

# Метод Монте-Карло для исследования цепных и кольцевых полимеров

## Введение

В настоящей лабораторной работе рассматриваются методы моделирования полимеров. Сначала приводятся краткие сведения о методе Монте-Карло его применении в статистической механике. Затем подробно рассматриваются метод энтропического моделирования и алгоритм Ванга – Ландау. Далее описано применение этого алгоритма для моделирования полимера в виде свободно сочлененной цепи. В заключении следуют задания для самостоятельного выполнения.

## 1. Метод Монте-Карло в классической статистической механике

Задачи равновесной статистической термодинамики классических систем можно свести к вычислению статистического интеграла в каноническом ансамбле:

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \exp\{-\beta E(p, q)\} dp dq ,$$

где  $N$  — число частиц, находящихся в объёме  $V$  при температуре  $T$ ,  $\beta = 1/kT$ ;  $E(p, q)$  — полная механическая энергия частиц;  $p, q$  — 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 получаем:

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} \int \exp\{-\beta U(q)\} dq ,$$

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 конфигурационного интеграла

$$Q(N, V, T) = \int \exp\{-\beta U(q)\} dq .$$

От интегрирования по координатам можно перейти к интегрированию по энергии:

$$Q = \int \Omega(E) \exp\{-\beta E\} dE , \tag{1}$$

$$\Omega(E) = \int \delta(U(q) - E) dq ,$$

где  $\Omega(E)$  — объём части конфигурационного пространства, в которой энергия системы лежит в пределах от  $E$  до  $E + dE$ .

Вычисления по приведённым формулам в общем случае возможны только численными методами. Поэтому от интегралов следует перейти к интегральным суммам. Диапазон изменения энергии системы  $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$  разбивается на конечное число ( $N_b$ ) равных отрезков. Определяются значения  $\Omega(E_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, N_b$ . О том, как их находят, рассказано в двух следующих параграфах. В итоге, для любой величины  $f$  её средние канонические могут быть вычислены по формуле

$$\langle f \rangle(\beta) = \frac{\sum_{i=1}^{N_b} f_i \Omega_i \exp\{-\beta E_i\}}{\sum_{i=1}^{N_b} \Omega_i \exp\{-\beta E_i\}} , \quad (2)$$

где  $f_i$  — значение величины  $f$  для  $i$ -го отрезка энергии. Поскольку  $\Omega(E)$  входит линейно и в числитель, и в знаменатель формулы (2), то  $\Omega(E)$  можно понимать не только как объём, но и как долю конфигурационного пространства, соответствующую энергии  $E$ . В каждом состоянии (конфигурации) система обладает определённой энергией. Т. е. каждому состоянию (конфигурации) системы можно сопоставить точку на энергетической шкале (оси) в пространстве энергий (пространство одномерно, хотя можно придумать ситуации с большей размерностью). Последовательности случайных изменений конфигурации системы соответствует случайное блуждание точки в пространстве энергий. Моделируя процесс случайных блужданий с помощью метода Монте-Карло (МК) и зная или вычисляя величины  $\Omega_i$ , мы можем находить средние значения физических величин.

## 2. Алгоритм энтропического моделирования

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

Напишем конфигурационный 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 конфигурационном пространстве 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  $P(E) \sim e^{A(E)} = e^{S(E) - J(E)}$ , где  $A(E)$  — произвольная функция,  $J(E) = S(E) - A(E)$ , 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 из определения энтропии следует

$$\frac{p(q_1 \rightarrow q_2)}{p(q_2 \rightarrow q_1)} = \frac{\Omega(E(q_1))}{\Omega(E(q_2))}.$$

Таким образом, если при некотором выборе вероятностей перехода получить равномерное посещение энергетических состояний, то можно вычислить плотность состояний  $\Omega(E)$ , а следовательно, и конфигурационный интеграл  $Q(\beta)$ .

### 3. Алгоритм Ванга — Ландау

Алгоритм Ванга — Ландау является реализацией метода энтропического моделирования. Он решает проблему подбора подходящих вероятностей перехода для получения требуемого при энтропическом моделировании равномерного посещения энергетических состояний и, следовательно, позволяет получить плотность состояний  $\Omega(E)$ . Алгоритм состоит в следующем.

