

УДК 536.756, 538.953, 519.245

## ЭНТРОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИБКОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ПОМОЩИ АЛГОРИТМА ВАНГА–ЛАНДАУ

Н. А. Волков<sup>1</sup>, А. П. Любарцев<sup>2</sup>, П. Н. Воронцов-Вельяминов<sup>1</sup>

Рассмотрена решеточная модель гибкого полиэлектролита. При моделировании учитывался как эффект исключенного объема, так и кулоновские взаимодействия между зарядами. Для изучения термодинамических свойств системы был использован метод энтропического моделирования, реализованный при помощи эффективного численного алгоритма, предложенного в 2001 г. Вангом и Ландау. В процессе моделирования вычислялась плотность энергетических состояний системы, позволившая получить температурные зависимости для свободной энергии, энтропии, внутренней энергии, теплоемкости путем численного интегрирования. Одна из сильных сторон метода — это возможность получения статистики для состояний с крайне малой вероятностью реализации в статистическом ансамбле — до  $10^{-285}$ . В работе также проводилось сравнение результатов энтропического моделирования с данными, полученными стандартным методом Монте-Карло. Работа была проведена при поддержке РФФИ (код проекта 05-02-17428) и Шведской Королевской академии наук.

**Ключевые слова:** методы Монте-Карло, статистическая термодинамика, полиэлектролиты, энтропическое моделирование, численные методы, статистические ансамбли.

**1. Введение.** Многие биологически важные макромолекулы, так же как и синтетические полимеры, при диссоциации образуют заряженные полиионы, окруженные облаком мобильных ионов. Электростатические взаимодействия играют важную роль в поведении и функционировании биологических полиэлектролитов. Свойство полиэлектролитов сильно изменять свой размер в зависимости от ионных условий и температуры делает их интересными для технологических применений.

Теоретическое описание гибких полиэлектролитов представляет собой сложную задачу. Существуют теории, описывающие незаряженные полимерные цепи, но они, как правило, неприемлемы для описания полиэлектролитов из-за присутствия дальнедействующих электростатических взаимодействий. В лучшем случае, взаимодействие между мономерами полииона описывается при помощи приближения Дебая–Хюккеля без явного учета контрионов. Для сильно заряженных полиэлектролитов даже фундаментальные скейлинговые свойства остаются малоизученными. Таким образом, компьютерное моделирование становится важным инструментом для исследования подобных систем [1].

Число работ по компьютерному моделированию гибких полиэлектролитов при явном учете контрионов все еще достаточно ограничено (см. например [2–6]). В последние годы появились некоторые новые работы в этой области [7–9], в то же время остается множество вопросов, требующих дальнейшего рассмотрения. Существуют определенные трудности при получении низкотемпературных свойств полиэлектролитов, например, таких как средний размер полииона. Это связано с тем, что эффективность стандартных методов моделирования ухудшается при усилении электростатических взаимодействий или при уменьшении эффективной температуры. Другое важное свойство — это свободная энергия, которая тесно связана со свойствами систем, наблюдаемыми экспериментально. Основные трудности ее вычисления связаны с тем, что свободная энергия не может быть получена простым усреднением по конформациям системы, так как она является свойством всего статистического ансамбля. В связи с этим необходимо использовать специальные методы для получения свободной энергии полимера и полиэлектролита, чтобы иметь возможность проводить сравнение результатов моделирования с экспериментом.

В настоящей работе мы рассматриваем модель гибкого полиэлектролита с явным учетом мобильных ионов для изучения некоторых важных вопросов в теории полиэлектролитов: зависимости от температуры и длины полииона термодинамических свойств полиэлектролита (внутренняя и свободная энергия), а также среднего размера полииона. Хорошо известно, что в теории незаряженных полимеров такие фун-

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, ул. Ульяновская, 1, 198504, Ст. Петергоф, г. Санкт-Петербург; e-mail: wolfmail@yandex.ru, voron.wgroup@pobox.spbu.ru

<sup>2</sup> Division of Physical Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, S-10691, Stockholm, Sweden; e-mail: sasha@physc.su.se

даментальные свойства полимерных растворов слабо зависят от деталей модели и могут быть получены при помощи решеточной модели. Поэтому мы используем решеточную модель в нашей работе.

Стандартный метод Монте-Карло (метод Метрополиса), предложенный в 1953 году [10], оказался эффективным инструментом для исследования различных молекулярных систем [11, 12]. В то же время существует ряд физических ситуаций, для которых метод Метрополиса оказывается малоэффективным или практически непригодным. Поэтому были предложены специальные методы для вычисления свободной энергии и энтропии конденсированных систем, моделирования систем с грубым потенциальным рельефом (кластеры, стекла, протеины), изучения фазовых переходов и других явлений, происходящих при низких температурах и высоких плотностях. Данные методы получили название методов обобщенных ансамблей (обзоры [13–15]). К ним относятся: метод расширенного ансамбля [16], метод мультиканонического ансамбля или энтропического моделирования (ЭМ) [17, 18].

Будучи эффективными для решения вышеупомянутых проблем, эти методы, тем не менее, имеют общий недостаток. При проведении моделирования требуется предварительная настройка ряда параметров (“балансирующих факторов” [16]), играющих ключевую роль в расчетах. Эти параметры изначально неизвестны и вычисляются итерационно. Чтобы избежать этой стадии вычислений, может быть использован метод обмена копиями, удобный для параллельных вычислений [14, 19]. Существует и другой путь, который был предложен в 2001 году Вангом и Ландау [20, 21]. Алгоритм Ванга–Ландау (ВЛ) — это процедура самонастройки статвесов, которая может быть использована для реализации метода энтропического моделирования, а также для настройки “балансирующих факторов” метода расширенного ансамбля.

Метод энтропического моделирования с использованием ВЛ-алгоритма с 2002 года использовался многими научно-исследовательскими группами для моделирования жидкостей [22, 23], стекол [24], коллапса полимерных цепей [25], протеинов [26–28] и других молекулярных систем [29–31].

В наших работах [32, 33] мы использовали ВЛ-алгоритм для ЭМ-моделирования свободных и кольцевых незаряженных полимерных цепей на трехмерной ПК-решетке. Мы рассматривали как атермический случай (самонепересекающиеся цепи), так и термический случай, когда принимаются в рассмотрение контактные взаимодействия несоседних по цепи мономеров. Для коротких цепей наши численные результаты сравнивались с точными значениями, полученными полным перебором всех конформаций. Для атермической решеточной модели получено соответствие с существующими скейлинговыми соотношениями (число самонепересекающихся блужданий, средний квадрат расстояния между концами самонепересекающегося блуждания) для длин цепей до  $N = 1000$ . В термическом случае полученные распределения по числу контактов использовались для вычисления канонических средних: внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, среднего квадрата расстояния между концами цепи и коэффициента набухания. Температурная зависимость для внутренней энергии, полученная нами, хорошо согласуется с результатами других авторов [34, 35], полученными другими методами моделирования.

