

536.756; 538.953; 519.245

РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ЗВЕЗД НА РЕШЕТКЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛГОРИТМА ВАНГА–ЛАНДАУ

И. А. Силантьева¹, П. Н. Воронцов-Вельяминов¹

Проведено численное исследование решеточных моделей полимерных цепей и звезд из шести лучей методом Монте-Карло с использованием алгоритма Ванга–Ландау. Для цепей длиной $N \leq 300$ мономеров и звезд с числом сегментов $N \leq 720$ получена доля самонепересекающихся конформаций. Для самонепересекающихся конформаций цепей и звезд с общим числом сегментов $N = 30, 72, 120$ получено распределение по числу контактов между мономерами. На основе этого распределения рассчитана зависимость внутренней энергии, теплоемкости и энтропии от температуры. Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 11-02-00084).

Ключевые слова: полимерная звезда, алгоритм Ванга–Ландау.

1. Введение. В настоящее время для изучения полимеров широко используются различные варианты численного моделирования [1], такие как молекулярная динамика [2, 3], энтропическое моделирование [4–6] и численная реализация метода самосогласованного поля [7]. Метод энтропического моделирования (ЭМ) с применением алгоритма Ванга–Ландау (В–Л) дает возможность получать функции плотности состояний системы. По этим функциям можно рассчитать канонические средние в широком диапазоне температур. Помимо простых полимерных цепочек алгоритм В–Л используется и для исследования более сложных полимерных систем, например колец или полимеров в присутствии стенки. В нашей работе алгоритм В–Л применяется для изучения полимерных звезд. Впервые полимерные звезды были синтезированы в 1948 г. Как объект исследования они интересны тем, что могут использоваться для доставки лекарственных веществ и ДНК в клетки [8–10]. Численное исследование полимерных звезд важно, поскольку они имеют сложную структуру и аналитически их описать достаточно трудно.

Целью настоящей статьи является вычисление плотности состояний полимерных звезд в рамках решеточной модели с применением алгоритма В–Л. Для апробации метода сначала рассматривались свободные полимерные цепочки. Исследуемые звезды состоят из шести лучей длиной $N_{\text{arm}} = 5, 12, 20$ сегментов каждый. Соответственно общее число сегментов $N = 30, 72, 120$. В атермическом случае, когда взаимодействие сводилось к запрету на самопересечение, рассчитана доля самонепересекающихся конформаций. В термическом случае учитывалось взаимодействие несоседних по цепи узлов, находящихся в контакте (на расстоянии постоянной решетки). В этом случае отбирались самонепересекающиеся конформации и вычислялось распределение по числу контактов между мономерами. На основе этих распределений были рассчитаны равновесные свойства, такие как внутренняя энергия, теплоемкость и энтропия, и получена их зависимость от температуры. Результаты, полученные для звезд, сравнивались с результатами для цепей.

2. Метод. В работе используется метод энтропического моделирования [11, 12] (одна из модификаций метода Монте-Карло (МК)), реализуемый с помощью алгоритма В–Л. Метод ЭМ основан на том, что, совершая случайное блуждание в пространстве энергий с вероятностями перехода, пропорциональными обратной плотности состояний $1/\Omega(E)$, мы получаем равномерное распределение по энергиям. Подбрав вероятности перехода такими, что посещение всех энергетических состояний стало бы равномерным, можно получить изначально неизвестную плотность состояний $\Omega(E)$.

Алгоритм В–Л [13] является реализацией метода ЭМ. Он решает проблему подбора подходящих вероятностей перехода для получения требуемого при ЭМ равномерного посещения энергетических состояний. В общем случае диапазон изменения энергии системы $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$ разбивается на конечное число N_b равных отрезков (“ящиков”). Заводится массив плотности состояний Ω , состоящий из N_b элементов, каждый из которых соответствует отрезку разбиения энергии. Изначально все элементы Ω_k берутся равными единице. Процедуру можно сделать более удобной для машинного счета, если перейти к энтропии

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, ул. Ульяновская, д. 1, 198504, Санкт-Петербург; И. А. Силантьева, аспирант, e-mail: sila3@yandex.ru; П. Н. Воронцов-Вельяминов, профессор, e-mail: voron.wgroup@gmail.com

состояний $S(E) = \ln \Omega(E)$ (начальные значения $S_i = 0$). В процессе вычислительного эксперимента на каждом МК-шаге происходит изменение конформации системы. Пусть E_i и E_j — энергии системы до и после изменения. Каждая из них попадает в свой “ящик” — i -й и j -й соответственно (номера i и j могут совпадать). В таком случае изменения в системе принимаются с вероятностью

$$p(E_i \rightarrow E_j) = \min\left(1, \frac{\Omega_i}{\Omega_j}\right) = \min(1, e^{S_i - S_j}). \quad (1)$$

В случае отказа система возвращается в исходное состояние. После принятия или непринятия новой конформации системы все повторяется на новом МК-шаге. Каждый раз при посещении k -го “ящика” (в случае принятия изменений системы $k = j$, при отказе $k = i$) проводится изменение k -го элемента массива S : к S_k добавляется слагаемое ΔS . Ряд таких элементарных шагов составляет серию. На протяжении серии МК-шагов величина ΔS остается неизменной. На каждой последующей серии ΔS уменьшается: $\Delta S \rightarrow c\Delta S$ с инкрементом $0 < c < 1$. В нашей работе использовались значения $c = 0.8 \div 0.9$.

Одновременно с массивом S заводится массив посещений n , элементы которого изначально равны нулю. На каждом МК-шаге в ячейку n_k , соответствующую посещению k -го “ящика”, добавляется единица. Во время счета необходимо следить, чтобы гистограмма посещений оставалась равномерной с достаточной степенью точности. В результате использования этого алгоритма происходит автоматическая настройка весов вероятности перехода, которые одновременно определяют плотности состояний. По окончании расчета вычисляется массив $\Omega(E) = \exp(S(E))$ и нормируется на единицу. В качестве величины, по которой мы находим распределение, может выступать не обязательно энергия, а любая величина, зависящая от конформации системы, например число самопересечений.

Можно отметить, что за последние примерно пять лет существенно возросло число работ, в которых данный алгоритм использовался для изучения полимеров (например, [14–18]). Особенно эффективен он для исследования фазовых переходов, так как позволяет получить характеристики в широком диапазоне температур, при этом функция плотности состояний рассчитывается только один раз.

3. Модель. В нашей работе полимерная цепь представляется как полуфантомное блуждание на простой кубической решетке с шагом единичной длины. Под цепью длиной N будем понимать цепь, имеющую N связей (звеньев) и $N + 1$ мономер (узел). Полимер описывается набором координат (x_i, y_i, z_i) , где $i = [0, N]$. В случае цепи ее начальная точка и первый сегмент фиксированы, в случае звезды фиксированы центр и первый сегмент каждого луча звезды. Остальные сегменты генерируются с помощью случайного полуфантомного блуждания на решетке. Чтобы изменить конформацию цепи, мы выбираем одну из точек от 1 до $N - l$ (точку k_0) и строим новый кусок полуфантомной цепи между точками k_0 и $k_0 + l$, где l — число сегментов в модифицируемом куске, длиной порядка $N/20 \div N/10$ [4]. Оставшийся участок цепи подвергается параллельному переносу, учитывая то, что после сдвига цепь должна оставаться полуфантомной. Если это оказалось не так, то перестраивается заново последний сегмент модифицируемого участка цепи.

Полимерная звезда из шести лучей представляет собой шесть полимерных цепей длиной N_{arm} , закрепленных одним концом в центре. Для изменения конформации звезды сначала выбирался один из шести лучей, затем выбирался сегмент k_0 этого луча и производилась его модификация подобно тому, как это делалось для цепи. В термическом случае для упрощения алгоритма луч модифицировался от сегмента k_0 до конца.

