

УДК 537.213

ЭНТРОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ С ФИКСИРОВАННЫМ ВАЛЕНТНЫМ УГЛОМ

А. А. Юрченко¹, П. Н. Воронцов-Вельяминов¹

В настоящей работе представлены результаты исследования моделей полимерных цепей с фиксированным валентным углом. Вычислительный эксперимент проводился методом Монте-Карло с использованием алгоритма Ванга–Ландау. Для моделей предельных углеводородов и полипептидов (полиглицинов) получены функции распределения по энергиям, которые позволили рассчитать средние канонические значения внутренней энергии, теплоемкости, избыточной энтропии, радиуса инерции и расстояния между концами полимерной цепи. Для построения модели предельных углеводородов использовались параметры силового поля OPLS, для полиглицина — параметры силового поля CHARMM. Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 05-02-17428).

Ключевые слова: Монте-Карло, моделирование, алгоритм Ванга–Ландау, полимеры, полипептиды, термодинамика.

1. Введение. Метод Монте-Карло (МК), предложенный полвека назад Метрополисом и др. [1], показал себя как мощный инструмент в изучении неидеальных молекулярных систем [2, 3]. С другой стороны, обычная процедура МК становится неэффективной во множестве важных физических ситуаций. Для изучения систем, имеющих грубый ландшафт потенциальной энергии с множеством локальных минимумов, при рассмотрении фазовых переходов и других явлений, проходящих при низких температурах, высоких плотностях или в присутствии сложных молекулярных компонентов, приходится модифицировать стандартные подходы. Такие модификации, предложенные в прошлом десятилетии, известны теперь под общим названием обобщенных ансамблей МК [4, 5]. К ним относятся расширенный ансамбль МК [6, 7] и энтропическое моделирование [8, 9]. Эти методы оказались эффективными в решении перечисленных выше проблем, хотя и у них имеется общий недостаток: эти методы требуют предварительной настройки набора параметров (“балансирующих факторов”) [6], играющих ключевую роль в моделировании. Параметры первоначально неизвестны и обычно получаются при многократных предварительных МК-вычислениях. В 2001 г. Ванг и Ландау предложили алгоритм (ВЛ-алгоритм), в котором происходит автоматическая настройка параметров энтропического моделирования [10].

В наших предыдущих работах [11, 12] мы применяли ВЛ-алгоритм к энтропическому моделированию простых полимерных моделей: свободносочлененных, свободных и замкнутых цепей в трехмерном континуальном пространстве и свободных и замкнутых цепей на простой кубической решетке. В атермическом случае для континуальных моделей нами был предложен вариант ВЛ-алгоритма, позволивший нам определить избыточную энтропию полимера как функцию диаметра мономера во всем диапазоне его изменения в одной МК-процедуре. В термическом случае мы вычислили распределения по энергиям (для решеточных полимеров — по числу контактов). Эти распределения позволили рассчитать канонические значения внутренней энергии, теплоемкости, избыточной энтропии и среднеквадратичные значения радиуса инерции.

В настоящей работе мы применили разработанные алгоритмы для изучения моделей цепи с фиксированным валентным углом — предельных углеводородов и полиглицина. В разделе 2 дается описание используемых алгоритмов и моделей. Раздел 3 посвящен описанию и обсуждению полученных результатов. В разделе 4 дается заключение о проделанной работе.

2. Используемые модели и алгоритмы.

2.1. Метод Монте-Карло в классической статистической механике. Задачи равновесной статистической термодинамики классических систем можно свести к вычислению статистического интеграла в каноническом ансамбле [13]: $Z(N, V, T) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \exp\{-\beta E(p, q)\} dp dq$, где N — число частиц, находящихся в объеме V при температуре T , $\beta = 1/kT$, $E(p, q)$ — полная механическая энергия частиц, p ,

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, ул. Ульяновская, 1, 198504, Ст. Петергоф, г. Санкт-Петербург; e-mail: antonyr@mail.ru, voron.wgroup@pobox.spbu.ru

q — набор их импульсов и координат. Классическая энергия $E(p, q)$ всегда может быть представлена в виде суммы кинетической $K(p)$ и потенциальной $U(q)$ энергий. Кинетическая энергия есть квадратичная функция от импульсов, и интегрирование по ним может быть произведено в общем виде. В результате статистический интеграл приводится к виду $Z(N, V, T) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp \{-\beta U(q)\} dq$, где $\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$ — тепловая длина волны де Бройля частиц массы m при температуре T . Таким образом, задача сводится к вычислению конформационного интеграла $Q(\beta) = \int \exp \{-\beta U(q)\} dq$. От интегрирования по координатам перейдем к интегрированию по энергии: $Q = \int \Omega(E) \exp \{-\beta E\} dE$, $\Omega(E) = \int \delta(U(q) - E) dq$, где $\Omega(E)$ — объем части конформационного пространства, в которой энергия системы лежит в пределах от E до $E + dE$. Поскольку величина $\Omega(E)$ входит в исследуемые в настоящей работе термодинамические величины (внутренняя энергия, теплоемкость, радиус инерции, квадрат расстояния между концами молекулы) линейно и в числителе и в знаменателе, то ее можно определять с точностью до постоянного множителя. Поэтому можно перейти от объема к ее доле: $\Omega(E) \rightarrow \Omega(E)/W_0$ (W_0 — полный объем конформационного пространства). И впредь под величиной $\Omega(E)$ будем понимать долю конформационного пространства, соответствующую энергии E .

Вычисления по приведенным формулам в общем случае возможны только численными методами. Поэтому от интегралов необходимо перейти к интегральным суммам. Диапазон изменения энергии системы $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$ разбивается на конечное число (N_b) равных отрезков (“ящичков”), и в вычислительном эксперименте определяются доли $\Omega(E_i)$, соответствующие i -му отрезку энергии. Средние канонические

от величины f вычисляются по следующей формуле $\langle f \rangle(\beta) = \frac{\sum_{i=1}^{N_b} f_i \Omega_i \exp \{-\beta E_i\}}{\sum_{i=1}^{N_b} \Omega_i \exp \{-\beta E_i\}}$, где f_i — значение

величины f для i -го отрезка энергии.

2.2. Алгоритм энтропического моделирования. Алгоритм энтропического моделирования был описан в работах [8, 9]. Алгоритм основан на следующем обстоятельстве. Совершая случайное блуждание в пространстве энергий с вероятностями перехода, пропорциональными обратной плотности состояний $1/\Omega(E)$, мы получаем равномерное посещение всех энергетических состояний. Иными словами, подобрав вероятности перехода такими, что посещение всех энергетических состояний стало бы равномерным, можно получить изначально неизвестную плотность состояний $\Omega(E)$.

Запишем конформационный интеграл в каноническом ансамбле в виде

$$Q(\beta) = \int e^{-\beta E(q)} dq = \int \Omega(E) e^{-\beta E} dE = \int e^{S(E) - \beta E} dE,$$

где $S(E) = \ln \Omega(E)$ — энтропия при заданном значении E .

Осуществляя блуждание в пространстве конформаций с вероятностями перехода, удовлетворяющими соотношению детального баланса $\frac{p(q_1 \rightarrow q_2)}{p(q_2 \rightarrow q_1)} = e^{-\beta(E(q_2) - E(q_1))}$, получают каноническую выборку состояний $P(q) \sim e^{-\beta E(q)}$ (или $P(E) \sim e^{S(E) - \beta E}$). Произвольной выборке энергетических состояний $P(E) \sim e^{A(E)} = e^{S(E) - J(E)}$ соответствует условие $\frac{p(q_1 \rightarrow q_2)}{p(q_2 \rightarrow q_1)} = e^{-\beta(J(E(q_2)) - J(E(q_1)))}$. При $J(E) = S(E)$ в процессе блуждания должна получиться равномерная, в пределах статистического разброса, выборка энергетических состояний $P(E) \sim \text{const}$. В этом случае $\frac{p(q_1 \rightarrow q_2)}{p(q_2 \rightarrow q_1)} = \frac{\Omega(E(q_1))}{\Omega(E(q_2))}$. Таким образом, если при некотором выборе вероятностей перехода получить равномерное посещение энергетических состояний, то можно вычислить плотность состояний $\Omega(E)$, а следовательно, и конформационный интеграл $Q(\beta)$.