Настоящая работа посвящена энтропическому моделированию гибких полиэлектролитов на простой кубической  $3d$  решетке при помощи алгоритма Ванга–Ландау.

Статья состоит из следующих разделов. В разделе 2 мы обсуждаем модель полиэлектролита и метод моделирования, т.е. идею ЭМ-метода с использованием ВЛ-алгоритма, а также некоторые модификации данного метода. Полученные результаты и их обсуждение приводятся в разделе 3. Раздел 4 содержит заключительные замечания.

**2. Модель и метод моделирования.** Рассматривается модель, предложенная ранее в работе [2]. Наша система состоит из гибкого полииона, расположенного на ПК-решетке и окруженного контрионами. Введены периодические граничные условия.

Цепь состоит из  $N_p$  мономеров, последовательно соединенных между собой связями единичной длины. Для того чтобы моделировать сильно заряженные полиэлектролиты, каждому мономеру приписывается единичный отрицательный электрический заряд. Поскольку контрионы противоположного знака присутствуют в любой реальной системе, необходимое их количество присутствует в модели. Соблюдается общая электронейтральность системы.

Каждый мобильный ион представляет собой шарик, который может занимать один из узлов решетки. Ионы расположены на решетке, смещенной на вектор  $(0.5; 0.5; 0.5)$  относительно решетки, на которой находится полиион. Это делает МК-процедуру более эффективной, так как исключаются наложения мобильных ионов на мономеры цепи. Мобильные ионы могут накладываться друг на друга, также может самопересекаться и полиион. Поскольку мы используем ВЛ-алгоритм для моделирования, наложения ионов и мономеров не запрещаются, а учитываются специальным образом.

Объем основной ячейки для каждой решетки  $V = L^3$ , где  $L$  — это длина ребра ячейки. Удобно ввести объемную долю полииона  $c_p = N_p/V$ . Объемная доля контрионов  $c_i$  равна  $c_p$ . В наших вычислениях мы

рассматривали полиионы длины 10, 30, 50 и 80 звеньев ( $N_p = 11, 31, 51, 81$ ) в ячейке с  $L = 30, 42, 50, 58$  соответственно. Величина ячейки выбиралась таким образом, чтобы объемные доли контрионов и полииона  $c_i = c_p = 4.07 \cdot 10^{-4}$  оставались постоянными.

Взаимодействие мономеров полииона и мобильных ионов описывается кулоновским потенциалом  $V(r) = q_i q_j / r$ , где  $q_i$  — это соответствующие заряды ( $q_i = \pm q$ ;  $q > 0$ ). Естественные единицы для нашей модели — это постоянная решетки  $a$  и заряд  $q$ . Таким образом, энергия измеряется в единицах  $q^2/a$ , а температура — в  $q^2/ak_B$ . Учитывая определение эффективной плотности заряда полииона  $\xi$  как отношение бьеррумовской длины (расстояния, на котором взаимодействие двух единичных зарядов равно их тепловой энергии) к расстоянию между зарядами, расположенными на полиионе, можно заключить, что  $\xi = 1/T$  для выбранной системы единиц. Таким образом, устанавливается соответствие между эффективной температурой  $T$  для нашей модели и параметром  $\xi$ , характеристикой реальных полиэлектролитов.

Наша цель — получить плотность энергетических состояний  $\Omega(E)$  для исследуемой системы, позволяющую вычислить путем простого интегрирования (суммирования) канонические средние в широком диапазоне температур. В том числе могут быть получены такие термодинамические свойства, как свободная энергия и энтропия. Мы используем тот же метод, что и в наших предыдущих работах [32, 33], а именно энтропическое моделирование [17, 18] с использованием алгоритма Ванга–Ландау [20, 21] с некоторыми модификациями, описанными ниже.

Правильный учет дальнедействующих электростатических взаимодействий исключительно важен при моделировании полиэлектролитов. Общепринято, что метод Эвальда [12, 36] — это наиболее адекватный путь их учета. В нашей работе мы сравнивали результаты, которые дает метод Эвальда для коротких цепей, с данными, полученными при помощи метода минимального образа. Последний требует меньших затрат машинного времени и в нашем случае дает практически такие же результаты, как и метод Эвальда, для плотности энергетических состояний при  $N_p = 11, 31$  и рассмотренной объемной концентрации (рис. 1, 2). Для полиэлектролита с  $N_p = 11$  небольшое отклонение распределений, полученных двумя разными методами, наблюдается лишь в малой области (высокие энергии) и может оказывать слабое влияние исключительно на высокотемпературные свойства системы. При  $N_p = 31$  распределения совпадают практически полностью. Для более длинных цепей, моделируемых с большим количеством мобильных ионов, становится сильнее эффект экранирования, и предполагается, что отклонение этих распределений не должно быть больше. Поэтому при учете взаимодействий мы использовали метод минимального образа в большинстве наших расчетов.

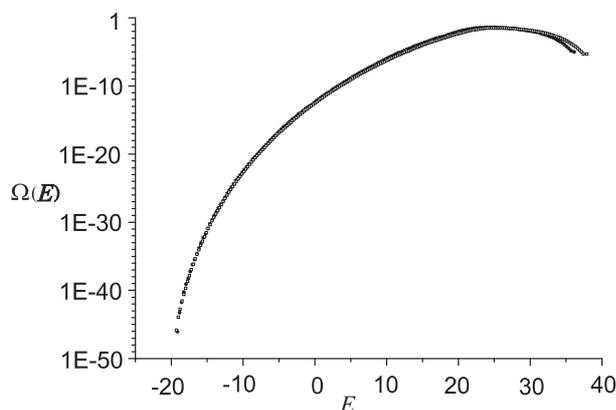


Рис. 1. Нормированные распределения  $\Omega(E)$  для полиэлектролита с  $N_p = 11$ , полученные методом минимального образа (квадратики) и методом Эвальда (кружки)

