

УДК 541.64:539.199

# РАСЧЕТЫ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛИМЕРОВ В РАМКАХ РЕШЕТОЧНОЙ И КОНТИНУАЛЬНОЙ МОДЕЛЕЙ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСШИРЕННЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ<sup>1</sup>

© 1996 г. А. В. Брухно, Т. В. Кузнецова, А. П. Любарцев, П. Н. Воронцов-Вельяминов

Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете  
198904 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, ул. Ульяновская, 1

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Метод Монте-Карло в расширенном равновесном ансамбле использован для расчета свободной энергии (энтропии) решеточного полимера (случайное блуждание без самопересечений на решетке) по отношению к стандартной системе отсчета (полностью свободное случайное блуждание на решетке), для которой число состояний известно. Расчеты проведены для цепочек длиной  $N = 5, 8, 25, 50, 100$ . Сравнение результатов моделирования с данными для коротких цепей ( $N = 5, 8$ ) свидетельствует о высокой точности используемого метода. Для континуальной модели полимерного расплава (несколько свободносочлененных цепочек в периодической ячейке фиксированного объема) метод расширенных ансамблей использован для расчета свободной энергии системы по отношению к идеальному газу. Изменение конфигурации полимера осуществлялось с помощью метода молекулярной динамики с фиксированной температурой.

## ВВЕДЕНИЕ

Свободная энергия является определяющей характеристикой молекулярных систем в таких явлениях, как фазовые переходы, сольватация в растворах, конформационные переходы в макромолекулах, равновесия при химических реакциях и т.п. При использовании компьютерного моделирования (методов Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД)) для изучения систем с сильным межмолекулярным взаимодействием наиболее просто рассчитываются те равновесные средние, для которых существует микроскопический аналог, или эстиматор. Усредненная эстиматор по одному из равновесных ансамблей, получают, например, внутреннюю энергию, уравнение состояния, бинарную и другие функции распределения. Для расчета свободной энергии Гельмгольца или других величин, включающих энтропию, которые практически не могут быть определены путем усреднения соответствующего эстиматора, были разработаны специальные методы: метод вставления частицы [1, 2], методы многоступенчатой [3] и зонтичной выборки [4], методы термодинамической теории возмущения и термодинамического интегрирования [5], метод Беннета [6] и ряд других (см. например, обзоры [7 - 9]). Общим недостатком большинства этих методов является то, что для вычисления свободной энергии, сильно отличной от идеаль-

ной (последняя в этом случае служит системой отсчета, например идеальный газ для жидкости), требуется проводить целую серию отдельных расчетов для систем с промежуточными параметрами. Это значительно усложняет вычислительную процедуру и понижает точность получаемых данных. Недавно в работе [10] (см. также предшествующие работы [11, 12] и близкие подходы [13, 14]) был предложен достаточно простой и эффективный метод расчета свободной энергии, позволяющий получать данную величину для сильно неидеальных систем методом Монте-Карло в рамках одной марковской цепи, добиваясь высокой точности результата. Этот метод, названный методом расширенных ансамблей, был испытан в работах [10, 15] на простой модели ионного раствора и использован далее для расчета свободной энергии квантовой модели Гайзенберга в рамках метода Монте-Карло-Хэндскомба [16, 15], а также простой жидкости (аргон) и жидкой воды [17].

В настоящей работе метод расширенного ансамбля использован для расчета свободной энергии полимерных систем в рамках как решеточной, так и континуальной моделей. На возможность применения нашего метода к полимерам указывалось еще в работе [10]. Следует отметить, что совсем недавно опубликована работа [18], в которой метод расширенных ансамблей успешно использован для расчета химического потенциала макромолекулы в полимерном расплаве.

<sup>1</sup> Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

## РЕШЕТОЧНЫЙ ПОЛИМЕР

Цель данного раздела работы – вычисление разности свободных энергий (энтропий) решеточного полимера без самопересечений и соответствующей идеальной модели (свободное случайное блуждание на решетке), для которой свободная энергия (энтропия) известна

$$-(\beta F)_{id} = S_{id} = \ln(z_{id}) = N \ln(z),$$

где  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $N$  – число мономеров в цепи, а  $z$  – число ближайших соседей в решетке (например в наших расчетах на простой кубической решетке  $z = 6$ ).

### Метод расширенных ансамблей

В данной работе нами используется метод расширенных ансамблей, предложенный в работе [10]. В применении к решеточному полимеру метод сводится к следующему.

