

ОБЗОРЫ

УДК 532.74

**КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ
В КОМПЬЮТЕРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ****А.В. Теплухин***Институт математических проблем биологии РАН, Пущино, Россия**Статья поступила 7 октября 2015 г.*

Дан обзор и сравнительный анализ методов ограничения диапазона молекулярных взаимодействий в рамках концепции атом-атомных потенциалов. Основное внимание уделено проблеме расчета электростатической энергии в моделях с периодическими граничными условиями. В ходе многочисленных расчетов термодинамических и структурных характеристик воды, выполненных с помощью параллельных вычислений методом Монте-Карло, показано, что использование функциональных форм, имитирующих электрический потенциал экранированного заряда, позволяет достичь очень хороших результатов.

DOI: 10.15372/JSC20160820

К л ю ч е в ы е с л о в а: вода, Монте-Карло, метод Эвальда, параллельные вычисления.**ВВЕДЕНИЕ**

Компьютерное моделирование молекулярных систем позволяет применить фундаментальные теоремы статистической физики для расчета макроскопических характеристик различных веществ на основе их микроскопического описания. Изучение молекулярных моделей происходит посредством "вычислительных экспериментов", в которых компьютеры занимают исключительно важное место, выполняя функции машины времени и сверхмощного микроскопа одновременно. Однако случаи успешного использования этого способа для решения научных проблем в промышленности и медицине встречаются редко, так как они связаны с обработкой астрономических объемов данных, необходимых для представления исследуемых объектов на атомном уровне.

В этих условиях для теоретического анализа физико-химических процессов в живых клетках или композитных материалах остается единственное средство — переход к рассмотрению иерархической системы моделей, различающихся степенью детализации взаимодействующих частиц [1, 2]. Параметры для построения моделей верхних уровней получаются из расчетов с низкоуровневыми моделями меньшего размера. Роль полноатомной модели при таком походе уникальна: опираясь на квантово-механическое описание "из первых принципов", она может охватить сразу несколько "этажей" иерархической системы, существенно повышая надежность результатов.

Метод атом-атомных потенциалов, основные принципы которого были сформулированы А.И. Китайгородским [3], получил широкое распространение в компьютерном моделировании молекулярных систем. Ключевая идея этого метода — универсальность вида функции, описывающей энергию взаимодействия двух атомов [4]. Индивидуальные характеристики атомов, занимающих конкретные места в изучаемых молекулах, учитываются с помощью тщательно

подобранных и взаимно согласованных совокупностей констант, объединяемых в, так называемые, силовые поля. Особенно интенсивно (см. обзор [5]) эти работы велись в 1965—1985 гг. с использованием большого объема данных, полученных экспериментальными и квантово-химическими методами.

Современные версии силовых полей позволяют рассчитать с высокой точностью структурные и термодинамические характеристики различных веществ, используя одни и те же функциональные зависимости: потенциалы кулоновского и леннард-джонсовского типа для невалентных взаимодействий и простой квадратичный потенциал (закон Гука) для учета деформации валентных углов и химических связей.

Помимо поиска параметров потенциалов, компьютерное моделирование воды и водных растворов требует решения дополнительных задач, характерных для конденсированного состояния. Из-за ограниченности вычислительных ресурсов приходится рассматривать модели конечного размера, вводя периодические граничные условия [6, 7] (далее — ПГУ), как в физике твердого тела [8]. Полностью устраняя поверхностные эффекты, ПГУ делают моделируемую систему безграничной, но при этом она приобретает не свойственную жидкостям трансляционную симметрию. Тем не менее следует отметить, что погрешность, вносимая искусственной периодичностью, устраняется экстраполяцией к термодинамическому пределу результатов расчетов систем различного размера. Более того, именно периодичность позволяет получить удобные для расчета энергии системы формулы, учитывающие не только взаимодействия частиц* в основной ячейке, но и с их образами, заполняющими окружающее пространство.

Наибольшую известность получили два, крайних по своей сути, способа расчета потенциальной энергии моделей с ПГУ: метод ближайшего образа [6, 7] и подход, основанный на преобразовании "решеточных" сумм в быстро сходящиеся ряды (см. [9] для кулоновского и [10] для леннард-джонсовского потенциалов). В первом случае учитывается взаимодействие только с одним (ближайшим) образом частицы основной ячейки, во втором — со всеми ее 3D периодическими образами. В современной практике метод ближайшего образа применяется редко, причем не только из-за введения серьезных погрешностей в исследуемую модель, но и из-за низкой вычислительной эффективности (квадратичная зависимость от числа частиц). В то же время аналоги метода Эвальда, использующие сеточные аппроксимации зарядового распределения (например, PME [11]), напротив, получили широкое распространение в моделировании, обеспечивая и высокую точность, и производительность типа $N \ln N$ (N — число парциальных зарядов в ячейке).

В теории алгоритмов понижение вычислительной трудоемкости до $N \ln N$ считается очень крупным достижением, однако даже и в этом случае удвоение линейного размера модели потребует увеличения времени работы компьютера более чем в десять раз. Распараллеливание внутренних циклов в программах, использующих метод PME [11], всего лишь уменьшает остроту проблемы, но не устраняет ее, так как максимальное ускорение расчетов определяется не количеством используемых процессоров, а долей нераспараллеленного кода программы [12].

Радикальным средством решения проблемы роста объема вычислений с увеличением размера модели является доменная (пространственная) декомпозиция [13]. Поскольку при этом большая исходная задача разбивается на несколько одновременно исполняемых подзадач меньшего размера (количество процессоров пропорционально числу доменов), то затраты календарного времени сокращаются, стремясь к значениям для моделей, соответствующих размерам подзадач. В расчетах методом Монте-Карло можно добиться практически идеальной (согласно [14]) масштабируемости алгоритмов, если выполнять процедуру Метрополиса [6, 7] с несколькими частицами одновременно, по одной в каждом домене [15]. Следует отметить, что максимальная производительность параллельных вычислений по такой схеме достижима лишь при условии статистической независимости частиц, одновременно изменяющих свое положение в пространстве. В свою очередь, выполнение этого требования обеспечивается путем искусственного ограничения радиуса взаимодействия.

* Из-за наложения ПГУ приграничные молекулы могут быть представлены в основной ячейке несколькими фрагментами (частицами).

Основная цель данной работы — выяснить, насколько сильно искажаются результаты расчета структурных и термодинамических характеристик воды при использовании различных способов сферически-симметричного ограничения радиуса взаимодействий.

Все расчеты выполнены на суперкомпьютере "Ломоносов" в МГУ, Москва*.

СФЕРИЧЕСКОЕ ОГРАНИЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Пусть взаимодействие частиц моделируемой жидкости выражается попарно аддитивными потенциальными функциями $u(r)$, зависящими только от типа частиц и расстояния r между их центрами. В простейшем случае, когда жидкость состоит из одинаковых (точечных) частиц, в каждый момент времени в сферическом слое толщины dr , расположенном на расстоянии r от частицы i , содержится $dN_i(r) = 4\pi r^2 n g_i(r) dr$ частиц. Здесь $g_i(r)$ — "мгновенная" радиальная функция распределения, рассчитанная для частицы i в заданный момент времени; n — среднее число частиц в единице объема. Интегрируя по радиусу, получим выражение для расчета энергии взаимодействия i -ой частицы жидкости со всеми остальными:

$$U_i = 4\pi \cdot n \int_0^{\infty} u(r) g_i(r) r^2 dr.$$

Функция $g_i(r)$ характеризуется резкими колебаниями ее значений в области малых r . Однако на дистанциях, превышающих ван-дер-ваальсов диаметр частицы в 3—4 раза, осцилляции полностью затухают, а $g_i(r)$ быстро стремится к 1. Это обстоятельство позволяет, разделив область интегрирования на две части параметром R_C и заменив $g_i(r)$ в первом интеграле суммой N_C соответствующим образом нормированных δ -функций, а во втором — единицей, получить более удобную для практического применения формулу:

$$U_i = \sum_{j=1}^{N_C} u(r_{ij}) + 4\pi \cdot n \int_{R_C}^{\infty} u(r) r^2 dr = U_i^0 + U_i^{\infty}.$$

Здесь $U_i^0 = \sum_{j=1}^{N_C} u(r_{ij})$ — энергия взаимодействия с N_C частицами, удаленными от i -ой не более чем на R_C (ближайшие соседи). Появившаяся при этом конечная сумма есть результат преобразования первого интеграла, содержавшего обобщенные δ -функции.

Приняв во втором интеграле $g_i(r) = 1$, мы не только устранили зависимость потенциальной энергии частицы от расположения ее далеких соседей, но и перешли к рассмотрению более простой модели, описывающей взаимодействия частиц в однородной изотропной жидкости. В рамках этого приближения для расчета потенциальной энергии частицы требуется просуммировать только вклады ближайших соседей и добавить относительно небольшую поправку, имитирующую воздействие остальных частиц из внешней среды. Отметим, что этот подход может применяться только для тех $u(r)$, для которых не нарушается условие сходимости несобственного интеграла в выражении для вклада U_i^{∞} .

Степенная функция $1/r^m$ является наиболее распространенной формой атом-атомных потенциалов. Из-за наличия множителя r^2 условие сходимости интеграла в U_i^{∞} выполняется только для $m > 3$. Это означает, что изложенный выше способ расчета корректирующих поправок нельзя применить в случае кулоновского потенциала для расчета энергии взаимодействий типа заряд—заряд, заряд—диполь и диполь—диполь. В расхождении интеграла из формулы для U_i^{∞} нет ничего фатального. Это всего лишь факт, свидетельствующий о неудачном выборе способа учета электростатических взаимодействий с далекими частицами. Заметим, что по своей сути U_i соответствует энергии самосольватации, поэтому ее величина конечна и может быть рассчитана на основе экспериментальных данных.

* <http://parallel.ru/cluster>

Напротив, для потенциала Леннарда-Джонса поправка вычисляется элементарным интегрированием и переходом к пределу $r \rightarrow \infty$. Для функциональной формы вида $u_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$ получаем:

$$U_{iLJ}^{\infty} = 4\pi \cdot n \left(\frac{B}{9R_C^9} - \frac{A}{3R_C^3} \right).$$

Следует отметить, что в данном случае поправка не влияет на результат процедуры Метрополиса [6, 7], выполняемой в рамках метода Монте-Карло при выборе нового положения отдельной частицы.

В суммарную энергию моделируемой системы N частиц, занимающих объем V , коррекция дает вклад

$$U_{LJ}^{\infty} = \frac{N}{2} \cdot 4\pi \cdot n \left(\frac{B}{9R_C^9} - \frac{A}{3R_C^3} \right) = \frac{2\pi N^2}{V} \left(\frac{B}{9R_C^9} - \frac{A}{3R_C^3} \right).$$

При моделировании воды в нормальных условиях U_{LJ}^{∞} составит не более 0,2 % от величины полной потенциальной энергии системы, если взять $R_C = 1,4$ нм. В то же время приращение энергии, получаемое системой за счет корректирующей поправки при выборе нового значения объема, вполне сопоставимо со вкладом взаимодействий с ближайшими соседями и должно быть учтено в расчетах для изобарно-изотермического NpT -ансамбля [7].

В последующих главах, где речь пойдет об электростатических взаимодействиях, будут использованы результаты расчетов, в которых применялся именно этот метод ограничения радиуса действия потенциала Леннарда-Джонса.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОДЕЛЯХ С ПЕРИОДИЧЕСКИМИ ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ

Математические модели жидкостей, основанные на использовании ПГУ, представляют собой 3D периодические системы образов содержимого основной ячейки. Электростатическая энергия каждой такой системы выражается в виде бесконечного числового ряда, члены которого представляют кулоновские взаимодействия всех частиц основной ячейки между собой и с их бесчисленными образами. У систем с ненулевым суммарным зарядом этот ряд является расходящимся, а у электронейтральных моделей он сходится условно. Следует отметить, что наличие условной сходимости вовсе не означает того, что, сложив с помощью компьютера большое число членов ряда, мы получим правильное значение электростатической энергии. Дело в том, что результат суммирования существенно зависит от порядка, в котором следуют члены условно сходящегося ряда (см. §2.4 в книге [16]).

Эlegantная и вполне корректная с математической точки зрения процедура решения этой проблемы, позволяющая получить ответ, не противоречащий электродинамике сплошных сред, представлена в работе [17]. В ее основе лежит метод суммирования рядов, связанный с работами Эйлера, Абеля и Пуассона (см. §8.42 в книге [16] и соответствующий текст в энциклопедии [18]). Согласно этому методу, каждый член исходного ряда $\sum_l a_l$ умножается на некоторый множитель $f_l(s)$ так, чтобы получившийся ряд $\sum_l a_l f_l(s)$ сходилась абсолютно (и равномерно по параметру s) к сумме $\sigma(s)$. Тогда, если для каждого l верно $\lim_{s \rightarrow 0} f_l(s) = 1$, то в качестве суммы ряда $\sum_l a_l$ можно взять $\lim_{s \rightarrow 0} \sigma(s)$. В работе [17] использовались множители вида $e^{-s|l|^2}$,

задающие послойный квазисферический порядок суммирования вкладов всех образов основной ячейки (см. рис. 5.7 в книге [7]). Помимо прочего, авторы [17] показали, что при расчете электростатической энергии, приходящейся на основную ячейку, следует учитывать не только взаимодействия, описываемые эффективным 3D периодическим потенциалом эвальдовского

типа $\varphi_{EW}(\mathbf{r})$ [9], но и очень существенный при определенных условиях вклад энергии поляризации всей системы ячеек в целом. Отметим, что этот результат уже был получен ранее [19] на основе классической теории ньютоновского потенциала. Обобщения на случай *кристаллических* тел произвольной формы рассмотрены в работах [20—22].

