

УДК 519.245:536.756:537.213:538.953

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРА С ПОВЕРХНОСТЬЮ  
МЕТОДОМ ЭНТРОПИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

© 2011 А.А. Юрченко\*, М.А. Антюхова, П.Н. Воронцов-Вельяминов

*Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет**Статья поступила 3 июня 2011 г.*

Исследованы модели взаимодействия незаряженного полимера с плоской поверхностью с использованием варианта метода Монте-Карло — энтропического моделирования в сочетании с алгоритмом Ванга—Ландау. Метод позволяет получать функции распределения системы по энергиям и расстояниям от полимера до поверхности. На основе этих распределений рассчитаны избыточные энтропии систем и их тепловые свойства: внутренняя энергия, теплоемкость, средний радиус инерции, среднее расстояние между концами цепи и среднее расстояние от полимера до поверхности. Рассмотрены континуальные и решеточные модели.

**Ключевые слова:** молекулярное моделирование, полимеры, малые системы, решеточные модели, свободная энергия.

**ВВЕДЕНИЕ**

Метод Монте-Карло (МК), предложенный 60 лет назад [ 1 ], служит мощным инструментом в изучении неидеальных молекулярных систем [ 2, 3 ]. Однако обычная процедура МК становится неэффективной в ряде физических ситуаций. Для изучения систем с грубым ландшафтом потенциальной энергии, при рассмотрении фазовых переходов и других явлений при низких температурах, высоких плотностях или в присутствии сложных молекулярных компонентов используют модифицированные подходы, такие как расширенный ансамбль МК [ 4, 5 ] и энтропическое моделирование (ЭМ) [ 6, 7 ]. Алгоритм Ванга—Ландау (ВЛ) [ 8 ] позволяет автоматически настраивать параметры в этих методах, что существенно расширяет их возможности.

В наших предыдущих работах [ 9, 10 ] в рамках ЭМ—ВЛ метода изучались простые континуальные и решеточные модели полимеров: свободные цепи и кольца. В атермическом случае для континуальных моделей был предложен вариант ВЛ-алгоритма, позволивший определить избыточную энтропию полимера как функцию диаметра мономера во всем диапазоне его изменения в одной МК-процедуре. В термическом случае были вычислены распределения системы по энергиям (для решеточных полимеров по числу контактов) и с их помощью рассчитаны канонические значения внутренней энергии, теплоемкости, избыточной энтропии и среднеквадратичные значения радиуса инерции. Далее метод был использован для изучения цепей с фиксированным валентным углом — предельных углеводов и полиглицина [ 11—14 ], а также решеточной модели гибкого полиэлектролита [ 13—15 ].

В настоящей работе рассматривается незаряженный гибкий полимер при наличии плоской "стенки" как в рамках континуальной, так и решеточной модели. При этом рассматривается как атермический случай, так и случай с введением потенциала притяжения между элементами изучаемых систем.

---

\* E-mail: antonyr@mail.ru

**АТЕРМИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ**

**Описание модели.** Было исследовано взаимодействие континуального модельного полимера, составленного из  $N + 1$  твердого шарика-мономера диаметром  $d$  (шарики соединены  $N$  стержнями единичной длины), а также решеточного полимера, составленного из мономеров в узлах простой кубической решетки, с бесконечной плоской "стенкой", лежащей в плоскости  $xOy$ . В атермическом случае, без силового взаимодействия полимера и "стенки", цель состоит в определении избыточной энтропии полимера по сравнению с фантомной цепью той же длины в зависимости от диаметра мономеров и расстояния  $z_0$  от полимера до поверхности. Для этого использовали следующую процедуру.

В качестве системы отсчета берется полуфантомная цепь [ 10 ], один из концов которой закрепляется в начале координат. От этого конца будем нумеровать мономеры: 0-й, 1-й, ...,  $N$ -й; и сегменты: 1-й, 2-й, ...,  $N$ -й. В полуфантомной цепи первый сегмент может вращаться внутри полного телесного угла  $4\pi$  (для решеточного случая: в любом из шести направлений), все следующие сегменты могут поворачиваться относительно предыдущего только внутри ограниченной части полного телесного угла  $\omega_d = 4\pi(1 - (d/2)^2)$  [ 10 ], что приводит к невозможности пересечения  $i$ -го и  $(i - 2)$ -го мономеров (для решеточного случая: каждый последующий сегмент не может накладываться на предыдущий, доступны только 5 направлений). Объем конформационного пространства полуфантомной цепи известен точно и равен  $W_{\text{пф}}^{\text{конт}} = 4\pi\omega_d^{N-1}$ ,  $W_{\text{пф}}^{\text{реш}} = 6 \cdot 5^{N-1}$ . Избыточная энтропия относительно фантомной цепи отрицательна и составляет соответственно  $\Delta S_{\text{пф}}^{\text{конт}} = (N - 1)\ln(1 - (d/2)^2)$ ,  $\Delta S_{\text{пф}}^{\text{реш}} = (N - 1)\ln 5 / 6$ .