После изменения конформации полимера вычисляем характеристику полученной конформации (число самопересечений или число контактов) молекулы и производим процедуру по алгоритму В–Л. В большинстве случаев вычисление включало 30 \div 60 серий с начальными значениями $S = 0$, $\Delta S = 0.001 \div 0.1$. Длина серии зависела от длины цепи и составляла 1 \div 10 млн шагов для $N = 12 \div 120$. Время расчета составляло не более 15 часов на стандартном четырехъядерном процессоре.

4. Полимерная цепь.

4.1. Атермический случай. Можно определить два типа блужданий на решетке: фантомное и полуфантомное. Фантомное блуждание происходит без ограничений, а полуфантомное — запрещает шаги назад (nonreversing random walk). Полное число конформаций для фантомной цепи длиной N равно z^N , а для полуфантомной равно $z(z - 1)^{N-1}$, где z — число ближайших соседей на решетке. Для трехмерной ПК-решетки имеем $z = 6$. Число самонепересекающихся конфигураций для цепи длиной N на решетке определяется соотношением скейлинга [19]: $C_N = A\mu^N N^{\gamma-1}$.

Для ПК-решетки $A = 1.2079$, константа связи $\mu = 4.684043$ и восприимчивость $\gamma = 1.1568$ [19]. Отсюда доля самонепересекающихся конформаций фантомной цепи имеет вид $\Omega = \frac{A\mu^N N^{\gamma-1}}{z^N}$, а для

полуфантомной имеем

$$\Omega = \frac{A\mu^N N^{\gamma-1}}{z(z-1)^{N-1}}. \tag{2}$$

Зависимость доли самонепересекающихся конформаций от длины цепи приведена на рис. 1. Эта доля среди полуфантомных цепей существенно больше, чем среди фантомных, что видно на графике. Отношение возрастает с ростом длины цепи: $\frac{\Omega_{0s-ph}}{\Omega_{0ph}} = \left(\frac{z}{z-1}\right)^{N-1}$. С этим связано преимущество использования в моделировании полуфантомных цепей по сравнению с фантомными. Полуфантомное блуждание дает возможность оперировать с цепями большей длины. Полуфантомная цепь длиной $N < 4$ вообще не самопересекается.

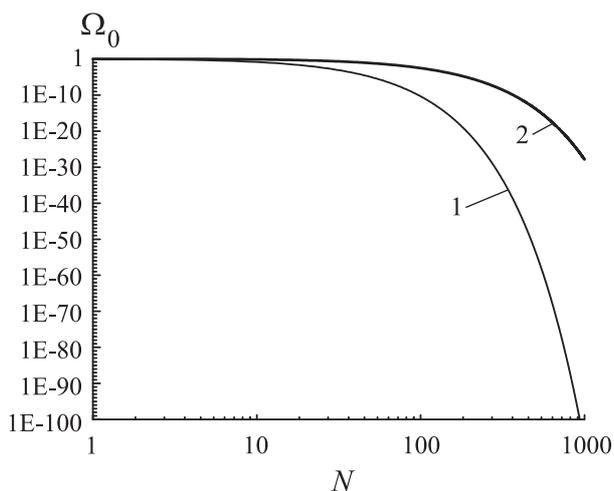


Рис. 1. Доля самонепересекающихся конформаций в зависимости от длины цепи, рассчитанная по формуле скейлинга: фантомные (линия 1) и полуфантомные (линия 2) цепи

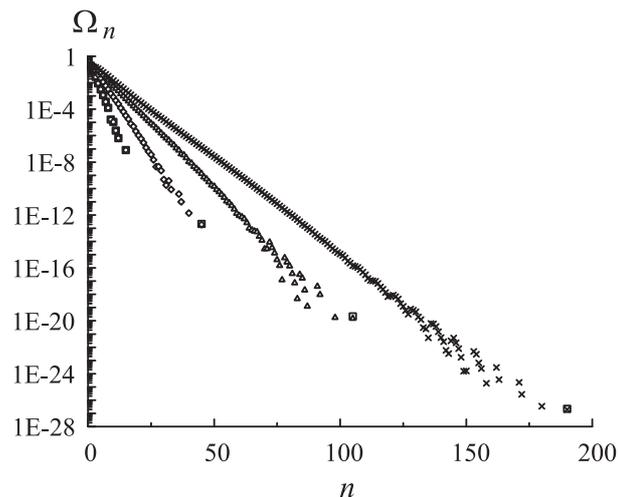


Рис. 2. Распределение по числу самопересечений для цепей длиной 12 (круги), 20 (ромбы), 30 (треугольники), 40 (крестики) сегментов, полученное с использованием полуфантомного блуждания; квадраты — точные данные

В атермическом случае взаимодействие сводится к запрету на самопересечение между мономерами. В этом случае целью является вычисление доли самонепересекающихся конформаций в зависимости от числа N мономеров в молекуле. Для отбора самонепересекающихся конформаций интервал блужданий $[0, n_{max}]$ разбивался сначала на два “ящика”: конформации без самопересечений и все остальные. Таким образом удалось получить долю самонепересекающихся конформаций для цепей длиной до $N \leq 100$ с погрешностью менее 1% (табл. 1). Для более длинных цепей данная процедура становится неустойчивой и уже невозможно достигнуть равномерного посещения двух ящиков. Самопересекающиеся конформации складывались в несколько ящиков, чтобы обеспечить равномерность посещения ящиков. Разбиение интервала $[0, n_{max}]$ на ящики приведено в последней колонке табл. 1. С использованием пяти ящиков удалось получить долю самонепересекающихся конформаций для цепей длиной до $N \leq 300$ с погрешностью, приблизительно равной 1%. Погрешность вычислялась по отношению к результатам, рассчитанным с использованием формулы скейлинга. Данные и их сравнение с расчетами по формуле (2) приведены в табл. 1.

В работе [4], где рассматривались только фантомные цепи, отмечено, что с использованием двух “ящиков” долю самонепересекающихся конформаций методом В-Л можно получить лишь для цепей длиной $N \leq 30$. Преимущество использования полуфантомных цепей было продемонстрировано в работе [5]: удалось получить долю самонепересекающихся конформаций до $n = 1000$. Здесь можно отметить также, что долю самонепересекающихся траекторий можно вычислять помимо алгоритма В-Л, например, методом ветвления траекторий [20] или с применением Pivotal-алгоритма [21].

В методических целях было рассчитано распределение конформаций цепи по числу самопересечений (рис. 2). Распределение получено по алгоритму В-Л, как это было проделано в работе [4], только вместо фантомного использовалось полуфантомное блуждание. Используемый алгоритм включает в себя следующие этапы.

1. Генерация полуфантомной цепочки. Для построения каждого сегмента генерируется случайное

Таблица 1
Доля самонепересекающихся конформаций цепей среди полуфантомных,
рассчитанная по алгоритму В–Л и по формуле скейлинга

Число ящиков	N	Ω_0 , В–Л	Ω_0 , скейлинг	Разность, %	Разбиение на ящики
2	12	6.787E-01	6.736E-01	0.754	0, 1– n_{\max}
2	30	2.421E-01	2.421E-01	0.001	0, 1– n_{\max}
2	50	7.141E-02	7.138E-02	0.044	0, 1– n_{\max}
2	100	3.054E-03	3.056E-03	–0.063	0, 1– n_{\max}
5	150	1.238E-04	1.247E-04	–0.771	0,1,2–3,4–6,7– n_{\max}
5	170	3.437E-05	3.448E-05	–0.320	0,1,2–3,4–6,7– n_{\max}
5	200	4.926E-06	4.991E-06	–1.303	0,1,2–3,4–6,7– n_{\max}
5	300	7.669E-09	7.769E-09	–1.288	0,1–3,4–6,7–14,15– n_{\max}

число от 0 до 5. Каждое из этих чисел означает приращение цепочки по одному из шести направлений. Таким образом определяется координата следующего сегмента. Чтобы цепь была полуфантомной, исключаются шаги назад.