Совокупность одинаковых ячеек, формирующаяся в процессе послойного суммирования, представляет собой равномерно поляризованный шар с поляризацией $\mathbf{P} = \mathbf{M}/V$, в центре которого расположена основная ячейка объема V , обладающая дипольным моментом \mathbf{M} . Заряды, появляющиеся на поверхности такого шара из-за поляризации содержимого, производят в его внутренних областях равномерное электрическое поле $\mathbf{E}_0 = -\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$ (см. §4.2 в книге [23]).

Вклад бесчисленных ячеек, оставшихся вне области суммирования, можно вычислить в рамках макроскопической концепции реактивного поля [24], введя поправку вида $\mathbf{E}_{rf} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$ [25], учитывающую дополнительные заряды, генерируемые внешней средой с диэлектрической константой ε , окружающей поляризованный шар. Таким образом, частицы основной ячейки оказываются под воздействием однородного электрического поля $\mathbf{E}_p = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{rf} = -\frac{4\pi}{2\varepsilon + 1}\mathbf{P}$

с потенциалом $\varphi_p(\mathbf{r}) = -(\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_p) = \frac{4\pi(\mathbf{r} \cdot \mathbf{M})}{(2\varepsilon + 1)V}$.

Итак, вклад электростатических взаимодействий в потенциальную энергию N частиц, находящихся в основной ячейке моделируемой системы с ПГУ, может быть представлен в виде

$$U_{el} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i (\varphi_{EW}(\mathbf{r}_i) + \varphi_p(\mathbf{r}_i)) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi_{EW}(\mathbf{r}_i) + \frac{2\pi \mathbf{M}^2}{(2\varepsilon + 1)V} = U_{EW} + U_p,$$

где q_i — их заряды; $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i$. Здесь и далее в формулах для расчета электростатической энергии (потенциала) мы не будем указывать размерностный коэффициент. При использовании единиц СИ результат следует разделить на $4\pi\varepsilon_0$ ($\varepsilon_0 \cong 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), а для расчетов в ккал/моль (q в долях заряда протона, r в ангстремах) — умножить на 331,6.

Практически, поляризационный вклад обычно не учитывают, формально полагая, что система образов основной ячейки встроена в идеальную проводящую среду с $\varepsilon = \infty$. Однако ситуация не так проста, как это может показаться с первого взгляда. Дело в том, что средний квадрат дипольного момента ячейки связан с диэлектрической константой среды уравнением [26]:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon} = \frac{4\pi \langle \mathbf{M}^2 \rangle}{Vk_B T}$$

(здесь учтено, что диэлектрические константы содержимого основной ячейки и окружающей среды одинаковы; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по конфигурационному пространству). Используя связь ε и $\langle \mathbf{M}^2 \rangle$, получим, что среднее значение поляризационного вклада

$$\langle U_p \rangle = \frac{2\pi \langle \mathbf{M}^2 \rangle}{(2\varepsilon + 1)V} = \frac{k_B T}{2} \cdot \frac{(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} \cong \frac{1}{2} k_B T$$

в энергию моделируемой системы не зависит от ε и размера модели. По сути, дипольный момент основной ячейки является дополнительной степенью свободы типа гармонического осциллятора. Ясно, что в среднем величина $\langle U_p \rangle$ ничтожна по сравнению с $\langle U_{EW} \rangle$. Тем не менее учет поляризационного вклада может оказаться полезным, ограничивая амплитуду флуктуаций дипольного момента основной ячейки.

Расчет дипольного момента основной ячейки \mathbf{M} не представляет особых трудностей при моделировании систем, образованных из электронейтральных атомных групп (молекул), так как их дипольные моменты не зависят от выбора начала координат. Однако преобразования

координат заряженных частиц, выполняемые в соответствии с ПГУ при пересечении границы ячейки, будут вызывать неестественное скачкообразное изменение дипольного момента основной ячейки. Для решения этой проблемы при вычислении M следует использовать копию набора координат заряженных частиц, не "испорченную" соблюдением ПГУ [27].

Рассмотрим далее вклад 3D периодической компоненты электрического потенциала в электростатическую энергию частиц основной ячейки. Пусть в основной ячейке объема V расположено N точечных зарядов q_i (i — порядковый номер заряда), тогда пространственное распределение заряда будет характеризоваться плотностью $\rho(\mathbf{r})$ такой, что $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = \rho(\mathbf{r})$. Здесь \mathbf{l} — радиус-векторы узлов решетки, получающейся при наложении ПГУ на основную ячейку. Электрический потенциал $\varphi(\mathbf{r})$, генерируемый зарядовым распределением с плотностью $\rho(\mathbf{r})$, является решением уравнения Пуассона $\Delta\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$.

Поскольку $\rho(\mathbf{r})$ — периодическая функция, частное периодическое решение $\varphi(\mathbf{r})$ этого уравнения можно искать в виде ряда Фурье:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\varphi}(\mathbf{k}) e^{i\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r}},$$

где i — мнимая единица; \mathbf{k} — векторы обратной решетки; $\hat{\varphi}(\mathbf{k}) = \int_V \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$. Для решеток

кубического типа $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \{k_x, k_y, k_z\}$, здесь $k_{x,y,z} \in Z$ (целые числа), а L — длина ребра ячейки.

Используя одновременно с $\varphi(\mathbf{r})$ соответствующее разложение для $\rho(\mathbf{r})$, получим после подстановки в уравнение Пуассона систему алгебраических уравнений для коэффициентов их рядов Фурье:

$$|\mathbf{k}|^2 \hat{\varphi}(\mathbf{k}) = 4\pi \hat{\rho}(\mathbf{k}).$$

Для всех $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ коэффициенты $\hat{\varphi}(\mathbf{k})$ однозначно выражаются через соответствующие $\hat{\rho}(\mathbf{k})$:

$$\hat{\varphi}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{k}|^2} \hat{\rho}(\mathbf{k}).$$

Уравнение для нулевого коэффициента $\hat{\varphi}(\mathbf{0})$ не имеет решения при $\hat{\rho}(\mathbf{0}) \neq 0$, но допускает бесконечно много решений, если $\hat{\rho}(\mathbf{0}) = 0$.

По своей сути $\hat{\varphi}(\mathbf{0}) = \frac{1}{V} \int_V \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ является усредненной по ячейке величиной электрического

потенциала моделируемой системы. В физике потенциал бесконечно далеких тел принято считать равным нулю, а поскольку рассматриваемая модель жидкости составлена из бесконечного числа одинаковых ячеек, то рационально взять для $\hat{\varphi}(\mathbf{0})$ нулевое значение.

Рассмотрим простейшую систему с ПГУ, содержащую в основной ячейке только один точечный заряд $1+$. Плотность заряда в этом случае выражается периодической функцией

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{l}),$$

где $\delta(\mathbf{r})$ — пространственная δ -функция Дирака. Все коэффициенты ряда Фурье, представляющего такую зависимость, будут равны единице. Так как $\hat{\rho}(\mathbf{0}) \neq 0$ — решения в виде периодического потенциала для такого зарядового распределения не существует, а сама модель не является физически состоятельной, поскольку ее электростатическая энергия бесконечна вне зависимости от размера ячейки.

Чтобы исправить ситуацию, необходимо обнулить $\hat{\rho}_0(\mathbf{0})$. Один из способов сделать это — рассмотреть модифицированную функцию плотности заряда

$$\rho_1(\mathbf{r}) = -\frac{1}{V} + \sum_{\mathbf{l}} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{l}).$$

Фурье-ряд, представляющий функцию-константу $-1/V$, содержит всего один член (-1) , соответствующий $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, так что

$$\hat{\rho}_1(\mathbf{k}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{k} \neq \mathbf{0}, \\ 0, & \mathbf{k} = \mathbf{0}. \end{cases}$$

В этом случае уравнение Пуассона будет иметь частное решение для периодического потенциала $\varphi_1(\mathbf{r})$ в виде ряда Фурье

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\varphi}_1(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}}{|\mathbf{k}|^2}$$

с коэффициентами

$$\hat{\varphi}_1(\mathbf{k}) = \begin{cases} \frac{1}{|\mathbf{k}|^2}, & \mathbf{k} \neq \mathbf{0}, \\ 0, & \mathbf{k} = \mathbf{0}. \end{cases}$$

Из этого примера следует, что электрический потенциал в моделях с ПГУ генерируется "C+B"-частицами [28], т.е. зарядами, каждый из которых имеет собственный нейтрализующий фон.

На практике эта формула для $\varphi_1(\mathbf{r})$ не применяется из-за медленной сходимости входящего в нее ряда. Для ускорения сходимости ряда, представляющего потенциал, Эвальд [29] предложил заменить в правой части уравнения Пуассона сингулярную δ -функцию на гладкое распределение заряда в виде сферически-симметричного гауссиана, нормированное на 1:

$$\rho_g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(\alpha\sqrt{\pi})^3} e^{-r^2/\alpha^2}.$$

Здесь α — параметр, задающий размер ядра этого распределения. Электростатический потенциал, генерируемый 3D периодической системой гауссианов в однородном нейтрализующем фоне, является решением уравнения

$$\Delta\varphi_g(\mathbf{r}) = -4\pi \left(-\frac{1}{V} + \sum_{\mathbf{l}} \rho_g(\mathbf{r} + \mathbf{l}) \right)$$

и может быть представлен в виде ряда Фурье:

$$\varphi_g(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \hat{\rho}_g(\mathbf{k}) \frac{e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}}{|\mathbf{k}|^2} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\alpha^2|\mathbf{k}|^2}{4}}}{|\mathbf{k}|^2} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}.$$

Чтобы восстановить $\varphi_1(\mathbf{r})$ — потенциал нейтрализованной решетки точечных единичных зарядов, надо, следуя Эвальду [29], добавить к $\varphi_g(\mathbf{r})$ поправку $\varphi_c(\mathbf{r})$, являющуюся решением уравнения Пуассона для "разностного" (δ – гауссиан) распределения заряда:

$$\Delta\varphi_c(\mathbf{r}) = \Delta\varphi_1(\mathbf{r}) - \Delta\varphi_g(\mathbf{r}) = -4\pi \left(\rho_1(\mathbf{r}) - \left(-\frac{1}{V} + \sum_{\mathbf{l}} \rho_g(\mathbf{r} + \mathbf{l}) \right) \right) = -4\pi \sum_{\mathbf{l}} (\delta(\mathbf{r} + \mathbf{l}) - \rho_g(\mathbf{r} + \mathbf{l})).$$

Выражение для корректирующего потенциала можно получить, не решая уравнение Пуассона, вычтя из потенциала точечного заряда $1/|\mathbf{r}|$ функцию, задающую значения электростатического потенциала внутри сферически-симметричного зарядового распределения гауссова типа.

Потенциал в точке, удаленной от центра гауссова распределения единичного заряда на расстояние $r = |\mathbf{r}|$, является суммой потенциала $\varphi_s(\mathbf{r})$ шара радиуса r , охватывающего центр распределения, и потенциала $\varphi_e(\mathbf{r})$, генерируемого внешними по отношению к точке \mathbf{r} сферическими слоями этого распределения. Так, $\varphi_i(\mathbf{r})$ эквивалентен потенциалу точечного заряда величиной

$4\pi \int_0^r \rho_g(R) R^2 dR$ на расстоянии r от него:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{r(\alpha\sqrt{\pi})^3} \int_0^r R^2 e^{-R^2/\alpha^2} dR.$$

Интегрируя по частям, получим:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{2}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{r/\alpha} e^{-t^2} dt - \frac{2}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-r^2/\alpha^2} = \frac{\operatorname{erf}(r/\alpha)}{r} - \frac{2}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-r^2/\alpha^2}.$$

В свою очередь, $\varphi_e(\mathbf{r})$ эквивалентен потенциалу концентрических сферических слоев с радиусами в диапазоне от r до ∞ :

$$\varphi_e(\mathbf{r}) = 4\pi \int_r^\infty \frac{\rho_g(R)}{R} R^2 dR = \frac{4\pi}{(\alpha\sqrt{\pi})^3} \int_r^\infty R e^{-R^2/\alpha^2} dR = \frac{2}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-r^2/\alpha^2}.$$

Таким образом,

$$\varphi_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} - (\varphi_i(\mathbf{r}) + \varphi_e(\mathbf{r})) = \frac{1 - \operatorname{erf}(r/\alpha)}{r} = \frac{\operatorname{erfc}(r/\alpha)}{r}.$$

Согласно принципу суперпозиции электрических полей, корректирующий потенциал в модели с ПГУ будет иметь вид:

$$\varphi_c(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{r} + \mathbf{l}|}{\alpha}\right)}{|\mathbf{r} + \mathbf{l}|}.$$

Окончательный вид формула для $\varphi_1(\mathbf{r})$ примет после добавления нормировочной константы C_{EW} , необходимой для обеспечения равенства нулю среднего по ячейке значения электростатического потенциала. Поскольку $\langle \varphi_g(\mathbf{r}) \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \varphi_g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \hat{\varphi}_g(\mathbf{0}) = 0$,

$$C_{EW} = -\langle \varphi_c(\mathbf{r}) \rangle_V = -\frac{1}{V} \int_V \sum_l \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{r} + \mathbf{l}|}{\alpha}\right)}{|\mathbf{r} + \mathbf{l}|} d\mathbf{r}.$$

В данном случае подынтегральное выражение представляет сумму вкладов "хвостов" потенциала окружающих ячеек. Так как все ячейки одинаковы, интеграл по основной ячейке суммы вкладов "хвостов" можно заменить интегралом по всему пространству в сферических координатах:

$$C_{EW} = -\frac{4\pi}{V} \int_0^\infty \frac{\operatorname{erfc}(r/\alpha)}{r} r^2 dr = -\frac{\pi\alpha^2}{V}.$$

В итоге имеем для потенциала электронейтральной 3D решетки точечных единичных зарядов (далее будем называть его потенциалом Эвальда) следующую формулу:

$$\varphi_{EW}(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{r} + \mathbf{l}|}{\alpha}\right)}{|\mathbf{r} + \mathbf{l}|} + \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\alpha^2 |\mathbf{k}|^2}{4}}}{|\mathbf{k}|^2} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} - \frac{\pi\alpha^2}{V}.$$

Отметим, что аналогичное выражение (без C_{EW} , но с отдельно выписанным для $\mathbf{l} = \mathbf{0}$ членом первой суммы) было получено Эвальдом уже в работе [9] как побочный продукт решения более общей проблемы расчета векторного потенциала электромагнитного поля в кристаллических веществах.