Несмотря на невозможность пересечения мономеров, находящихся в цепи на расстоянии двух сегментов друг от друга, более далекие по цепи мономеры могут пересекаться. Поэтому среди полуфантомных цепей в компьютерном эксперименте определяется доля самонепересекающихся цепей  $v_{\text{снп}}$ . Избыточная энтропия самонепересекающихся цепей относительно полуфантомных составляет  $\Delta S_{\text{снп}} = \ln v_{\text{снп}}$ .

Наличие "стенки" уменьшает доступную для полимера область конформационного пространства. Среди самонепересекающихся цепей в компьютерном эксперименте определяется доля  $v_+$  непроникающих в "стенку" цепей. Ее избыточная энтропия относительно самонепересекающихся цепей составляет  $\Delta S_+ = \ln v_+$ .

Общая избыточная энтропия относительно фантомной цепи равна

$$\Delta S = \Delta S_{\text{пф}} + \Delta S_{\text{снп}} + \Delta S_+ = \Delta S_{\text{пф}} + \ln(v_{\text{снп}} v_+).$$

Здесь все величины следует понимать как функции длины цепи  $N$ , диаметра мономеров  $d$  и расстояния между нулевым мономером и "стенкой"  $z_0$ :  $\Delta S = \Delta S(N, d, z_0)$ ,  $v_{\text{снп}} = v_{\text{снп}}(N, d)$ ,  $v_+ = v_+(N, d, z_0)$  (для решеточного случая: зависимости от  $d$  нет).

Определение значений  $v_{\text{снп}}v_+$  проводится по следующей схеме. Строится полуфантомная цепь с фиксированными длиной и диаметром мономеров с расположенным в начале координат нулевым мономером. На каждом МК-шаге случайным образом происходит перестройка цепи с сохранением ее полуфантомности. Для каждой конформации определяется, является ли она самонепересекающейся. Если да, то рассчитывается минимальная  $z$ -координата всех мономеров  $\xi = \min_{0 \leq i \leq N} z_i$ . Очевидно, что данная величина лежит в пределах  $-N \leq \xi \leq 0$ . Этот отрезок  $[-N; 0]$

разбивается на  $N_b = 100$  "ящиков"-полуинтервалов с открытыми верхними концами:  $[-N/N_b; 0)$ ,  $[-2N/N_b; -N/N_b)$ ,  $[-3N/N_b; -2N/N_b)$ , ...,  $[-N; -(N_b - 1)N/N_b)$ ; и для случая  $\xi = 0$  заводится отдельный нулевой "ящик" (для решеточного случая:  $N_b = N$ , каждому значению  $\xi$ , включая нулевое, соответствует свой "ящик"). Еще один  $(N_b + 1)$ -й "ящик" отводится для самопересекающихся цепей. Блуждания по этим "ящикам" осуществляются с помощью алгоритма ВЛ [ 8—10 ], в результате чего определяется функция распределения  $\Omega$ .

Доля самонепересекающихся цепей равна

$$v_{\text{снп}} = \sum_{i=0}^{N_b} \Omega_i = 1 - \Omega_{N_b+1}.$$

$\Omega_0$  — доля самонепересекающихся и непроникающих в "стенку" цепей при нулевом ( $z_0 = 0$ ) расстоянии между нулевым мономером и "стенкой".  $\Omega_0 + \Omega_1$  — доля самонепересекающихся и непроникающих в "стенку" цепей при расстоянии между нулевым мономером и "стенкой", равном  $z_0 = N/N_b$ . И так далее. В итоге получаются значения

$$v_{\text{снп}} v_+ \Big|_{z_0=kN/N_b} = \sum_{i=0}^k \Omega_i, \quad k = 0, 1, \dots, N_b.$$

В результате одного численного эксперимента определяются доли самонепересекающихся и непроникающих в "стенку" цепей как функции расстояния между нулевым мономером и "стенкой" при фиксированных длине и диаметре мономеров. Далее берутся другие значения длины и диаметра мономеров и вся процедура повторяется.

**Результаты.** Ниже на рис. 1, 2 и 3 представлены рассчитанные доли непроникающих в "стенку" цепей и удельные избыточные энтропии в зависимости от расстояния между нулевым мономером и "стенкой".

При любом диаметре мономеров увеличение длины цепи приводит к увеличению возможности проникновения полимера в "стенку", поэтому для любого расстояния  $z_0$  доля  $v_+$  уменьшается с увеличением  $N$ , что наблюдалось при моделировании с другими  $d$ .