2.3. Алгоритм Ванга–Ландау. Алгоритм Ванга–Ландау [10] является реализацией алгоритма энтропического моделирования [9]. Он решает проблему подбора подходящих вероятностей перехода для получения требуемого при энтропическом моделировании равномерного посещения энергетических состояний и, следовательно, позволяет получить плотность состояний $\Omega(E)$.

Диапазон изменения энергии системы $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$ разбивается на конечное число (N_b) равных отрезков (“ящичков”). Заводится массив Ω , состоящий из N_b элементов, каждый из которых соответствует отрезку разбиения энергии. Изначально все элементы Ω_i берутся равными единице. В процессе вычислительного эксперимента на каждом МК-шаге происходит изменение конформации системы. Пусть E_1

и E_2 — это энергии системы до изменения и после. 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

$$p(E_1 \rightarrow E_2) = \min \left(1, \frac{\Omega_i}{\Omega_j} \right); \quad (1)$$

в случае отказа система возвращается в исходное состояние. После принятия или непринятия новой конфигурации 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 Ω . Он умножается на инкремент $a > 1$, т.е. $\Omega_k \rightarrow a\Omega_k$ (в [10] a изначально бралось равным $a_0 = e \approx 2,71828$). На протяжении серии МК-шагов величина инкремента остается неизменной. На каждой последующей серии значение параметра a уменьшается. В работе Ванга и Ландау [10] использовалось рекуррентное соотношение $a_{m+1} = \sqrt{a_m}$, где m — номер серии. Отметим, что для модификации величины a подходит любая функция, которая монотонно стремится к единице. В результате этого алгоритма происходит автоматическая настройка весов вероятности перехода (1), которые одновременно являются плотностями состояний. По окончании вычислительного эксперимента производится нормирование массива Ω на единицу: $\Omega_k \rightarrow \frac{\Omega_k}{\sum_{i=1}^{N_b} \Omega_i}$. Получившийся массив Ω

является функцией распределения по энергиям.

Одновременно с массивом Ω заводится массив посещений V , элементы которого изначально равны нулю. На каждом МК-шаге в ячейку V_k , соответствующую посещению k -го “ящика”, добавляется единица. Во время счета необходимо следить, чтобы гистограмма посещений оставалась равномерной с достаточной степенью точности. В работе [10] относительное отклонение получаемой гистограммы посещений от равномерной не превышало 20 %.

В том случае, если система может принимать состояния с энергией, принимающей значение меньше E_{\min} или больше E_{\max} , заводятся дополнительные “ящики”: один для $E < E_{\min}$, второй для $E > E_{\max}$. При наличии самопересечений системы этим состояниям ставится в соответствие еще один “ящик”, а если доля самопересекающихся состояний велика, то несколько “ящиков”, соответствующих разному числу самопересечений. Алгоритм при этом не меняется: на каждом МК-шаге система “переходит” из одного “ящика” в другой, этот переход принимается с вероятностью (1), изменяются соответствующие элементы массивов Ω и V , и все повторяется на новом МК-шаге.

Описанную выше процедуру можно сделать более удобной для машинного счета, если перейти к энтропии состояний $S(E) = \ln \Omega(E)$. Вместо массива Ω заводится массив энтропий S . В таком случае вероятность перехода (1) переписывается как $p(E_1 \rightarrow E_2) = \min (1, \exp \{S_i - S_k\})$. На каждом МК-шаге энтропия принятого состояния будет изменяться $S_k \rightarrow S_k + \Delta S_m$, где $\Delta S_m = \ln a_m$, m — номер серии. По окончании вычислительного эксперимента функция распределения по энергиям вычисляется по формуле: $\Omega_k = \frac{\exp(S_k)}{\sum_i \exp(S_i)}$. В настоящей работе вели-

чина ΔS_0 полагалась равной 0,1. А в каждой следующей серии значение ΔS уменьшалось по закону $\Delta S_m = 0,75^m \Delta S_0$, где m — номер серии. Всего проводилось 25 серий, в которых число МК-шагов постепенно увеличивалось, и всего проводилось около 20 млн МК-шагов. Относительное отклонение гистограммы посещений от равномерной не превышало 10 %.

Отметим, что при использовании алгоритма Ванга–Ландау не является обязательным получение равномерного посещения состояний, сортируемых именно по энергии. Для этой роли может быть использован любой параметр, однозначно определяемый конформацией системы.

2.4. Цепь с фиксированным валентным углом. Модель предельных углеводородов. Первая часть настоящей работы посвящена исследованию цепей с фиксированным валентным углом — модели неразветвленных предельных углеводородов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{N-1}-\text{CH}_3$. Модель представляет собой неразветвленную цепь, состоящую из $N + 1$ мономеров, соединенных N сегментами длиной $l = 1,526 \text{ \AA}$. На концах цепи расположены мономеры CH_3 , во всех остальных узлах — мономеры CH_2 . Все пары соседних сегментов образуют между собой фиксированный угол $109^\circ 28'$. В цепи разрешено свободное вращение вокруг любого сегмента (рис. 1) [14].

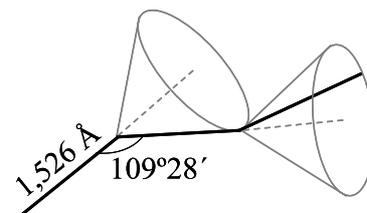


Рис. 1. Цепь с фиксированным валентным углом

Построение начальной конформации полимера осуществлялось схожим образом с построением цепи с валентным углом (п. 2.4), однако с учетом того, что расстояния между различными типами атомов отличаются друг от друга. Вначале происходило построение полипептидного остова $(-N-C_{\alpha}-C-)_n$, а затем — достраивание атомов О и Н к атомам углерода и азота. Изменение конформации цепи осуществляли поворотом части молекулы вокруг оси, проходящей через случайно выбранную связь (вокруг которой разрешено вращение), на случайный угол, выбираемый равномерно от 0 до 2π .

Конформации цепей сортировали по величине потенциальной энергии U , которую определяли как сумму потенциалов Леннарда–Джонса между всеми парами атомов, находящихся на нефиксированном расстоянии. Константы взаимодействия брались из базы данных CHARMM [16].

Диапазон изменения величины U определялся в предварительном вычислительном эксперименте. Этот отрезок энергий $E_{\min} \leq U \leq E_{\max}$ разбивался на N_b “ящиков”. В результате вычислительного эксперимента с использованием алгоритма Ванга–Ландау [10] определялась функция распределения по “ящикам” (Ω_i). По значениям этой функции были рассчитаны средние канонические значения внутренней энергии, теплоемкости и радиуса инерции для различных длин полимера ($2 \leq n \leq 10$).