Энергия произвольной системы N зарядов q_i может быть определена [23] как

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j u(r_{ij}).$$

Здесь $u(r_{ij})$ — потенциальная функция, характеризующая энергию взаимодействия зарядов q_i и q_j ; $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — расстояние между ними. Члены с $i = j$ представляют собой вклады "собственной энергии" зарядов (см. §37 в книге [30]). В моделях без пространственных ограничений и вакууме $u(r_{ij})$ имеет стандартный вид $1/r_{ij}$ (кулоновский потенциал), а энергия системы зарядов в этих условиях

$$U_v = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}}.$$

Собственные энергии точечных зарядов в вакууме являются не зависящими от их взаимного расположения бесконечными величинами и из рассмотрения исключаются. При наложении ПГУ кулоновский потенциал заряда q модифицируется, становясь периодическим, а собственная энергия этого заряда получает добавку

$$U_s = \frac{q^2}{2} \lim_{r \rightarrow 0} \left(u(r) - \frac{1}{r} \right),$$

которую необходимо учесть при расчете энергии системы зарядов в ПГУ.

Если на систему N зарядов наложены ПГУ так, что она занимает основную ячейку объемом V , то при расчете ее электростатической энергии следует использовать потенциальную функцию $u(r_{ij}) = \varphi_{EW}(r_j - r_i)$. Таким образом, имеем:

$$U_{EW} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_l \frac{\operatorname{erfc} \left(\frac{|r_j - r_i + l|}{\alpha} \right)}{|r_j - r_i + l|} + \frac{2\pi}{V} \sum_{k \neq 0} \frac{e^{-(\alpha^2 |k|^2)/4}}{|k|^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{\hat{i}(k \cdot (r_j - r_i))} - \frac{\pi \alpha^2}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j.$$

По правилам алгебры действительных и комплексных чисел эту формулу можно переписать в более компактной форме. Для этого воспользуемся тождеством $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j = \left(\sum_{i=1}^N q_i \right)^2$

и тем, что

$$q_i q_j e^{\hat{i}(k \cdot (r_j - r_i))} = (q_j e^{\hat{i}(k \cdot r_j)}) (q_i e^{\hat{i}(k \cdot r_i)})^*.$$

Здесь звездочка означает операцию комплексного сопряжения. В этом случае двойная сумма во втором члене формулы для U_{EW} представляет собой квадрат модуля комплексного числа, известного в кристаллофизике под названием "структурный фактор" $S(k) = \sum_{i=1}^N q_i e^{\hat{i}(k \cdot r_i)}$. Кроме

того, для практических расчетов необходимо исключить собственные энергии точечных зарядов из первого члена U_{EW} , рассмотрев отдельно вклады с $i = j$:

$$U_s = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N q_i^2 \right) \cdot \left(\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{\operatorname{erfc}(r/\alpha)}{r} - \frac{1}{r} \right) + \sum_{l \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}(l/\alpha)}{|l|} \right) = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N q_i^2 \right) \cdot \left(-\frac{2}{\alpha \sqrt{\pi}} + \sum_{l \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}(l/\alpha)}{|l|} \right).$$

Итак, электростатическая энергия, приходящаяся на основную ячейку моделируемой системы с ПГУ, может быть вычислена по формуле:

$$U_{el} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N q_i q_j \sum_l \frac{\operatorname{erfc} \left(\frac{|r_j - r_i + l|}{\alpha} \right)}{|r_j - r_i + l|} + \frac{2\pi}{V} \sum_{k \neq 0} \frac{e^{-(\alpha^2 |k|^2)/4}}{|k|^2} |S(k)|^2 - \frac{\pi \alpha^2}{2V} \left(\sum_{i=1}^N q_i \right)^2 + U_s + U_p.$$

Завершая эту главу, необходимо отметить, что 3D периодические системы, так же как и точечные заряды, являются математическими абстракциями. Материальные объекты в реальном мире имеют конечный макроскопический размер, микроскопическую неоднородность зарядового распределения (положительно заряженные атомные ядра, скрытые в электронных "облаках", несущих отрицательный заряд) и, как следствие этого, двойной (дипольный) электрический слой толщиной порядка размера атома на поверхности изучаемого образца. Из-за наличия двойного слоя все точки пространства, расположенные с внутренней стороны поверхности, ограничивающей образец, приобретают дополнительно электрический потенциал $\varphi_{dl} = 4\pi\tau$ (см. §14 в книге [31]), здесь τ — поверхностная плотность дипольного момента. Знак φ_{dl} совпадает со знаком заряда на внутренней поверхности слоя.

Уже первые оценки φ_{dl} , сделанные Я.И. Френкелем [32] на основе оболочечной модели строения атома Бора—Резерфорда, показали, что среднее значение электрического потенциала

внутри металлических тел может достигать нескольких вольт. Впоследствии аналогичные выводы были сделаны и для более точных атомных моделей [33]. Подробнее эта тема обсуждается в работе [34], где рассмотрены кристаллы различных, в том числе неметаллических веществ.

В то же время расчеты разности потенциалов на границе пар—жидкость, выполненные с использованием атом-атомных потенциальных функций, дают значения, отличающиеся от φ_{dl} на порядок величины [35, 36]. Причина расхождения в том, что в каждом из этих подходов применяются основанные на совершенно разных принципах модели распределения заряда внутри атомов и молекул. Как показано в работах [37, 38], основной вклад в φ_{dl} дают области вблизи атомных ядер, тогда как в расчетах методами молекулярной динамики и Монте-Карло парциальные заряды на силовых центрах до таких расстояний не сближаются.

На самом деле, неоднозначность величины поверхностного скачка электростатического потенциала не является непреодолимой преградой. На практике, как правило, изучаются электронейтральные системы, поэтому любые постоянные члены, добавленные к формуле для электростатического потенциала, вклада в энергию системы не дадут, будучи умноженными на $\left(\sum_{i=1}^N q_i\right)^2 = 0$. Подавляющее большинство работ по моделированию систем с ненулевым суммарным зарядом связано с оценкой свободной энергии сольватации отдельных ионов [39, 40]. В этих работах ион представляет собой леннард-джонсовскую частицу определенного размера, создающую в растворителе полость, в центре которой помещен точечный заряд иона. При пересечении поверхности раздела растворитель—полость будет происходить обратный скачок потенциала. Ясно, что в расчетах энергии сольватации следует учитывать вклады двух поверхностей. Только в этом случае оба способа определения среднего электрического потенциала не будут давать противоречивые результаты [41].

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА ЭВАЛЬДА

Прежде чем приступить к проведению сравнительного анализа различных способов ограничения диапазона электростатических взаимодействий, необходимо выполнить расчет характеристик молекулярной системы с использованием потенциала Эвальда. В дальнейшем эти результаты в совокупности с экспериментальными данными, имеющимися в литературе, будут служить в качестве эталонов для отбраковки неудачных короткодействующих модификаций кулоновского потенциала.

Расчет структурных и термодинамических характеристик воды проводился методом Монте-Карло для NpT -ансамбля при атмосферном ($1,013 \cdot 10^5$ н/м²) давлении и температуре 290 К. Моделируемая система содержала 2494 молекулы воды SPC/E [42] в основной ячейке кубической формы с ПГУ (длина ребра ячейки ~4,2 нм). Энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий вычисляли явно только для атомных пар, располагающихся на расстояниях ближе, чем $R_C = 14$ Å друг от друга. Вклад взаимодействий с более далекими атомами учитывали с помощью поправки U_{Γ}^{∞} к полной энергии системы (см. предпоследний абзац второй главы). Функцию $\text{erfc}(x)$ вычисляли по интерполяционной формуле 7.1.26 из справочника [43]. Поляризационный вклад U_p считался равным нулю (совокупность образов основной ячейки окружена идеальной проводящей средой). В последующих главах эта методика моделирования будет использоваться практически без изменений, за исключением собственно способа учета электростатических взаимодействий и, в некоторых случаях, количества молекул в основной ячейке.

При расчете электростатической энергии с использованием потенциала Эвальда (см. формулу в конце предыдущей главы) наибольшая часть компьютерного времени будет расходоваться на вычисление "короткодействующего" вклада (двойной цикл по молекулам и цикл l по квазисферическим слоям образов основной ячейки). К счастью, увеличивая значение параметра α , можно существенно уменьшить длину цикла l . Более того, при надлежащем выборе α от этого цикла можно совсем отказаться, используя ближайшие образы атомов. В то же время, уско-

ря за счет увеличения параметра α сходимость суммы по векторам \mathbf{l} , мы соответственно замедляем скорость сходимости суммы по векторам \mathbf{k} обратной решетки.

Для рассматриваемой в данном случае модели с длиной ребра основной ячейки $L \approx 4,2$ нм оказалось удобным взять $\alpha = 0,622$ нм (нет цикла по \mathbf{l}) и учесть все векторы \mathbf{k} такие, что $\frac{L^2 |\mathbf{k}|^2}{4\pi^2} \leq 49$. Из-за симметрии в цикле по \mathbf{k} можно задействовать (с соответствующим весом)

только векторы в неотрицательном по координате x полупространстве. Погрешность вычисления потенциала единичного заряда при таком выборе параметров не превосходит $5 \cdot 10^{-5}$ ккал/моль. Структурный фактор рассчитывался по мультипликативному алгоритму, построенному на основе программного кода в приложении f.22 к книге [7].

При использовании жестких моделей молекул взаимодействие атомов, принадлежащих одной молекуле, из рассмотрения исключается (в процессе моделирования взаимное положение этих атомов не изменяется). Однако исключенные пары атомов будут давать вклад в полную энергию моделируемой системы, аналогичный вкладу собственной энергии точечных зарядов при наложении ПГУ. Например, "собственная энергия" жесткой трехатомной молекулы воды типа SPC/E [42] равна $-0,126$ ккал/моль и может быть вычислена по формуле:

$$U_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 q_i q_j \lim_{r \rightarrow r_{ij}} \left(\frac{\operatorname{erfc}(r/\alpha)}{r} - \frac{1}{r} \right) = q^2 \left(-\frac{6}{\alpha\sqrt{\pi}} + \frac{4}{r_{\text{OH}}} \operatorname{erf}(r_{\text{OH}}/\alpha) - \frac{1}{r_{\text{HH}}} \operatorname{erf}(r_{\text{HH}}/\alpha) \right).$$

Здесь учтена быстрая сходимость ряда по \mathbf{l} при $\alpha = 0,622$ нм; q — парциальный заряд на атоме водорода в модели SPC/E [42].

Для расчетов методом Монте-Карло различных характеристик воды на основе потенциала Эвальда использовали оригинальную программу, выполняющуюся на 64 процессорных ядрах. При разработке программы применяли подход на основе репликации данных (наборы данных в каждом вычислительном процессе одинаковые, но каждое процессорное ядро обрабатывает свою порцию цикла по молекулам и векторам \mathbf{k}). Для приведения моделируемой системы в равновесное состояние было выполнено 5 миллионов испытаний каждой молекулы по процедуре Метрополиса [6, 7]. Новые значения объема основной ячейки разыгрывали согласно этой же процедуре через каждые 10 циклов по всем молекулам. Искомые характеристики воды рассчитывали усреднением по статистически значимой выборке молекулярных конфигураций, сгенерированной (после выхода системы в равновесное состояние) в результате выполнения в этом же режиме 25 миллионов циклов испытаний по всем молекулам.

Следует отметить, что вклад дальнедействующей части потенциала Эвальда (сумма по векторам обратной решетки) в приращение полной энергии системы на очередном шаге процедуры Метрополиса [6, 7] составляет, в среднем, 3—4 % при удачном и ~1 % при неудачном испытании (асимметрия вызвана жесткой реакцией потенциала Леннард-Джонса на слишком тесные контакты атомов). Столь незначительное влияние зарядов, находящихся на удалении, превышающем размер основной ячейки, является серьезным стимулом для использования короткодействующих потенциалов в моделировании воды и водных растворов биополимеров.

Наиболее важными среди структурных характеристик воды являются радиальные функции распределения (РФР) атомов кислорода и водорода (рис. 1), а также зависимость значения неполного фактора Кирквуда

$$G_K(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \sum_{r_{ij} \leq r} \boldsymbol{\mu}_j \right) \right\rangle$$

от радиуса r рассматриваемой области (рис. 2), отражающие трансляционные и ориентационные корреляции в расположении молекул воды соответственно. Угловые скобки означают усреднение и по молекулам, и по конфигурационному ансамблю. Рассматриваемый в термодинамическом пределе фактор Кирквуда $g = \frac{(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{M}_0)}{\mu^2}$ [44, 45] служит эффективной количественной

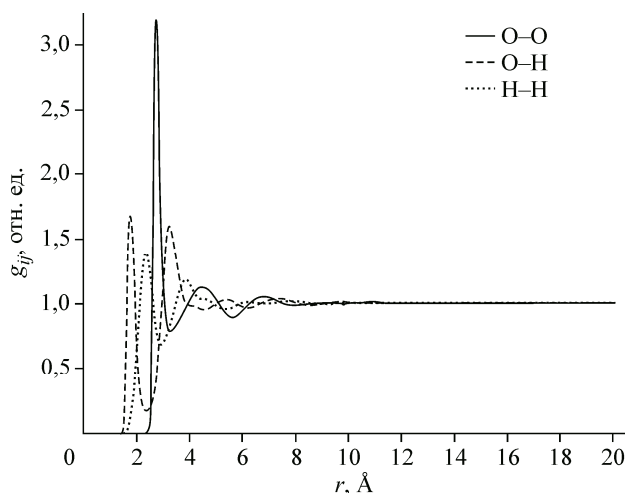


Рис. 1. РФР атомов воды. Результаты моделирования системы из 2494 молекул воды SPC/E [42] с использованием потенциала Эвальда (метод EW)

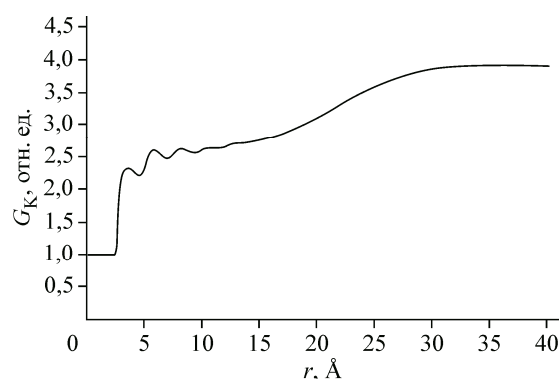


Рис. 2. Зависимость величины фактора Кирквуда G_K от r — радиуса сферической области, рассматриваемой при его вычислении. Моделируемая система та же, что и на рис. 1

характеристикой дипольных корреляций в жидкостях. Здесь $\boldsymbol{\mu}$ и μ — вектор дипольного момента молекулы воды и его модуль; \boldsymbol{M}_0 — сумма дипольного момента молекулы воды и среднего дипольного момента, наведенного этой молекулой в окружающей среде.