При нулевом диаметре мономеров полуфантомная цепь превращается в фантомную, для которой известна доля непроникающих в "стенку" цепей, начинающихся от нее ( $z_0 = 0$ ), а также асимптотическое поведение при  $N \rightarrow \infty$  [16]:

$$v_+^{\text{теор}}(N) \Big|_{z_0=0, d=0} = \frac{(2N-1)!!}{(2N)!!} \sim \frac{1}{\sqrt{\pi N}}. \quad (1)$$

Сравним результаты моделирования (крайние левые точки графиков на рис. 1, а) со значениями согласно (1) в зависимости от  $1/\sqrt{\pi N}$  (рис. 4). Как видно, численные и теоретические данные прекрасно согласуются между собой и выходят на асимптотическую прямую.

Цепи длиной всего в один сегмент при любом диаметре мономеров ведут себя как фантомные. Легко увидеть, что для них  $v_+$  линейно зависит от  $z_0$  (на отрезке  $[0;1]$ ):  $v_+^{\text{теор}}(z_0) \Big|_{N=1, d \text{ — любое}} = 0,5 + 0,5z_0$ . Эта зависимость прекрасно согласуется с полученными данными (для  $d = 0$  см. рис. 1, а). Зависимости  $v_+(z_0)$  для  $N = 1$  при любом диаметре мономеров являются линейными, начинаются в точке  $(0, 0,5)$  и заканчиваются в точке  $(1, 1)$ .

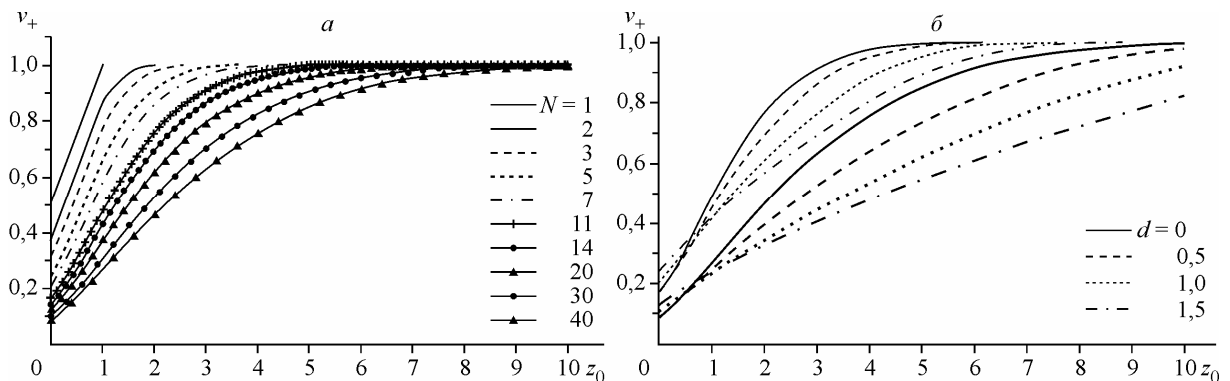


Рис. 1. Зависимость доли непроникающих в "стенку" континуальных цепей  $v_+$  от расстояния  $z_0$  между нулевым мономером и "стенкой" для полимеров: различной длины  $N$  с диаметром мономеров  $d = 0$  (фантомная цепь) (а); при различных диаметрах мономеров  $d$  для цепей длиной  $N = 11$  (верхняя группа линий) и  $N = 40$  (нижняя группа линий) (б)

