]。

粒子/聚合物复合体系的 Monte Carlo 模拟: 虽然填充聚合物被用在很多重要的领域,并且已从实验的角度得到了广泛的研究,然而用于计算机模拟的逼真的计算机模型才刚被提出不久。这可能是因为填充粒子比聚合物链尺寸要大得多的原因。

Vacatello^[29]对纳米粒子填充的聚合物体系进行了 Monte Carlo 模拟,得到了以下的结论: 在粒子表面处的聚合物单元排列成有序的密集的壳状;即使粒子与聚合物链单元间没有明显的相互作用,粒子的作用也有点像物理交联点,能大大地减少链单元的运动性。对有相同粒子体积分数的体系而言,粒子尺寸越小,这种类似交联的效应就越明显;体系中的聚合物链可由两部分组成,即完全在粒子表面壳内的表面链段和连接不同粒子的桥接链段。每个链可以连接多个粒子,每个粒子的表面壳内可含有不同的多个链。

高聚物结晶过程的 Monte Carlo 模拟: 自从发现高分子以片晶形式结晶以来,人们做了大量的工作来了解结晶的详细机制,高分子的许多结晶特征已经变成讨论的主题,这些主题至今都未得到较好的解决,就像 Strobl^[27]声称的那样,“简单的解决方案根本不存在”,Gedde^[28]声称“在未来的几年中,也许一种新的有关高分子结晶的理论将会形成”,获得的高分子晶体的厚度依赖于结晶温度,在较低的温度下晶片的厚度降低,这种理论并没有被完全理解。基于以上的原因,对结晶过程的模拟也就变得很有意义。

在 Toma 等^[29]的一篇关于模拟高聚物结晶过程的文章中,作者采用了在方形点阵中高分子链憎水基序列的自避行走模型。每一个单体占据一个格子结点,和它相临的结点连接在一起,并且该单体不能占据已经被其他基团占据的结点(体积排斥效应)。在每个格点,高分子链可以向左或右旋转 90 度或者继续向前。分子链的能量由 -1 单位的能量总和决定, -1 单位是由两个占据相邻但非对角格子的非键合单元之间衍生出来的。其算法采用接触相互作用算法(CI)和线形-线形相互作用算法(LL)。CI/LL 方法被作为均聚物分子链在格子模型中的模拟算法。结果表明片晶的厚度不依赖于链的长度,而依赖于模拟体系的温度。作者认为其模拟结果可以直接用于聚合物溶液,对聚合物熔体而言,也可以用同样的方法去模拟,但分子间的缠结会起到关键的作用,缠结点间的区域会折叠成球状,继而变成部分结晶。

网状聚合物网格变形的 Monte Carlo 模拟: 网状聚合物是指分子链相互交联的一类聚合物。他们的特点是能抵抗变形,具有象橡胶一样的弹性,故一直以来受到广泛的重视。对于网络变形,象聚合物在溶剂中的膨胀、单轴拉伸等,这些现象在实验室能很容易地进行观察,也可以得到相应的一些宏观性能,比如膨胀比、弹性模量、应力应变曲线等。但这些宏观性能是由聚合物的网格微观结构所决定的。而对这些微观结构,要想利用实验方法去研究则会有相当大的难度。Nisha Gilra 等用无热的三维键长波动模型对交联的聚合物网络在被施压后的变形情况进行了 Monte Carlo 模拟^[30]。他们模拟了网状聚合物的 P-V 行为、渗透压与浓度的关系并与 Flory EOS 进行了比较。经过模拟网络聚合物的构象性能后发现:在变形较大的情况下,高分子链的尺寸变化行为在变形方向并不符合高斯定律,而在垂直于变形方向上基本满足高斯行为。他们认为这可能是由于链的末端也受到高度拉伸的结果。另外,结果表明弹性链并不是均匀地变形,在分子链末端附近的链段比分子链中间的链段会排列得更加整齐。

聚合物反应动力学的 Monte Carlo 模拟: 聚合物的反应过程本身就是个随机过程,比如在链增长阶段,

哪一个单体加在长链分子上成为大分子的一部分,这是随机的,故可以用 Monte Carlo 方法来进行逼真的模拟。可以模拟的参数包括:共聚物的各组份的序列分布^[31]、转化率及其与其它参数的关系^[32]、竞聚率^[33]、分子量大小及分布^[34]等。

2.3 Monte Carlo 方法在当代高分子科学中应用的特征和展望

(1) 由于高分子凝胶态物理的发展,高分子体系的 Monte Carlo 研究从对单链转向对高浓度多链体系的研究。例如,在凝胶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内容;

(3) 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等方面的研究还会更深入的开展下去;

(4) 随着所研究的高分子体系的复杂度的增加,对算法本身提出了越来越高的要求。例如人们希望能够有效、快速的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;

(5) 计算机的软、硬件技术也在不断的发展,为了使这些新技术更好的服务于 Monte Carlo 模拟,也有很多工作可以做。如利用计算机图形技术,使模拟的过程和计算结果更容易观察和容易理解;研究适合现代向量计算机和分布式计算的新算法等等。

总之,随着高分子科学和 Monte Carlo 方法本身的发展, Monte Carlo 方法在分子科学中的应用前景无疑会越来越广阔。

参考文献:

- [1] 裴鹿成,等. 计算机随机模拟, 湖南科学技术出版社, 1989.
- [2] 陆建明, 杨玉良. 中国科学, A 辑, 1991, 11: 1226 ~ 1231.
- [3] 陆建明, 杨玉良. 中国科学, A 辑, 1992, 9: 1002 ~ 1006.
- [4] 王志铭, 印立峰. 高分子科学与工程, 1993, 5: 60 ~ 64.
- [5] 蔡琼英, 朱士旺, 江龙英. 高分子科学与工程, 1990, 6(3): 71 ~ 75.
- [6] 唐小真, 孙奎, 徐祥铭. 高分子科学与工程, 1995, 11(1): 13 ~ 18.
- [7] 杨玉良, 等. 高分子科学中的 Monte Carlo 方法. 复旦大学出版社, 1993.
- [8] 冯捷, 蔡钧, 刘洪来, 胡英. 华东理工大学学报, 2000, 26(4): 421 ~ 424.
- [9] Minato T, Hatano A. Macromolecules, 1981, 14, 1035.
- [10] 顾越雄等. 计算机与应用化学, 1998, 15(3): 129 ~ 133.
- [11] 沈良骏. 高分子学报, 2000, 2: 157 ~ 160.
- [12] 黄建花, 蒋文华, 韩世钧. 高等学校化学学报, 2000, 21(4): 629 ~ 632.
- [13] 赵得禄等. 高分子学报, 1989, 3: 310 ~ 315.
- [14] 陈霆, 等. 高等学校化学学报, 1999, 20(8): 1298 ~ 1302.
- [15] 陈霆等. 化工学报, 2000, 51(4): 512 ~ 518.
- [16] 吴大诚, 等. 中国科学, B 辑, 1995, 25(11): 1121 ~ 1128.
- [17] 吴大诚, 等. 中国科学, B 辑, 1996, 26(3): 199 ~ 205.
- [18] 吴大诚, 等. 中国科学, B 辑, 1997, 42(1): 102 ~ 105.
- [19] Sarilan A. Binder K. Polym Commun, 1989, 30: 205 ~ 209.
- [20] Yan Q L, Liu H L, Hu Y. Macromolecules, 1996, 29: 4066 ~ 4076.
- [21] 陈霆, 等. 化工学报, 2000, 51(4): 552 ~ 554.
- [22] 许国强, 等. 中国科学, B 辑, 1998, 28(4): 309 ~ 315.
- [23] 冯捷, 孟世鸿, 刘洪来, 胡英. 功能高分子学报, 2001, 14(1): 1 ~ 6.
- [24] 浦鸿汀, 唐小真, 徐祥铭. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 5 ~ 8.
- [25] 胡培, 薛元德. 纤维复合材料, 1999, (2): 20 ~ 32.
- [26] Vacatello M. Macromolecules, 2001, 34(6): 1946 ~ 1952.
- [27] Strobl G. The Physics of Polymers. Springer-Verlag, Berlin, 1996.

- [28] Gedde U W. Polymer Physics. Chapman & Hall: London, 1995.
- [29] Toma L, Toma S, Subirana J A. Macromolecules, 1998, 31(7): 2328 ~ 2334.
- [30] Gilra N, Panagiotopoulos A Z, Cohen C. Macromolecules, 2001, 34(17): 6090 ~ 6096.
- [31] 张胜, 骆德华, 杨玉良, 孙猛. 功能高分子学报, 1993, 6(1): 41 ~ 45.
- [32] 李莉, 何军坡, 杨玉良. 高等学校化学学报, 2000, 21(7): 1146 ~ 1148.
- [33] 石明孝, 裘武军. 高分子学报, 1991, 5: 577 ~ 583.
- [34] 陆建明, 孙猛, 杨玉良. 高分子学报, 1994, 5: 565 ~ 572.

Application of Monte Carlo Technology in Polymer Science

LEI Jun¹, ZHANG Zhen jun¹, LIU Bin¹, LI Guo liang², SHEN Kai zhi¹

(1 College of Polymer Science & Engineering of Sichuan University, Chengdu 610065, China

2 Royal Building System (China) Co. Ltd, Shanghai 201613, China)

Abstract: This paper introduces the history and characters of Monte Carlo technology and its wide application in polymer science. The author also made an outlook of its future.

Key words: Polymer; Monte Carlo; Computer simulation;

(上接第 117 页)

- [30] 马朋高, 游秀东, 高建平, 等. 化学通报, 2001, 7: 407 ~ 410.
- [31] Roether J A, J Gough E, Boccaccini A R, et al. J Mater Sci Mater in Med, 2002, 13: 1207 ~ 1214.
- [32] 姚芳莲, 王 浩, 陈 炜, 等. 化学通报(网络版), 2003, 66(w106): 1 ~ 6
- [33] Roether J A, Boccaccini A R, Hench L L, et al. Biomaterials, 2002, 23: 3871 ~ 3878.
- [34] Lang M D, Chu C C. J Polym Sci, Polym Chem, 2001, 39: 4214 ~ 4226.
- [35] Lang M D, Chu C C. USP 6 830 147, 2004-12-14.
- [36] Vogel V, Baneyx G. Annu Rev Biomed Eng, 2003, 5: 441 ~ 463
- [37] 姚康德, 宋雪峰, 刘文广. 中国修复重建外科杂志, 2002, 16(5): 325 ~ 328.
- [38] Lendlein A, Langer R. Science, 2002, 296: 1673 ~ 1676.

New-generation Biomedical Materials

LIU Sheng-hui¹, LANG Mei-dong^{2*}

(1 College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2 School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: First-generation biomedical materials were biocompatible and bioinert materials. Second-generation biomaterials were designed to be either resorbable or bioactive. Third-generation biomaterials are combining these two properties. These new generation biomaterials are designed as the extracellular matrix to activate genes and elicit the specific interactions with cell, and thereby to direct cell proliferation, differentiation, organization, and last to repair or regenerate the living tissues and organs.

Key words: Third-generation biomedical materials; Tissue engineering; Cell and gene-activation; Extracellular matrix; Bioactivity