Термодинамические характеристики воды (удельная теплоемкость c_p , сжимаемость, диэлектрическая константа и др.) вычислялись по флуктуационным формулам [46]. При расчете c_p в качестве вклада кинетической энергии брали величину 3,6 кал/моль/град, учитывающую квантовые эффекты внутримолекулярных и либрационных колебаний в реальной воде [47]. Молярную теплоту испарения воды определяли по формуле:

$$\Delta H_{\text{vap}} = -\langle U + PV \rangle + RT - \Delta H^0 - \Delta Q - \Delta U_{\text{pol}}.$$

Здесь U — потенциальная энергия, приходящаяся на одну молекулу воды; угловые скобки означают усреднение по представительной выборке мгновенных конфигураций моделируемой системы, генерируемых с помощью процедуры Метрополиса [6, 7]; RT — работа, производимая при расширении одного моля идеального газа; ΔH^0 — поправка, учитывающая его неидеальность.

При низких давлениях водяной пар можно считать идеальным газом. По оценкам, сделанным в работе [48] на основе данных о температурной зависимости второго вириального коэффициента, при $T = 25$ °C величина ΔH^0 не превосходит 0,0072 ккал/моль. Для поправки ΔQ , учитывающей квантовые эффекты внутри- и межмолекулярных колебательных мод воды, в научной литературе имеется несколько вариантов значений: 0,065 [48], 0,2 [47], 0,447 ккал/моль [49]. В настоящей статье принято, что $\Delta Q = 0,447$ ккал/моль. Поправка $\Delta U_{\text{pol}} = \frac{(\mu_l - \mu_g)^2}{2a} = 1,247$ ккал/моль [42] (a — поляризуемость молекулы воды) "возвращает" работу по увеличению дипольного момента молекулы, произведенную против электрического поля при ее переходе из газообразной фазы в жидкую.

Как видно из таблицы, термодинамические характеристики воды, полученные в наших расчетах на основе потенциала Эвальда (метод EW), вполне соответствуют экспериментальным данным (строка exp).

ОГРАНИЧЕНИЕ РАДИУСА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОДЕЛЯХ С КУЛОНОВСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Использование кулоновского потенциала для моделирования систем с ПГУ требует учета взаимодействия частиц основной ячейки с их образами в сотнях таких же ячеек, расположенных вокруг квазисферическими слоями. Простейший способ ограничения, реализуемый путем

*Термодинамические характеристики воды при температуре 290 К
и атмосферном ($1,013 \cdot 10^5$ н/м²) давлении*

Метод	$\Delta H_{\text{вар}}$, ккал/моль	ρ , г/см ³	c_p , кал/моль/град.	$K_T \times 10^6$, атм ⁻¹	$\alpha_p \times 10^5$, град ⁻¹	ϵ , отн. ед.
exp	10,58 [50]	0,9988 [51]	17,99 [51]	46,4 [51]	17,4 [51]	81,3 [52]
EW	10,19	1,0013	18,1	48,2	44,9	76,8
MI	29,8	1,21	25	5,3	30,2	57,5
XI	10,18	0,9993	18,9	46,0	42,9	4,53
MI ^M	11,06	1,0757	17,3	36,3	76,6	3,62
SC	10,51	1,0286	19,6	44,1	55,9	3,74
XI ^M	10,19	1,0013	18,1	47,2	45,4	3,96
RF	10,20	0,9974	18,0	49,2	49,1	75,8
MI ^R	17,6	1,12	14	7,0	10,4	58,9
MI ^S	15,7	1,08	15	6,1	15,5	55,7
MI ^Y	12,22	0,9940	18,5	47,2	51,2	78,1
Y ⁰	15,20	1,0263	22,1	6,3	5,9	80,8
Y ^{sh}	12,27	0,9958	18,8	48,3	52,6	78,0
MEI4	10,71	0,9994	18,2	45,3	46,3	73,1
MEI5	9,22	1,0089	17,9	42,2	35,7	77,5
PF1	12,52	1,0931	23,4	41,9	43,7	80,1
PF2	10,20	1,0018	18,8	47,4	47,1	76,2
PF3	10,19	1,0005	18,2	47,2	46,9	77,7
PF4	10,21	0,9992	18,4	48,1	48,6	73,3
PF5	10,18	1,0013	18,9	45,5	39,6	75,3
PF6	10,19	1,0012	18,0	45,1	40,2	74,1

Примечание. Расчеты проведены с использованием модели молекул воды SPC/E [42]. $\Delta H_{\text{вар}}$ — молярная теплота испарения; ρ — плотность; c_p — изобарическая теплоемкость; K_T — изотермическая сжимаемость; α_p — объемный коэффициент теплового расширения; ϵ — диэлектрическая постоянная. В квадратных скобках (строка exp) указаны ссылки на экспериментальные работы. Во всех расчетных методах, за исключением MI, MI^R и MI^S, статистическая погрешность вычислений не превышает 2 %, а для значений плотности — 0,5 %. Для методов MI, MI^R и MI^S приведены данные о метастабильных состояниях, реализовавшихся в процессе расчета. В рамках методов XI, MI^M, SC и XI^M возможно получить более реалистичные значения ϵ , используя флуктуационную формулу для тела конечного размера, окруженного вакуумом [7, 25].

обнуления энергии взаимодействия точечных зарядов, если расстояние между ними превысит заданную величину R_c , в данном случае применять не следует. Дело в том, что из-за флуктуаций суммарного заряда внутри сферы взаимодействия точность вычисления значений электростатической энергии будет крайне низкой. Чтобы избежать потери точности, необходимо накладывать ограничение не на расстояние между зарядами, а на длину решеточного вектора \mathbf{l} , указывающего на конкретный образ основной ячейки. Например, если выбрать $|\mathbf{l}| \leq L\sqrt{3}$, придется учесть взаимодействия всех частиц основной ячейки со всеми частицами из 26 ее образов (ближайших соседей). Очевидно, что рассматриваемый подход является очень трудоемким с вычислительной точки зрения.

Широко использовавшийся в первые десятилетия компьютерного моделирования метод ближайшего образа [6, 7] есть не что иное, как случай $|\mathbf{l}| = 0$. При этом вместо частиц из соседних ячеек берутся частицы основной ячейки, сдвинутые так, что компонента расстояния между силовыми центрами по каждой координате не превосходит $0,5L$. Применение этого метода для изучения свойств простейших систем заряженных частиц позволяет, при соблюдении определенных условий, получить вполне разумные результаты [53, 54].

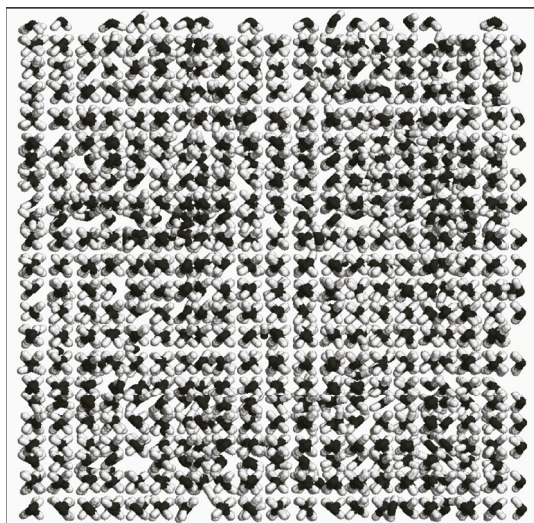


Рис. 3. Структура воды, сформированная при учете электростатических взаимодействий методом ближайшего образа (МІ). Вид в направлении, перпендикулярном одной из граней основной ячейки.

Изображение химических связей в виде стержней использовано для того, чтобы показать больше молекул воды (атомы водорода отмечены белым цветом)

К сожалению, метод ближайшего образа совершенно непригоден для учета электростатических взаимодействий при моделировании воды и водных растворов. Чтобы продемонстрировать это, нами было проведено исследование системы, аналогичной рассмотренной в предыдущей главе, но вместо потенциала Эвальда в расчете энергии взаимодействия ближайших образов зарядов использовали кулоновский потенциал. Оказалось, что

в этом случае моделируемая система полностью утрачивает все признаки молекулярной жидкости, превращаясь в стеклообразную массу с плотностью на 20 % больше, чем у воды в нормальных условиях (см. таблицу, метод МІ).

На рис. 3 показана метастабильная конфигурация 2494 молекул воды SPC/E [42], сформированная в основной ячейке после выполнения 10 миллионов циклов процедуры Метрополиса по всем молекулам. Несмотря на то, что начальная конфигурация молекул была выбрана с помощью генератора равномерно распределенных псевдослучайных чисел, центры атомов кислорода многих молекул воды практически совпадают из-за проецирования при построении этого рисунка. Некоторую упорядоченность можно заметить и в расположении атомов водорода.

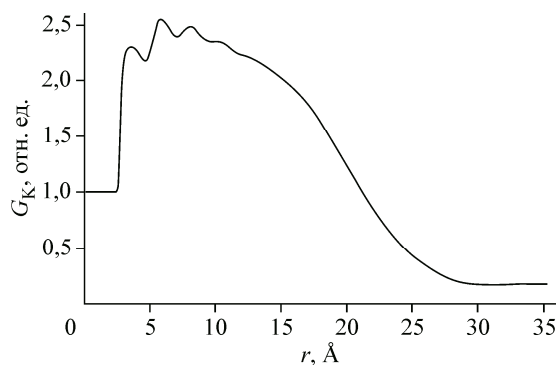
Неестественная для воды регулярная структура — следствие неправильной оценки энергии взаимодействия парциальных зарядов на ее атомах. Пространственные ограничения, реализуемые в рамках метода ближайшего образа, создают вокруг каждого атома "область видимости" кубической формы. При этом вместо электрически нейтральной молекулы, частично вышедшей за границу "области видимости", атому будет предписано взаимодействовать с двумя заряженными фрагментами этой молекулы, расположенными на противоположных гранях кубической области. Помимо этого, в результате таких преобразований расстояние до атомов, оказавшихся с внешней стороны границы куба, становится существенно короче. Энергетический выигрыш при этом столь велик, что "приграничные эффекты" полностью доминируют над взаимодействиями непосредственно контактирующих молекул воды, вынуждая их формировать структуры по типу кубического кристалла, как на рис. 3.

Радикального улучшения результатов (правда, ценой резкого увеличения объема вычислений) можно добиться, учитывая взаимодействия с частицами из соседних ячеек. Нами было проведено моделирование системы, упоминавшейся выше, но теперь вместо ограничения $|I| = 0$ был изучен вариант с $|I| \leq L\sqrt{3}$ (основная ячейка и 26 ее ближайших соседей, далее — метод ХІ*). Расчет выполняли на 80 процессорных ядрах. Из-за низкой скорости вычислений было выполнено только 5 миллионов циклов процедуры Метрополиса [6, 7] по всем молекулам основной ячейки. Из них первый миллион циклов ушел на релаксацию моделируемой системы и в расчете термодинамических величин не использовался.

Из таблицы видно, что почти все (за исключением ϵ) термодинамические характеристики этой модели отлично согласуются как с результатами расчета методом Эвальда (EW), так и с экспериментальными данными. Отметим также, что графики РФР, полученные методами ХІ и EW, практически совпадут, если их построить вместе в масштабе рис. 1. Напротив, для кривых, изображающих зависимость $G_K(r)$, близкие значения наблюдаются лишь в области малых r

* Сокращение от "eXtended Images" [54].

Рис. 4. Зависимость величины фактора Кирквуда G_K от r — радиуса сферической области, рассматриваемой при его вычислении. Результаты моделирования системы из 2494 молекул воды SPC/E [42] методом XI



(рис. 4). После этого величина неполного фактора Кирквуда, рассчитанная методом XI, быстро уменьшается до 0,18, демонстрируя асимптотическое поведение, характерное для макроскопических систем конечного размера (см. модель 2.2 в статье [55]).

Как следует из приведенных в этой главе результатов, негативные эффекты, неизбежные при ограничении радиуса кулоновского взаимодействия зарядов, не вызовут значительных погрешностей в расчетах термодинамических характеристик моделируемых систем и изучении закономерностей локального упорядочения их атомов и молекул, если использовать достаточно большие "области видимости". Однако проблема поверхностного заряда, появляющегося на границе этой области из-за наложения ПГУ и создающего глобальное деполяризующее поле (см. гл. 6 в [56]), остается нерешенной. Ясно, что в этих условиях ориентационные корреляции молекул воды на больших расстояниях, а вследствие этого значения ϵ и $G_K(r)$, не будут соответствовать действительности.