2. Модификация цепи.

3. Вычисление числа самопересечений в модифицированной цепи с учетом того обстоятельства, что в решеточной модели могут пересекаться лишь те точки цепи, между которыми расположено четное число сегментов по цепи [22]. Мономер с номером i может пересекаться с мономерами $i + 4$, $i + 6$, ... и т.д.

4. Модифицируя цепь таким образом многократно, производится процедура по алгоритму В–Л в интервале $[0, n_{\max}]$. Вычисления включают в себя от 30 до 90 серий, в каждой серии от 1 до 30 млн шагов.

Число самопересечений меняется в интервале $[0, n_{\max}]$. Для полуфантомной цепи максимальное число самопересечений n_{\max} можно выразить следующей формулой: $n_{\max} = 3C_{[N/4]}^2 + C_{[N/4]+1}^2 + x \left[\frac{N}{4} \right]$, где $[\cdot]$ — целая часть числа, $x = N - 4 \left[\frac{N}{4} \right] = N \bmod 4$, и принимает значения $x = 0, 1, 2, 3$.

Интервал полуфантомных блужданий в два раза уже, чем фантомных: $\frac{n_{\max}}{n_{\max \text{ ph}}} \leq \frac{1}{2} + O\left(\frac{1}{N}\right)$, где $n_{\max \text{ ph}}$ — максимальное число самопересечений фантомной цепи. Вывод формулы представлен в приложении.

Траектория полуфантомного блуждания с максимальным числом самопересечений представляет собой квадрат со стороной, равной постоянной решетки. Число конформаций с максимальным числом самопересечений равно 24 (6 направлений и из каждого еще 4 возможности) и не зависит от N . Следовательно, доля самопересечений в точке n_{\max} может быть рассчитана точно: $\Omega_{n_{\max}} = \frac{24}{6 \times 5^{N-1}} = 4 \times 5^{1-N}$. На рис. 2 точные данные отмечены квадратами. Сравнение численных результатов с расчетом по формуле в точке n_{\max} показывает хорошее их совпадение. Отклонение результатов от прямолинейности при n , близких к n_{\max} , — это не разброс численного эксперимента, а следствие решеточной модели. Кроме того, есть такие значения n из диапазона $[0, n_{\max}]$, для которых не существует конформации.

Для короткой цепи длиной $N = 12$ данное распределение было рассчитано еще и методом точного перебора. Результат совпал с результатом, полученным в численном эксперименте, что видно на рис. 2.

Благодаря распределению по числу самопересечений мы убедились, что выбранный метод позволяет надежно получить распределения с вероятностью событий по крайней мере до порядков 10^{-27} .

4.2. Термический случай. В термическом случае полагается, что каждой паре несоседних по цепи мономеров, находящихся в контакте, отвечает некоторая энергия ($\epsilon = 1$ или $\epsilon = -1$). Величина энергии может характеризовать качество растворителя реальных полимерных растворов. Задача состоит в том, чтобы найти распределение самонепересекающихся конформаций полимера по числу контактов m . Конфигурационная энергия полимера есть $E = \epsilon m$. Число контактов полимерной молекулы меняется в пределах $[0, m_{\max}]$. В отличие от случая распределения по самопересечениям (n_{\max}), здесь мы не знаем точного значения для m_{\max} . Оценка m_{\max} сверху, взятая из работы [23], будет приведена ниже.

Алгоритм программы в термическом случае в нашей работе выглядит следующим образом. Случай-

ным образом генерируется полуфантомная самонепересекающаяся цепь. Далее перестраивается участок цепи длиной l порядка $N/20 \div N/10$. Проверяется, не пересекается ли этот участок с самим собой и с участком цепи до k_0 . Оставшийся участок цепи подвергается параллельному переносу, учитывая то, что после сдвига цепь должна оставаться полуфантомной. Далее проверяем, нет ли самопересечений в модифицированной цепи. Если есть, то модифицируем заново тот же самый кусок, пока не получим самонепересекающуюся конформацию. Таким образом, для отбора самонепересекающихся траекторий мы используем алгоритм безусловных случайных блужданий (равномерная выборка).

Вычисляем число контактов в полученной конформации и принимаем или не принимаем эту конформацию по формуле (1). Таким образом, производим процедуру по алгоритму В-Л на отрезке $[0, m_{\max}]$. В большинстве случаев вычисления включают в себя 30 серий с начальными значениями $S = 0$, $\Delta S = 0.001$ и инкрементом 0.9. Длина серии зависит от длины цепи и составляет $1 \div 10$ млн шагов для $N = 12 \div 100$.

На рис. 3 приведено полученное распределение по числу контактов для цепей длиной 12, 30, 50, 100 сегментов. Мы получили замечательный результат. Диаграмма на рис. 4 показывает, что для исследуемых значений N на всем диапазоне $[0, m_{\max}]$ посещение “ящиков” равномерное. Лишь для $N = 100$ не удается уравновесить самые крайние ящики посещения этих конформаций (в них попадает очень мало), вероятность генерации самонепересекающейся конформации со значениями m , близкими к m_{\max} , достаточно мала. Так что участок графика (рис. 3) для $m > 128$ ($N = 100$) подлежит специальному рассмотрению. Для $N = 30$ и 50 последняя точка диаграммы (рис. 4) сильно выбивается из равномерного посещения, т.е. сложно моделировать самые компактные конформации.

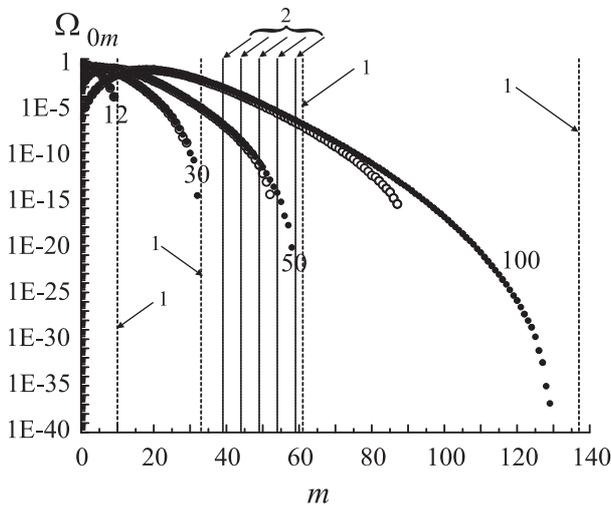


Рис. 3. Распределение самонепересекающихся конформаций по числу контактов для цепей длиной 12, 30, 50, 100 сегментов (закрашенные круги) и аналогичные данные из работы [4] (пустые круги). Вертикальные пунктирные линии (крупный пунктир 1) соответствуют максимальному числу контактов для цепей согласно формуле (3), мелкий пунктир 2 — значения n_b для рис. 6