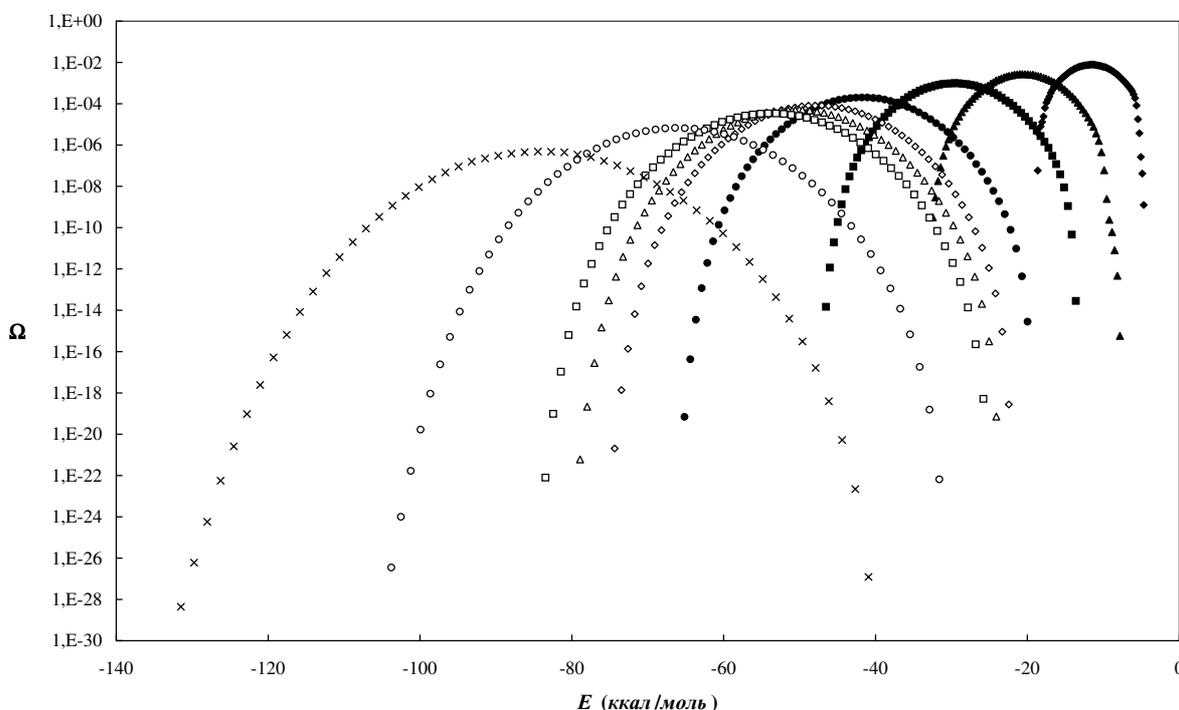


Рис. 4. Функции распределения по энергиям модели предельных углеводородов для полимеров различной длины $N = 6$ (\blacklozenge), 9 (\blacktriangle), 12 (\blacksquare), 16 (\bullet), 18 (\diamond), 19 (\triangle), 20 (\square), 24 (\circ) и 30 (\times) сегментов

3. Полученные результаты и их обсуждение.

3.1. Модель предельных углеводородов. Первой исследуемой системой была модель предельных углеводородов, параметры которой описаны в п. 2.4. В результате вычислительного эксперимента были определены функции распределения по энергиям для полимеров различной длины ($6 \leq N \leq 30$). Полученные гистограммы распределения представлены на рис. 4. Заметим, что на рисунке показаны распределения по энергиям только самонепересекающихся цепей, общие доли которых в зависимости от длины цепи представлены в табл. 1. Поскольку доля самонепересекающихся цепей очень мала (особенно для длинных полимеров), а доля самопересекающихся цепей велика, производилась сортировка по числу самопересечений. Заводилось четыре “ящика”, первый из которых соответствовал цепям с 1–2 самопересечениями, второй — 3–5, третий — 6–10, четвертый — с более чем 10 самопересечениями. Это позволило избежать “зависания” системы в одном “ящике”, соответствующем много большему объему конформационного пространства по сравнению с остальными.

Из рис. 4 видно, что при увеличении длины полимера происходит уширение функции и сдвиг ее максимума влево по оси энергии. Перестроим полученные гистограммы. Поскольку наибольший вклад в энергию по абсолютной величине вносит потенциал торсионного взаимодействия, поделим откладываемые

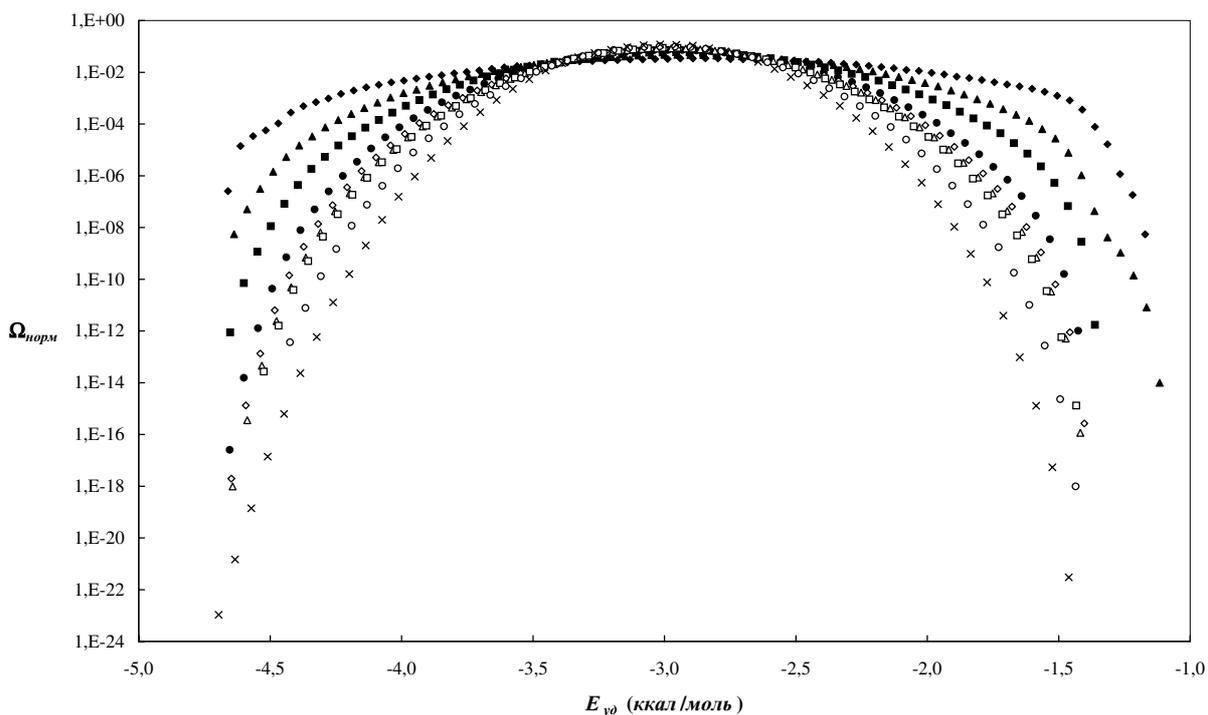


Рис. 5. Нормированные функции распределения по удельным энергиям модели предельных углеводородов для полимеров различной длины $N = 6$ (\blacklozenge), 9 (\blacktriangle), 12 (\blacksquare), 16 (\bullet), 18 (\diamond), 19 (\triangle), 20 (\square), 24 (\circ) и 30 (\times) сегментов

Таблица 1

Зависимость доли Ω_{SAW} самонепересекающихся цепей модели предельных углеводородов от числа сегментов (N)

N	Ω_{SAW}
6	$2,3 \cdot 10^{-1}$
9	$5,8 \cdot 10^{-2}$
12	$1,7 \cdot 10^{-2}$
16	$2,7 \cdot 10^{-3}$
18	$1,0 \cdot 10^{-3}$
19	$6,2 \cdot 10^{-4}$
20	$3,9 \cdot 10^{-4}$
24	$6,6 \cdot 10^{-5}$
30	$4,1 \cdot 10^{-6}$

Таблица 2

Сравнение среднеквадратичных расстояний между концами полимеров ($\langle h^2 \rangle^{0,5}$) с определяемым из геометрических соображений расстоянием (h) между концами цепочки, все связи которой находятся в транс-состоянии, для полимеров с различным числом сегментов (N)

N	$h(\text{Å})$	$\langle h^2 \rangle^{0,5}(\text{Å})$
6	7,476	7,475
9	11,25	11,23
12	14,95	14,93
16	19,94	19,89
18	22,43	22,36
19	23,69	20,89
20	24,92	12,55
24	29,90	9,44
30	37,38	12,29

мые по оси абсцисс значения энергии на число торсионных потенциалов, т. е. на $N - 2$ (такую энергию будем называть удельной). А функции распределения нормируем на единицу (рис. 5). Видно, что в результате этих действий общая картина стала симметричной, положения всех максимумов практически совпадают и при увеличении длины полимера максимумы становятся все более отчетливыми, при этом края гистограммы становятся круче.

Полученные функции распределения позволили рассчитать средние канонические значения внутренней энергии и теплоемкости, средние квадраты радиусов инерции и расстояний между концами полимера.