Применяя эвристические методы для решения этой проблемы, можно, следуя интуиции, воспользоваться дипольным приближением для описания электростатических взаимодействий нейтральных молекул (атомных групп) или, в общем случае, задействовать в расчетах энергии взаимодействия парциальных зарядов особые модификации кулоновского потенциала, характеризующиеся более высокой скоростью убывания с расстоянием. В двух последующих главах обсуждаются результаты моделирования воды, выполненные с использованием различных вариантов такого подхода.

ОГРАНИЧЕНИЕ РАДИУСА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Энергия электростатического взаимодействия двух однозарядных ионов в вакууме многократно превосходит средний уровень тепловых флуктуаций, даже если их разделяют расстояния в десятки ангстрем. Погрешности, вносимые в модель после замены кулоновского потенциала функцией вида $u(r) = \begin{cases} 1/r, & r \leq R_C \\ 0, & r > R_C \end{cases}$ (spherical cut-off), столь велики, что делают результа-

ты расчетов ионных систем полностью непригодными для дальнейшего использования. В то же время для моделирования воды и разбавленных растворов эта проблема стоит не столь остро, поскольку из-за электронейтральности молекул воды величина энергии взаимодействия молекул воды друг с другом или с отдельным ионом очень быстро падает с увеличением расстояния.

В 80—90-х годах XX века широкую популярность получили методы, использующие электрическую нейтральность небольших молекул и атомных групп. Действительно, в этом (по сути — дипольном) приближении энергия взаимодействия нейтральных молекул типа воды быстро ослабевает уже на расстояниях 8—10 Å, что позволяет использовать технику списков ближайших соседей для ускорения вычислений. Несмотря на то, что процедура обнуления дипольных взаимодействий на больших расстояниях не является математически корректной, данная опция (group based spherical cut-off) до сих пор имеется в составе многих пакетов для молекулярного моделирования.

Практически метод сферического ограничения диапазона взаимодействия нейтральных групп атомов осуществляется по принципу "все или ничего", в зависимости от расстояния между центрами этих групп или молекул. Если расстояние между центрами двух групп не прево-

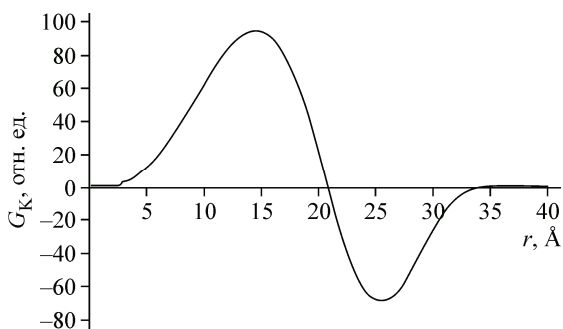


Рис. 5. Зависимость величины фактора Кирквуда G_K от r — радиуса сферической области, рассматриваемой при его вычислении. Результаты моделирования системы из 2494 молекул воды SPC/E [42] методом MI^M

сходит R_C , вклад в электростатическую энергию дают все паросочетания зарядов этих групп, даже если какая-либо пара зарядов расположена на расстоянии, превышающем R_C . В противном случае энергия взаимодействия двух групп считается равной нулю, несмотря на то, что расстояние между некоторыми парами зарядов может оказаться меньше R_C . Чтобы обеспечить разумный уровень точности, величина R_C должна быть много больше размера группы.

В качестве центра молекулы воды обычно выбирают ядро атома кислорода (C3) или очень близкий к нему центр масс молекулы воды. В литературе можно встретить и другие варианты: например, середина отрезка Н...Н [57] (C1 — центр минимальной сферы, охватывающей все атомы молекулы воды), дипольный центр [58] (C2 — середина биссектрисы угла Н—О—Н) или C4 — точка, равноудаленная от всех атомов молекулы воды [59]. Кроме того, имеется большое число публикаций, в которых расположение центра молекулы воды вообще не обсуждается. Отметим, что выбор положения центра молекулы воды существенно влияет на величину скачка электрического потенциала ϕ_{dl} на поверхности раздела пар—жидкость, используемую в расчетах энергии гидратации ионов [40].

Вопреки ожиданиям, расчет свойств системы из 2494 молекул воды SPC/E [42], выполненный методом ближайшего образа на основе учета расстояний между центрами молекул, дает посредственные результаты (см. таблицу, метод MI^M , 10 миллионов циклов процедуры Метрополиса по всем молекулам) даже без использования сферического обрезания радиуса межмолекулярных взаимодействий. Так как теплота испарения и плотность заметно выросли (по сравнению с экспериментальными данными), можно сделать вывод, что метод MI^M переоценивает силу межмолекулярных взаимодействий. Аномальный характер корреляций между направлениями векторов дипольных моментов молекул воды наглядно отражается в той неестественной форме (рис. 5), которую в данном случае принимает зависимость $G_K(r)$.

Теоретический анализ, выполненный в работе [55] для сферически-симметричной конфигурации, показал, что ограничение диапазона действия дипольного потенциала в диэлектрике конечного размера приводит к возникновению избыточной деполяризации с внутренней стороны сферы обнуления потенциала, которая, в свою очередь, компенсируется поляризацией внешних слоев. В моделях с ПГУ ситуация более сложная, поскольку из-за кубической формы основной ячейки размер области действия дипольного потенциала зависит от направления. Несмотря на большую амплитуду поляризационных колебаний (см. рис. 5), величина модуля дипольного момента основной ячейки остается близкой к нулю, обеспечивая асимптотическое значение G_K на уровне 0,13.

При изучении моделей большого размера удобно использовать метод ближайшего образа со сферическим обрезанием электростатического потенциала молекул (SC). В этом случае можно добиться значительного ускорения вычислений, выбрав величину R_C так, чтобы она была меньше, чем половина длины ребра основной ячейки. Однако, как показывают расчеты, сферическое обрезание не только вносит новые артефакты в свойства изучаемых моделей, но и приводит к появлению зависимости результатов от выбора расположения молекулярного центра.

Методом Монте-Карло было проведено моделирование четырех систем, содержащих в основной ячейке по 2494 молекулы воды SPC/E [42]. Энергию взаимодействий считали равной нулю, если расстояние между центрами молекул превышало $R_C = 10 \text{ \AA}$. Моделировавшиеся системы отличались друг от друга только выбором центра молекулы. Для достижения термодинамического равновесия каждой системой выполнено 10 миллионов (в расчете на одну молекулу

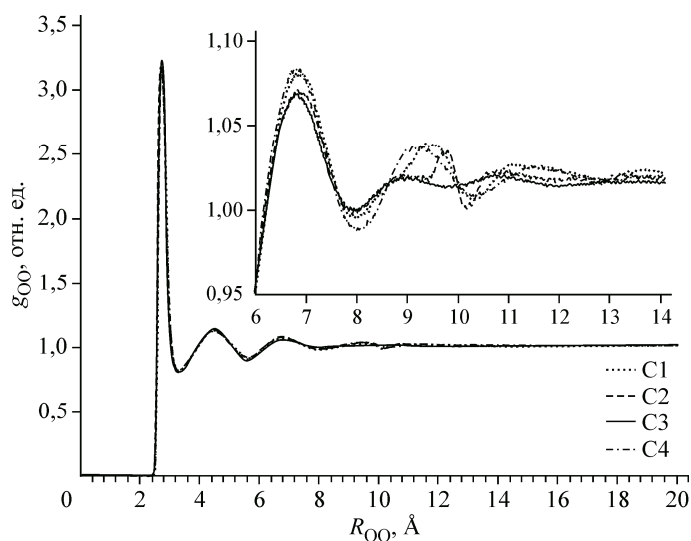


Рис. 6. g_{OO} — РФР атомов кислорода воды. Результаты моделирования системы из 2494 молекул воды SPC/E [42] с использованием сферического обрезания потенциала на основе расстояния между центрами молекул воды $R_C = 10$ Å. C1—C4 — варианты выбора положения центра молекулы (см. текст, метод SC)

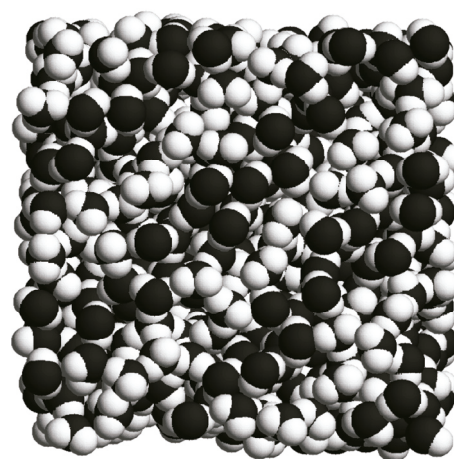


Рис. 7. Структура антиферроэлектрического типа, сформировавшаяся в основной ячейке при NpT -моделировании 729 молекул воды TIP3P [60] с использованием сферического обрезания потенциала на основе расстояния между центрами молекул воды (метод SC, вариант C3, $R_C = 9$ Å). Температура 290 К, длина ребра кубической ячейки $\sim 2,76$ нм

воды) испытаний по процедуре Метрополиса. Представительные выборки для усреднения генерировались в ходе выполнения 50 миллионов испытаний в расчете на одну молекулу.

В целом радиальные функции распределения атомов у всех четырех вариантов расположения молекулярного центра выглядят практически одинаково (рис. 6). Однако с ростом расстояния между атомами расхождения в значениях функции g_{OO} становятся очень заметными (см. увеличенное изображение соответствующего участка графиков на вставке рис. 6). Распределение g_{OO} для варианта C2 имеет характерный волнообразный артефакт в области $R_{OO} = R_C = 10$ Å. Варианты C1 и C4 демонстрируют высокий уровень корреляций для больших расстояний. У варианта C3, напротив, далекие корреляции затухают быстрее, что вполне можно рассматривать как весомый аргумент в пользу выбора этого положения для центра молекулы воды при дальнейшем рассмотрении.

Отметим, что большинство структурных и термодинамических характеристик, рассчитанных для всех четырех систем, вполне согласуется с экспериментальными данными (см. строку SC в таблице для варианта C3 с $R_C = 14$ Å). Неудивительно, что столь упрощенную трактовку межмолекулярных взаимодействий вплоть до недавнего времени активно применяли в моделировании водных растворов биополимеров!

К сожалению, очень серьезные проблемы, прямо указывающие на некорректность использования простейших методов ограничения радиуса взаимодействия нейтральных молекул в моделировании воды и водных растворов, раскрываются лишь при более тщательном изучении особенностей ориентационных корреляций молекулярных диполей. В частности, оказалось, что при определенных сочетаниях длины ребра основной ячейки и R_C в моделируемой воде формируется система слоев молекул воды с альтернированием слоевого дипольного момента (рис. 7), не наблюдающаяся у реальной воды при стандартных условиях. Впервые этот феномен был описан в работе [61]. Результаты анализа условий возникновения слоевой структуры для различных моделей молекулы воды представлены в работах [62, 63].

Для изучения влияния R_C и размера основной ячейки на характер дипольных корреляций при использовании сферического обрезания электростатического потенциала молекул нами были выполнены две группы вычислительных экспериментов методом Монте-Карло. Сначала

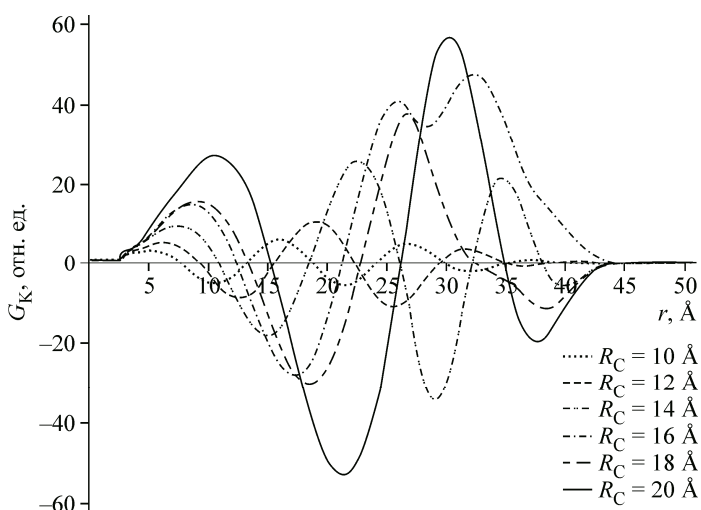


Рис. 8. Зависимость величины фактора Кирквуда G_K от r — радиуса сферической области, рассматриваемой при его вычислении. Показаны результаты моделирования системы из 4871 молекул воды SPC/E [42] для шести значений R_C с использованием сферического обрезания потенциала на основе расстояния между центрами молекул воды (метод SC, вариант С3)

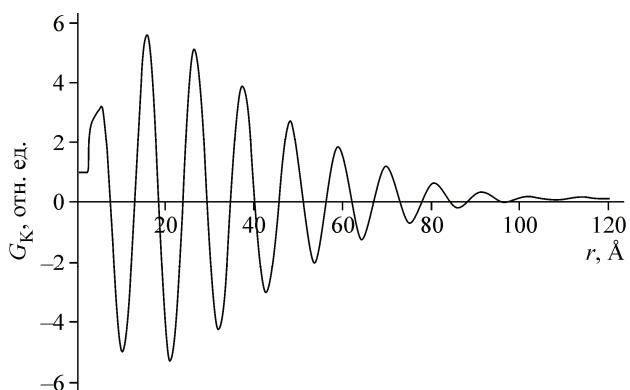
проводили моделирование системы из 4871 молекул воды SPC/E [42], занимающих кубическую ячейку с ПГУ и длиной ребра $\sim 5,2$ нм. Расчеты выполняли для шести значений R_C : 10, 12, 14, 16, 18 и 20 Å. Затем с использованием $R_C = 10$ Å моделировали еще одну систему с длиной ребра основной ячейки ~ 15 нм, содержащую 113625 молекул воды SPC/E [42]. В качестве молекулярного центра был выбран вариант С3. Для достижения термодинамического равновесия каждой системой совершено 10 миллионов (в расчете на одну молекулу воды) испытаний по процедуре Метрополиса. Представительные выборки для усреднения генерировали в ходе выполнения 50 миллионов испытаний в расчете на одну молекулу.