Мономеры считаются “полупроницаемыми” с энергией  $h > 0$ , соответствующей одному самоналожению в цепи. Тогда для полной приведенной энергии  $\tilde{U}(q_i) = U(q_i)/h$  имеем:  $\tilde{U}(q_i) = N(q_i)$  – число самопересечений цепи в данной конформации ( $q_i$ ). Введем теперь ряд канонических ансамблей с приведенной обратной температурой  $\beta_m = h/(kT_m)$

$$0 = \beta_0 < \beta_1 < \dots < \beta_M \gg 1$$

Для каждого  $\beta_m$  существует своя каноническая статсумма

$$z_m = \sum_i \exp[-H_m(q_i)],$$

где приведенный гамильтониан  $H_m(q_i) = U(q_i)/(kT_m) = \beta_m N(q_i)$  и суммирование ведется по всем возможным конформациям ( $q_i$ ). Далее мы рассматриваем эти ансамбли как подансамбли одного расширенного ансамбля и строим его статсумму

$$z = \sum_{m=0}^M z_m \exp(\eta_m) \quad (1)$$

Здесь  $\eta_m$  – так называемые балансирующие параметры [10, 16], их смысл и выбор рассматриваются ниже.

Случайное блуждание в расширенном ансамбле включает в себя два типа шагов: 1) изменение конформации полимерной цепи при фиксированном (текущем) значении параметра  $m$  с вероятностью перехода

$$\omega \{ \beta_m = \text{const}; q_i \rightarrow q_j \} = \\ = \min \{ 1, \exp[-\beta_m (N(q_j) - N(q_i))] \};$$

2) изменение  $\beta$  (переходы между соседними подансамблями  $m \rightarrow m \pm 1$ ) при фиксированной

(текущей) конформации с вероятностью перехода

$$\omega \{ N(q_i) = \text{const}; \beta_m \rightarrow \beta_{m \pm 1} \} = \\ = \min \{ 1, \exp[-N(q_i)(\beta_{m \pm 1} - \beta_m) + \eta_{m \pm 1} - \eta_m] \}$$

Таким образом, марковское блуждание происходит как в пространстве конформаций (в фиксированном подансамбле), так и между различными подансамблями. В результате для каждого  $m$  вычисляется величина  $n_m$  – число попаданий системы в  $m$ -й подансамбль. Далее вероятность пребывания в подансамбле  $P_m$  оценивается как  $n_m/n$ , где  $n$  – полное число МК-шагов. С другой стороны, как следует из выражения (1),

$$P_m = z^{-1} z_m \exp(\eta_m)$$

и соответственно

$$P_k/P_l = (z_k/z_l) \exp(\eta_k - \eta_l) = \\ = \exp[-(\beta_k F_k - \beta_l F_l) + \eta_k - \eta_l]$$

Следовательно, разность свободных энергий для двух сравниваемых подансамблей можно получить как

$$\beta_k F_k - \beta_l F_l = -\ln(P_k/P_l) + \eta_k - \eta_l$$

Поскольку для идеального блуждания  $z_{id} = 6^N$  и величину  $\eta_0$  можно выбрать равной нулю,

$$\beta_m F_m = -N \ln(6) - \ln(P_m/P_0) + \eta_m, \quad (2)$$

что для достаточно больших значений  $\beta$  практически равно энтропии самонепересекающейся полимерной цепи, поскольку вклад внутренней энергии, связанной с наличием самопересечений, в этом случае пренебрежимо мал (рис. 1).

### Выбор оптимальных значений параметров $\eta_m$

Выбор параметров в уравнении (2) должен быть сделан так, чтобы минимизировать погрешность в определении  $(\beta F)_m$ . Вероятности  $P_m$  должны быть как можно ближе друг к другу. С этой целью нами введена простая итерационная процедура, позволяющая подобрать оптимальные значения  $\eta_m$  автоматически, в ходе нескольких достаточно коротких МК-пробегов.