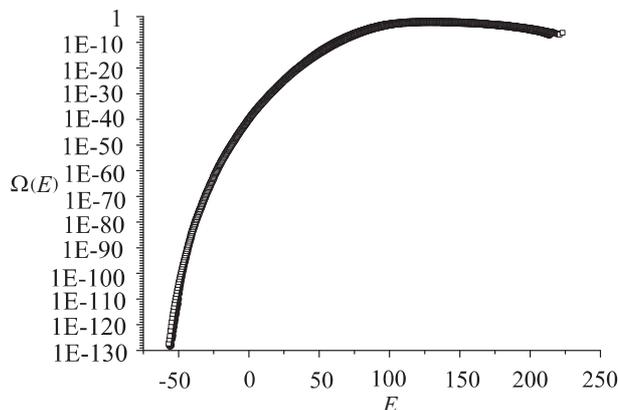


Рис. 2. Нормированные распределения  $\Omega(E)$  для полиэлектролита с  $N_p = 31$ , полученные методом минимального образа (квадратики) и методом Эвальда (кружки)

Так как  $\Omega(E)$  изначально неизвестна, являясь целью моделирования, для ее оценки используется итерационная процедура — ВЛ-алгоритм, который представляет собой самонастраивающуюся процедуру для получения  $\Omega(E)$  в ЭМ-методе.

Вводится два набора ящиков: один из них соответствует конфигурациям системы без самоналожений, а в другом (вспомогательном), учитываются конфигурации с самоналожениями. Для конфигураций без самоналожений интервал энергий  $\tilde{E}_{\min} \leq E \leq \tilde{E}_{\max}$  поделен на  $n_E$  равных интервалов (ящиков). В наших вычислениях число  $n_E$  варьировалось от 100 до 1000, в зависимости от  $N_p$ .  $\tilde{E}_{\min}$  выбиралось для

каждого  $N_p$  с таким расчетом, чтобы в процессе моделирования оставалось незадействованным некоторое количество ящиков с энергиями  $E > \tilde{E}_{\min}$ , близкими к  $\tilde{E}_{\min}$ . Таким образом, крайний “левый” ящик по шкале энергий, посещаемый системой при моделировании, соответствует минимальной энергии  $E_{\min} > \tilde{E}_{\min}$  и значение  $E_{\min}$  может рассматриваться как основное состояние для данной модели.

В принципе,  $E_{\max}$  может быть выбрано аналогично, т.е. чтобы при моделировании оставалось некоторое число пустых ящиков в правой части энергетического интервала. В действительности, состояния с очень высокими энергиями не важны для вычисления канонических средних при конечных температурах  $T > 0$ , поэтому мы используем другую (более экономную) схему для правого конца шкалы энергий.  $E_{\max}$  выбирается немного меньшим, чем максимальная для данной модели энергия  $E_{\max}$ , которая несущественна для наших дальнейших вычислений. Соответственно для всех значений энергии  $E > \tilde{E}_{\max}$  вводится один ящик.

Поскольку нам важно получить долю конфигураций без самоналожений  $\Omega_0$  (эффект исключенного объема), в принципе мы можем использовать всего один ящик для всех самопересекающихся конфигураций и получить в процессе вычислений его нормированный вес  $(1 - \Omega_0)$ . Однако, как это было показано в нашей предыдущей работе [32], такая процедура оказывается нестабильной. Поэтому необходимо ввести набор ящиков для конфигураций с самопересечениями. Каждый ящик из этого набора соответствует конфигурациям с определенным числом самопересечений полииона и наложений мобильных ионов. Число ящиков в данном наборе зависело от длины полииона и выбиралось в диапазоне  $n_{ov} = 10 \div 100$ . Отдельный ящик соответствует каждому возможному числу наложений меньше граничного значения ( $n < n_{ov}$ ), и один дополнительный ящик ( $n = n_{ov}$ ) используется для числа наложений, превосходящих его.

Каждая конфигурация системы имеет либо определенное количество самоналожений, либо, если самоналожений нет, определенную энергию. Таким образом, любая конфигурация системы ставится в соответствие одному из ящиков. В процессе моделирования мы считаем число состояний, соответствующих каждому ящику, и получаем долю самопересекающихся конфигураций  $1 - \Omega_0$ , долю конфигураций без самоналожений  $\Omega_0$  и нормированную плотность энергетических состояний  $\Omega(E)$ .

При проведении ВЛ-процедуры [20, 21] удобно перейти от числа состояний  $\Omega_i$  к распределению по энтропии (как мы делали в работах [32, 33]):  $S_i = \ln \Omega_i$  (изначально все  $S_i = 0$ ). Вводятся два набора счетчиков: в одном накапливаются значения  $S_i$  для каждого ящика (счетчики энтропии), в другом — числа попаданий в каждый ящик  $n_i$ , которые в конце каждой серии вычислений дают нормированные вероятности посещения (гистограмму).

В процессе моделирования выполняются два типа шагов: изменяется конформация цепи или сдвигается мобильный ион. Вероятность каждого типа шага принималась равной 50%. Чтобы изменить положение выбранного случайным образом иона, мы делали его сдвиг на  $\pm \Delta$  вдоль одной из осей  $OX$ ,  $OY$  или  $OZ$ , где  $\Delta = 1, 2, 3$ .

Для изменения конформации цепи производились шаги 3-х видов.

1) Как и в случае незаряженного полимера, равновероятно выбирался один из мономеров цепи от нулевого до  $N_p - 1$  (например,  $k$ -й) и случайным образом изменялись направления звеньев сегмента цепи между мономерами с номерами  $k$  и  $k + l$ . Конец цепи пристраивался параллельным переносом. Если разница между текущей и пробной конформациями цепи велика, то вероятность перехода обычно становится малой, что негативно сказывается на работе метода. Поэтому в большинстве наших расчетов  $l$  принималось равным 1, чтобы изменение конформации цепи на каждом шаге не было бы слишком большим.

2) Если два соседних звена цепи перпендикулярны друг другу, можно совершить так называемый шаг Г-типа. Направление этих двух звеньев меняются местами, т.е. новое направление первого звена принимается равным старому направлению второго звена, и наоборот.

3) Выполнялась рептация цепи: мы отсекаем звено с одного конца цепи (который выбирается случайным образом) и пристраиваем звено с другого конца в случайно выбранном направлении.

Шаги типа 1, 2, 3 производились с вероятностями 50%, 40% и 10% соответственно.

Пробные шаги принимаются с вероятностью перехода [20, 21]:

$$p(i \rightarrow i') = \min [1, \exp(S_i - S_{i'})]. \quad (1)$$

Если это условие выполнено, пробное состояние ( $i'$ ) считается принятым. В противном случае система остается в старом состоянии ( $i$ ). Энтропия принятого состояния ( $S_i$  или  $S_{i'}$ ) увеличивается на величину  $\Delta S$ , и соответствующий счетчик числа посещения ( $n_i$  или  $n_{i'}$ ) увеличивается на 1.