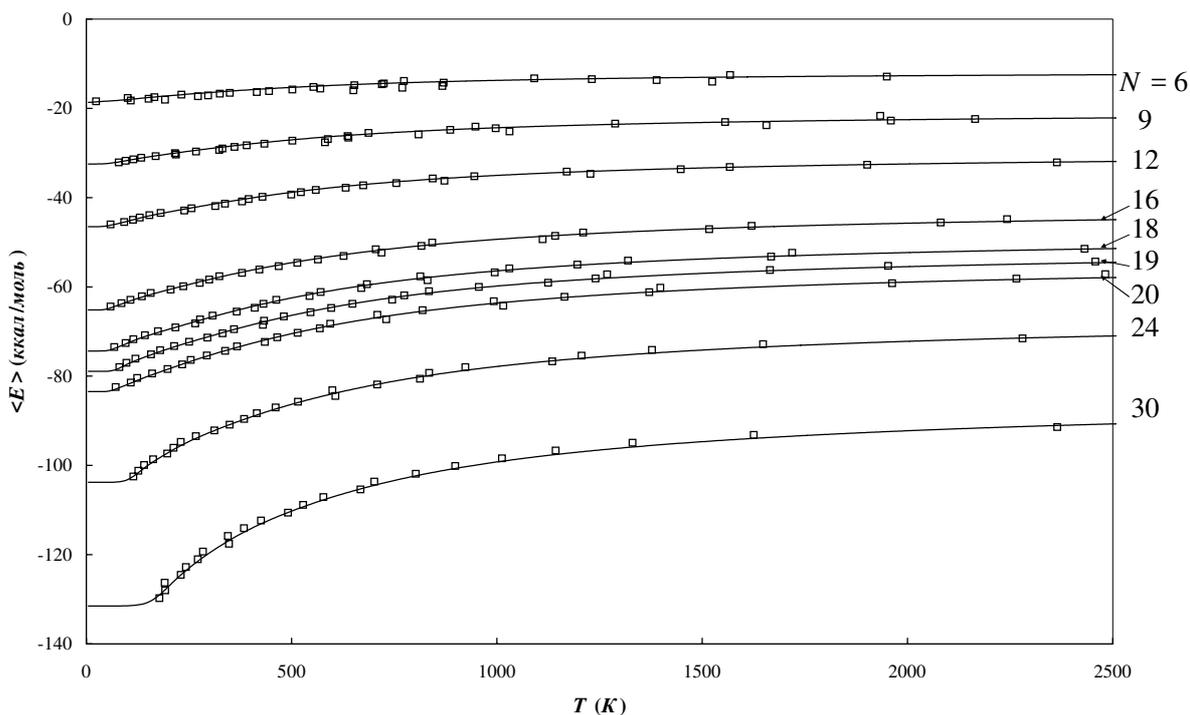


Рис. 6. Зависимости внутренней энергии модели предельных углеводородов от температуры для полимеров различной длины $N = 6, 9, 12, 16, 18, 19, 20, 24$ и 30 сегментов. Открытыми квадратиками нанесены значения функций $T(E) = \frac{\Delta E}{\Delta \ln \Omega}$, полученных из представленных на рис. 4 данных

На рис. 6 представлены зависимости средней энергии от температуры (сплошные линии). Видно, что для всех длин полимеров средняя каноническая энергия монотонно возрастает с увеличением температуры. Открытыми квадратиками нанесены значения $T(E)$, полученные из зависимостей $\Omega(E)$ следующим образом. Известно, что $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$ [13], а $S = \ln \Omega$. Тогда, переходя к конечным разностям, из зависимостей $\Omega(E)$ можно определить температуру как функцию от энергии: $T(E) = \frac{\Delta E}{\Delta \ln \Omega}$. Функции энергии от температуры, полученные независимыми друг от друга интегральным и дифференциальным методами, прекрасно согласуются между собой (рис. 6).

На рис. 7 представлены зависимости удельной энергии от температуры. Под удельной энергией мы понимаем отношение энергии к числу торсионных потенциалов. Из рисунка видно, что для всех длин полимеров графики практически накладываются друг на друга и разброс их между собой составляет около 5%. Это связано с тем, что, как уже упоминалось выше, наибольший вклад в энергию по абсолютной величине вносит потенциал торсионного взаимодействия. Вместе с тем можно отметить, что чем больше длина полимера, тем ниже расположен график на рис. 7, т.е. тем больше по абсолютной величине удельная энергия. Это связано с тем, что число неторсионных взаимодействий растет как квадрат длины цепи и при ее увеличении неторсионное взаимодействие вносит все больший и больший вклад в энергию.

На рис. 8 показаны зависимости теплоемкости от температуры. Теплоемкость поделена на число степеней свободы цепи с фиксированным валентным углом, т.е. на $N - 2$, и представлена в единицах газовой постоянной R . Для цепей длиной $N \leq 20$ наблюдается наложение графиков $C(T)$ и совпадение положений максимумов — все они находятся в пределах 100 ± 20 K. Для более длинных цепей наблюдается сдвиг максимума в большие температуры.

Рис. 9 и 10 демонстрируют зависимости от температуры среднеквадратичного расстояния между концами полимеров и среднеквадратичного радиуса инерции, соответственно. Эти зависимости для каждой длины цепи коррелируют друг с другом. Для полимеров длиной $N \geq 20$ наблюдается увеличение среднеквадратичного радиуса инерции при росте температуры, что может свидетельствовать о переходе “клубок-глобула”. В тоже время для коротких полимеров ($N < 20$) наблюдается обратная картина: умень-

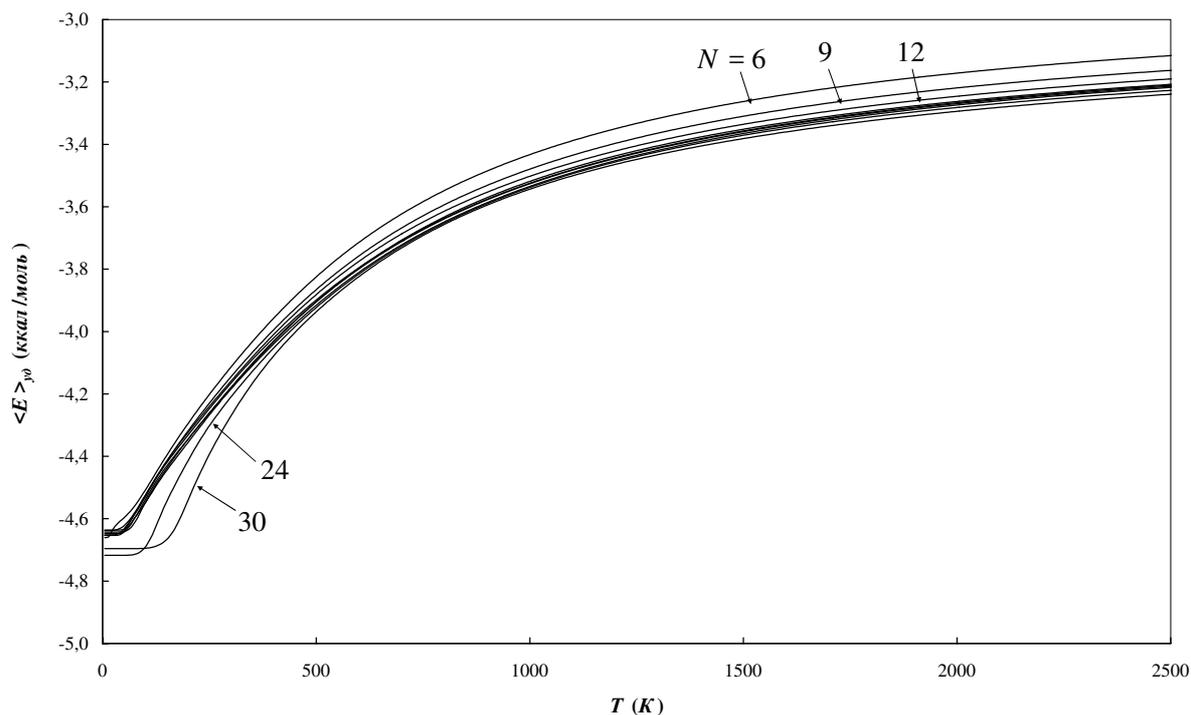


Рис. 7. Зависимости удельной внутренней энергии модели предельных углеводородов от температуры для полимеров различной длины $N = 6, 9, 12, 16, 18, 19, 20, 24$ и 30 сегментов