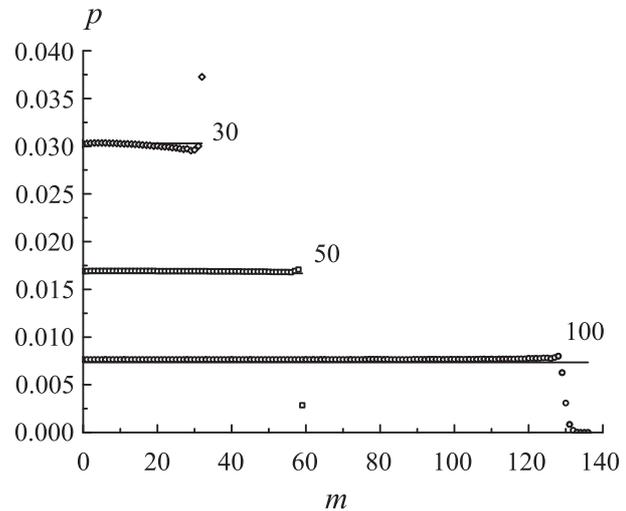


Рис. 4. Диаграмма посещения, полученная при вычислении распределения по числу контактов (3) для $n = 30$ (ромбы), 50 (квадраты), 100 (круги). Для $n = 12$ посещение равномерное и здесь не приведено. Горизонтальные линии показывают диаграмму посещения, которая должна получиться в идеале, — значение $1/(n_{\max} + 1)$

Для сравнения на рис. 3 представлены также данные, полученные в работе [4] с помощью фантомного блуждания. Для $N = 12$ наблюдается полное совпадение данных, для $N = 30$ и 50 отличие незначительное, для $N = 100$ — разница большая: распределение [4] обрывается, существенно не доходя до m_{\max} . Использование фантомных цепей не позволило получить информацию о распределении по числу контактов в маловероятных случаях. Особенно сильно это заметно для длинных цепей, $N = 100$.

Максимальное число контактов m_{\max} для цепи оценивалось по формуле, приведенной в работе [23]:

$$m_{\max} = m_{\text{spiral}} \leq \text{Int} [a_c N - d(N + 1)^{\Delta c} + d], \tag{3}$$

где N — длина цепи, $d = 3$ — размерность пространства, $a_c = d - 1$ и $\Delta c = (d - 1)/d$. В табл. 2 приведены данные для m_{\max} , полученные в численном эксперименте и по вышеприведенной формуле. Максимальное число контактов для более длинных цепей было оценено нами независимым методом — методом ветвления траекторий [20] (третья колонка табл. 2). Наши данные не превышают значений согласно формуле (3),

а значит, не противоречат ей. Несоответствие между m_{\max} и численной оценкой m_{\max} может служить критерием того, насколько хорошо смоделированы эти компактные конфигурации.

Таблица 2
Максимальное число контактов для самонепересекающихся конформаций полимерной цепи, полученное в процессе моделирования по алгоритму В–Л, методом ветвления траекторий и рассчитанное по формуле (3)

N	m_{\max} , В–Л	m_{\max} , ветвление [20]	m_{\max} , формула (3) [23]
12	9	9	10
20	18	18	20
30	32	32	33
50	59	59	61
100	133	136	137
150	—	216	217
200	—	297	300
300	—	460	468

На основе распределения по числу контактов (рис. 3) можно рассчитать среднюю внутреннюю энергию полимера в зависимости от температуры:

$$\langle E \rangle(T) = \frac{\sum_{m=0}^{m_{\max}} m \epsilon e^{-m\epsilon/kT} \Omega_{0m}}{\sum_{m=0}^{m_{\max}} e^{-m\epsilon/kT} \Omega_{0m}}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана. Зависимость энергии от температуры для цепей будет обсуждаться ниже в сравнении с аналогичной зависимостью для звезд. Здесь мы попытаемся ответить на вопрос: как влияет “хвост” распределения Ω_{0m} на значение средней энергии полимера? На рис. 5 приведено каноническое распределение $e^{-m\epsilon/kT} \Omega_{0m}$ по числу контактов m цепи длиной $N = 50$ для случаев притяжения и отталкивания. Видно, что при притяжении наибольший вклад в значение средней энергии вносят компактные конформации, а при отталкивании — конформации с отсутствием контактов. При сильном отталкивании (т.е. $-\epsilon/kT \rightarrow -\infty$) в статистической сумме остается только первое слагаемое (“neighbor-avoiding walks”). При сильном притяжении (т.е. $-\epsilon/kT \rightarrow \infty$) остается последнее слагаемое (“Hamilton walk”) [24]. В случае притяжения значения энергий компактных, но маловероятных конформаций могут вносить существенный вклад в среднюю энергию.

Далее был проделан следующий расчет. Мы рассматривали распределение по числу контактов конформаций цепи длиной $N = 50$. В этом случае $m_{\max} = 59$ (табл. 2). Мы обрезали распределение на некотором значении m_b и смотрели, как это повлияет на зависимость $\langle E \rangle(T)$. Результаты для случая притяжения ($\epsilon = -1$) приведены на рис. 6. Здесь и далее на графиках под температурой понимается значение kT . Представление данных в таком виде (т.е. $|\epsilon| = 1$ и по оси откладывается значение kT) эквивалентно общепринятому способу представления [4, 25], когда температура откладывается в энергетических единицах: $\frac{kT}{|\epsilon|}$. Обрыв распределения Ω_{0m} приводит завышенному значению энергии при низкой температуре. Ясно, что компактные конформации вносят существенный вклад в конфигурационную энергию при низких температурах при $\epsilon < 0$. В остальных случаях “хвост” распределения не будет оказывать существенного влияния на результат для энергии.

5. Полимерная звезда.

5.1. Атермический случай. Число конформаций фантомной звезды из f лучей равно числу конформаций фантомной цепи с таким же количеством сегментов N и равно $(z^{N_{\text{arm}}})^f = z^N$, поскольку $N = fN_{\text{arm}}$. Полуфантомной звездой будем называть звезду, лучи которой представляют собой полуфантомные цепи и у которой первые сегменты каждого луча не накладываются друг на друга. Полное число

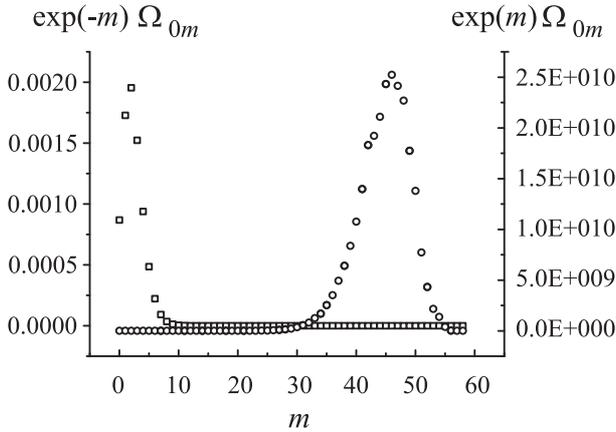


Рис. 5. Зависимость $\Omega_{0m} \exp(-\epsilon m/kT)$ от числа контактов m для случая притяжения, $\epsilon/kT = -1$ (круги, правая шкала), и отталкивания, $\epsilon/kT = 1$ (квадраты, левая шкала). Длина цепи $N = 50$