Она состоит из двух этапов. Начальный выбор параметров производится в результате предварительных обычных МК-блужданий в каждом из канонических подансамблей отдельно. В ходе каждого блуждания оцениваются значения  $\langle N_m(q) \rangle$ , после чего для  $\eta_m$  используются соотношения

$$\eta_m = \eta_{m-1} + (\beta_m - \beta_{m-1})[\langle N_m(q) \rangle + \langle N_{m-1}(q) \rangle]/2,$$

которые основаны на уравнении Гиббса–Гельмгольца для внутренней и свободной энергий

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F)$$

Действительно, из этого соотношения для гладкой функции  $U(\beta)$  и  $\beta_1 < \beta_2$  следует

$$(\beta F)_2 - (\beta F)_1 = \int_{\beta_1}^{\beta_2} U(\beta') d\beta' = U(\beta^*)(\beta_2 - \beta_1),$$

где  $\beta^* \in [\beta_1, \beta_2]$ . Для небольших интервалов  $\Delta\beta_{12} = \beta_2 - \beta_1$  зависимость  $U$  от  $\beta$  близка к линейной и тогда

$$\Delta(\beta F)_{12} = (\beta_2 - \beta_1)[U(\beta_2) + U(\beta_1)]/2$$

Это соотношение и используется для начальной грубой оценки балансирующих параметров для любой пары соседних подансамблей.

#### Тестирование МК-процедур

На втором этапе оптимизация осуществляется посредством реализации МК-пробегов уже в расширенном ансамбле, при этом используются следующие итерационные формулы:

$$\eta_k^{(i)} - \eta_l^{(i)} = \eta_k^{(i-1)} - \eta_l^{(i-1)} - \ln(P_k/P_l)^{(i-1)}$$

Так как для любого  $i$  (номера итерационного цикла) мы можем положить  $\eta_0^{(i)} = 0$ , наиболее просто вычислять разность между  $m$ -й и 0-й системами

$$\eta_m^{(i)} = \eta_m^{(i-1)} - \ln(P_m/P_0)^{(i-1)}$$

Как показывают результаты табл. 3, после каждой итерации значения  $P_m$  сближаются, и, когда их разность достигает лишь нескольких процентов, полученные значения используются для осуществления окончательного длительного МК-пробега, в ходе которого вычисляются  $\Delta(\beta F)_{0M}$ .

#### Выбор максимального $\beta(\beta_M)$ , числа подансамблей $M$ и зависимости $\beta$ от $m$

Эти параметры, влияющие на равномерность МК-блуждания в расширенном ансамбле, взаимосвязаны и выбирались из двух условий. 1)  $\langle N(q) \rangle$  в крайнем наиболее низкотемпературном ( $M$ -ом) подансамбле должно быть близко к нулю, что и означает получение системы практически без самопересечений; 2) возмущения  $\langle H_{m \pm 1} \rangle = \beta_{m \pm 1} \langle N_{m \pm 1}(q) \rangle - \beta_m \langle N_m(q) \rangle$  при изменении температуры должны быть достаточно малы, обеспечивая тем самым высокие вероятности при переходах между подансамблями.

Максимальное значение  $\beta$  выбиралось так, чтобы вероятность принятия изменения конформации в  $M$ -ом подансамбле с увеличением числа самопересечений даже на единицу,  $\omega(\beta_M = \text{const}, N(q) \rightarrow N(q) + 1) = \min\{1, \exp[-\beta_M]\}$ , была бы до-