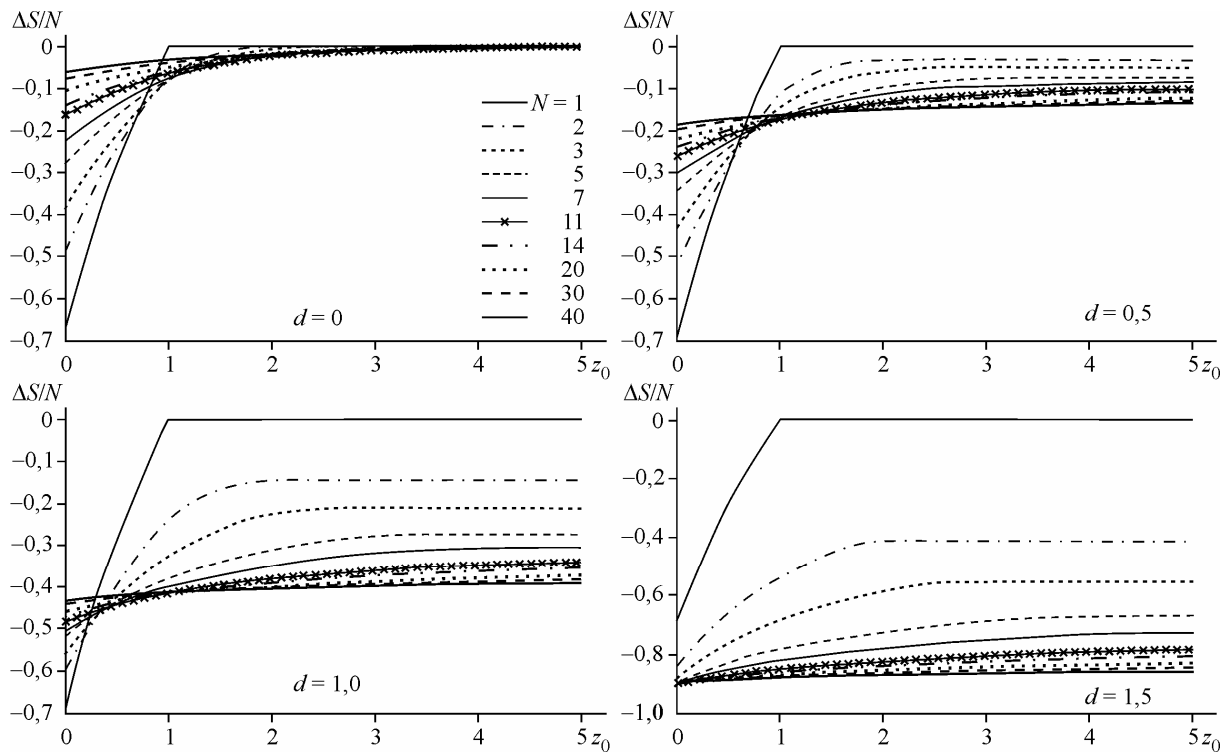


Рис. 2. Зависимость удельной избыточной энтропии непроникающих в "стенку" цепей  $\Delta S/N$  от расстояния  $z_0$  между нулевым мономером и "стенкой" для полимеров различной длины  $N$

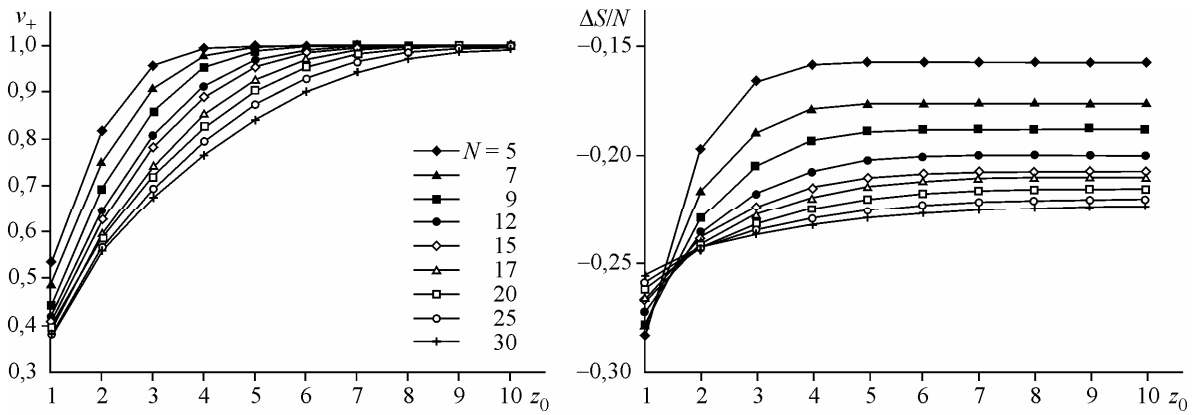
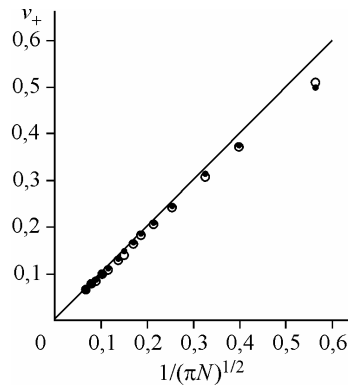


Рис. 3. Зависимость доли непроникающих в "стенку" решеточных цепей  $v_+$  и их удельной избыточной энтропии  $\Delta S/N$  от расстояния  $z_0$  между нулевым мономером и "стенкой" для полимеров различной длины  $N$  (линии проведены для отслеживания взглядом)

Рис. 4. Сравнение долей непроникающей в "стенку" фантомной цепи с расположенным на "стенке" нулевым мономером ( $z_0 = 0$ ), определенных в численном эксперименте (круги) и по формуле (1) (точки)



Приведенные соответствия служат контролем надежности используемых в работе алгоритмов.

### ТЕРМИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ

**Описание модели.** Далее были исследованы системы с леннард-джонсовским взаимодействием между элементами. Взаимодействие мономер—мономер задается потенциалом

$$U_{\text{мм}}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{d}{r} \right)^{12} - \left( \frac{d}{r} \right)^6 \right].$$

Константа  $\varepsilon$  полагается равной единице,  $d$  — диаметр мономеров. Считается, что при расстоянии между мономерами  $r < d$  происходит самопересечение полимера.

"Стенка" располагается в плоскости  $xOy$ , взаимодействие мономер—"стенка" описывается потенциалом

$$U_{\text{мс}}(z) = \frac{2\pi\varepsilon}{3} \left[ \frac{2}{15} \left( \frac{d}{z} \right)^9 - \left( \frac{d}{z} \right)^3 \right].$$

Мономер,  $z$ -координата которого оказывается меньше  $\sqrt[9]{\frac{2}{15}}d \approx 0,715d$ , считается проникающим в "стенку".

Для решеточной модели контакту мономер—мономер сопоставляется энергия  $\varepsilon_1$ , контакту мономер—"стенка" — энергия  $\varepsilon_2$ .

В силу симметрии нулевой мономер помещается на оси  $z$ . Полимер строится как полуфантомная цепь, и все изменения конформации при ее модификациях (см. ниже) сохраняют его полуфантомность и расположение нулевого мономера на оси  $z$ . Разрешены самопересечения и проникновения полимера в "стенку", которые учитываются должным образом. Ограничения вводятся только на нулевой мономер: ему запрещено накладываться на "стенку" и удаляться от нее на расстояния, большие  $N$ .

На каждом МК-шаге конформация полимера изменяется одним из трех способов: 1) случайным выбором мономера (исключая  $N$ -й) и перестройкой случайным образом "хвоста" цепи, начиная от выбранного мономера; 2) отбрасыванием небольшой части в начале цепи (случайной длины от 1 до 5 сегментов), сдвигом оставшейся части к оси  $z$  и достраиванием "хвоста" до прежней длины; 3) сдвигом всей цепи параллельным переносом вдоль оси  $z$  на случайное расстояние в пределах от  $-1$  до  $1$  (для решеточного случая — на  $\pm 1$ ). Способы изменения выбирались с вероятностями 0,45, 0,45 и 0,1 соответственно. Для шагов второго типа, если оказывалось, что после перестройки цепи нулевой мономер выходил за разрешенные пределы, вся цепь параллельным переносом сдвигалась в ближайшее разрешенное (для нулевого мономера) положение. Для шагов третьего типа, при нахождении нулевого мономера близко к границам разрешенной ему области, интервал возможного сдвига цепи уменьшался.

Для каждой конформации определяется, является ли она самонепересекающейся и непроникающей в "стенку". Если является, то в континуальном случае рассчитывается энергия системы

$$U = \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U_{\text{мм}}(r_{ij}) + \sum_{i=0}^N U_{\text{мс}}(z_i).$$

Диапазон изменения энергии разбивается на "ящики". В решеточном случае рассчитывается число контактов мономеров между собой  $i$  и число контактов мономеров со "стенкой"  $j$ . Каждой паре  $\{i; j\}$  сопоставляется "ящик" и энергия  $E_{ij} = i \cdot \varepsilon_1 + j \cdot \varepsilon_2$ . К указанным "ящикам" добавляются еще два: один для самопересекающихся цепей, другой для самонепересекающихся, но проникающих в "стенку" цепей. Блуждания по всем этим "ящикам" осуществляются с помощью алгоритма ВЛ, в результате чего определяется функция распределения  $\Omega$ , используя которую можно рассчитать термодинамические характеристики системы по общей формуле

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_i f_i \Omega_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i \Omega_i e^{-\beta E_i}},$$

где  $f_i$  — значение искомой величины, соответствующее "ящику" с индексом  $i$ ;  $E_i$  — энергия;  $\beta$  — обратная температура. Значения  $f_i$  рассчитываются в ходе работы программы.

Рассчитываются внутренняя энергия  $\langle E \rangle$ , теплоемкость  $C$ , средний квадрат радиуса инерции цепи  $\langle R_1^2 \rangle$ , средний квадрат расстояния между концами цепи  $\langle h^2 \rangle$  и среднее расстояние (высота)  $\langle Z \rangle$  от полимера до "стенки" как функции температуры.

**Результаты.** На рис. 5 представлены температурные зависимости  $\langle E \rangle$ ,  $C$ ,  $\langle R_1^2 \rangle$  и  $\langle Z \rangle$  для континуальной модели.

