

Д. В. Ж у р к и н, А. Л. Р а б и н о в и ч (Петрозаводск, ПетрГУ, ИБ КарНЦ РАН). О вычислении энергии цепных молекул с учетом взаимозависимости трех последовательных торсионных углов для алгоритма Монте-Карло оценки средних.

Средние значения макроскопических наблюдаемых величин H макромолекул в физике выразить в конечной аналитической форме обычно не представляется возможным: фазовое пространство системы, как правило, многомерно, а энергия U в аналитическом виде не представлена. Но если заменить все фазовое пространство системы статистической выборкой и применить метод Монте-Карло (МК), можно получить оценку средних $\langle H \rangle$, а если предварительно вычислить некоторую часть энергии U , (например, энергию ближних взаимодействий U_{short}), то можно ускорить сходимость расчетов. Пусть N — количество атомов основной цепи макромолекулы. Предложен алгоритм расчета ее энергии U_{short} как суммы энергий U_{m_i} фрагментов цепи, когда каждый фрагмент содержит 3 последовательных угла внутреннего вращения вокруг связей основной цепи, $\varphi_i, \varphi_{i+1}, \varphi_{i+2}$, варьирование которых приводит к изменению взаимных положений атомов: $U_{\text{short}} = \sum_{i=1}^{N-3} U_{m_i}(\varphi_i, \varphi_{i+1}, \varphi_{i+2})$. Здесь m_i — индекс фрагмента: m — его идентификационный номер, который характеризует химическое строение фрагмента ($m = 1, 2, \dots, Q$, где Q — количество разных фрагментов, которые необходимы для конструирования макромолекулы по указанному правилу), а i — его номер в последовательности фрагментов вдоль по цепи. Алгоритм реализован для молекулярных цепей вида $CH_3 - (CH_2)_l - (CH = CH - CH_2)_d - (CH_2)_n - CH_3$ (где l, d, n — целые).

Для вычисления их энергии U_{short} были выделены следующие фрагменты: $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2CH_2$; $CH_3CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2CH_2$; $CH_2CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2CH_2$; $CH_2CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2CH$; $CH_2CH_2 - CH_2 - CH_2 - CHCHCH_2$; $CH_2CH_2 - CH_2 - CHCH - CH_2CH_2$; $CH_3CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2CH$; $CH_2CH_2 - CH_2 - CHCH - CH_2CH$; $CH_2CH_2 - CHCH - CH_2 - CHCHCH_2$; $CH_3 - CH_2 - CHCH - CH_2CH$; $CH_3CH_2 - CHCH - CH_2 - CHCHCH_2$; $CH_2CHCH - CH_2 - CHCH - CH_2CH$; $CH_2CHCH - CH_2 - CH_2 - CH_2CH_3$; $CHCH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$; $CHCH_2 - CHCH - CH_2 - CH_2CH_3$; $CH_2CHCH - CH_2 - CH_2 - CH_3$. Изменение торсионных углов в каждом фрагменте осуществляли вокруг тех трех связей, которые выделены дефисом. Для достижения цели на этапе предварительного вычисления энергий $U_m(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ фрагментов вводили весовые множители (1/3, 1/2 или 1) компонентов энергии. Эти множители согласованы между соседними фрагментами и исключали возможность того, что одни и те же слагаемые окажутся дважды (или более раз) просуммированы в итоговой энергии всей цепи. Избрали принцип равноправного относительно смежных фрагментов учета каждого компонента энергии. А именно, слагаемые энергии, которые зависят строго от одного варьруемого торсионного угла, учитывали с множителем 1/3 в трех фрагментах, в которых этот угол варьируется по мере продвижения вдоль по цепи. Слагаемые, зависящие строго от двух углов, — с

множителем $1/2$ в каждом из двух смежных фрагментов, в которых эти углы являются варьируемыми. Слагаемые, зависящие строго от трех углов, — с множителем 1 именно в том фрагменте, в котором эти углы варьируются. В энергии U_m каждого фрагмента из рассмотрения были вовсе исключены такие слагаемые, которые формально зависят от трех (или двух) углов вращения, но один из них в данном фрагменте не варьируется. Эти слагаемые включали в энергию U_m того смежного фрагмента, в котором варьируются все три (или два) угла. Учтены отличия весовых множителей в концевых фрагментах цепи от таковых в «срединных» фрагментах. Предложенный вид энергии позволил разработать эффективный алгоритм существенной выборки при генерировании конформаций цепных молекул методом МК.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 10-03-00201а) и программы Президента РФ — Ведущие научные школы (НШ-1642.2012.4).