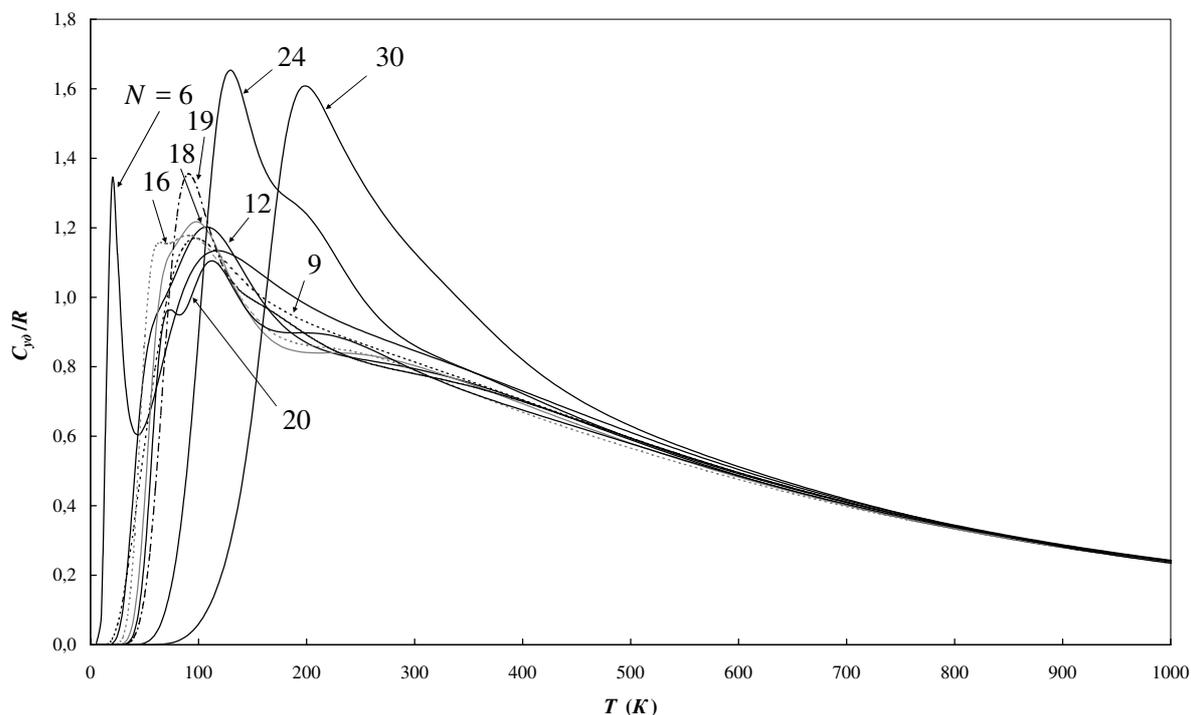


Рис. 8. Зависимости удельной теплоемкости модели предельных углеводородов от температуры для полимеров различной длины $N = 6, 9, 12, 16, 18, 19, 20, 24$ и 30 сегментов

пение температуры приводит к росту среднеквадратичного радиуса инерции. Это связано все с тем же фактом наибольшего вклада в энергию торсионного взаимодействия. При низких температурах полимер стремится приобрести конформацию с наименьшей энергией. И при превалировании вклада торсионного взаимодействия этой конформацией становится вытянутая цепочка, все связи которой лежат в одной плоскости и находятся в трансположении. Действительно, если сравнить среднеквадратичные расстояния между концами полимеров при стремлении температуры к нулю с расстояниями между концами в трансцепочках (табл. 2), то можно обнаружить почти полное совпадение этих величин для всех длин полимеров

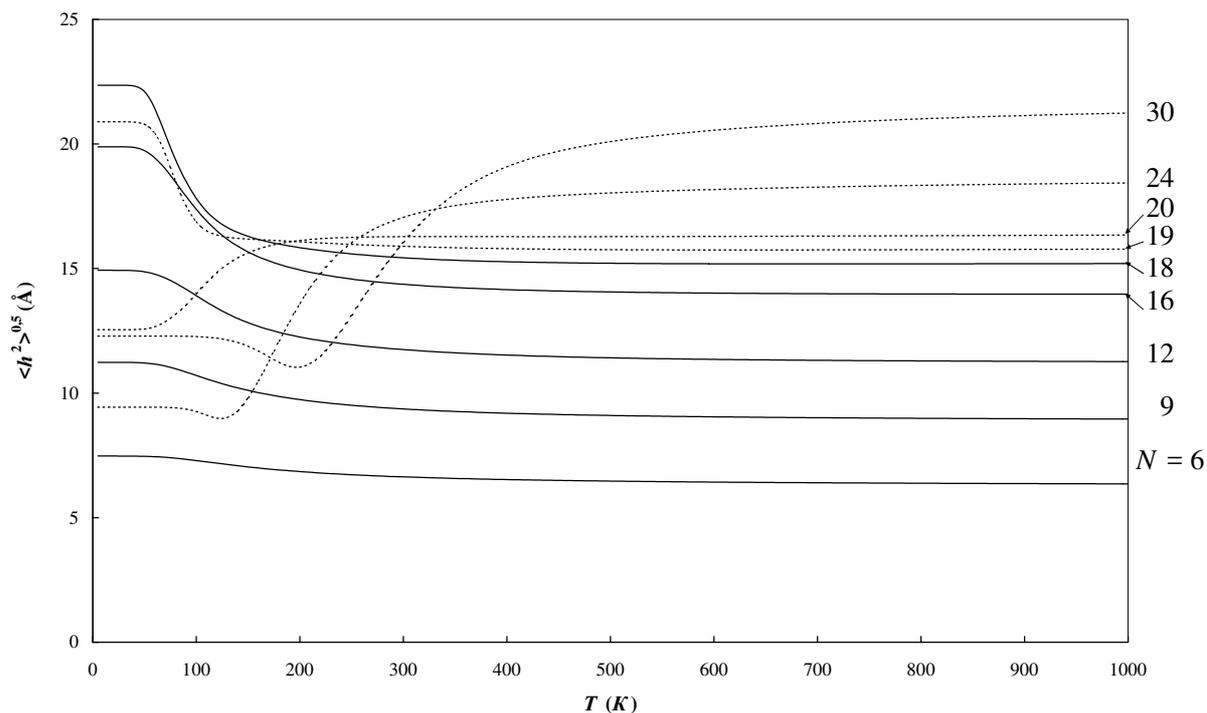


Рис. 9. Зависимости среднеквадратичных расстояний между концами модели предельных углеводородов от температуры для полимеров различной длины $N = 6, 9, 12, 16, 18, 19, 20, 24$ и 30 сегментов