Видно, что при понижении температуры происходит осаждение полимера на поверхность. При этом диапазон температур, в котором происходит высаживание, не зависит от длины полимера. Одновременно с осаждением полимера на поверхность происходит его компактизация. Можно отметить, что для цепи длиной 10 сегментов и диаметром мономеров 1,8 при понижении температуры наблюдается сначала незначительный рост размеров. Это связано с асинхрон-

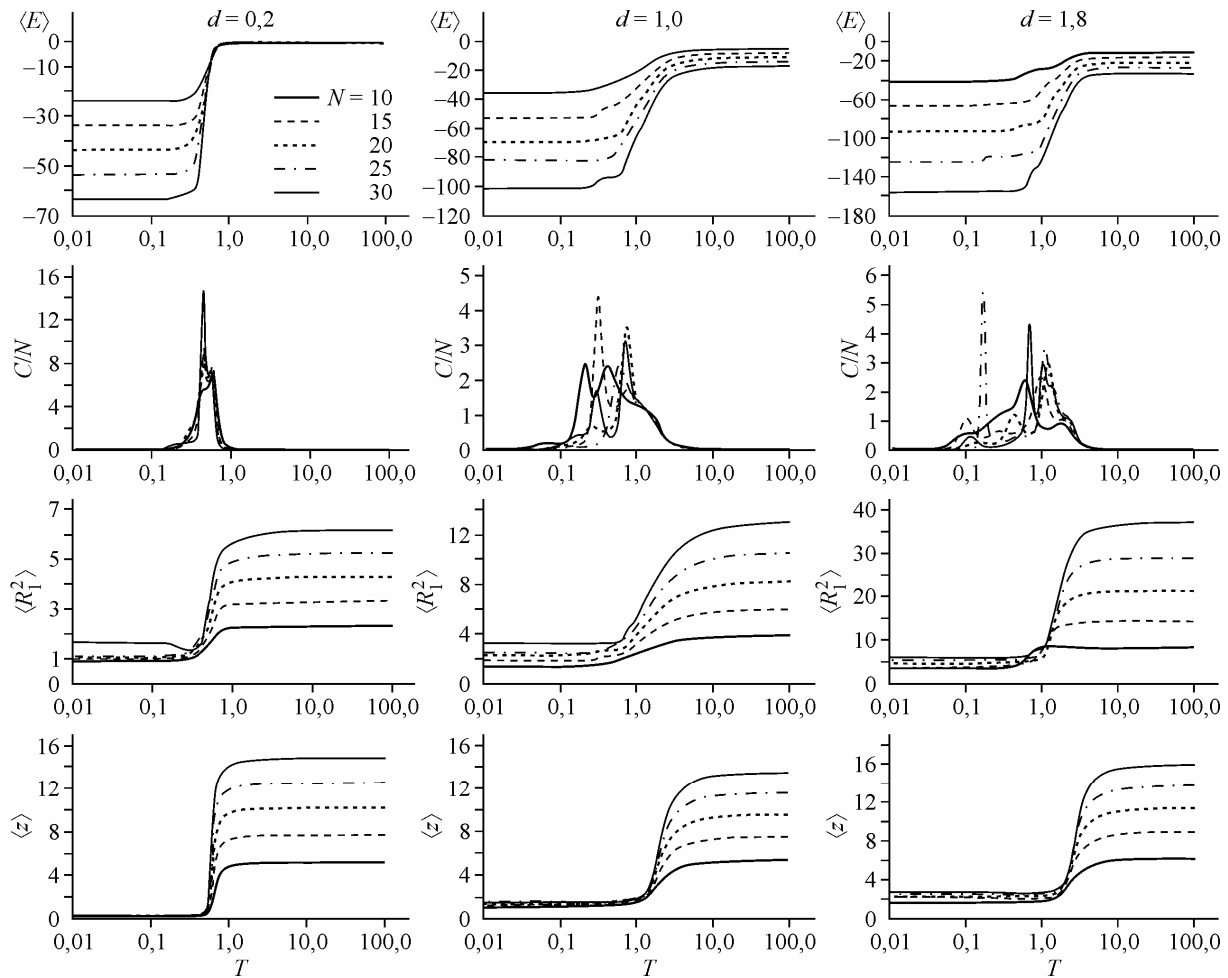


Рис. 5. Температурные зависимости внутренней энергии  $\langle E \rangle$ , удельной теплоемкости  $C/N$ , среднего квадрата радиуса инерции  $\langle R_1^2 \rangle$  и среднего расстояния (высоты) от полимера до "стенки"  $\langle Z \rangle$  для полимеров различной длины  $N$  и при различных диаметрах мономеров  $d$  (для континуальной модели). Энергия приведена в единицах  $\epsilon_2$ , температура — в единицах  $\epsilon_2/k_B$ , теплоемкость — в единицах  $k_B$



ностью процессов осаждения и компактизации. Сначала происходит осаждение, в результате чего полимерный клубок расплывается как блин у "стенки", что и приводит к наблюдаемому увеличению его радиуса инерции. И лишь дальнейшее уменьшение температуры приводит к компактизации полимера, но не в объеме, а в некотором слое рядом со "стенкой".