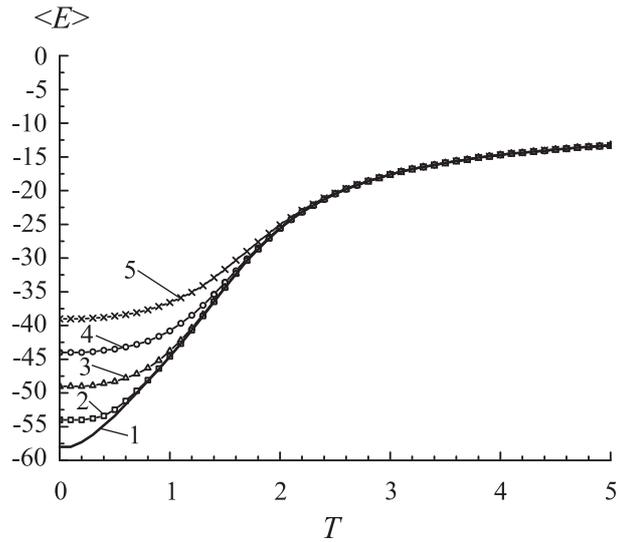


Рис. 6. Зависимость средней энергии $\langle E \rangle$ от температуры для цепи длиной $N = 50$ в случае притяжения ($\epsilon = -1$). Зависимость получена с использованием распределения Ω_{0m} (рис. 3) в диапазоне $[0, m_b]$, $m_b = m_{\max} = 59$ (линия 1), $m_b = 54$ (квадраты 2), $m_b = 49$ (треугольники 3), $m_b = 44$ (круги 4), $m_b = 39$ (крестики 5)

конформаций полуфантомной звезды из $f \leq 6$ лучей имеет вид

$$z(z-1) \dots (z-f-1) ((z-1)^{N_n-1})^f = \frac{z!(z-1)^{N-f}}{(z-f)!}.$$

Здесь N — полное число сегментов в звезде. При $f = 1$ это соотношение переходит в формулу для цепи: $z(z-1)^{N-1}$. В нашем случае $f = 6$ и полное число конформаций равно $z!(z-1)^{N-6}$. Тогда энтропия звезды в атермическом случае может быть определена по формуле

$$S = \ln(z!(z-1)^{N-6}\Omega_0) = \ln z^N + (N-1) \ln \frac{z-1}{z} + \ln \frac{(z-2)!}{(z-1)^4} + \ln \Omega_0.$$

Здесь Ω_0 — нормированная доля самонепересекающихся конформаций среди полуфантомных, которую мы находим в численном эксперименте. Первое слагаемое в формуле — энтропия фантомной цепи длиной n , второе слагаемое — энтропия полуфантомной цепи длиной n относительно фантомной цепи, третье слагаемое — добавка, связанная с тем, что первые шесть сегментов закреплены в центре и не накладываются друг на друга. Удельная избыточная энтропия звезды относительно энтропии фантомной цепи имеет вид

$$\frac{\Delta S}{N} = \left(1 - \frac{1}{N}\right) \ln \frac{z-1}{z} + \frac{1}{N} \ln \frac{(z-2)!}{(z-1)^4} + \frac{1}{N} \ln \Omega_0. \tag{5}$$

Определение Ω_0 для звезд происходило следующим образом. С помощью алгоритма безусловного блуждания [4] определяется граница n_b диапазона $[0, n_b]$, в который попадает не менее 99% событий от всего распределения по самопересечениям. Эту вероятность обозначим через $\hat{\Omega}$, $\hat{\Omega} > 0.99$. Далее на отрезке $[0, n_b]$ проводится процедура В-Л (100 серий, по 1 млн или 0.5 млн шагов в серии, начальное значение $\Delta S = 0.1$, $c = 0.9$) и, таким образом, определяется Ω_0 . Конформации с числом самопересечений, превышающим n_b , не учитываются (доля таких случаев меньше 3%), и полагается, что они не оказывают существенного влияния на конечный результат. Чтобы получить абсолютное значение доли самонепересекающихся конформаций, нужно результат домножить на $\hat{\Omega}$. Данный алгоритм был протестирован в ситуации, когда не учитывалось взаимопересечение лучей. Экспериментальный результат сравнивался с результатом, полученным по формуле $\Omega_0 = \Omega_{0 \text{ arm}}^6$, где $\Omega_{0 \text{ arm}}$ — доля самонепересекающихся конформаций для цепи длиной N_{arm} , вычисленная по формуле (2). Данные представлены в табл. 3 и на рис. 7. Как видно из таблицы, данные математического эксперимента хорошо согласуются с данными формулы скейлинга. Это дает уверенность в том, что программу можно использовать для дальнейших исследований модели звезды.

Далее было включено атермическое взаимодействие между лучами (учет взаимных пересечений) и рассчитана доля самонепересекающихся конформаций по вышеописанному алгоритму для звезд с суммарной длиной сегментов $N \leq 720$ ($N_{\text{arm}} \leq 120$). Зная долю самонепересекающихся конформаций, можно получить зависимость удельной избыточной энтропии $\Delta S/N$ от $1/N$ по формуле (5).

На рис. 7 представлена эта зависимость для звезд, полученная в результате численного эксперимента, для цепей — построенная на основе формулы скейлинга и колец — из работы [5]. Зависимость для звезды мы аппроксимировали по методу наименьших квадратов функцией, как и в работе [5], $f(x) = Ax \ln(x) + Bx + C$, $x = N^{-1}$. Получили для коэффициентов следующие значения: $A = 0.7399$, $B = -1.4837$, $C = -0.2494$. Предельное значение удельной избыточной энтропии при $N \rightarrow \infty$ для звезд $C = -0.2494$ с достаточной точностью совпадает с аналогичным значением для цепей $C_{\text{sc}} = -0.2476$ и колец $C_{\text{ring}} = -0.2495$. Таким образом, можно утверждать, что при $N \rightarrow \infty$ удельная избыточная энтропия для звезд, колец и цепей стремится к одному и тому же пределу.

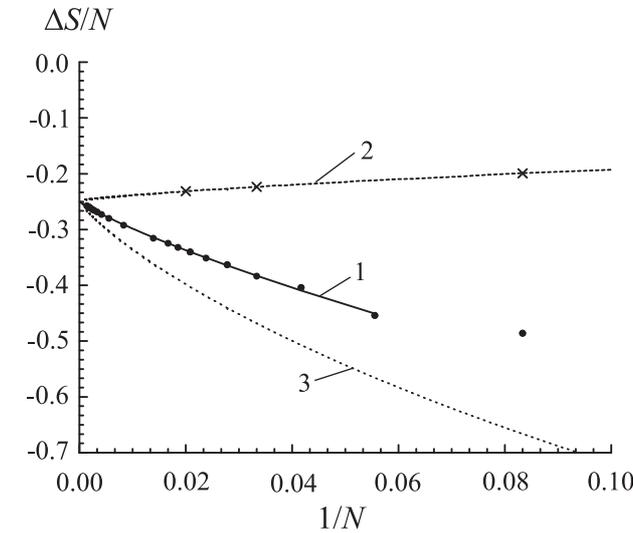


Рис. 7. Удельная избыточная энтропия (относительно энтропии фантомной цепи) в зависимости от обратного числа сегментов для звезды из шести лучей (закрашенные точки) — В-Л данные, аппроксимированные по методу наименьших квадратов (сплошная кривая 1); данные для цепи (длинный пунктир 2) — зависимость, рассчитанная по формуле (2), и для колец [5] (короткий пунктир 3). Крестики — данные для одного луча звезды (алгоритм В-Л) при условии, что лучи не взаимодействуют между собой: $\Omega_{0 \text{ arm}} = (\Omega_0)^{1/6}$. Точки хорошо ложатся на кривую согласно формуле скейлинга. Предельные значения при $N \rightarrow \infty$: -0.2494 для звезды, -0.2476 для свободной цепи, -0.2495 для колец

Таблица 3

Доля самонепересекающихся конформаций полимерной звезды при отсутствии взаимодействия между лучами

N_{arm}	Ω_0 , В-Л	n_b	Ω_0 , скейлинг
12	9.74E-02	30	9.78E-02
30	2.010E-04	60	2.013E-04
50	1.326E-07	90	1.323E-07