Форма графиков $G_K(r)$, представленных на рис. 8, свидетельствует о том, что поляризация вещества, окружающего каждую молекулу воды, приобретает волнообразный характер. При этом вклады соседних слоев, достигая очень высоких величин, компенсируют друг друга. Длина и амплитуда поляризационных волн прямо зависят от R_C , причем, как уже было показано в [61—63], увеличение R_C , рассматриваемое в работах конца XX века в качестве средства для повышения надежности результатов моделирования, ведет лишь к росту артефактов моделирования. В то же время следует отметить, что осцилляции радиальных функций распределения атомов воды затухают настолько быстро, что крупномасштабные поляризационные артефакты не успевают оставить в них заметного следа, поэтому графики РФР выглядят очень реалистично (вариант С3 на рис. 6).

В отличие от параметра R_C размер основной ячейки не оказывает прямого влияния на длину и амплитуду поляризационной волны. Косвенные эффекты, выражающиеся в искажении волновой формы на больших удалениях, проявляются лишь при "неудачных" сочетаниях R_C и длины ребра основной ячейки (см. зависимости для $R_C = 16$ и 18 Å на рис. 8). Если в моделировании использовать одинаковые значения параметра R_C , то положения экстремумов функций $G_K(r)$, рассчитанных для систем различного размера, будут совпадать с высокой точностью. При этом осцилляции суммарного дипольного момента сферической области воды, окружающей пробную водную молекулу, имеют четко выраженный характер, большую амплитуду и могут распространяться на десятки ангстрем (рис. 9).

Как и в предыдущей главе, резкого улучшения результатов можно добиться, вернувшись к полному учету взаимодействий между молекулами в основной ячейке и с их образами в 26 соседних ячейках. В такой модификации (назовем ее XI^M), вычислительный алгоритм сохраняет целостность молекулы при пересечении границы ячейки, реализуя ПГУ относительно молекулярного центра. Полученные этим вычислительно-трудоемким методом РФР и термодинамические характеристики воды (см. таблицу, строка XI^M) очень хорошо воспроизводят экспериментальные данные, а также результаты расчетов методами EW и XI. Однако зависимость $G_K(r)$ приняла практически тот же вид, что и у модели XI (см. рис. 4), давая некорректное в данной конфигурации значение ε . Таким образом, расширив радиус действия электростатического потенциала молекул за пределы основной ячейки, мы устранили зоны возникновения избыточной поляризации и деполаризации, но не избавились от влияния поверхностных распре-

Рис. 9. Эволюции величины фактора Кирквуда G_K с ростом r — радиуса сферической области, рассматриваемой при его вычислении. Расчет для системы из 113625 молекул воды SPC/E [42] с применением сферического обрезания потенциала на основе расстояния между центрами молекул воды (метод SC, вариант C3, $R_C = 10 \text{ \AA}$). Параллельные вычисления на 2048 процессорных ядрах с использованием пространственной декомпозиции (64 домена) [13]



делений зарядов, возникающих на границе области видимости из-за пространственных ограничений.

Для устранения негативного воздействия поверхностных зарядов в изучаемую модель следует ввести компенсирующее поле. Как показано в работе [55], в случае сферически-симметричной модели проблема решается добавлением однородного электрического поля так, чтобы суммарный потенциал на границе "области видимости" диполя обращался в ноль без скачка. Наиболее подходящим для этого случая является реактивное поле Онзагера [24], эффективно учитывающее поляризацию диэлектрической среды за пределами сферической полости, окружающей точечный диполь.

Впервые коррекция реактивным полем была применена для моделирования воды в работе [64], где помимо стандартного кулоновского вклада в энергию учитывали взаимодействие точечного диполя молекулы с реактивным полем, возбуждаемым совокупным дипольным моментом *всех* молекул, оказавшихся внутри сферы обрезания потенциала этой молекулы [65]. При использовании атом-атомного потенциала формула для вычисления энергии электростатического взаимодействия парциальных зарядов q_i и q_j , принадлежащих разным молекулам, центры которых находятся на расстоянии не превышающем R_C , имеет более удобный вид [66, 67]:

$$u(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \left(1 + \frac{\epsilon_{rf} - 1}{2\epsilon_{rf} + 1} \left(\frac{r_{ij}}{R_C} \right)^3 \right).$$

Из-за наличия дополнительного члена в этой формуле каждая молекула воды добавляет к полной энергии системы величину $-\frac{\epsilon_{rf} - 1}{2\epsilon_{rf} + 1} \left(\frac{\mu^2}{R_C^3} \right)$ [66], приобретаемую за счет изменения

собственной энергии молекулы воды в реактивном поле. Здесь μ — модуль дипольного момента молекулы; ϵ_{rf} — диэлектрическая константа среды за пределами сферы обрезания потенциа-

ла. Обычно берут $\epsilon_{rf} = \infty$ (металл), в этом случае $u(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \left(1 + \frac{r_{ij}^3}{2R_C^3} \right)$.

В рамках этого подхода (метод RF, сферическое обрезание потенциала на расстоянии $R_C = 14 \text{ \AA}$ от молекулярного центра с добавлением корректирующего реактивного поля) нами было проведено моделирование четырех систем из 18562 молекул воды SPC/E [42], различающихся только расположением молекулярного центра. Равновесная длина ребра основной ячейки $\cong 8,2 \text{ нм}$. В этих условиях собственная энергия каждой молекулы добавляет $-0,0145 \text{ ккал/моль}$ в полную энергию рассматриваемой системы. Расчеты структурных и термодинамических характеристик воды выполнялись с помощью параллельных вычислений на 320 процессорных ядрах с использованием пространственной декомпозиции (8 доменов) [13]. Для достижения термодинамического равновесия каждой системой совершено 8 миллионов (в расчете на одну молекулу воды) испытаний по процедуре Метрополиса. Представительные выборки для усреднения генерировались в ходе выполнения 40 миллионов испытаний в расчете на одну молекулу.

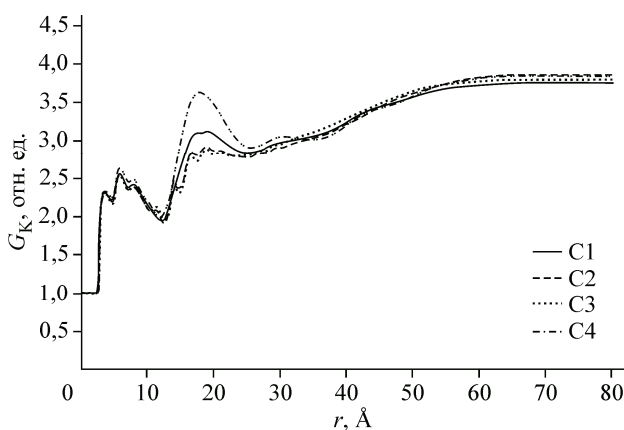


Рис. 10. Зависимость величины фактора Кирквуда G_K от r — радиуса сферической области, рассматриваемой при его вычислении. Результаты моделирования системы из 18562 молекул воды SPC/E [42] с использованием сферического обреза потенциала на основе расстояния между центрами молекул воды ($R_C = 14$ Å) и корректирующего реактивного поля. C1—C4 — варианты выбора положения реактивного центра молекулы (см. текст, метод RF)

RF приведены данные для варианта C3), все они, включая диэлектрическую константу, очень хорошо согласуются и с экспериментальными, и с расчетными данными (метод Эвальда, строка EW). Однако, несмотря на выправленное асимптотическое поведение, графики $G_K(r)$ унаследовали глубокий провал и заметные осцилляции в области значений r , примыкающих к R_C (рис. 10; для других моделей молекулы воды см. рис. 2 в [67] и [68] для МСУ [69] и TIP4P [60] соответственно, а также рис. 3 в [70] для TIP3P [60]). Кроме того, на рис. 10 хорошо видна зависимость результатов расчета от расположения центра молекулы воды. Артефакты РФР, аналогичные изображенным на рис. 6, устранить не удалось.

Дальнейший прогресс в этом направлении маловероятен, поскольку дипольное приближение основано на концепции точечного диполя, игнорирующей конечные размеры и особенности зарядового распределения моделей воды, применяемых в компьютерных расчетах.

ОГРАНИЧЕНИЕ РАДИУСА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОДЕЛЯХ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ КУЛОНОВСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Со времен первых работ по компьютерному моделированию воды [71, 72] было изобретено большое число модификаций кулоновского потенциала, имитирующих ослабление электростатических взаимодействий на больших расстояниях в водной среде. В этой главе мы рассмотрим только некоторые из них как наиболее важные в контексте данной статьи.

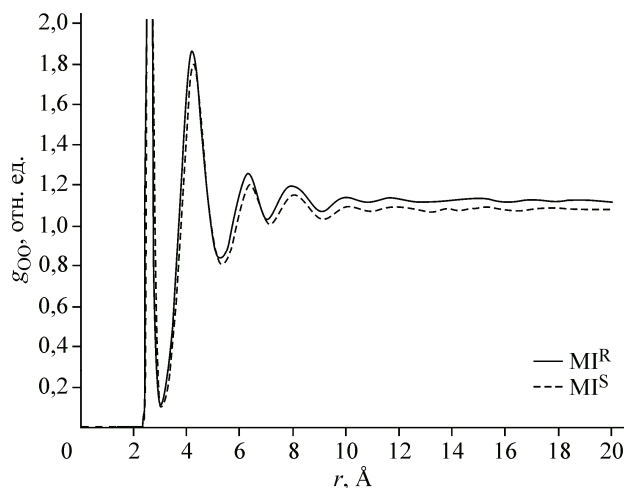
Простейшей среди них является потенциальная функция вида $u(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2}$ [73]. Компью-

терные программы в этом случае выполняются особенно быстро, так как в расчетах энергии не требуются операции по извлечению квадратного корня. Физический смысл формулы станет ясным, если выразить расстояния в ангстремах, а дополнительный множитель r_{ij} в знаменателе рассматривать как диэлектрическую "константу" $\epsilon(r_{ij}) = r_{ij}$, зависящую от расстояния и эффективно учитывающую насыщение поляризации диэлектрической среды в непосредственной близости от зарядов [74—78].

Моделирование системы из 2494 молекул воды SPC/E [42] показывает, что использование функции $1/r^2$ (метод MI^R) вместо $1/r$ (метод MI) ведет к заметному улучшению результатов, получаемых в рамках метода ближайшего образа. Следует отметить, что достигнутые "улучшения" не привели к прогрессу на качественном уровне. Возмущения, вносимые флуктуациями заряда вблизи границы "области видимости", остаются достаточно сильными по сравнению с взаимодействиями между соседними молекулами воды. Как следствие этого — повышенная плотность, осцилляции РФР на больших расстояниях (рис. 11) и низкая скорость релаксационных процессов, не позволяющая сгенерировать представительную выборку молекулярных конфигураций.

В рассматриваемой системе нельзя осуществить ослабление электростатических взаимодействий более чем в 20—30 раз с помощью зависимости $1/r^2$, поскольку половина длины ребра

Рис. 11. g_{OO} — РФР атомов кислорода в системе из 2494 молекул воды SPC/E [42]. Метод ближайшего образа с введением зависимости диэлектрической "константы" от расстояния между зарядами (варианты MI^R и MI^S). При нормировке всех РФР, обсуждаемых в данной статье, использовали стандартное значение плотности воды (строка exp, см. таблицу). Расхождения асимптот РФР на этом и следующих рисунках отражают относительную разницу равновесных значений плотности, реализующихся в рамках конкретного способа учета электростатических взаимодействий



основной ячейки составляет ~ 21 Å. Увеличением размера модели или использованием модифицированного потенциала вида $1/(cr^2)$ ситуацию не исправить. В первом случае резко возрастет объем вычислений. Во втором случае, из-за ослабления взаимодействий соседних молекул, моделируемая система будет иметь слишком низкую плотность ($\sim 0,91$ г/см³) уже для $c = 1,2$ Å⁻¹, а при $c > 1,45$ Å⁻¹ утратит стабильность. Действуя в этом направлении, можно попытаться применить более точные формы количественного выражения диэлектрических характеристик веществ на микроскопическом уровне.

Согласно теоретическим оценкам, сделанным в работе [79] для ланжевенновской модели ориентационных флуктуаций [56], линейная зависимость вида $\epsilon(r) = 1 + r$ имеет место только на предельно малых расстояниях (не более 7 Å). При дальнейшем удалении от заряда диэлектрическая константа быстро возрастает, достигая макроскопических значений на расстоянии 15 Å [74—78]. Для практического применения, например, в моделировании биополимеров с неявным учетом растворителя, используют различные аналитические выражения [80—82], аппроксимирующие сигмоидальную форму зависимости $\epsilon(r)$.

Как и в предыдущем случае, для системы из 2494 молекул воды SPC/E [42] были выполнены новые расчеты в рамках метода ближайшего образа, но теперь значения диэлектрической константы вычислялись по формуле [81]:

$$\epsilon(r) = D - 0,5(D - 1)(r^2 s^2 + 2rs + 2)e^{-rs},$$

где D и s — параметры, задающие высоту асимптотического плато и крутизну переходной области сигмоидальной кривой. В рассматриваемой системе $D = 80$, а $s = 0,3$. Этот выбор значений параметров обеспечивает 80-кратное ослабление электростатических взаимодействий на расстоянии, равном половине длины ребра основной ячейки. Несмотря на приложенные усилия, и в этот раз (метод MI^S , см. таблицу и рис. 11) не удалось добиться значимых улучшений результатов моделирования.