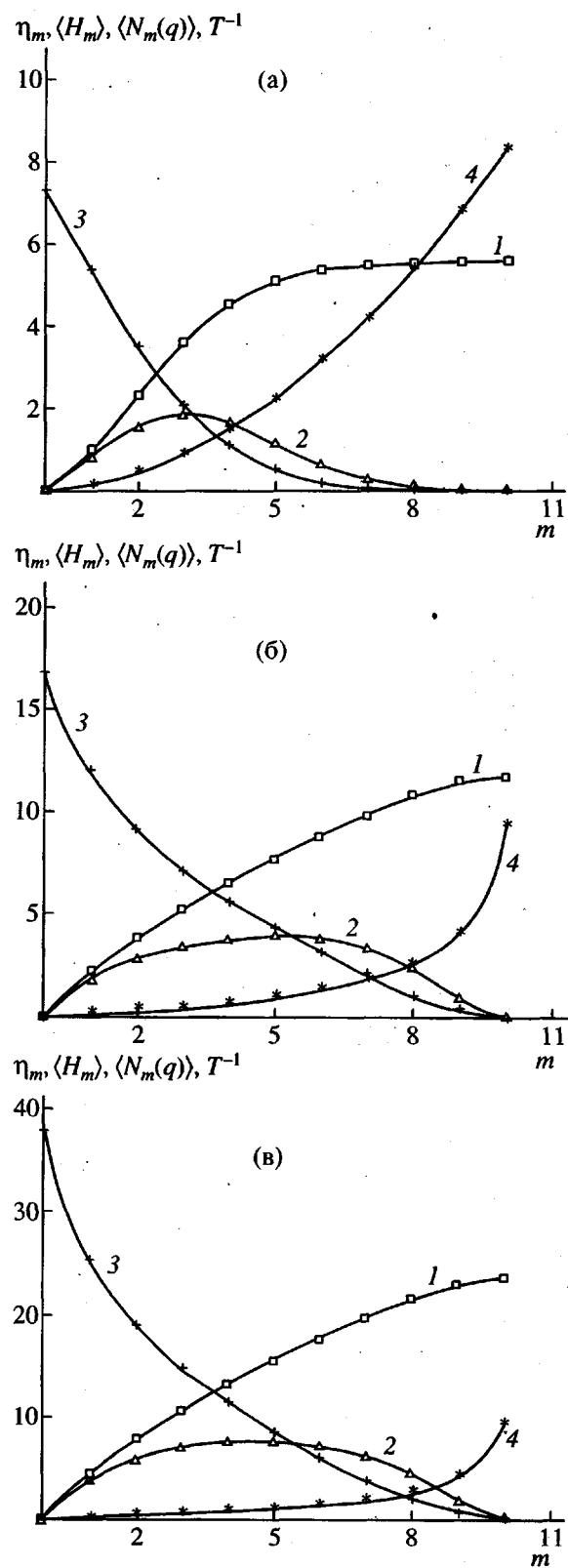


Рис. 1. Зависимости параметров  $\eta_m$  (1), усредненного гамильтонiana  $\langle H_m \rangle = \beta_m \langle N_m(q) \rangle$  (2), среднего числа самопересечения  $\langle N_m(q) \rangle$  (3) и приведенной обратной температуры (4) от номера подансамбля для решеточных полимеров с  $N = 25$  (а), 50 (б) и 100 (в).

**Таблица 1.** Тест процедуры изменения конформации цепи ( $N = 8$ )

Точные данные			МК-результаты	
$N(q)$	$N_{cnf}$	$P\{N(q)\}$	$P\{N(q)\}$	$ \Delta P $
0	64661	0.23098	0.22970	0.00128
1	90806	0.32438	0.32492	0.00054
2	63225	0.22585	0.22615	0.00030
3	25894	0.09250	0.09238	0.00020
4	21832	0.07798	0.07796	0.00002
5	5733	0.02048	0.02063	0.00015
6	3535	0.01262	0.01281	0.00019
7	2836	0.01013	0.01026	0.00013
8	549	0.00196	0.00198	0.00002
9	574	0.00205	0.00210	0.00004
10	110	0.00039	0.00041	0.00002
11	120	0.00042	0.00047	0.00005
12	40	0.00014	0.00011	0.00003
13	20	0.00007	0.00007	0
14	0	0	0	0
15	0	0	0	0
16	1	0	0	0
17	0	0	0	0
$\langle N(q) \rangle = 1.660$			$\langle N(q) \rangle = 1.665$	
$\langle N(q) \rangle < 0.3\%$				
$\langle Rn^2 \rangle = 8.000$			$\langle Rn^2 \rangle = 7.987$	
$\langle Rn \rangle = 2.828$			$\langle Rn \rangle = 2.826$	
$\langle Rn \rangle < 0.1\%$				

Примечание.  $N(q)$  – число самопересечений в конформации ( $q$ );  $\langle N(q) \rangle$  – среднее число самопересечений в полном пространстве ( $q$ );  $N_{cnf}$  – число конформаций с соответствующим  $N(q)$ ;  $P\{N(q)\}$  – вероятность конформаций с  $N(q)$ ;  $\langle Rn^2 \rangle$  – средний квадрат расстояния между концами полимера;  $\langle Rn \rangle = \sqrt{\langle Rn^2 \rangle}$ ;  $z = 6$ ,  $N - 1 = 279936$  – полное число конформаций; число МК-шагов на тестирование 300000.