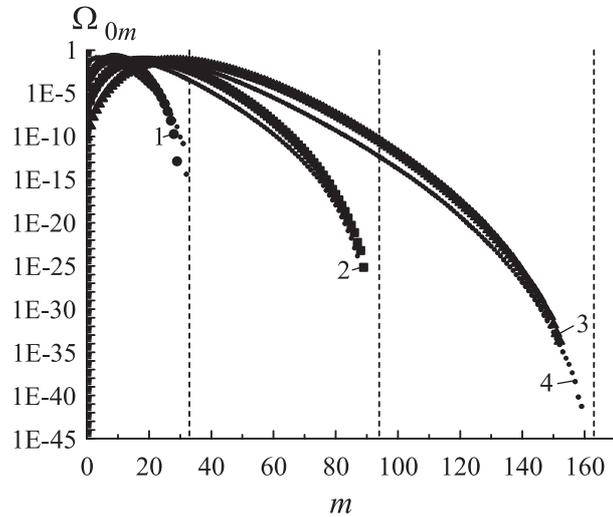


Рис. 8. Распределение по числу контактов для звезд с длиной лучей 5 (круги 1), 12 (квадраты 2), 20 (треугольники 3) сегментов и цепей с таким же (как и в звезде) числом сегментов $N = 30, 72, 120$ (точки 4). Вертикальные пунктирные линии соответствуют максимальному числу контактов для цепей, полученному по формуле (3)

5.2. Термический случай. Получение функции распределения по числу контактов для звезд проводилось таким же способом, как и для цепей. Для изменения конформации выбирался луч, затем выбирался сегмент луча k_0 и производилась модификация от $k_0 + 1$ до конца луча. Процедура В-Л проводилась для $30 \div 60$ серий с числом шагов до 5 млн в каждой серии. Начальное значение $\Delta S = 0.001$.

На рис. 8 приведено распределение по числу контактов для звезд с длиной лучей $N_{\text{arm}} = 5, 12, 20$ и для цепей с таким же общим числом сегментов, как и у звезд, т. е. $N = 30, 72, 120$. Зависимости для звезд и цепей различаются, но достаточно близки друг к другу. Для звезд, как и для цепей, распределение имеет один максимум. Для цепей максимумы распределений достигаются при $m = 4, 12, 22$, а для

звезд при $m = 9, 18, 28$ для $N = 30, 72, 120$ соответственно. Максимум распределения для звезды смещен относительно максимума распределения для цепи в сторону больших m . Это закономерно, поскольку в звезде звенья расположены ближе друг к другу, чем в цепи из-за того, что лучи закреплены в центре. Вертикальные пунктирные линии на рис. 8 показывают значения m_{\max} для цепей, полученные по формуле (3). Максимальное число контактов звезды меньше либо равно максимальному числу контактов цепи. Так, в математическом эксперименте получено, что для цепи длиной $N = 30$ имеем $m_{\max} = 32$, в то время как для звезды с тем же суммарным количеством сегментов $m_{\max} = 29$. Разница, очевидно, связана с ограничениями, наложенными на сегменты в звезде, — пришивка лучей в общей точке. Распределения получены нами не во всем диапазоне $[0, m_{\max}]$, но, как было отмечено ранее, это может повлиять только на значение энергии и теплоемкости при низких температурах для случая $\epsilon < 0$.

На основе полученного распределения была рассчитана удельная внутренняя энергия $\langle E \rangle/N$ по формуле (4) и удельная теплоемкость $\frac{C}{N} = \frac{1}{N} \frac{dE(N)}{dT}$ в широком диапазоне температур. Соответствующие результаты для случая отталкивания ($\epsilon = 1$) приведены на рис. 9 и 10, а для случая притяжения ($\epsilon = -1$) на рис. 11 и 12.

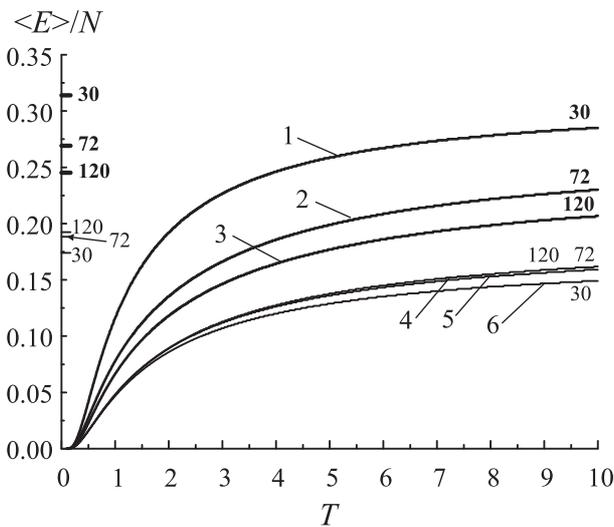


Рис. 9. Удельная внутренняя энергия в зависимости от температуры для звезд с числом сегментов $N = 30, 72, 120$ (длина лучей $N_{\text{arm}} = 5, 12, 30$ соответственно) — линии 1–3 и для цепей с таким же числом сегментов, как и у звезд (линии 4–6); $\epsilon = 1$. На оси ординат показаны предельные значения $\langle E \rangle/N$ при $T \rightarrow \infty$

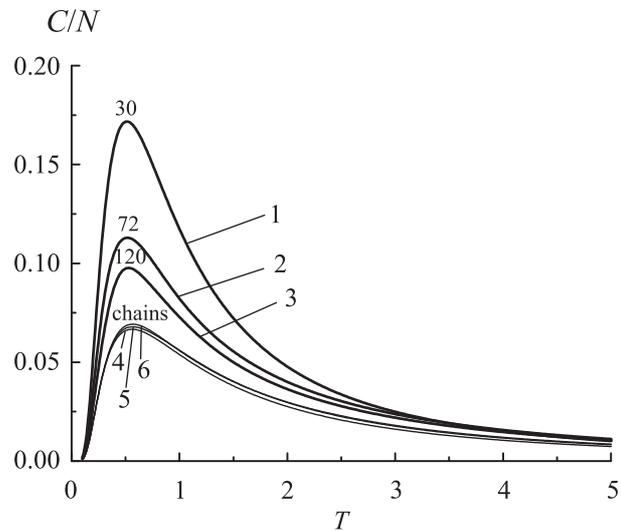


Рис. 10. Удельная теплоемкость в зависимости от температуры для звезд с числом сегментов $N = 30, 72, 120$ (длина лучей $N_{\text{arm}} = 5, 12, 30$ соответственно) — линии 1–3 и для цепей с таким же числом сегментов, как и у звезд (линии 4–6); $\epsilon = 1$

В случае отталкивания для цепей разной длины зависимости удельной энергии от температуры не сильно отличаются друг от друга. Значения энергии для звезд с тем же числом сегментов существенно отличаются друг от друга. Энергия для звезд выше, чем для цепей с тем же числом сегментов. При $T = 0$ имеем $\langle E \rangle/N = 0$, а при $T \rightarrow \infty$ имеем $\langle E \rangle/N \rightarrow \epsilon \langle m \rangle_{\text{at}}(N)/N$, $\langle m \rangle_{\text{at}} = \sum_{m=0}^{m_{\max}} m \Omega_{0m}$ [4]. Предельное значение $\langle E \rangle/N$ при $T \rightarrow \infty$ для звезд уменьшается с увеличением числа сегментов, а для цепей увеличивается.

На рис. 11 представлена зависимость $\langle E \rangle/N$ от T для случая притяжения: $\langle E \rangle/N = -\epsilon m_{\max}(N)/N$ при $T = 0$; абсолютное значение возрастает с увеличением числа сегментов в молекуле. При $T \rightarrow \infty$ предельное значение $\langle E \rangle/N = -\epsilon \langle m \rangle_{\text{at}}(N)/N$ и для звезды оно ниже, чем для цепи с тем же числом сегментов.