Более выраженная асинхронность наблюдается при определенных параметрах для решеточной модели, к которой мы и переходим. Во всех расчетах значение  $\varepsilon_2$  брали равным  $-1$ , а значение  $\varepsilon_1$  варьировали в пределах одного порядка в большую и меньшую стороны с разными знаками.

На рис. 6 представлены температурные зависимости внутренней энергии, теплоемкости, среднего квадрата расстояния между концами цепи и среднего расстояния (высоты) от полимера до "стенки".

Видно, что при высокой температуре расстояние до стенки большое, однако в некотором диапазоне температур наблюдается переход: полимер высаживается на подложку. Высаживание происходит синхронно вне зависимости от значения энергии  $\varepsilon_1$ . Только при сильном взаи-

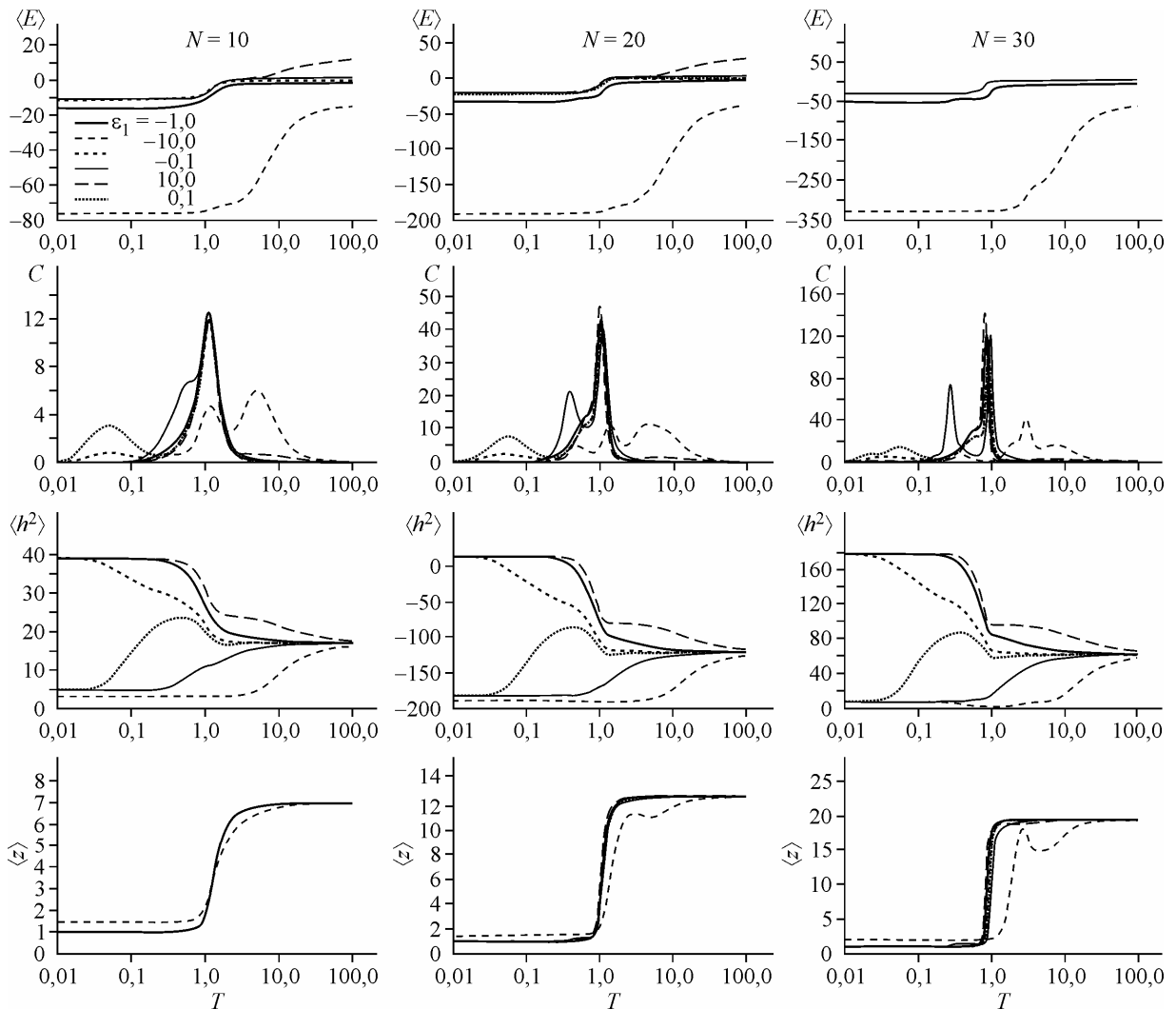


Рис. 6. Температурные зависимости внутренней энергии  $\langle E \rangle$ , теплоемкости  $C$ , среднего квадрата расстояния между концами цепи  $\langle h^2 \rangle$  и среднего расстояния (высоты) от полимера до "стенки"  $\langle Z \rangle$  для различных значений  $\varepsilon_1$  (другая энергия фиксировалась:  $\varepsilon_2 = -1$ ) и при различных длинах полимера  $N$  (для решеточной модели).