**Таблица 2.** Сводка результатов и их сравнение с точными значениями ( $N = 5, 8$ )

$N$	МК-расчеты		Точные данные	
	$\Delta(\beta F)_{0M}$	$\lambda (= -\Delta S/N)$	$\Delta(\beta F)_{0M}$	$\lambda (= -\Delta S/N)$
5	0.814	0.1628	0.789	0.1577
8	1.470	0.1838	1.465	0.1832
25	5.619	0.2248	–	–
50	11.628	0.2326	–	–
100	24.077	0.2408	–	–

статочно мала. В этом случае выполняется первое из указанных условий. Например,  $\beta_M = 8$  дает  $\exp(-8) = 0.00034$ . В расчетах мы использовали  $\beta_M^{(1)} = 8.25$  и  $\beta_M^{(2)} = 9.09$  (при различных законах возрастания  $\beta_m$ ).

Условие (2) учитывалось при выборе  $M$  и зависимости  $\beta(m)$ . Как следует из данных рис. 1,  $M = 10$  оказывается достаточным при оптимальном выборе зависимости  $\beta$  от  $m$ . Мы проводили расчеты при двух различных законах возрастания:

- a)  $\Delta\beta_{m-1} = \frac{\beta_m - \beta_{m-1}}{m} = m\Delta\beta$ , где  $\Delta\beta = \text{const} (= 0.15)$  и
- b)  $\beta_m = \text{tg}(\Phi_m)$ , где  $\Phi_m = m\Delta\Phi$  ( $\Delta\Phi = 0.146$ )

Результаты, полученные в случае б), свидетельствуют о том, что МК-блуждание стало более равномерным.

**Процедура изменения конформации.** Конформация цепи модифицировалась путем случайного изменения направлений нескольких (1 - 5) последовательных звеньев, начиная с некоторого случайно выбранного мономера. Остающийся при этом нетронутым “хвост” пристраивался к измененному участку параллельным переносом.

Сравнение для коротких цепей ( $N = 5, 8$ ) точных данных, полученных путем непосредственного перебора всех конформаций, и результатов свободного МК-блуждания с использованием данной процедуры показывает (в табл. 1, 2 для примера приведены данные для  $N = 8$ ) высокую точность последних. Это свидетельствует о надежности используемого алгоритма.

**Тестирование процедуры блуждания в расширенном ансамбле.** Для коротких цепей ( $N = 5, 8$ ) мы имеем точные значения статсумм и энтропий в отсутствие самопересечений (случай  $N(q) = 0$  в табл. 1 для  $N = 8$ ):

$$S_{exact}(5) = \ln(589) = 6.378$$

и

$$S_{exact}(8) = \ln(64661) = 11.077$$

Сравнение с этими данными позволяет непосредственно оценить точность наших МК-расчетов в расширенном ансамбле табл. 1, 2 и формула (2):

$$S_{comp}(5) = 6.356$$

и

$$S_{comp}(8) = 11.072$$

Отсюда видно, что погрешность МК-данных не превышает 0.3 и 0.05% соответственно.

### Результаты расчетов

Вычисления проводились для полимерных цепей длиной  $N = 5, 8, 25, 50$  и  $100$ . Результаты, полученные при  $N = 25, 50, 100$ , представлены в табл. 3 и на рис. 1, 2. Для сравнения приводятся также данные, соответствующие различным итерациям при подборе балансирующих параметров для  $N = 25$  (табл. 3).

Таблица 3. Результаты расчетов для  $N = 25$ 

$m$	$\beta_m$	Первая итерация		Вторая итерация		МК-результаты	
		$\eta_m$	$P_m$	$\eta_m$	$P_m$	$\eta_m$	$P_m$
0	0.00	0.000	0.0766	0.000	0.0978	0.0000	0.093017
1	0.15	0.960	0.0807	0.934	0.0923	0.9998	0.093479
2	0.45	2.292	0.0807	2.266	0.0934	2.3303	0.092730
3	0.90	3.585	0.0902	3.504	0.0835	3.5871	0.093901
4	1.50	4.548	0.0885	4.476	0.0811	4.5187	0.094770
5	2.25	5.104	0.0872	5.039	0.0834	5.0668	0.092267
6	3.15	5.419	0.0843	5.371	0.0939	5.3500	0.091502
7	4.20	5.633	0.0931	5.536	0.1067	5.4482	0.086267
8	5.40	5.700	0.1001	5.566	0.0975	5.5125	0.086538
9	6.75	5.700	0.1056	5.540	0.0880	5.5428	0.087087
10	8.25	5.700	0.1131	5.505	0.0824	5.5694	0.088450
	$\beta_m = 0.15m$	20000 МК-шагов*		20000 МК-шагов		25000 МК-шагов	
		$\sigma(P_m) = 0.0027$		$\sigma(P_m) = 0.0025$		$\sigma(P_m) = 0.00048$	