Диапазон изменения энергии системы  $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$  разбивается на конечное число ( $N_b$ ) равных отрезков («ящиков»). Заводится массив  $\Omega$ , состоящий из  $N_b$  элементов, каждый из которых соответствует отрезку разбиения энергии. Изначально все элементы  $\Omega_k$  берутся равными единице. Моделирование системы выполняется в течение  $M$  серий с разным числом шагов. В процессе вычислительного эксперимента на каждом шаге метода Монте-Карло происходит изменение конфигурации 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

$$p(E_1 \rightarrow E_2) = \min \left( 1, \frac{\Omega_i}{\Omega_j} \right). \quad (3)$$

В случае отказа система возвращается в исходное состояние. После принятия или не принятия новой конфигурации системы всё повторяется на новом МК-шаге. Напомним, что для изменения состояния системы с некоторой вероятностью  $p$ , генерируется случайным образом число  $0 \leq r \leq 1$ . Если  $r \leq p$ , то изменение состояния принимается, в противном случае состояние системы не изменяется.

Каждый раз при посещении  $k$ -го «ящика» (в случае принятия изменений системы  $k = j$ , при отказе  $k = i$ ) проводится изменение  $k$ -го элемента массива  $\Omega$ . Он умножается на инкремент  $a > 1$ , т. е.

$$\Omega_k \rightarrow \Omega_k \cdot a$$

(в работе Ванга и Ландау<sup>1</sup>  $a$  изначально бралось равным  $a = a_0 = e \approx 2,71828$ ). На протяжении серии МК-шагов величина инкремента остаётся неизменной. На каждой последующей серии значение параметра  $a$  уменьшается. Это обеспечивает более точную настройку элементов массива  $\Omega$ . В работе Ванга и Ландау использовалось рекуррентное соотношение

$$a_m = \sqrt{a_{m-1}},$$

где  $m = 1, \dots, M$  — номер серии. Отметим, что для модификации величины  $a$  подходит любая функция, которая монотонно стремится к единице. В результате использования этого алгоритма происходит автоматическая (динамическая) настройка весов вероятности перехода (3),

---

<sup>1</sup> Wang F., Landau D. P. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. Phys. Rev. Lett., 2001, v. 86, pp. 2050–2053.

которые одновременно являются плотностями состояний. По окончании вычислительного эксперимента производится нормирование массива  $\Omega$  на единицу:

$$\Omega_k \rightarrow \frac{\Omega_k}{\sum_{i=1}^{N_b} \Omega_i}.$$

Получившийся массив  $\Omega$ , согласно выражению (1) определяет функцию распределения по энергиям.

Одновременно с массивом  $\Omega$  заводится массив посещений  $V$ , элементы которого изначально равны нулю. На каждом МК-шаге в ячейку  $V_k$ , соответствующую посещению  $k$ -го «ящика», добавляется единица. Критерием того, что моделирование выполняется правильно, является равномерность с достаточной степенью точности гистограммы посещений. В работе Ванга и Ландау относительное отклонение получаемого распределения от равномерного не превышало 20 %.

В том случае, если система может принимать состояния с энергией меньшей  $E_{\min}$  или большей  $E_{\max}$ , заводятся дополнительные «ящики»: один для  $E \leq E_{\min}$ , второй для  $E \geq E_{\max}$ . В ряде систем возможны самоналожения, или самопересечения. Например, наложение молекул друг на друга при моделировании молекул в виде упругих шариков. Формально значение энергии системы при наличии самопересечений обращается в бесконечность. Однако зачастую бывает полезно отдельно отслеживать самопересекающиеся состояния. Поэтому этим состояниям ставится в соответствие ещё один «ящик», а если доля самопересекающихся состояний велика, то несколько «ящиков», соответствующих разному числу самопересечений. Например, для фантомных цепей полимеров объёмом конфигурационного пространства известен (подробнее об этом будет рассказано в следующем параграфе), а для самонепересекающихся — нет. При этом самонепересекающиеся цепи являются подмножеством фантомных. Можно провести МК-эксперимент с фантомной цепью, сложить доли всех самонепересекающихся состояний (или из единицы вычесть доли всех самопересекающихся состояний), умножить на объём конфигурационного пространства фантомной цепи и получить объём конфигурационного подпространства самонепересекающейся цепи. Алгоритм при этом не меняется: на каждом МК-шаге система «переходит» из одного «ящика» в другой, этот переход принимается с вероятностью (3), изменяются соответствующие элементы массивов  $\Omega$  и  $V$ , и всё повторяется на новом МК-шаге.