При выборе вероятностей перехода согласно ВЛ-алгоритму (1) реализуется принцип метода энтропического моделирования [17, 18]. Он заключается в следующем. Совершая случайное блуждание в про-

странстве энергий с вероятностями перехода, пропорциональными обратной плотности состояний  $\frac{1}{\Omega(E)}$ , система равномерно посещает все энергетические ящики. Иными словами, используя процедуру самонастройки ВЛ-алгоритма, можно подобрать вероятности перехода такими, чтобы гистограмма посещений стала равномерной (плоской), и следовательно, получить изначально неизвестную плотность состояний  $\Omega(E)$ .

После каждой серии шагов, согласно ВЛ-алгоритму [20, 21], значение  $\Delta S$  должно быть уменьшено:  $\Delta S \rightarrow c\Delta S$ , где  $0 < c < 1$  (в работе [20]  $c = 0.5$  и начальное значение  $\Delta S = 1$ ). Количество шагов в серии должно выбираться таким, чтобы гистограмма посещений на каждой серии оставалась равномерной (в работе [20] относительное отклонение получаемого распределения от равномерного не превышало 20%). После нескольких серий распределение  $S_i$  сформировано и настроено во всем интервале энергий.

В нашей работе множитель  $c = 0.9$ . Вследствие этого требовалось около 120 серий для достижения значений  $\Delta S$ , достаточно малых для точной настройки распределения  $\Omega(E)$ . Число шагов в первой серии выбиралось равным  $10^6$ . В каждой последующей серии число шагов увеличивалось в 1.03 раза по сравнению с предыдущей. Такое число шагов оказывалось достаточным для достижения равномерности гистограммы посещений в конце каждой серии.

При помощи ВЛ-процедуры, описанной выше, мы получаем долю конфигураций без наложений  $\Omega_0$  и нормированную плотность энергетических состояний  $\Omega(E_i) = \exp(S(E_i))$ .

$\Omega_0$  по порядку величины составили от  $10^{-1}$  для  $N_p = 11$  до  $10^{-9}$  для  $N_p = 81$ . Эти данные приведены ниже.

Распределение  $\Omega(E)$  получено с достаточной точностью в широком диапазоне значений: от  $10^{-1}$  до  $10^{-285}$  (рис. 3). Таким образом, ВЛ-алгоритм позволяет получать вероятности крайне редких событий.

Для получения достоверных распределений  $\Omega(E)$  необходимо, чтобы система равномерно посещала все энергетические ящики в процессе блуждания: гистограмма посещений должна быть практически плоской. На рис. 4 для каждого ящика представлена доля посещений относительно полного числа шагов. Данные взяты из моделирования полиэлектrolита с  $N_p = 11$  ( $\approx 5 \cdot 10^8$  МК-шагов). Из рисунка видно, что относительное отклонение доли посещений от значения, предсказываемого теоретически (величина, обратная числу ящиков), не превышает 0.4% практически во всем диапазоне энергий. В достаточно малом интервале (низкие энергии) отклонение не превышает 2%, что также является хорошим результатом.

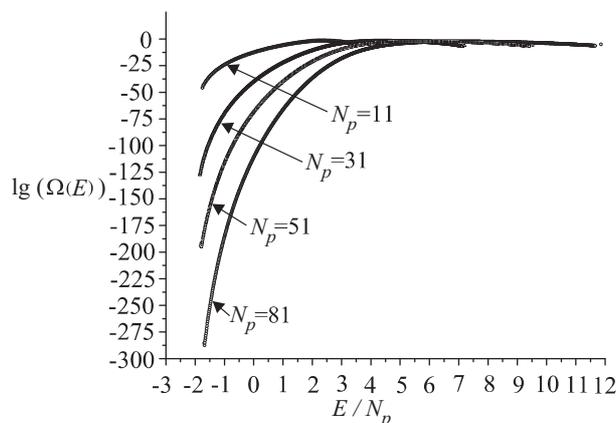


Рис. 3. Нормированные распределения  $\Omega(E)$  в зависимости от удельной энергии  $E/N_p$  для полиэлектrolита с  $N_p = 11, 31, 51, 81$

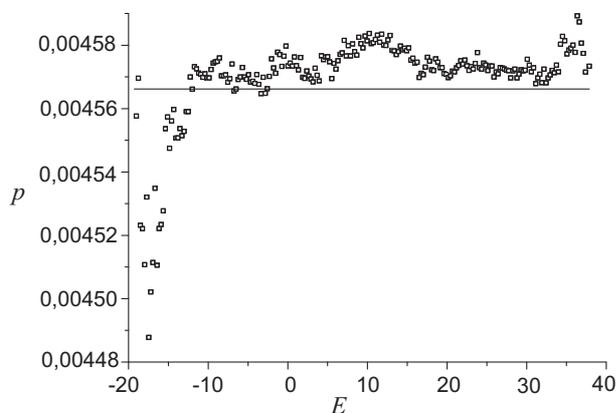


Рис. 4. Вероятности посещения ящиков  $p(E)$  (гистограмма посещений) для  $N_p = 11$

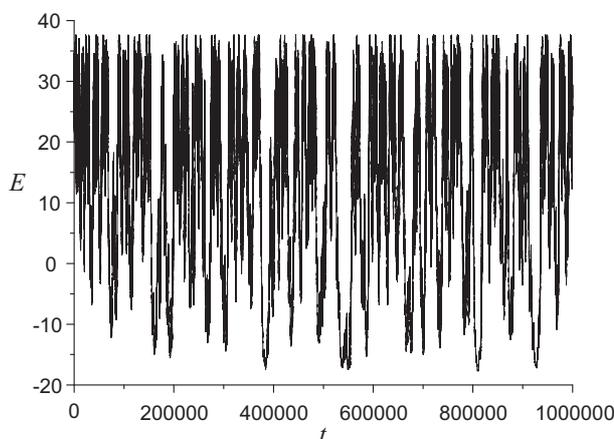


Рис. 5. Зависимость энергии  $E$  от МК-времени  $t$  в процессе энтропического моделирования,  $N_p = 11$

На рис. 5 представлена зависимость энергии системы от МК-времени для  $N_p = 11$  ( $t$  обозначает номер шага). Можно заметить, что при блуждании покрывается весь диапазон энергий, характерный для данной

длины полииона. Для  $N_p = 11$ :  $E_{\min} = 19.29$  и  $E_m = 37.86$ , где  $E_m$  — это средняя энергия конформаций, которые попадают в ящик, используемый для состояний с энергией, превышающей значение  $E_{\max}$ . Всем таким конформациям ставится в соответствие  $E_m$ , таким образом на рис. 5 наблюдается отчетливая граница в области высоких энергий.