\* Расчет выполнен со значениями  $\eta$ , полученными по формуле (11) в ходе предварительной их оценки на начальном этапе. Примечание.  $m$  – номер подансамбля;  $\beta_m$  – приведенная обратная температура  $\beta = (h/kT)$ ;  $\eta_m$  – балансирующие параметры;  $P_m$  – вероятность нахождения системы в  $m$ -м подансамбле;  $\sigma(P_m)$  – среднеквадратичное отклонение для  $P_m$ .

Наибольший интерес представляет избыточная свободная энергия в подансамбле с максимальным номером  $M$  (табл. 2), поскольку она (с обратным знаком) есть как раз избыточная энтропия  $\Delta S_{0M}$  самонепересекающегося решеточного полимера относительно энтропии идеальной системы  $S_{id} = N \ln(6)$ .

Интересно также проследить, как ведет себя соответствующая удельная величина  $\Delta S/N$  при увеличении  $N$ . В табл. 2 представлены ее значения для рассмотренных нами цепей с  $N = 5, 8, 25, 50, 100$ ; видно, что с ростом  $N$  она выходит на плато. Последнее отвечает общему термодинамическому принципу аддитивности энтропии и термодинамических потенциалов для макроскопических систем. В работе [19] со ссылкой на статью [20] приводится формула для скорости выбывания цепей без самопересечений из общего их числа в зависимости от длины  $N$

$$w_N/w_0 = \exp(-\lambda N),$$

где  $w_0$  и  $w_N$  – полное число конформаций фантомной и самонепересекающейся цепей соответственно,  $\lambda$  – эмпирический параметр. Очевидно, в наших обозначениях  $S_M = \ln(w_N)$ ,  $S_0 = \ln(w_0)$ ,  $\Delta S_{0M} = S_M - S_0 = \ln(w_N/w_0) = -\lambda N$ , т.е.  $\lambda = -\Delta S/N$ .

В работе [20] приведены значения  $\lambda_1 = 0.039$  для самонепересекающейся цепи на тетраэдрической решетке и  $\lambda_2 = 0.226$  – на плоской квадратной решетке, полученные из асимптотики поведения  $\lambda(N)$ . Эти цифры одного порядка с нашими, хотя, к сожалению, количественное сравнение

требует проведения расчетов на соответствующих решетках.

## КОНТИНУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРА

Описанный ранее метод расширенных статистических ансамблей был применен для моделирования расплава полимера: периодическая ячейка заполнялась несколькими цепными молекулами. Мы использовали схему [17], сочетающую моле-

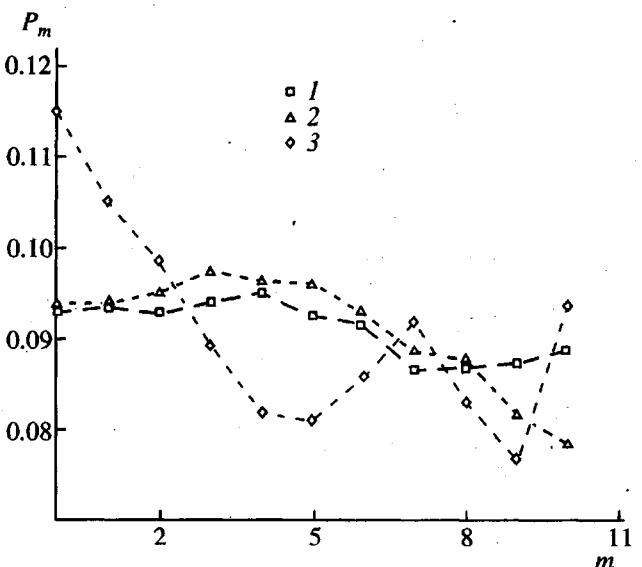


Рис. 2. Вероятности нахождения системы в  $m$ -м подансамбле  $P_m$  для  $N = 25$  (1), 50 (2) и 100 (3).