Описанную выше процедуру можно сделать более удобной для машинного счёта, если перейти к энтропии состояний  $S(E)$ :

$$S(E) = \ln \Omega(E) .$$

Вместо массива  $\Omega$  заводится массив энтропий  $S$ . В таком случае, вероятность перехода (3) переписывается как

$$p(E_1 \rightarrow E_2) = \min(1, \exp\{S_i - S_j\}) .$$

Вместо изменения  $\Omega_k$  на  $\Omega_k \cdot a$  на каждом МК-шаге, будет изменяться энтропия принятого состояния

$$S_k \rightarrow S_k + \Delta S_m ,$$

где  $\Delta S_m = \ln a_m$ , индекс  $m$  — номер серии. По окончании вычислительного эксперимента функция распределения по энергиям вычисляется по формуле:

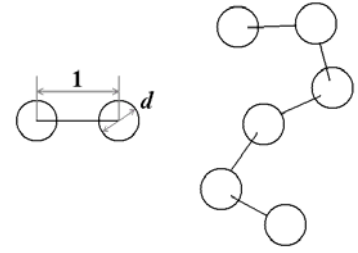
$$\Omega_k = \frac{\exp(S_k)}{\sum_i \exp(S_i)} .$$

В лабораторной работе добавка к энтропии  $\Delta S_m$  уменьшается от серии к серии согласно соотношению  $\Delta S_m = \Delta S_0 \cdot c^{m-1}$ , где  $\Delta S_0 = 0,1$  — начальное значение добавки к энтропии,  $c = 0,9$ ,  $m$  — номер серии. Вы можете выбрать любой другой алгоритм изменения добавки к энтропии и внести его в программу. Проводится  $M = 67$  серий, в которых число МК-шагов постепенно увеличивается обратно пропорционально добавке к энтропии  $\Delta S_m$ . За 67 серий проводится около 10 млн МК-шагов.

Отметим, что при использовании алгоритма Ванга — Ландау не является обязательным получение равномерного посещения состояний, сортируемых *именно по энергии*. К примеру, в рассматриваемом в лабораторной работе применении алгоритма к континуальной полимерной системе (в отличие от полимерных систем на решетке) используется равномерное распределение цепей по параметру  $\xi$  (наименьшему расстоянию между несоседними мономерами). В этом случае нет прямой необходимости говорить о распределении по энергиям.

#### 4. Свободносочленённая цепь

Исследуемой моделью является свободносочленённая цепь с длиной сегмента равной 1, в узлах которой расположены твёрдые шарики (мономеры) диаметром  $d$ . Цепь называется фантомной, если  $d = 0$ . Конфигурацию полимера принято называть конформацией. Поэтому здесь и далее вместо слов «конфигурация» и



«конфигурационное пространство» используются соответственно «конформация» и «конформационное пространство». Конформационное пространство цепи является подпространством (подмножеством) конформационного пространства фантомной цепи той же длины. При нулевом диаметре мономеров цепь превращается в фантомную, и ей доступно всё конформационное пространство фантомной цепи. При ненулевом диаметре мономеров доступная область конформационного пространства уменьшается. Т. о., уменьшается объём доступной области конформационного пространства. Это и называется эффектом исключённого объёма. Всё взаимодействие в системе сводится только к эффекту исключённого объёма из-за запрета наложения мономеров друг на друга. Взаимодействие состоит в том, что любые два мономера могут находиться на расстоянии больше  $d$  и не могут находиться на расстоянии меньше  $d$  друг от друга. Силовое взаимодействие не выражается гладкой функцией (потенциальная энергия равна либо нулю, либо бесконечности).

Исключённый объём характеризуется избыточной энтропией системы по сравнению с фантомной цепью той же длины. Энтропию фантомной цепи можно определить как  $S_0 = \ln W_0$ , где  $W_0 = (4\pi)^N$  — объём конформационного пространства фантомной цепи,  $N$  — число сегментов цепи. Для полимера с конечным диаметром мономеров объём конформационного пространства уменьшается с  $W_0$  до  $W(d) = W_0 \cdot v(d)$ ,  $v(d) < 1$ , а энтропия — с  $S_0$  до  $S(d) = S_0 + \ln v(d)$ . Таким образом, избыточная энтропия равна  $\Delta S(d) = S(d) - S_0 = \ln v(d) < 0$ , а исключённый объём —  $W_0 - W(d)$ . Для определения значения  $v(d)$  будем проводить случайные блуждания в конформационном пространстве фантомной цепи.