Следует отметить, что методам MI^R и MI^S присуща специфическая проблема, связанная с расчетом вклада собственной энергии молекул воды в полную энергию рассматриваемых систем. В первом случае это нельзя сделать, поскольку $\lim_{r \rightarrow 0} (1/r^2 - 1/r)$ не существует, а во вто-

ром — вычисления дают 33,8 ккал/моль, что почти вдвое превышает величину средней потенциальной энергии, приходящейся на одну молекулу воды в данной модели. Поэтому в таблице значения ΔH_{vap} для методов MI^R и MI^S даны без учета этого вклада.

Более сильного ослабления электростатических взаимодействий в моделируемых системах можно достичь, используя зависимость вида $e^{-\lambda r}/r$, представляющую потенциал единичного заряда, экранированного облаком противоположно заряженных ионов (теория Дебая—Хюккеля [83]) или виртуальных частиц (потенциал Юкавы [84]). Эта модификация кулоновского потенциала (множитель $e^{-\lambda r}$ можно снова рассматривать как $1/\epsilon(r)$) успешно использовалась в исследованиях структуры тройных спиралей нуклеиновых кислот [85]. Присутствие водно-ионной среды учитывалось

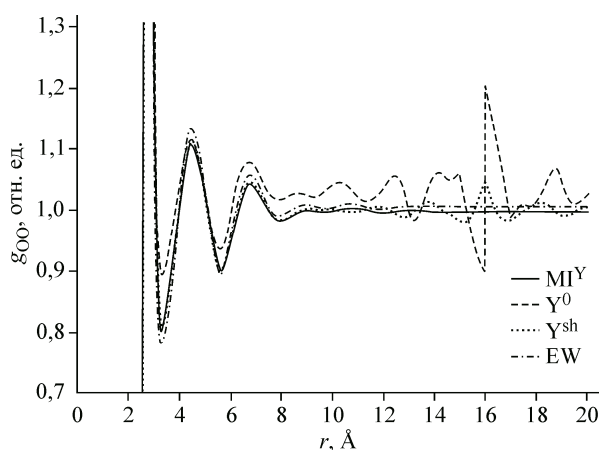


Рис. 12. g_{OO} — РФР атомов кислорода в системе из 2494 молекул воды SPC/E [42] для трех вариантов использования потенциала Юкавы [84]. Для сравнения приведена РФР g_{OO} (EW), рассчитанная методом Эвальда (см. рис. 1)

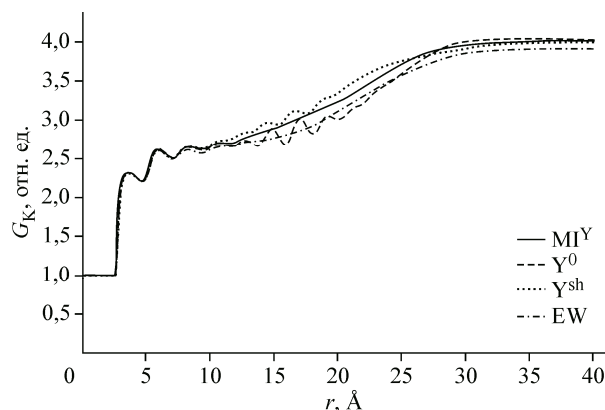


Рис. 13. Зависимость величины фактора Кирквуда G_K от r — радиуса сферической области, рассматриваемой при его вычислении. Моделируемая система та же, что и на рис. 12

в работе [85] неявно, через константу $\lambda = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, являющуюся величиной, обратной дебаевской длине при физиологических условиях.

Перед тем как приступить к моделированию системы из 2494 молекул воды SPC/E [42] в рамках метода ближайшего образа с использованием потенциала Юкавы (далее — метод MI^Y), нами были выполнены предварительные расчеты по выбору оптимального значения параметра λ . Оказалось, что при $\lambda = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ практически все структурные и термодинамические характеристики данной модели находятся в очень хорошем согласии с результатами расчета методом Эвальда и экспериментальных измерений (см. таблицу, рис. 12 и 13). Некоторую избыточность значения теплоты испарения можно попытаться снизить путем более тщательного подбора значений λ . Отметим, что при $\lambda = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ полная энергия системы получает дополнительно по $-2,71$ ккал/моль за счет приращения собственной энергии каждой молекулы воды

$$\Delta U_s^Y = q^2 \left(\frac{4(1 - e^{-\lambda r_{OH}})}{r_{OH}} - \frac{1 - e^{-\lambda r_{HH}}}{r_{HH}} - 3\lambda \right).$$

Здесь q — парциальный заряд на атоме водорода в модели SPC/E [42].

Если мы решим ускорить вычисления, введя сферическое ограничение радиуса электростатического взаимодействия зарядов (обнуление потенциала на расстояниях, превышающих R_C), то проблема влияния поверхностных зарядовых распределений (теперь на ограничивающей сфере) возникнет снова и для ее устранения придется увеличить λ . Расчет системы из 2494 молекул воды SPC/E [42] с использованием этого подхода (метод Y^0 , $R_C = 16 \text{ \AA}$, $\lambda = 0,28 \text{ \AA}^{-1}$) ведет к заметному ухудшению результатов моделирования (см. таблицу, рис. 12 и 13). РФР характеризуются сильными осцилляциями во всем диапазоне расстояний и демонстрируют резкое колебание локальной плотности атомов при $r = R_C$. Зависимость $G_K(r)$ также искажена волнообразными артефактами в окрестности R_C . Помимо этого увеличение λ ведет к росту и без того высокого значения теплоты испарения за счет вклада собственной энергии молекулы воды ($\Delta U_s^{Y^0} = -5,23$ ккал/моль).

В расчетах методом молекулярной динамики [7] возникает еще одна проблема, связанная с систематическим разогревом моделируемой системы при использовании "обрезанных" потенциальных функций [72, 86]. Для устранения этой проблемы в работе [86] предложено применять "сдвиг" потенциала или сглаживание его скачка перед обнулением ("переключение"). В первом случае модифицированная потенциальная функция будет иметь вид

$$u^{sh}(r_{ij}) = \begin{cases} u(r_{ij}) - u(R_C), & r_{ij} \leq R_C \\ 0, & r_{ij} > R_C \end{cases},$$

а во втором — $u^{sw}(r_{ij}) = u(r_{ij})S(r_{ij})$, где

$$S(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_s \\ f(r_{ij}), & R_s \leq r_{ij} \leq R_C, \\ 0, & r_{ij} > R_C \end{cases}$$

а $f(r_{ij})$ — произвольная непрерывная функция, монотонно убывающая от 1 до 0 на отрезке $[R_s, R_C]$.

Расчет системы из 2494 молекул воды SPC/E [42] с использованием "сдвинутого" потенциала Юкавы (метод Y^{sh} , $R_C = 16 \text{ \AA}$, $\lambda = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$) позволяет получить для термодинамических характеристик воды практически те же значения, что и в расчетах, сделанных ранее более трудоемким методом MI^Y (см. таблицу). В то же время следует отметить, что "сдвиг потенциала" не помогает избавиться от избыточных осцилляций и волнообразных артефактов на графиках РФР и $G_K(r)$ (см. рис. 12 и 13).

Использование переключающих функций по своей сути аналогично ситуации, когда лечение болезни заменяется борьбой с ее симптомами. При этом в модель добавляется еще один параметр — R_s и приходится решать вопрос о степени гладкости функции $u^{sw}(r_{ij})$ на границах интервала переключения. Более рациональной альтернативой этому подходу являются потенциальные функции в модификации, порождающей "сдвинутую силу" [87]:

$$F^{sh}(r_{ij}) = \begin{cases} F(r_{ij}) - F(R_C), & r_{ij} \leq R_C \\ 0, & r_{ij} > R_C \end{cases}.$$

Здесь из-за сферической симметрии потенциала взято скалярное выражение для силы $F(r_{ij}) = -\left. \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right|_{r=r_{ij}}$. Формулу

$$u^{sf}(r_{ij}) = \begin{cases} u(r_{ij}) - u(R_C) - u'(R_C)(r_{ij} - R_C), & r_{ij} \leq R_C \\ 0, & r_{ij} > R_C \end{cases}$$

[88] для вычисления электрического потенциала в этом случае можно получить, интегрируя элементарную работу по переносу единичного заряда из бесконечности на r_{ij} .

Результаты моделирования воды TIP4P/2005 [89] с использованием потенциальной функции $u(r) = \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r}$ [90, 91], приведенной к форме "сдвинутая сила" $u^{sf}(r)$ [88], можно найти

в работе [92]. Отметим, что выражение $\frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r}$, представляющее короткодействующую

часть потенциала Эвальда в сферически-симметричном виде, характеризуется еще более высокой скоростью убывания с расстоянием, чем потенциал Юкавы [84]. Расчеты показали [92], что при определенных сочетаниях параметров (например, $R_C = 12 \text{ \AA}$, $\alpha = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$) можно добиться удовлетворительных результатов для большинства термодинамических и структурных характеристик моделируемых веществ.

Отметим, что рассмотренные выше подходы не являются самыми удобными с практической точки зрения. Применение короткодействующих потенциальных функций, построенных на основе потенциалов Юкавы и Эвальда, требует предварительных расчетов по подбору оптимальных значений параметров R_C и α . Кроме того, многократное вычисление функции $\exp(x)$ или $\text{erfc}(x)$ сильно замедляет работу компьютера. Значительного ускорения процесса моделирования можно достичь, применяя для аппроксимации электростатических взаимодействий зарядов исключительно полиномиальные выражения [93, 94].

Завершая эту главу, остановимся на результатах моделирования системы из 18562 молекул воды SPC/E [42] с использованием потенциальных функций полиномиального типа [93]:

$$u^{\text{MEI4}}(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{2}{R_C} + \frac{r_{ij}}{R_C^2}, & r_{ij} \leq R_C \\ 0, & r_{ij} > R_C \end{cases} \quad \text{и} \quad u^{\text{MEI5}}(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{2r_{ij}}{R_C^2} + \frac{r_{ij}^3}{R_C^4}, & r_{ij} \leq R_C \\ 0, & r_{ij} > R_C \end{cases},$$

характеризующихся тем, что они сами и их первые производные стремятся к нулю при $r_{ij} \rightarrow R_C$, а их вторые производные терпят в этой точке разрыв. В обоих случаях $R_C = 14 \text{ \AA}$. Вклад собственной энергии молекулы воды составляет $-0,72$ и $1,44$ ккал/моль для MEI4 и MEI5 соответственно. Напомним, что вариант MEI5 нашел применение в программе CHARMM [95].

Расчеты проводились с помощью параллельных вычислений на 320 процессорных ядрах с использованием пространственной декомпозиции (8 доменов) [13]. Для достижения термодинамического равновесия каждой системой выполнено 8 миллионов (в расчете на одну молекулу воды) испытаний по процедуре Метрополиса. Представительные выборки для усреднения генерировались в ходе выполнения 40 миллионов испытаний в расчете на одну молекулу.

В целом, значения термодинамических характеристик воды, полученные с помощью потенциальных функций MEI4 и MEI5, хорошо согласуются и с результатами расчета методом Эвальда, и с экспериментальными данными (см. таблицу). Отметим, что MEI4 несколько занижает величину диэлектрической константы, а MEI5 — теплоту испарения.

Результаты для структурных характеристик выглядят значительно хуже, причем у MEI5 аномалии более сильные, чем у MEI4. Так, осцилляции РФР при $r = R_C = 14 \text{ \AA}$, хорошо видные на графике для MEI4, в случае MEI5 имеют большую амплитуду и распространяются на значительное расстояние (рис. 14). Волнообразные артефакты при $r = R_C = 14 \text{ \AA}$, а для MEI5 и при $r = 2R_C = 28 \text{ \AA}$ имеются и на рис. 15, где представлены зависимости $G_K(r)$.

Рассмотренные выше примеры показывают, что использование "компактных" потенциальных функций $u(r)$, монотонно стремящихся к нулю вместе со своей первой производной при $r \rightarrow R_C$, для аппроксимации электростатических взаимодействий в системах с ПГУ позволяет достичь приемлемого для практического применения уровня реалистичности результатов моделирования.