Энергия выражена в единицах  $\varepsilon_2$ , температура — в единицах  $\varepsilon_2/k_B$ , теплоемкость — в единицах  $k_B$

модействии полимера с самим собой ( $\varepsilon_1 = -10$ ) переход происходит при более высокой температуре, а среднее расстояние до поверхности при низких температурах больше, чем при любом другом взаимодействии. Это объясняется тем, что он высаживается на поверхность в два слоя, в отличие от остальных рассмотренных случаев, когда полимер высаживается на поверхность в один слой.

Полимер при высоких температурах имеет один и тот же размер, а при низких температурах его размер зависит от знака  $\varepsilon_1$ . При уменьшении температуры происходит изменение размеров полимера, которое может предшествовать осаждению ( $|\varepsilon_1| = 10$ ), проходить синхронно с ним ( $|\varepsilon_1| = 1$ ) или после него ( $|\varepsilon_1| = 0,1$ ). В последнем случае высаживание полимера на поверхность сопровождается увеличением его размеров, поскольку он "не успевает" компактизоваться до того, как сядет на поверхность.

На всех графиках теплоемкости наблюдается характерный пик в районе перехода ( $T \approx 1$ ). Однако для некоторых значений  $\varepsilon_1$  видны менее выраженные пики, соответствующие переходным процессам изменения размеров полимера.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использованный нами вариант метода Монте-Карло, включающий алгоритм Ванга—Ландау, позволяет получать функцию распределения системы по энергиям в широком диапазоне значений, что в свою очередь дает возможность строить температурные зависимости интересующих нас величин: внутренней энергии, теплоемкости, среднего расстояния между концами полимера и других. В работе показана возможность изучения поведения полимера при наличии либо отталкивающей стенки, либо стенки с притяжением. Не представляет существенно затруднения включить в рассмотрение более сложные ограничения, например, рассмотреть цепочку в щели или канале. Возрастающие мощности вычислительных систем позволяют также увеличивать длину моделируемых цепочек и размеры изучаемых систем.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 08-02-00041а.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N. et al.* // J. Chem. Phys. – 1953. – **21**. – P. 1087.
2. *Binder K.* Monte Carlo Methods in Statistical Physics. – Berlin: Springer, 1979.
3. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. – Oxford: Clarendon, 1987.
4. *Lyubartsev A.P., Martynovskii A.A., Shevkunov S.V., Vorontsov-Velyaminov P.N.* // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**. – P. 1776.
5. *Marinari E., Parisi G.* // Europhys. Lett. – 1992. – **19**. – P. 451.
6. *Berg B.A., Neuhaus T.* // Phys. Rev. Lett. – 1992. – **68**. – P. 9.
7. *Lee J.* // Phys. Rev. Lett. – 1993. – **71**. – P. 211.
8. *Wang F., Landau D.P.* // Phys. Rev. Lett. – 2001. – **86**. – P. 2050.
9. *Vorontsov-Velyaminov P.N., Volkov N.A., Yurchenko A.A.* // J. Phys. A: Math. Gen. – 2004. – **37**. – P. 1573.
10. *Volkov N.A., Yurchenko A.A., Lyubartsev A.P., Vorontsov-Velyaminov P.N.* // Macromol. Theory Simul. – 2005. – **14**. – P. 491.
11. *Воронцов-Вельяминов П.Н., Юрченко А.А.* // Вычислительные методы и программирование. – 2006. – **7**. – С. 310.
12. *Юрченко А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н.* // Вестник Санкт-Петербургского ун-та, сер. 4. – 2007. – Вып. 3. – С. 60.
13. *Воронцов-Вельяминов П.Н., Волков Н.А., Юрченко А.А., Любарцев А.П.* / В кн. "Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров". Гл. 4. – М.: Изд-во ЛИБРОКОМ, 2009. – С. 121 – 173.
14. *Воронцов-Вельяминов П.Н., Волков Н.А., Юрченко А.А., Любарцев А.П.* // Высокомолекуляр. соединения. Серия А. – 2010. – **52**, № 7. – С. 1133.
15. *Volkov N.A., Vorontsov-Velyaminov P.N., Lyubartsev A.P.* // Phys. Rev. E. – 2007. – **75**. – P. 016705.
16. OEIS, [www.research.att.com/~njas/sequences/](http://www.research.att.com/~njas/sequences/), отношение последовательности A000984 к A000302.