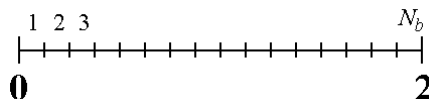
В предложенной здесь реализации случайных блужданий начальные конформации цепей строятся следующим образом. Для построения фантомной цепи случайным образом генерируются  $N$  пар переменных  $(\theta_i, \varphi_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), являющихся локальными сферическими координатами центра  $i$ -го мономера в системе координат, в которой центр  $(i-1)$ -го мономера находится в начале координат, а оси параллельны лабораторным осям. Угол  $\varphi_i$  равномерно выбирается случайным образом из отрезка  $0 \leq \varphi_i \leq 2\pi$ ,  $\cos \theta_i$  равномерно выбирается случайным образом из отрезка  $-1 \leq \cos \theta_i \leq 1$ . Далее все локальные координаты переводятся в лабораторные декартовы координаты. В лабораторной системе отсчёта центр нулевого мономер-

ра располагается в начале координат  $\mathbf{r}_0 = (0, 0, 0)$ . Положение центров мономеров  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  определяется из рекурсивного соотношения:

$$\begin{cases} x_i = x_{i-1} + \sin \theta_i \cos \varphi_i, \\ y_i = y_{i-1} + \sin \theta_i \sin \varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \\ z_i = z_{i-1} + \cos \theta_i, \end{cases}$$

Конформация цепи изменяется одним из двух способов, выбираемых с равными вероятностями: 1) перестройкой «хвоста» цепи случайно выбранной длины; 2) отбрасыванием начала цепи случайно выбранной длины, смещением оставшейся части в начало координат и достраиванием «хвоста» цепи до прежней длины (рептации).

Конформации цепей сортируются по наименьшему расстоянию  $\xi$  между не соседними мономерами  $\xi = \min_{|i-j| \geq 2} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , где  $i, j$  — номера мономеров,  $\mathbf{r}_{i,j}$  — радиус-векторы центров мономеров. Очевидно, что данная величина лежит в пределах  $0 \leq \xi \leq 2$  (объясните, почему). Этот отрезок  $[0; 2]$  разбивается на  $N_b = 100$  «ящичков»-отрезков одинаковой длины:



В результате вычислительного эксперимента с использованием алгоритма Ванга — Ландау определяется функция распределения по «ящичкам» ( $\Omega_k$ ). Интегрирование (суммирование) этой функции от  $k$ -го до последнего «ящичка» даёт значение  $v(d_k) = \sum_{i=k}^{N_b} \Omega_i$ , где  $d_k = 2(k-1)/N_b$ .

Таким образом, в результате *одного* компьютерного эксперимента определяются значения избыточной энтропии  $\Delta S(d_k) = \ln v(d_k)$  для всего спектра диаметров мономеров ( $0 \leq d \leq 2$ ).

## 5. Задания

1. Запустите программу и проверьте равномерность посещения «ящичков» (файл «visit.txt»). Если вас не устраивает полученный результат, изменением переменных `ds0`, `c`, `mc0` и `sweep`, алгоритма уменьшения прибавки к энтропии (`ds=ds0*pow(c, j)`) и/или длинностей серий (`mc=int(mc0/ds)`) добейтесь меньшего отклонения от равномерного числа посещений по «ящичкам».



2. Измените алгоритм проверки пробного состояния системы на безусловный:
  - a) Напишите функцию `free()`, в которой новое состояние принимается без всяких условий, массив посещений увеличивается на единицу, а массив `S` не используется вообще;
  - b) напишите функцию `calc_omega_free()`, в которой массив посещений нормировался бы на единицу и полученные значения сохранялись в массив `omega`;
  - c) в главном теле программы измените вызываемые функции на написанные в пунктах a и b и запустите программу при том же полном числе совершаемых МК-шагов, что и в задании 1;
  - d) сравните полученные с использованием двух алгоритмов значения массива `omega` между собой.
3. Рассчитайте доли самонепересекающихся полимеров и избыточные энтропии в зависимости от диаметра мономеров. Постройте графики.
4. Повторите расчёты при других длинах полимера  $N$ . Значения  $N$  выбирайте из соображений разумной длительности счета, принимая во внимание, что число выполняемых в алгоритме операций растёт квадратично с ростом длины полимера.
5. Постройте зависимости удельной избыточной энтропии ( $\Delta S / N$ ) от обратной длины полимера ( $N^{-1}$ ) при различных диаметрах мономеров.
6. Сделайте выводы.