**Таблица 4.** Вычисление избыточной свободной энергии  $F$  и потенциальной энергии  $U$  для случая континуальной модели полимера, связанного гармоническим потенциалом

$t$	$\beta_m$	$\eta_m/N$	$P$	$F/(kT \times N)$	$U/(kT \times N)$
0	0.0000	0.000	0.073	0.000	0.000
1	0.0005	0.245	0.092	0.237	0.176
2	0.0010	0.459	0.114	0.445	0.332
3	0.0020	0.721	0.135	0.702	0.403
4	0.0050	1.112	0.098	1.104	0.439
5	0.0100	1.431	0.088	1.425	0.486
6	0.0150	1.650	0.133	1.631	0.498
7	0.2000	1.808	0.100	1.798	0.572
8	0.0300	2.050	0.086	2.044	0.625
9	0.0040	2.224	0.063	2.228	0.627
10	0.0600	2.462	0.017	2.506	0.576
11	0.0800*	2.658	—	2.662	0.442
12	0.1000*	2.780	—	2.770	0.298

\* Данные получены при блуждании между  $\beta = 0.06, 0.08$  и  $0.1$ .

кулярно-динамические шаги, позволяющие произвести наиболее эффективное обновление состояния, с МК-шагами для переходов между подансамблями. Расчеты были проведены для одной полимерной цепи из 32 мономеров, соединенных мягким гармоническим потенциалом. Эффект исключенного объема, играющий большую роль в упорядочении полимеров, был представлен модифицированным потенциалом Леннарда-Джонса ( $LJ$ ) (использованным в работе [17])

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{для } r > R_{cut} \\ U_{LJ} & \text{для } R_{lin} \leq r \leq R_{cut}, \\ -Ar + B & \text{для } r < R_{lin} \end{cases}$$

где  $A$  и  $B$  были выбраны таким образом, чтобы обеспечить гладкость получающейся кривой. В целях сравнения с результатами предыдущего моделирования [17], выполненного для атомов аргона, в данном случае были выбраны атомы с той же массой и параметрами потенциала Леннарда-Джонса ( $\sigma = 3.41 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon/k = 119.6$ ). Расчет проводился для относительной плотности  $d = 0.846$ .

Ковалентные связи имитировались гармоническим потенциалом взаимодействия соседних мономеров

$$U_{nn} = -\kappa(r - a)^2/2$$

Здесь  $a = 1.25\sigma$ ;  $\kappa$  выбиралось из условия  $ka^2 = 200/\beta_M$ , и при выбранных параметрах моделирования равнялось  $7.87 \text{ кДж/}\text{\AA}^2$  моль, что соответствует случаю мягких пружин. Константы

гармонического потенциала были выбраны так, чтобы предотвратить "проскальзывание" звеньев цепи сквозь друг друга и позволить использовать шаг интегрирования МД-процедуры  $dt = 1 \cdot e^{-15} \text{ с}$ .

Использованная МД-процедура была вариантом часто применяемой схемы с перешагиванием и явным пересчетом скоростей [21]. Ограничение на постоянство температуры обеспечивалось применением схемы слабой связи с термостатом Беренсена [22]. Данной схеме было отдано предпочтение ввиду того, что она не вызывает осцилляций температуры, органически свойственных схеме Нозе [23]. Оптимальное значение задаваемой заранее временной константы  $\tau$  подобрано в ходе нескольких пробных прогонов.

Результаты моделирования (табл. 4) показали, что сочетающая МД- и МК-шаги схема дает возможность рассчитать разность свободной энергии между полимерами, находящимися при разной температуре. Были выбраны оптимальные (отвечающие приближительному равенству вероятности нахождения в разных подансамблях)  $\eta$  для температур, находящихся в диапазоне между  $\beta_0 = 0$  и  $\beta_{10} = 0.1$  ( $T = 86k/\beta$ ), для которых были произведены окончательные расчеты.

Все приведенные в табл. 4 данные за исключением последних двух строк были получены в ходе одного прогона, реализованного МК-блуждание, в ходе которого система неоднократно посещала все 11 температурных точек. На уравновешивание отводилось 250000 шагов (250 пс), после чего в течение 200 пс производилось усреднение. При выполнении МД-шагов мы, следуя статье [17], оставляли неизменной кинетическую энергию и доминировали на  $\beta$  потенциальную часть гамильтонiana. В результате случай  $\beta = 0$  соответствует идеальному газу, а вычисленная в ходе молекулярного моделирования разность свободных энергий – избыточной свободной энергии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе нам удалось использовать метод Монте-Карло в расширенном ансамбле для расчетов свободной энергии решеточной и континуальной моделей полимеров относительно эталонных систем, статсуммы которых вычисляются точно.