Распределение  $\Omega(E_i) \equiv \Omega_i$  используется для вычисления канонических средних в широком диапазоне температур согласно стандартным соотношениям (2)–(14).

В каноническом ансамбле для внутренней энергии мы имеем:

$$\langle E \rangle (T) = \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/T) \Omega_i}{\sum_i \exp(-E_i/T) \Omega_i} \equiv \langle E \rangle_{\text{can}}. \quad (2)$$

Аналогично вычисляется  $\langle E^2 \rangle$ , давая в результате зависимость теплоемкости от температуры:

$$C(T) = T^{-2} \left( \langle E^2 \rangle (T) - (\langle E \rangle (T))^2 \right). \quad (3)$$

В выражении для энергии (2) нормировка  $\Omega_i$  не важна, поскольку  $\Omega_i$  стоит как в числителе, так и в знаменателе, и постоянный множитель сокращается. Для вычисления свободной энергии мы должны использовать полное число состояний, т.е. значение  $W_{ph} \Omega_0 \Omega_i$ , которое равно числу конформаций без самоналожений, имеющих энергию  $E_i$ .  $W_{ph}$  — это полное число конформаций системы,  $\Omega_0$  — доля конформаций без самоналожений относительно  $W_{ph}$ ,  $\Omega_i$  — плотность энергетических состояний, нормированная на 1. Таким образом, для свободной энергии мы получаем:

$$F(T) = -T \ln \sum_i \exp(-E_i/T) W_{ph} \Omega_0 \Omega_i = -T \ln W_{ph} - T \ln \Omega_0 - T \ln \sum_i \exp(-E_i/T) \Omega_i. \quad (4)$$

Теперь свободная энергия может быть записана так:

$$F = F_{ph} + \Delta F_{at} + \Delta F, \quad (5)$$

где  $F_{ph} = -T \ln W_{ph}$  — свободная энергия фантомной системы;  $\Delta F_{at} = -T \ln \Omega_0$  — избыточная свободная энергия в атермическом случае;

$$\Delta F = -T \ln \sum_i \exp(-E_i/T) \Omega_i \quad (6)$$

представляет собой избыточную каноническую свободную энергию (которая исчезает при отсутствии взаимодействий).

Аналогично выражается и каноническая энтропия  $S(T) = \frac{E(T) - F(T)}{T}$ :

$$S(T) = S_{ph} + \Delta S_{at} + \Delta S(T), \quad (7)$$

где  $S_{ph} = -\frac{1}{T} F_{ph} = \ln W_{ph}$ ,  $\Delta S_{at} = -\frac{1}{T} F_{at} = \ln \Omega_0$  и

$$\Delta S(T) = \frac{E(T)}{T} - \frac{\Delta F(T)}{T} = \frac{E(T)}{T} + \ln \sum_i \exp(-E_i/T) \Omega_i. \quad (8)$$

Для системы, состоящей из полииона и  $N_p$  контрионов имеем

$$W_{ph} = W_{ph1} W_{ph2}, \quad (9)$$

где  $W_{ph1} = L^3 \cdot 6^{(N_p-1)}$  — это число фантомных конформаций полииона и  $W_{ph2} = \frac{L^{(3N_p)}}{N_p!}$  — число способов, которыми можно расположить  $N_p$  тождественных контрионов в ячейке объема  $L^3$ .

Значение  $\Omega_0$ , доля конформаций без самоналожений для данной системы, вычисляется в процессе моделирования [32]. С другой стороны, его можно получить при помощи соотношения скейлинга [34, 37] для числа блужданий на решетке без самопересечений:

$$W_N = A \mu^N N^{\gamma-1}, \quad (10)$$

где длина блуждания  $N$  равна  $N_p - 1$ . Для ПК-решетки  $\mu = 4.6838$ ;  $\gamma = 7/6$  и  $A = 1.17$  [37, 38].

$$\Omega_0 = \Omega_{01}\Omega_{02}, \quad (11)$$

где

$$\Omega_{01} = L^3 A \mu^{N_p-1} \frac{(N_p-1)^{\gamma-1}}{W_{ph1}} = A \mu^{N_p-1} \frac{(N_p-1)^{\gamma-1}}{6^{(N_p-1)}} \quad (12)$$

— это доля конформаций без самопересечений для полииона и

$$\Omega_{02} = \frac{C_{L^3}^{N_p}}{W_{ph2}} = \frac{(L^3)!}{(L^3 - N_p)! L^{3N_p}} \quad (13)$$

— доля конформаций без самоналожений для системы, состоящей из контрионов ( $C_{L^3}^{N_p}$  обозначает биномиальный коэффициент).

В процессе моделирования мы можем вычислять средний квадрат расстояния между концами полииона  $\langle R^2 \rangle_i$  для каждого энергетического интервала (ящика) и получить канонические средние стандартным образом:

$$\langle R^2 \rangle (T) = \frac{\sum_i \langle R^2 \rangle_i \exp(-E_i/T) \Omega_i}{\sum_i \exp(-E_i/T) \Omega_i} \equiv \langle \langle R^2 \rangle_i \rangle_{\text{can}}. \quad (14)$$

**3. Результаты.** Основной результат наших вычислений — это плотность состояний  $\Omega(E)$ , которая может быть использована для получения канонических средних в широком диапазоне температур. Распределения  $\Omega(E)$  для полиэлектролитов с  $N_p = 11, 31, 51, 81$  представлены на рис. 3.

В нашем случае  $\Omega(E)$  — это гладкие кривые, которые опускаются до очень малых значений в области низких энергий. Для  $N_p = 81$  вероятность того, что система попадет в ящик с минимальной энергией, составляет приблизительно  $10^{-285}$ . Таким образом, ВЛ-алгоритм позволяет вычислять вероятности крайне редких состояний.

Поскольку мы используем шкалу удельных энергий  $E/N_p$  на рис. 3, становится видно, что значения минимальных удельных энергий для разных длин полииона близки по величине:  $E_{\text{min}}/N_p \approx -1.754, -1.840, -1.809, -1.695$  для  $N_p = 11, 31, 51, 81$  соответственно. Можно сказать, что эти значения, получаемые в процессе моделирования, по-видимому, близки к минимальным значениям, возможным в принципе для рассматриваемой модели (основным состояниям).