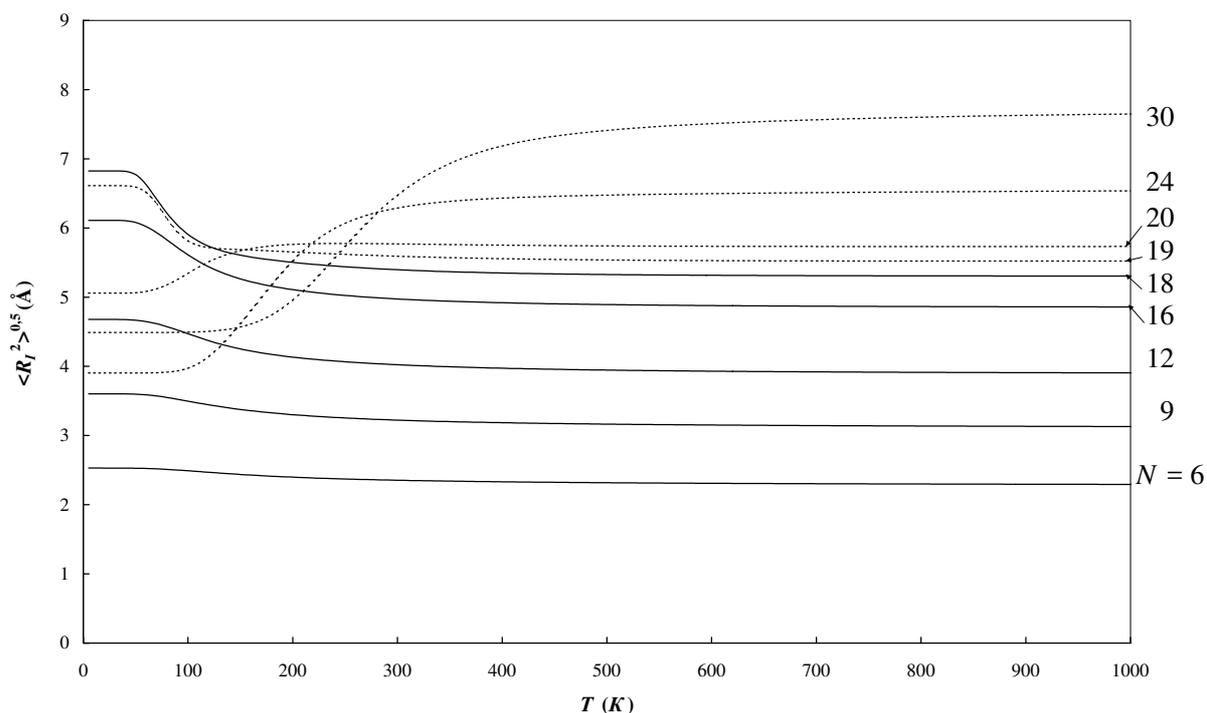


Рис. 10. Зависимости среднеквадратичных радиусов инерции модели предельных углеводородов от температуры для полимеров различной длины $N = 6, 9, 12, 16, 18, 19, 20, 24$ и 30 сегментов $N \leq 18$, небольшое различие (12-процентное) при $N = 19$ и существенное расхождение при $N \geq 20$. Таким образом, можно прийти к выводу, что при низких температурах короткие полимеры вытягиваются в палочкообразную структуру, а более длинные полимеры образуют компактные структуры.

Для высоких температур наблюдается монотонный рост среднеквадратичных радиусов инерции и расстояния между концами полимера при увеличении длины полимера. В табл. 3 представлены предельные значения среднеквадратичного расстояния между концами цепи при $T \rightarrow \infty$. При больших температурах полимер не является фантомным в силу запрета на самопересечение. В связи с этим зависимость $\langle h^2 \rangle^{0.5}(N)$ не является линейной. Приведенные в табл. 3 данные ложатся на степенную функцию от N

Таблица 3

Зависимость предельного значения среднеквадратичного расстояния между концами полимера ($\langle h^2 \rangle^{0,5}$) при $T \rightarrow \infty$ от числа сегментов (N)

N	6	9	12	16	18	19	20	24	30
$\langle h^2 \rangle^{0,5}(\text{Å})$	6,27	8,88	11,23	14,05	15,33	15,98	16,58	18,85	22,00

с показателем степени 0,77 и квадратом смешанной корреляции $R^2 = 0,99822$. В то же время, если рассматривать зависимость $\langle h^2 \rangle^{0,5} (N-2)$, то данные укладываются на степенную функцию с показателем степени 0,65 и квадратом смешанной корреляции $R^2 = 0,99987$.

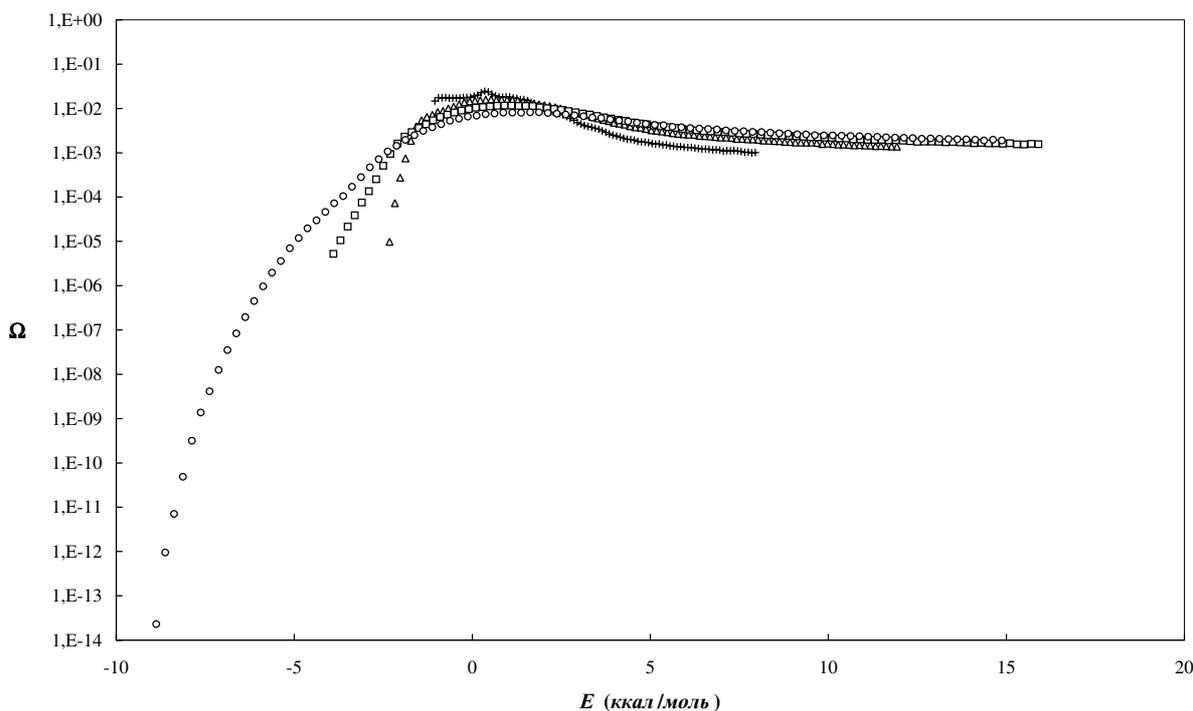


Рис. 11. Функции распределения по энергиям модели полиглицина для полимеров различной длины $n = 2 (+)$, $3 (\Delta)$, $4 (\square)$ и $5 (o)$ пептидов

3.2. Модель полипептидов. Второй исследуемой системой была модель полипептидов на примере модели полиглицина, параметры которой описаны в п. 2.5. В результате вычислительного эксперимента были определены функции распределения по энергиям для полимеров с различным числом мономеров-глицинов ($2 \leq n \leq 10$). Полученные гистограммы распределения представлены на рис. 11 ($2 \leq n \leq 5$) и 12 ($6 \leq n \leq 10$). Так же как и в случае модели предельных углеводов, на рисунках представлены распределения по энергиям только самонепересекающихся цепей, общие доли которых в зависимости от длины цепи представлены в табл. 4. Видно, что при увеличении длины полимера происходит уширение функции и уменьшение крутизны ее склонов.

Полученные функции распределения позволили рассчитать средние канонические значения внутренней энергии, теплоемкости и средние квадраты радиусов инерции полимеров. На рис. 13 представлены зависимости средней энергии от температуры. Видно, что для всех длин полимеров средняя каноническая энергия монотонно возрастает с увеличением температуры. При низких температурах ($T \rightarrow 0$) наблюдается монотонное уменьшение средней канонической энергии с увеличением числа мономеров, в то время как для высоких температур ($T \rightarrow \infty$) наблюдается обратная картина: чем больше число мономеров в полиглицине, тем больше средняя каноническая энергия.