Используемые алгоритмы достаточно просты и позволяют получать результаты с высокой точностью (см. также работу [18]). Несомненно существует возможность применения развитого здесь подхода для расчета свободной энергии и химического потенциала более сложных полимерных систем, например замкнутых и разветвленных цепей, растворов полимеров, полиэлектролитов, сополимеров и гетерополимеров.

Для решеточных моделей наш метод позволяет достаточно просто получать самонепересекающиеся цепи любой длины, что само по себе является непростой задачей [19], в особенности на двумерных решетках.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Widom B. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 11. P. 2804.
2. Adams D.J. // Molec. Phys. 1974. V. 28. № 5. P. 1241.
3. Valleau J.P., Card D.N. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 12. P. 5457.
4. Torrie G.M., Valleau J.P. // J. Comput. Phys. 1977. V. 23. P. 187.
5. Straatsma T.P., Berendsen H.J., Postma J.P. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 11. P. 6720.
6. Bennet C.H. // J. Comput. Phys. 1976. V. 22. P. 245.
7. Beveridge D.L., DiCapua F.M. // Ann. Rev. Biophys. Chem. 1989. V. 18. P. 431.
8. Frenkel D. // Molecular Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems / Ed. by Ciccotti G., Hoover W.G. Amsterdam: North-Holland, 1986. P. 151.
9. Frenkel D. // Computer Simulation in Materials Science. / Ed. by Meyer M., Pontikis V. Kluwer Acad. Publ., 1991. P. 85.
10. Lyubartsev A.P., Martsinovskii A.A., Shevkunov S.V., Vorontsov-Velyaminov P.N. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 3. P. 1776.
11. Марциновский А.А., Шевкунов С.В., Воронцов-Вельяминов П.Н. // Термофизика высоких температур. 1988. Т. 25. № 2. С. 246.
12. Martsinovskii A.A., Shevkunov S.V., Vorontsov-Velyaminov P.N. // Molec. Simul. 1991. V. 5. P. 119.
13. Nezbeda I., Kolafa J.A. // Molec. Simul. 1991. V. 5. P. 391.
14. Attard P. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 3. P. 2225.
15. Любартцев А.П., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н., Кузнецова Т.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 234.
16. Kuznetsova T.V., Vorontsov-Velyaminov P.N. // J. Phys., Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 717.
17. Lyubartsev A.P., Laaksonen A., Vorontsov-Velyaminov P.N. // Molec. Phys. 1994. V. 82. № 3. P. 455.
18. Wilding N.B., Muller M. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 5. P. 4324.
19. Дащевский В.Г. // Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987.
20. Wall F.T., Rubin R.J., Isaakson L.M. // J. Chem. Phys. 1957. V. 127. № 1. P. 186.
21. Allen M.P., Tildesley D.J. // The Computer Simulation of Liquids, Oxford: Clarendon, 1987.
22. Computer Simulation in Material Science / Ed. by Meyer, Pontikis V. Dordrecht; Boston; London, Ser. E: V. 205.
23. Nose S. // Molec. Phys. 1984. V. 52. № 1. P. 255.

### Calculation of the Free Energy of Polymers Within the Framework of Lattice and Continuum Models by Molecular Simulation Methods Using Expanded Statistical Ensembles

A. V. Brukhno, T. V. Kuznetsova, A. P. Lyubartsev, and P. N. Vorontsov-Vel'yaminov

*Research Institute of Physics, St. Petersburg State University  
Ul'yanovskaya ul. 1, Staryi Peterhof, St. Petersburg, 198904 Russia*

**Abstract** – The free energy (entropy) of a lattice polymer (self-avoiding random walk on a simple cubic lattice) was calculated with respect to the standard reference system with the known number of conformations (pure random walk without restrictions) by the expanded-ensemble Monte Carlo technique. Calculations were performed for the chain lengths  $N = 5, 8, 25, 50$ , and  $100$ . Comparison of the calculated results with the exact data available for the case of short chains ( $N = 5, 8$ ) show a high accuracy of the simulation method employed. The same technique was used to calculate the free energy for a continuum model of polymer melt (several freely jointed chains in a periodic cell with a fixed volume) with respect to the ideal gas. The polymer configuration was varied by a constant-temperature molecular dynamics procedure.