Зависимости удельной энергии системы от температуры  $E(T)/N_p$  (см. (2)) представлены на рис. 6. Мы также используем метод Метрополиса при вычислении  $E(T)/N_p$  для  $N_p = 11$  и  $N_p = 81$  для нескольких температур и приводим сравнение с соответствующими ВЛ-результатами. Хорошее соответствие результатов, полученных двумя разными методами, наблюдается в области температур  $T = 0.05 \div 1000$  для  $N_p = 11$  и в области  $T = 0.2 \div 1000$  для  $N_p = 81$ . На рис. 6 видно, что существуют горизонтальные асимптоты при высоких и низких температурах. При  $T \rightarrow 0$ ,  $E(T)/N_p$  стремятся к удельным энергиям основных состояний, которые оказываются близкими по значению для полиионов разной длины. Асимптоты при  $T \rightarrow \infty$  различны для разных  $N_p$ , и их значения увеличиваются с увеличением длины полииона. Возможно, что высокотемпературные асимптоты стремятся к некоторому предельному значению при  $N_p \rightarrow \infty$ , хотя необходимо провести вычисления для более длинных цепей, чтобы подтвердить это предположение.

На рис. 7 представлены температурные зависимости для удельной теплоемкости. Для коротких цепей,  $N_p = 11, 31$ , кривые  $C(T)$  имеют множество небольших максимумов, а для более длинных,  $N_p = 51, 81$ , появляется высокий пик. Этот узкий пик может быть рассмотрен как свидетельство перехода полииона в глобулярное состояние. Зависимости  $C(T)$  стремятся к нулю при высоких и низких температурах. Сложный рельеф кривых, имеющих несколько максимумов, по-видимому, вызван перестройкой конформаций цепи и мобильных ионов, в соответствии с разными температурными условиями. Наши  $C(T)$ -кривые для  $N_p = 51, 81$ , рис. 7, качественно имеют тот же характер, что и кривые, полученные в работе [25] для решеточной модели незаряженного полимера. Конечномерный скейлинг для максимумов  $C(T)$  зависимостей, проведенный в работе [25], указывает на две стадии перехода для цепей конечной длины: переход “клубок-глобула” и кристаллизация. К сожалению, наших данных недостаточно для проведения анализа, подобного тому, который был проделан в работе [25], и необходимы результаты моделирования более длинных цепей.

На рис. 8 представлено сравнение зависимостей  $\Delta F(T)$  и  $E(T)$ , полученных согласно (6), (2). Можно заметить, что  $E(T)$  и  $\Delta F(T)$  имеют одинаковые горизонтальные асимптоты при  $T \rightarrow 0$  и при  $T \rightarrow \infty$

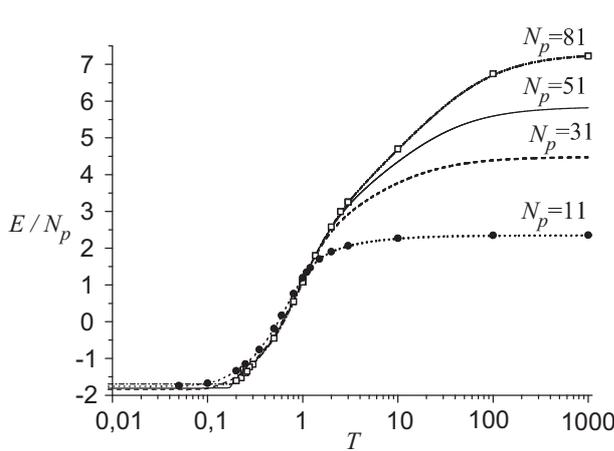


Рис. 6. Зависимости удельной энергии от температуры для  $N_p = 11, 31, 51, 81$ . Круги и квадраты соответствуют данным, полученным методом Метрополиса для  $N_p = 11, 81$  соответственно

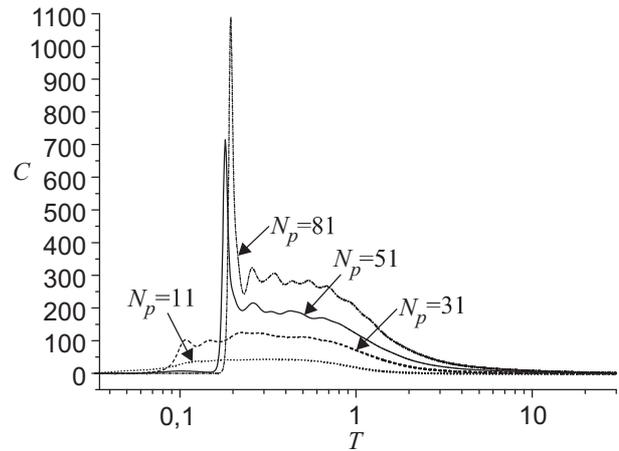


Рис. 7. Удельные теплоемкости как функции от  $T$  для  $N_p = 11, 31, 51, 81$

для каждого  $N_p$ . Чтобы понять, почему это так, рассмотрим сначала случай низких температур. В (6) остается только один значимый член:  $\Delta F(T) \approx -T \ln(\exp(-E_1/T)\Omega_1) = -T \left(-\frac{E_1}{T}\right) - T \ln \Omega_1 \rightarrow E_1$  при  $T \rightarrow 0$ . Здесь  $E_1$  — это энергия основного состояния и  $\Omega_1 \equiv \Omega(E_1)$ . Из соотношения (2) видно, что при  $T \rightarrow 0 < E > (T) \rightarrow \frac{E_1 \exp(-E_1/T)\Omega_1}{\exp(-E_1/T)\Omega_1} = E_1$ . При  $T \rightarrow \infty$ , используя разложение экспоненты в (6), получаем:

$$\Delta F(T) \approx -T \ln \sum_i \left(1 - \frac{E_i}{T}\right) \Omega_i = -T \ln \left(1 - \frac{1}{T} \sum_i E_i \Omega_i\right) \quad (\text{так как } \sum_i \Omega_i = 1).$$

Раскладываем логарифм в ряд и получаем  $\Delta F(T) \approx \sum_i E_i \Omega_i$ . Из выражения (2) получаем для энергии

при  $T \rightarrow \infty$ :  $\langle E \rangle (T) \approx \frac{\sum_i E_i \Omega_i}{\sum_i \Omega_i} = \sum_i E_i \Omega_i$ . Интересно отметить, что кривые  $\Delta F$ , соответствующие

разным  $N_p$ , пересекаются в одной точке. Это также справедливо и для зависимостей  $E$ . Для  $\Delta F$  эта точка, примерно, соответствует  $\Delta F \approx 0, T \approx 0.2$ . Иными словами, избыточная каноническая свободная энергия при данной температуре практически не зависит от длины полииона. Заметим также, что высокие пики на графиках теплоемкости (см. рис. 8) возникают приблизительно при той же температуре.