На рис. 14 показаны зависимости теплоемкости от температуры. Теплоемкость поделена на число

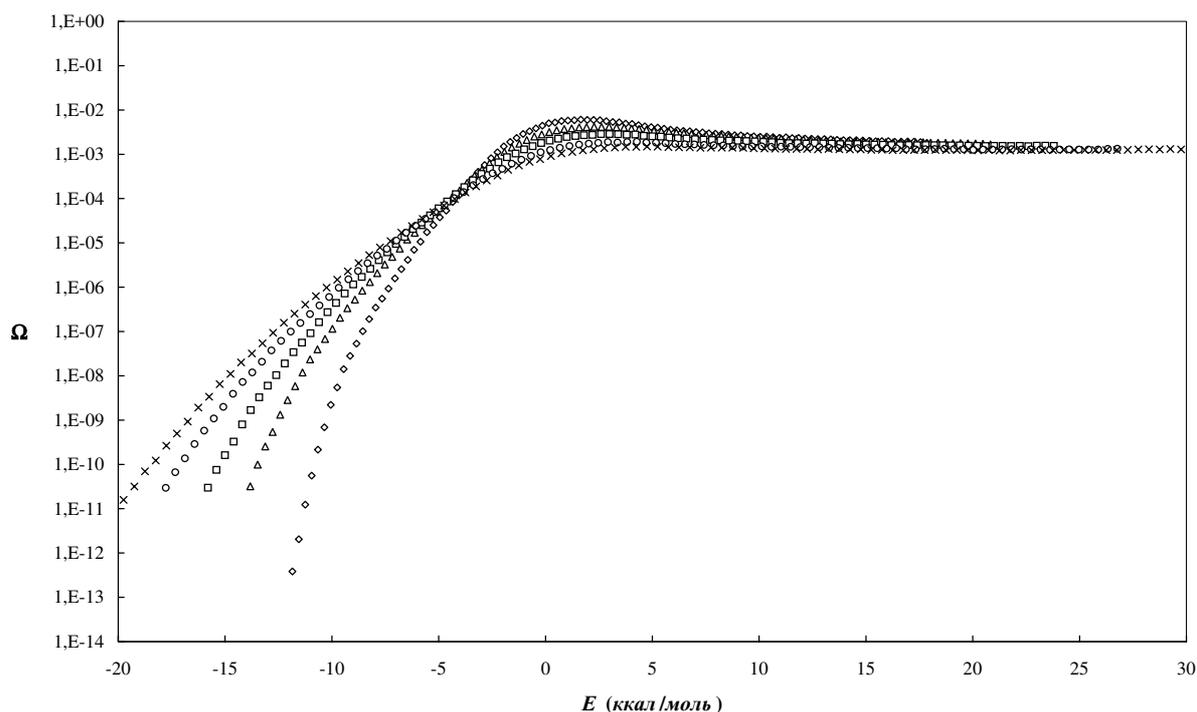


Рис. 12. Функции распределения по энергиям модели полиглицина для полимеров различной длины $n = 6$ (\diamond), 7 (\triangle), 8 (\square), 9 (\circ) и 10 (\times) пептидов

Таблица 4
Зависимость доли Ω_{SAW} самонепересекающихся цепей модели полиглицина от числа пептидов (n)

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ω_{SAW}	0,712	0,527	0,404	0,281	0,222	0,171	0,126	0,093	0,081

степеней свободы полипептида, т.е. на $2n$, и представлена в единицах газовой постоянной R . Видно, что с увеличением длины полимера происходит монотонный сдвиг максимума теплоемкости в сторону увеличения температуры.

На рис. 15 показаны зависимости среднеквадратичного радиуса инерции от температуры. Для всех длин полимеров наблюдается рост среднеквадратичного радиуса инерции при увеличении температуры, что может свидетельствовать о переходе “клубок–глобула”. Причем, чем больше число мономеров в полиглицине, тем более ярко выражен этот переход, а его положение сдвигается в большие температуры. Если сравнить рис. 14 и 15, то можно отметить, что положения максимумов и зоны переходов “клубок–глобула” коррелируют между собой.

4. Заключение. Использованный в работе алгоритм Ванга–Ландау показал свою работоспособность. По сравнению со стандартным алгоритмом Метрополиса [1] ВЛ-алгоритм [10] обладает рядом преимуществ. При числе шагов порядка 10^7 алгоритм Метрополиса дает функцию распределения по энергиям в диапазоне 5–6 порядков, в то время как ВЛ-алгоритм позволяет вычислять доли, значения которых различаются на 20–25 порядков (рис. 4). Функции распределения, полученные в широком диапазоне своих значений, позволяют получать канонические средние в широком диапазоне температур. При этом функция распределения рассчитывается за один вычислительный эксперимент.

В работе исследовались цепи сравнительно малой длины. Для модели предельных углеводов длиной 30 сегментов и модели полиглицина, состоящей из 10 пептидов, время вычислительного эксперимента на компьютере с частотой процессора 2 ГГц составляло 21 и 75 часов, соответственно. Увеличение длины цепи вдвое приведет к увеличению времени счета в четыре раза. На обсчет системы потребуются недели счетного времени. Для увеличения производительности можно разбить исследуемый диапазон энергий

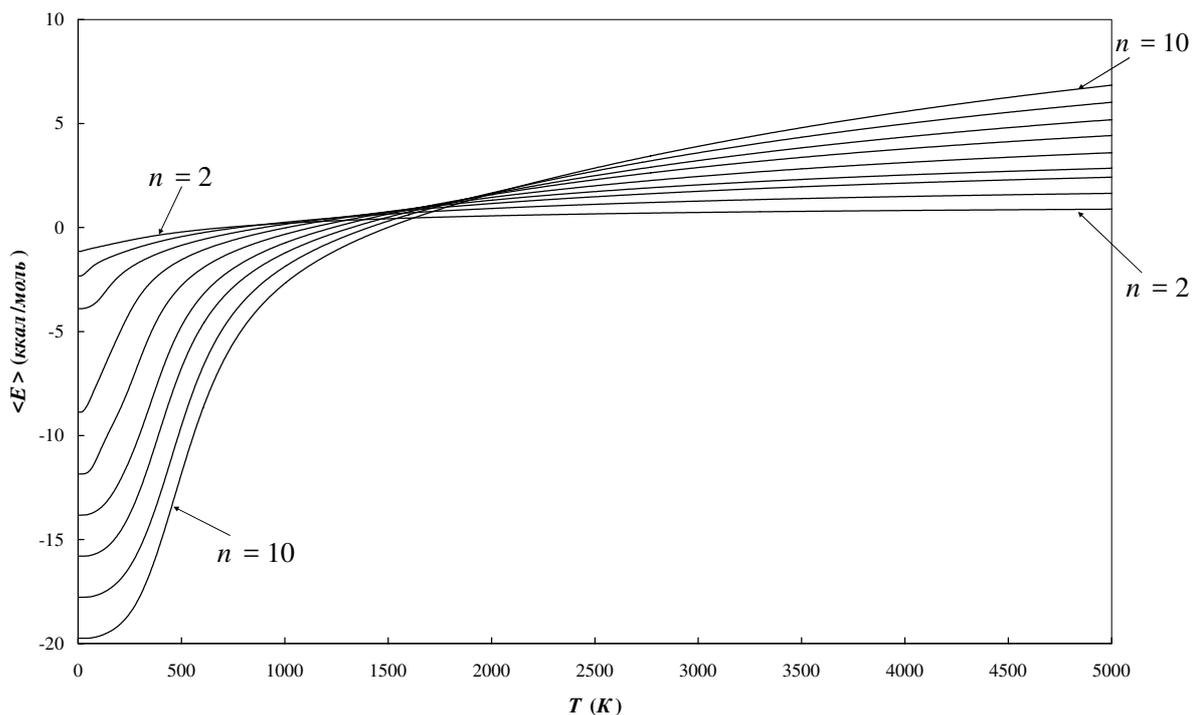


Рис. 13. Зависимости внутренней энергии модели полиглицина от температуры для полимеров длиной от 2 до 10 пептидов