Удельная теплоемкость в случае $\epsilon = 1$ для звезд и цепей имеет один максимум примерно при $T = 0.52$ (рис. 10). В случае $\epsilon = -1$ поведение теплоемкости гораздо сложнее и имеет несколько максимумов (рис. 12). С увеличением числа сегментов в молекуле как для звезд, так и для цепей главный максимум смещается в сторону больших температур и структура графика усложняется — появляются дополнительные максимумы. Зависимость теплоемкости от температуры при $\epsilon < 0$ для звезд с тремя лучами и общим количеством сегментов $N = 49, 199, 799$ была получена в работе [25]. Там использовалась решеточная модель и традиционный метод МК. В отличие от наших результатов, в работе [25] наблюдается

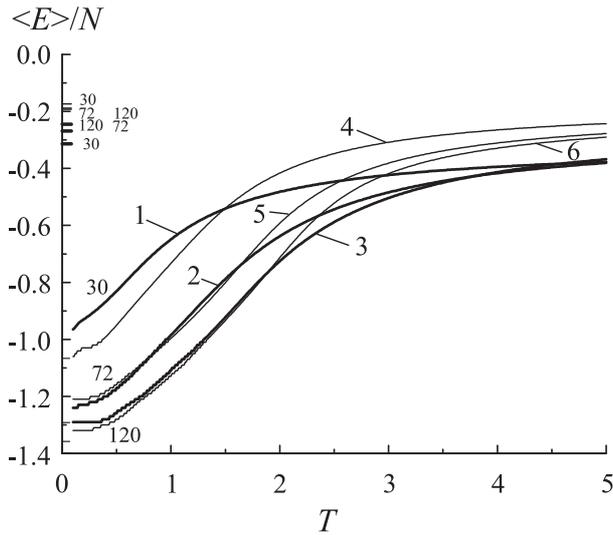


Рис. 11. Удельная внутренняя энергия в зависимости от температуры для звезд с числом сегментов $N = 30, 72, 120$ (длина лучей $N_{\text{arm}} = 5, 12, 30$ соответственно) — линии 1–3 и для цепей с таким же числом сегментов, как и у звезд (линии 4–6); $\epsilon = -1$. На оси ординат показаны предельные значения $\langle E \rangle / N$ при $T \rightarrow \infty$

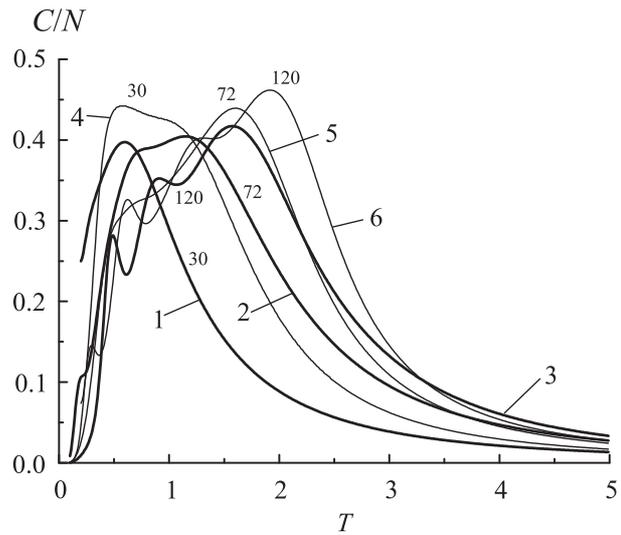


Рис. 12. Удельная теплоемкость в зависимости от температуры для звезд с числом сегментов $N = 30, 72, 120$ (длина лучей $N_{\text{arm}} = 5, 12, 30$ соответственно) — линии 1–3 и для цепей с таким же числом сегментов, как и у звезд (линии 4–6); $\epsilon = -1$

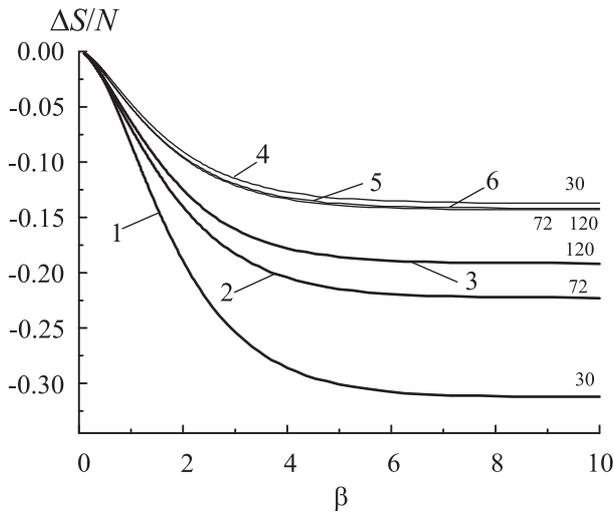


Рис. 13. Зависимость удельной избыточной энтропии от обратной температуры при $\epsilon = 1$ для звезд (линии 1–3) с числом сегментов $N = 30, 72, 120$ и для цепей (линии 4–6) с таким же числом сегментов. При $\beta = 10$ графики достигают своих предельных значений при $T = 0$

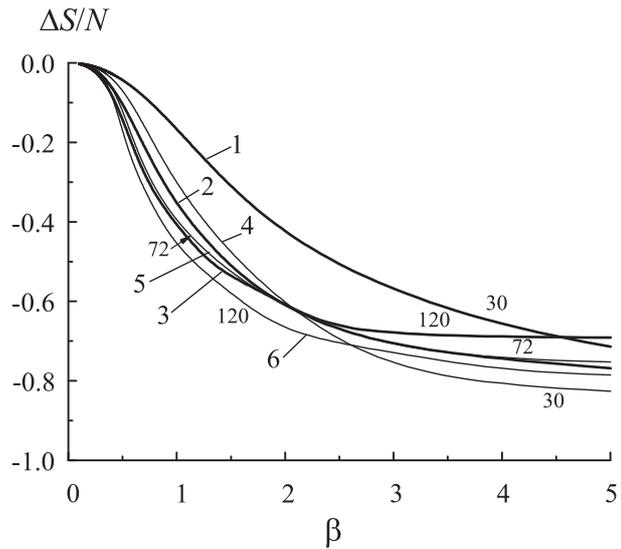


Рис. 14. Зависимость удельной избыточной энтропии от обратной температуры при $\epsilon = -1$ для звезд (линии 1–3) с числом сегментов $N = 30, 72, 120$ и для цепей (линии 4–6) с таким же числом сегментов

только один-единственный максимум теплоемкости, но, как и у нас, он смещается в сторону больших T с ростом N . Непростой характер теплоемкости указывает на сложные структурные перестройки в исследуемой системе. Следовательно, необходимо изучение структурных свойств, что мы и собираемся провести в дальнейшем.

Каноническую энтропию можно представить в виде [4]: $S(\beta) = S_0 + \Delta S_{\text{at}} + \Delta S(\beta)$, где $\beta = 1/kT$ — обратная температура; $S_0 = N \ln z$ — энтропия фантомной цепи; ΔS_{at} — избыточная энтропия в атермическом случае, она имеет разное выражение для звезд и для цепей (см. атермический случай, раздел 5.1); $\Delta S(\beta)$ — избыточная каноническая энтропия. Значение ΔS_{at} не зависит от температуры, но зависит от

N (рис. 8). Удельная избыточная каноническая энтропия $\Delta S(\beta)/N$ в зависимости от β для $\epsilon = 1$ и для $\epsilon = -1$ приведена на рис. 13 и 14 соответственно. Можно видеть, что для $\epsilon = 1$ энтропия звезды ниже, чем для цепи, а для $\epsilon = -1$ зависимости для звезд и цепей близки друг к другу.