Согласно нашим расчетам доля конфигураций системы без самоналожений равна  $\Omega_0 = 0.146, 0.00123, 9.19 \cdot 10^{-6}, 6.11 \cdot 10^{-9}$  для  $N_p = 11, 31, 51, 81$  соответственно. Величины  $\Delta S_{at} = \ln \Omega_0$  для тех же  $N_p$  равны  $-1.92, -6.70, -11.60, -18.91$ . Соответствующие значения  $\Delta S_{at}$ , вычисленные по формулам (11)–(13), равны  $-1.94, -6.71, -11.58, -18.94$ . Таким образом, относительное отклонение МК-данных для  $\Delta S_{at}$  от значений, полученных аналитически, лежит в интервале  $0.1 \div 1\%$ , что можно считать достаточно хорошим результатом.

Зависимость среднего расстояния между концами цепи  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$  от температуры представлена на рис. 9. Для каждого  $N_p$  кривые имеют максимумы в окрестности  $T \approx 1$ . Этот факт согласуется с результатами, полученными при помощи метода Метрополиса в более ранней работе [2], а также с результатами, представленными другими авторами [7]. На рисунке видно, что максимум кривой  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}(T)$  смещается в область более высоких температур при увеличении длины полииона.

Для  $N_p = 11, 31, 51, 81$  соответствующие температуры  $T_0 = 0.92, 1.18, 1.28, 1.36$  и максимальные значения  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}(T_0) = 5.60, 15.94, 26.75, 40.38$ . Таким образом, при  $T \approx 1$  полиион растянут больше, по сравнению с его конформациями при других температурах. При высоких температурах  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$  стремится к значению расстояния между концами незаряженного полимера без самопересечений  $\sqrt{\langle R_N^2 \rangle}$  пропорциональному  $N^{3/5}$ , где  $N = N_p - 1$  (согласно нашим вычислениям, проведенным в работе [32], коэффициент пропорциональности в этом выражении равен 1.025). На рис. 9 видно, что полученные кривые

асимптотически стремятся к этим уровням.

При  $T \ll 1$  конденсация контрионов становится очень сильной, что приводит к резкому уменьшению размера цепи (переход в глобулу). Для  $N_p = 51, 81$  этот переход имеет вид резкого скачка при  $T \sim 0.1 \div 0.2$ . Наряду с результатами для удельной теплоемкости (см. рис. 7), это может служить свидетельством фазового перехода. Сравнение с данными, полученными стандартным МК-методом (метод Метрополиса), показывает полное согласие обоих подходов для случая  $N_p = 11$  во всем диапазоне рассмотренных температур. Для наиболее длинного полииона,  $N_p = 81$ , хорошее согласие данных наблюдается в широком диапазоне температур. Только в области коллапса,  $0.2 \leq T \leq 0.5$ , присутствует заметное отличие результатов, полученных разными методами, хотя качественно результаты согласуются.

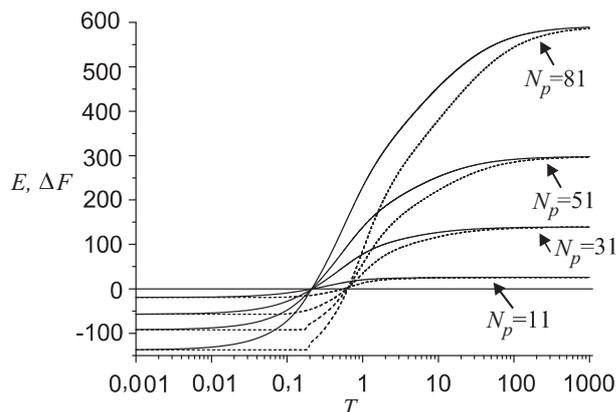


Рис. 8. Внутренняя энергия  $E$  (пунктир) и избыточная каноническая свободная энергия  $\Delta F$  (сплошные линии) как функции от  $T$

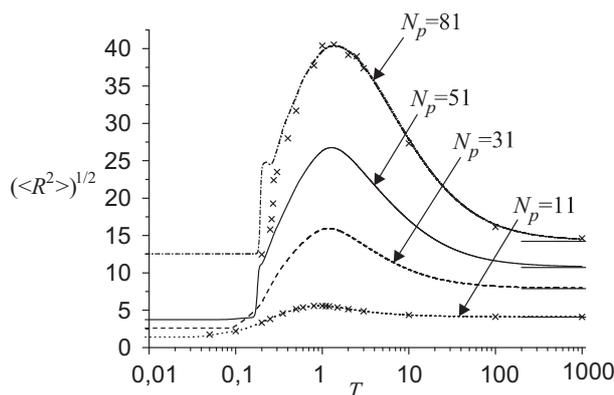


Рис. 9. Зависимость среднего расстояния между концами цепи  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$  от температуры для  $N_p = 11, 31, 51, 81$ . Крестики соответствуют данным, полученным методом Метрополиса для  $N_p = 11, 81$

**4. Заключение.** В данной работе мы применили метод энтропического моделирования в рамках ВЛ-алгоритма для изучения гибких полиэлектролитов. При изучении их термических свойств учитывались кулоновские взаимодействия между мономерами цепи и контрионами. Были получены энергетические распределения для конформаций без самоналожений, которые были использованы для вычисления внутренней энергии, теплоемкости, свободной энергии, энтропии и среднего расстояния между концами полииона в широком диапазоне температур при помощи одномерного интегрирования (суммирования).

Как нам представляется, одно из достоинств использованного метода — это то, что конформации с самоналожениями не отвергаются, а учитываются адекватным образом. Несомненно, такой подход, когда части цепи могут проходить друг через друга, может быть использован только для изучения равновесных свойств и неприменим при динамическом моделировании. Однако описанный метод может быть полезен для подготовки набора равновесных начальных конформаций для динамического моделирования.