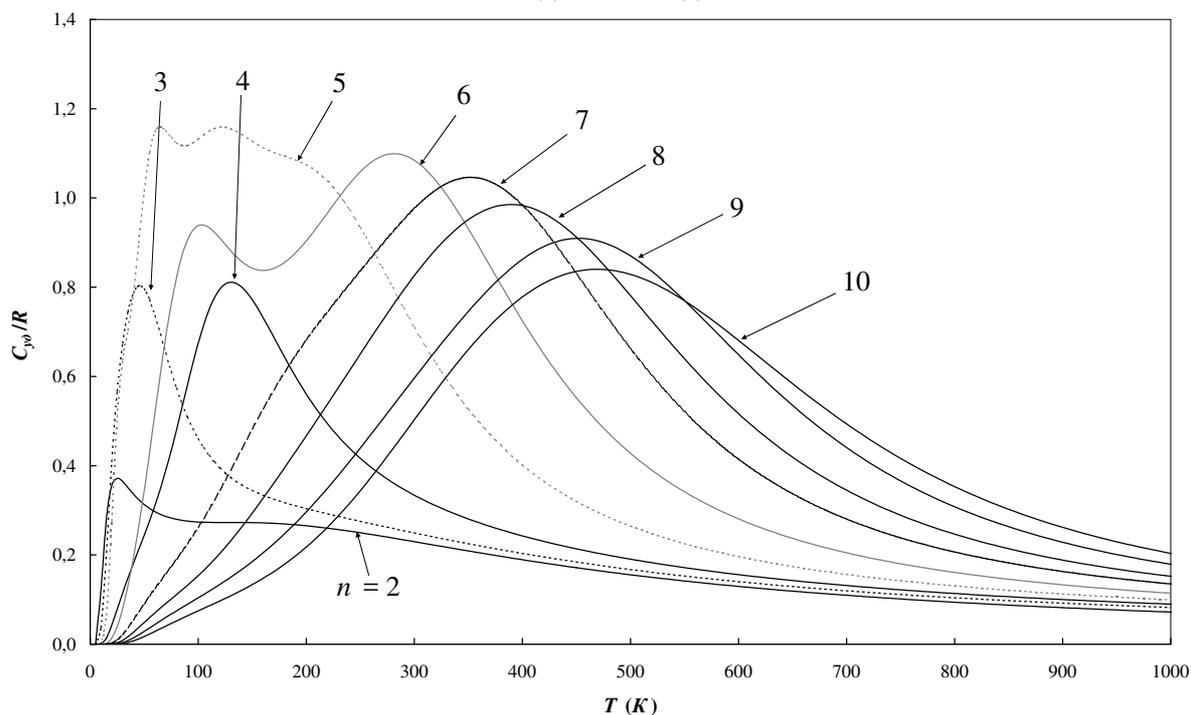


Рис. 14. Зависимости удельной теплоемкости модели полиглицина от температуры для полимеров длиной от 2 до 10 пептидов

на несколько отрезков, на каждом из которых с помощью алгоритма Ванга–Ландау рассчитать функцию распределения по энергиям, а затем “сшить” ее на всех отрезках. Уменьшение исследуемого диапазона несколько уменьшит время счета, а использование большого числа процессоров позволит параллельно рассчитывать систему на выбранных отрезках энергий.

В работе исследовались полипептиды, пептиды которых были выбраны самой простой структуры: оба радикала у атома C_α являлись атомами водорода. Заменяя атом водорода другими радикалами, можно строить модели полипептидов с любой последовательностью пептидов и изучить их конформационные свойства.

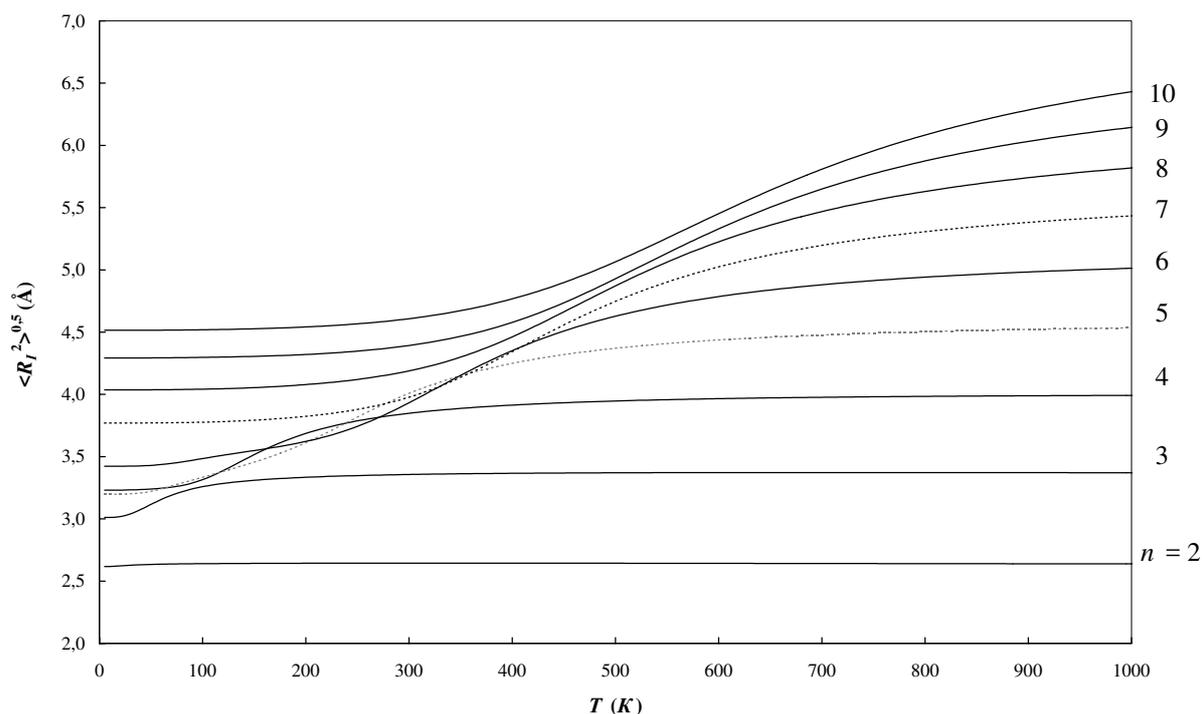


Рис. 15. Зависимости среднеквадратичных радиусов инерции модели полиглицина от температуры для полимеров длиной от 2 до 10 пептидов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Binder K. Monte Carlo methods in statistical physics. Berlin: Springer-Verlag, 1979.
3. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon, 1987.
4. Iba Y. Extended ensemble Monte Carlo // Int. J. Mod. Phys. C. 2001. **12**. 623–656.
5. Mitsutake A., Sugita Y., Okamoto Y. Generalized-ensemble algorithms for molecular simulations of biopolymers // Biopolymers. 2001. **60**. 96–123.
6. Lyubartsev A.P., Martynovskii 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.
7. Marinari E., Parisi G. Simulated tempering: A new Monte Carlo scheme // Europhys. Lett. 1992. **19**. 451–458.
8. Berg B.A., Neuhaus T. Multicanonical ensemble: A new approach to simulate first-order phase transitions // Phys. Rev. Lett. 1992. **68**. 9–12.
9. Lee J. New Monte Carlo algorithm: Entropic sampling // Phys. Rev. Lett. 1993. **71**. 211–214.
10. Wang F., Landau D.P. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states // Phys. Rev. Lett. 2001. **86**. 2050–2053.
11. Vorontsov-Velyaminov P.N., Volkov N.A., Yurchenko A.A. Entropic sampling of simple polymer models within Wang–Landau algorithm // J. Phys. A: Math. Gen. 2004. **37**. 1573–1588.
12. 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.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
14. Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C. J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc. 1984. **106**. 6638–6646.
15. Goldstein H. Classical mechanics. Cambridge: Addison-Wesley Press, 1950.
16. Brooks C.L., Bruccoleri R.E., Olafson B.D., States D.J., Swamiathas S., Karplus M. CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization and dynamic calculation // J. Comput. Chem. 1983. **4**, N 1. 187–217.

Поступила в редакцию
03.10.2006