6. Заключение. В настоящей статье приведены только термодинамические свойства, однако алгоритм Ванга–Ландау позволяет получать и структурные характеристики полимеров. Для звезд они гораздо разнообразнее, чем для цепей. Среди них — профиль плотности мономеров, функция распределения концов, флуктуации центра масс, средний квадрат радиуса инерции, средний квадрат расстояния от центра до конца лучей. Эти характеристики полимерных звезд мы собираемся получить в дальнейшем.

7. Приложение. Максимальное число самопересечений для полуфантомной цепи выражается формулой

$$n_{\max}(N) = 3C_{[N/4]}^2 + C_{[N/4]+1}^2 + x \left[\frac{N}{4} \right] = \left[\frac{N}{4} \right] \left(2 \left[\frac{N}{4} \right] - 1 + x \right),$$

x может принимать значения 0, 1, 2, 3.

Пусть N — четное. Максимальное число самопересечений для фантомной цепи $n_{\max \text{ ph}}(N) = \left(\frac{N}{2} \right)^2 [4]$.

Учитывая, что $\left[\frac{N}{4} \right] \leq \frac{N}{4}$, получим следующее выражение для отношения:

$$\frac{n_{\max}}{n_{\max \text{ ph}}} = \left[\frac{N}{4} \right] \left(2 \left[\frac{N}{4} \right] - 1 + x \right) \left(\frac{N}{2} \right)^{-2} \leq \frac{N}{4} \left(2 \frac{N}{4} - 1 + x \right) \left(\frac{N}{2} \right)^{-2} = \frac{1}{2} + \frac{x-1}{N} = \frac{1}{2} + O\left(\frac{1}{N}\right).$$

Пусть N — нечетное, тогда $n_{\max \text{ ph}}(N) = \frac{(N+1)(N-1)}{4} [4]$. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{n_{\max}}{n_{\max \text{ ph}}} &\leq \frac{N}{4} \left(2 \frac{N}{4} - 1 + x \right) \left(\frac{(N+1)(N-1)}{4} \right)^{-1} = \left(\frac{N^2}{2} + N(x-1) \right) (N^2 - 1)^{-1} = \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{2N(x-1) + 1}{N^2 - 1} = \frac{1}{2} + O\left(\frac{1}{N}\right). \end{aligned}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.А., Рабинович А.Л., Хохлов А.Р. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. М.: Либроком, 2009.
2. Larin S., Darinskii A., Zhulina E., Borisov O. Interpolyelectrolyte complexes between starlike and linear macromolecules: a structural model for nonviral gene vectors // Langmuir. 2009. **25**, N 4. 1915–1918.
3. Larin S., Lyulin S., Lylin A., Darinskii A. Computer simulations of interpolyelectrolyte complexes formed by starlike polymers and linear polyelectrolytes // Macromol. Symp. 2009. **278**. 40–47.
4. Vorontsov-Velyaminov P.N., Volkov N.A., Yurchenko A.A. Entropic sampling of simple polymer models within Wang–Landau algorithm // J. Phys. A. 2004. **37**. 1573–1588.
5. Volkov N.A., Yurchenko A.A., Lyubartsev A.P., Vorontsov-Velyaminov P.N. Entropic sampling of free and ring polymer chains // Macromol. Theory and Simul. 2005. **14**. 491–504.
6. Волков Н.А., Любарцев А.П., Воронцов-Вельяминов П.Н. Энтропическое моделирование гибкого полиэлектролита при помощи алгоритма Ванга–Ландау // Вычислительные методы и программирование. 2006. **7**, № 2. 152–161.
7. Бирштейн Т.М., Меркурьева А.А., Лирмэйкерс Ф.А.М., Рудь О.В. Конформации полимерных и полиэлектролитных звезд // Высокомолекулярные соединения. А. 2008. **50**, № 8. 1–18.
8. Aryal S., Prabakaran M., Pilla S., Gong S. Biodegradable and biocompatible multi-arm star amphiphilic block copolymer as a carrier for hydrophobic drug delivery // Int. J. of Biological Macromolecules. 2009. **44**. 346–352.
9. Georgiou T.K., Vamvakaki M., Phylactou L.A., Patrickios C.S. Synthesis, characterization and evaluation as transfection reagents of double-hydrophilic star copolymers: effect of star architecture // Biomacromolecules. 2005. **6**, N 6. 2290–2997.
10. Georgiou T.K., Vamvakaki M., Patrickios C.S. et al. Nanoscopic cationic metacrilate star homopolymers: synthesis by group transfer polymerization, characterization and evaluation as transfection reagents // Biomacromolecules. 2004. **5**, N 6. 2221–2229.
11. Berg B.A., Neuhaus T. Multicanonical ensemble: a new approach to simulate first-order phase transitions // Phys. Rev. Lett. 1992. **68**. 9–12.

12. *Lee J.* New Monte Carlo algorithm: entropic sampling // *Phys. Rev. Lett.* 1993. **71**. 211–214.
13. *Wang F., Landau D.P.* Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states // *Phys. Rev. Lett.* 2001. **86**. 2050–2053.
14. *Parsons D.F., Williams D.R.M.* An off-lattice Wang–Landau study of the coil-globule and melting transitions of a flexible homopolymer // *J. Chem. Phys.* 2006. **124**. 221103.
15. *Parsons D.F., Williams D.R.M.* Globule transitions of a single homopolymer: a Wang–Landau Monte Carlo study // *Phys. Rev. E.* 2006. **74**. 041804.
16. *Seaton D.T., Wust T., Landau D.P.* A Wang–Landau study of the phase transitions in a flexible homopolymer // *Computer Physics Communications.* 2009. **180**. 587–589.
17. *Seaton D.T., Wust T., Landau D.P.* Collapse transitions in a flexible homopolymer chain: application of the Wang–Landau algorithm // *Phys. Rev. E.* 2010. **81**. 011802.
18. *Rampf F., Binder K., Paul W.* The Phase Diagram of a Single Polymer Chain: New Insights From a New Simulation Method // *J. of Polymer Science. B.* 2006. **44**. 2542–2555.
19. *Gordon S.* The self-avoiding walk: a brief survey // *Proc. of the 33rd SPA Conference. Surveys in Stochastic Processes.* Berlin: European Math. Society, 2010. 181–199.
20. *Melas V.B.* Optimal simulation design by branching technique // *Model-Oriented Data Analysis / W. G. Mueller, H. P. Wynn, A. A. Zhygliavsky (Eds.).* 1993. Heidelberg: Physica-Verlag, 113–127.
21. *Clisby N.* Efficient implementation of the pivot algorithm for self-avoiding walks // *J. Stat. Phys.* 2010. **140**. 349–392.
22. *Rosenbluth M.N., Rosenbluth A.W.* Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains // *J. of Chemical Physics.* 1955. **23**, N 2. 356–359.
23. *Douglas J., Ishinabe T.* Self-avoiding-walk contacts and random-walk self-intersections in variable dimensionality // *Phys. Rev. E.* 1995. **51**, N 3. 1791–1817.
24. *Douglas J., Guttman C.M., Mah A., Ishinabe T.* Spectrum of self-avoiding walk exponents // *Phys. Rev. E.* 1997. **55**, N 1. 738–749.
25. *Romiszowski P., Sikorski A.* Temperature dependence of properties of star-branched polymers: a computer simulation study // *J. Chem. Phys.* 1998. **109**, N 7. 2912–2920.

Поступила в редакцию
14.07.2011