ЭМ-метод может быть применен для изучения равновесных атермических и термических свойств более сложных моделей, например, гибких полиэлектролитов с добавлением соли и кольцевых полиэлектролитов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyubartsev A.P., Nordenskiöld L. Computer simulation of polyelectrolytes // Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications. Stevenson Ranch (California, USA): American Scientific Publishers, 2002. 309–326.
2. Любарцев А.П., Воронцов-Вельяминов П.Н. Моделирование гибких полиэлектролитов методом Монте-Карло // Высокомолекул. Соедин. А. 1990. **32**. 721–726.
3. Severin M. Thermal maximum in the size of short polyelectrolyte chains. A Monte Carlo study // J. Chem. Phys. 1993. **99**. 628–633.
4. Stevens M.J., Kremer K. The nature of flexible linear polyelectrolytes in salt free solution: A molecular dynamics study // J. Chem. Phys. 1995. **103**. 1669–1690.
5. Stevens M.J., Plimpton S.J. The effect of added salt on polyelectrolyte structure // Eur. Phys. J. B. 1998. **2**. 341–345.
6. Hsiao P.-Y. Linear polyelectrolytes in tetravalent salt solutions // J. Chem. Phys. 2006. **124**. 044904-1–044904-10.
7. Klos J., Pakula T. Lattice Monte Carlo simulations of three-dimensional charged polymer chains // J. Chem. Phys. 2004. **120**. 2496–2501.
8. Klos J., Pakula T. Lattice Monte Carlo simulations of three-dimensional charged polymer chains. II. Added salt // J. Chem. Phys. 2004. **120**. 2502–2506.

9. *Klos J., Pakula T.* Lattice Monte Carlo simulations of a charged polymer chain: Effect of valence and concentration of the added salt // *J. Chem. Phys.* 2005. **122**. 134908-1–134908-7.
10. *Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E.* Equation of state calculations by fast computing machines // *J. Chem. Phys.* 1953. **21**. 1087–1092.
11. *Binder K.* Monte Carlo methods in statistical physics. Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag, 1979.
12. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulations of Liquids. Oxford, 1987.
13. *Iba Y.* Extended ensemble Monte Carlo // *Int. J. Modern Physics C*. 2001. **12**. 623–656.
14. *Mitsutake A., Sugita Y., Okamoto Y.* Generalized-ensemble algorithms for molecular simulations of biopolymers // *Biopolymers (Peptide Science)*. 2001. **60**. 96–123.
15. *Lyubartsev A.P., Vorontsov-Velyaminov P.N.* Generalized-ensemble Monte Carlo methods in chemical physics // *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* 2003. **4**. 63–78.
16. *Lyubartsev A.P., Martsinovskii A.A., Shevkunov S.V., Vorontsov-Velyaminov P.N.* New approach to Monte Carlo calculation of the free energy: Method of expanded ensembles // *J. Chem. Phys.* 1992. **96**. 1776–1783.
17. *Berg B.A., Neuhaus T.* Multicanonical ensemble: A new approach to simulate first-order phase transitions // *Phys. Rev. Lett.* 1992. **68**. 9–12.
18. *Lee J.* New Monte Carlo algorithm: Entropic sampling // *Phys. Rev. Lett.* 1993. **71**. 211–214.
19. *Hukushima K., Nemoto K.* Exchange Monte Carlo method and application to spin glass simulations // *J. Phys. Soc. Japan*. 1996. **65**. 1604–1608.
20. *Wang F., Landau D.P.* Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states // *Phys. Rev. Lett.* 2001. **86**. 2050–2053.
21. *Wang F., Landau D.P.* Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram // *Phys. Rev. E*. 2001. **64**. 056101-1–056101-16.
22. *Yan Q., Faller R., dePablo J.J.* Density-of-states Monte Carlo method for simulation of fluids // *J. Chem. Phys.* 2002. **116**. 8745–8749.
23. *Shell M.S., Debenedetti P.G., Panagiotopoulos A.Z.* Generalization of the Wang–Landau method for off-lattice simulations // *Phys. Rev. E*. 2002. **66**. 056703-1–056703-9.
24. *Faller R., dePablo J.J.* Density of states of a binary Lennard–Jones glass // *J. Chem. Phys.* 2003. **119**. 4405–4408.
25. *Rampf F., Paul W., Binder K.* On the first-order collapse transition of a three-dimensional, flexible homopolymer chain model // *Europhys. Lett.* 2005. **70**. 628–634.
26. *Rathore N., dePablo J.J.* Monte Carlo simulation of proteins through a random walk in energy space // *J. Chem. Phys.* 2002. **116**. 7225–7230.
27. *Rathore N., Knotts T.A., dePablo J.J.* Density of states simulations of proteins // *J. Chem. Phys.* 2003. **118**. 4285–4290.
28. *Rathore N., Yan Q., dePablo J.J.* Molecular simulation of the reversible mechanical unfolding of proteins // *J. Chem. Phys.* 2005. **120**. 5781–5788.
29. *Kim E.B., Faller R., Yan Q., Abbott N.L., dePablo J.J.* Potential of mean force between a spherical particle suspended in a nematic liquid crystal and a substrate // *J. Chem. Phys.* 2002. **117**. 7781–7787.
30. *Calvo F.* Sampling along reaction coordinates with the Wang–Landau method // *Molecular Physics*. 2002. **100**. 3421–3427.
31. *Schulz B.J., Binder K., Muller M.* Flat histogram method of Wang–Landau and N-fold way // *Int. J. Mod. Phys.* 2002. **13**. 477–494.
32. *Vorontsov-Velyaminov P.N., Volkov N.A., Yurchenko A.A.* Entropic sampling of simple polymer models within Wang–Landau algorithm // *Journ. Phys. A: Math. Gen.* 2004. **37**. 1573–1588.
33. *Volkov N.A., Yurchenko A.A., Lyubartsev A.P., Vorontsov-Velyaminov P.N.* Entropic sampling of free and ring polymer chains // *Macromol. Theory Simul.* 2005. **14**. 491–504.
34. *Douglas J., Guttman C.M., Mah A., Ishinabe T.* Spectrum of self-avoiding walk exponents // *Phys. Rev. E*. 1997. **55**. 738–749.
35. *Grassberger P., Hegger R.* Simulations of three-dimensional  $\theta$  polymers // *J. Chem. Phys.* 1995. **102**. 6881–6899.
36. *Ewald P.* Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // *Ann. Phys.* 1921. **64**. 253–287.
37. *de Gennes P.G.* Scaling concepts in polymer science. Ithaca: Cornell University Press, 1979.
38. *Zhao D., Huang Y., He Z., Qian R.* Monte Carlo simulation of the conformational entropy of polymer chains // *J. Chem. Phys.* 1996. **104**. 1672–1674.

Поступила в редакцию  
29.09.2006