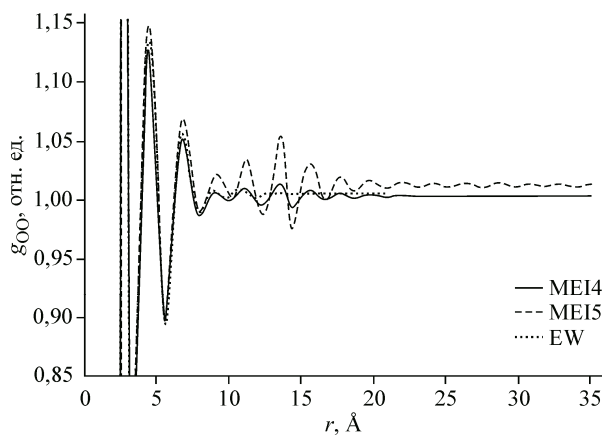


Рис. 14. g_{OO} — РФР атомов кислорода в системе из 18562 молекул воды SPC/E [42], рассчитанные с использованием потенциальных функций MEI4, MEI5 [93] и метода Эвальда (EW, см. рис. 1)

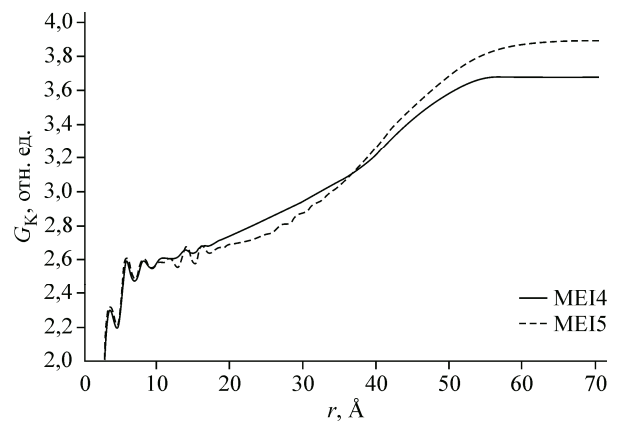


Рис. 15. Зависимость величины фактора Кирквуда G_K от r — радиуса сферической области, рассматриваемой при его вычислении. Моделируемая система та же, что и на рис. 14

ОГРАНИЧЕНИЕ РАДИУСА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТОДОМ ЭКРАНИРОВАНИЯ

Рассмотрим компактное сферически-симметричное распределение заряда с плотностью $\rho(r) = 0$ для $r > R_C$ и суммарной величиной $Q = 4\pi \int_0^{R_C} r^2 \rho(r) dr = -1$. В пространстве с внешней стороны сферической поверхности, ограничивающей это заряженное облако, будет генерироваться электрический потенциал $\varphi_{\text{out}}^Q(r) = -\frac{1}{r}$. Выражение для потенциала внутри облака можно получить, действуя как в третьей главе данной статьи при выводе аналогичной формулы для гауссовского распределения заряда. Итак, имеем:

$$\varphi_{\text{in}}^Q(r) = 4\pi \left(\frac{1}{r} \int_0^r \rho(R) R^2 dR + \int_r^{R_C} \frac{\rho(R)}{R} R^2 dR \right).$$

Если в центр облака поместить точечный заряд $q = 1$, то суммарный потенциал этой системы

$$\varphi^{Q+q}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} + \varphi_{\text{in}}^Q(r), & r \leq R_C \\ 0, & r > R_C \end{cases}$$

"автоматически" получит ограничение своего радиуса действия величиной R_C .

Вместо формального подбора параметров потенциальных функций теперь необходимо установить функциональную зависимость плотности распределения заряда в экранирующих облаках, обеспечивающую оптимальное сочетание объема вычислений и надежности результатов моделирования. В отличие от методов прямого ограничения диапазона электростатических взаимодействий, рассмотренных в предыдущих главах, подход на основе экранирования является более естественным, поскольку в нем отражены реальные процессы перераспределения зарядов, происходящие в макроскопических объектах. Более того, именно электронейтральность основной ячейки обеспечивает существование периодических решений уравнения Пуассона в моделях с ПГУ (см. главу о потенциале Эвальда).

Простейшим примером системы реального мира, в которой реализуется полное экранирование, является заряженный сферический конденсатор. Более сложные (многослойные) конструкции находят применение при анализе данных рассеяния электронов атомами кристаллических веществ (см. рис. 58 и 59 в [96]). Плотность отрицательного единичного заряда, равномерно распределенного по сфере радиуса R_C , можно выразить в виде:

$$\rho(r) = -\frac{1}{4\pi R_C^2} \delta(r - R_C).$$

Выполнив интегрирование δ -функций в формуле для $\varphi_{\text{in}}^Q(r)$, получим первый вариант искомого короткодействующего потенциала:

$$u^{PF1}(r) = \varphi^{Q+q}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} - \frac{1}{R_C}, & r \leq R_C \\ 0, & r > R_C \end{cases}.$$

В данном случае можно было просто сложить стандартные выражения для потенциалов точечного заряда и противоположно заряженной сферы. Ясно, что сферическое экранирование дает потенциальную функцию типа "сдвинутый потенциал".

Если экранирующее облако представляет собой равномерно заряженный шар с плотностью заряда $\rho(r) = -\frac{3}{4\pi R_C^3}$, то, взяв интегралы в $\varphi_{\text{in}}^Q(r)$ и добавив вклад точечного заряда, получим

второй вариант короткодействующего потенциала

$$u^{\text{PF2}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} + \frac{r^2}{2R_C^3} - \frac{3}{2R_C}, & r \leq R_C, \\ 0, & r > R_C \end{cases},$$

отличающийся от потенциальной функции метода реактивного поля на "сдвигающую" константу. Поскольку и потенциал, и его первая производная обращаются в ноль при $r = R_C$, можно отнести $u^{\text{PF2}}(r)$ к модификациям типа "сдвинутая сила".

Умножив u^{PF2} на $8r$, мы получим выражение, имеющее размерность заряда. После деления на объем шара радиуса R_C и обращения знака, в нашем распоряжении будет еще один вариант всюду конечного распределения плотности экранирующего заряда:

$$\rho(r) = \begin{cases} -\frac{3}{\pi R_C^3} \left(2 - \frac{3r}{R_C} + \left(\frac{r}{R_C} \right)^3 \right), & r \leq R_C, \\ 0, & r > R_C \end{cases}.$$

В отличие от двух предыдущих, это распределение стремится вместе со своей первой производной к нулевым значениям при $r \rightarrow R_C$. Снова взяв интегралы в $\phi_{\text{in}}^Q(r)$ и добавив вклад точечного заряда, получим третий вариант короткодействующего потенциала:

$$u^{\text{PF3}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} - \frac{12}{5R_C} + \frac{4r^2}{R_C^3} - \frac{3r^3}{R_C^4} + \frac{2r^5}{5R_C^6}, & r \leq R_C, \\ 0, & r > R_C \end{cases},$$

впервые опубликованного в работе [97] в более компактной форме записи. Для этой потенциальной функции характерно то, что она стремится при $r \rightarrow R_C$ к нулю вместе со своими первой, второй и третьей производными.

Если повторить эту процедуру еще раз, начав с умножения u^{PF3} на $21r$, то мы придем к распределению плотности экранирующего заряда, выражающемуся формулой:

$$\rho(r) = \begin{cases} -\frac{63}{4\pi R_C^3} \left(1 - \frac{12r}{5R_C} + 4 \left(\frac{r}{R_C} \right)^3 - 3 \left(\frac{r}{R_C} \right)^4 + \frac{2}{5} \left(\frac{r}{R_C} \right)^6 \right), & r \leq R_C, \\ 0, & r > R_C \end{cases}.$$

Этому варианту плотности отвечает потенциальная функция

$$u^{\text{PF4}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} - \frac{63}{20R_C} + \frac{21r^2}{2R_C^3} - \frac{63r^3}{5R_C^4} + \frac{42r^5}{5R_C^6} - \frac{9r^6}{2R_C^7} + \frac{7r^8}{20R_C^9}, & r \leq R_C, \\ 0, & r > R_C \end{cases},$$

стремящаяся при $r \rightarrow R_C$ к нулю вместе с первой пятеркой своих производных.

Потенциальные функции иного типа можно получить, используя формулы из работы [98]. Особый интерес представляют распределения заряда, чья плотность обращается в ноль не только при $r = R_C$, но и при $r = 0$, имитируя эффект вытеснения экранирующего облака из области пространства, занимаемой экранируемой частицей. Воспользуемся двумя такими распределениями из [98]:

$$\rho_1(r) = -\frac{15r}{\pi R_C^6} (R_C - r)^2 \quad \text{и} \quad \rho_2(r) = -\frac{70r^2}{\pi R_C^8} (R_C - r)^3.$$

У ρ_2 при $r \rightarrow 0$ помимо самой функции в ноль обращается и ее первая производная. Взяв интегралы, получим еще два варианта потенциальных функций:

$$u^{\text{PF5}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} - \frac{2}{R_C} + \frac{5r^3}{R_C^4} - \frac{6r^4}{R_C^5} + \frac{2r^5}{R_C^6}, & r \leq R_C \\ 0, & r > R_C \end{cases}$$

(при $r = R_C$ равны нулю потенциал и его первые три производные) и

$$u^{\text{PF6}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} - \frac{2}{R_C} + \frac{14r^4}{R_C^5} - \frac{28r^5}{R_C^6} + \frac{20r^6}{R_C^7} - \frac{5r^7}{R_C^8}, & r \leq R_C \\ 0, & r > R_C \end{cases}$$

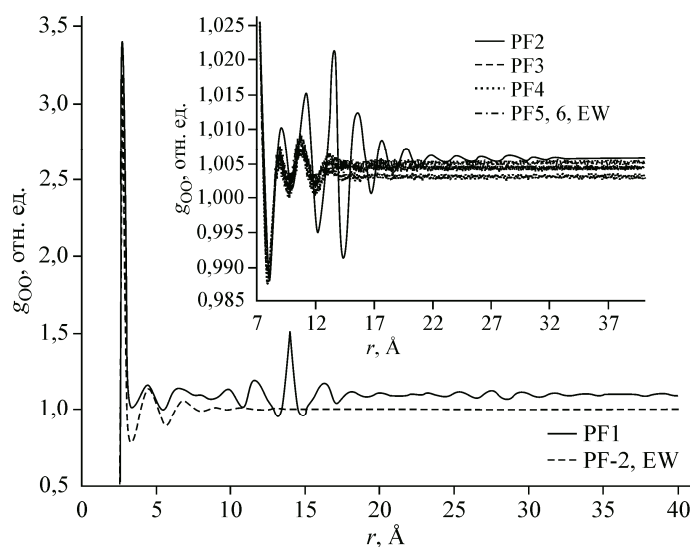
(при $r = R_C$ равны нулю потенциал и его первые четыре производные).

При моделировании систем с ненулевым суммарным зарядом к выражениям для потенциальных функций необходимо добавить нормировочную константу, обеспечивающую равенство нулю среднего по основной ячейке значения электрического потенциала. Для PF1—RF6 эти константы равны: $-\frac{2\pi R_C^2}{3V}$, $-\frac{2\pi R_C^2}{5V}$, $-\frac{\pi R_C^2}{5V}$, $-\frac{7\pi R_C^2}{55V}$, $-\frac{5\pi R_C^2}{21V}$ и $-\frac{2\pi R_C^2}{9V}$ соответственно.

Методом Монте-Карло было проведено моделирование шести систем, содержащих в основной ячейке (длина ребра $\cong 8,2$ нм) по 18562 молекулы воды SPC/E [42]. Моделировавшиеся системы отличались друг от друга только видом потенциальной функции (PF1—RF6 с $R_C = 14 \text{ \AA}$), использовавшейся для расчета электростатической энергии. Вклад собственной энергии молекулы воды для шести вариантов PF1—RF6 составляет 0, $-0,0145$, $-0,1174$, $-0,3103$, $0,0008$ и $0,0033$ ккал/моль соответственно. Для достижения термодинамического равновесия каждой системой выполнено 10 миллионов (в расчете на одну молекулу воды) испытаний по процедуре Метрополиса. Представительные выборки для усреднения генерировались в ходе выполнения 50 миллионов испытаний с каждой молекулой. Расчеты проводились с помощью параллельных вычислений на 320 процессорных ядрах с использованием пространственной декомпозиции (8 доменов) [13].

Термодинамические (см. таблицу) и структурные (рис. 16 и 17) характеристики всех систем, за исключением варианта с потенциалом PF1, находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными и расчетом на основе метода Эвальда. В "группе лидеров" PF2—RF6 наихудший результат у PF2. Колебания РФР, рассчитанных с использованием этого потенциала, имеют относительно высокую амплитуду и распространяются на большое расстояние (см. увеличенный фрагмент $g_{\text{OO}}(r)$ на вставке рис. 16), а на графике $G_K(r)$, соответствующем PF2, хорошо виден волнообразный артефакт при $r = R_C = 14 \text{ \AA}$ (см. рис. 17). Следует отметить,

Рис. 16. g_{OO} — РФР атомов кислорода в системе из 18562 молекул воды SPC/E [42], рассчитанные с использованием потенциальных функций PF1—PF6 и метода Эвальда (EW). На вставке дан с большим увеличением фрагмент для $r > 7 \text{ \AA}$



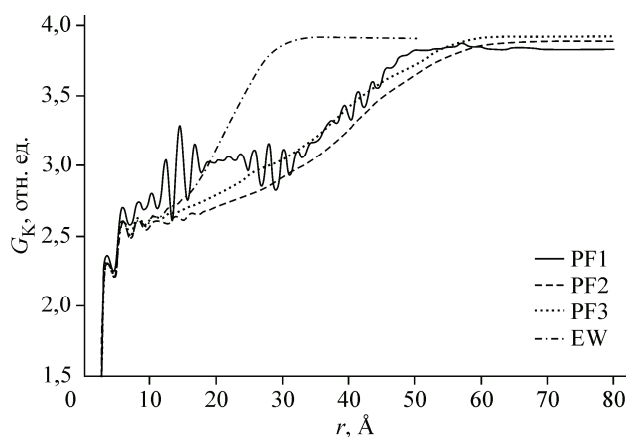


Рис. 17. Зависимость величины фактора Кирквуда G_K от r — радиуса сферической области, рассматриваемой при его вычислении. Моделируемая система та же, что и на рис. 16. Графики PF4—PF6 не показаны

что на зависимости $G_K(r)$, рассчитанной с применением PF1, аналогичные явления наблюдаются в четырех местах с интервалом в 14 Å. Линии $G_K(r)$ для потенциалов PF3—RF6 очень похожи, поэтому, чтобы не перегружать рис. 17, мы оставили на нем только график для PF3.

Нельзя не заметить (см. рис. 17), насколько круче по сравнению с кривыми для PF1—RF6 проходит график $G_K(r)$ при использовании потенциала Эвальда. Тем не менее это расхождение ни в коем случае не связано с наличием каких-либо изъянов у обсуждаемых в этой главе потенциальных функций. Дело в том, что в расчетах методом Эвальда мы выбрали основную ячейку с вдвое меньшей длиной ребра, поэтому большая скорость набора значения фактора Кирквуда в меньшей системе всего лишь отражает факт отсутствия зависимости диэлектрической константы от размеров исследуемого объекта (модели). Как показал дополнительный расчет (113625 молекул воды, средний размер ребра основной ячейки 15,05 нм, потенциал PF3), кривая $G_K(r)$ также ложится на общую асимптоту, но теперь ее линия лишена точек перегиба (начальный участок, $r < 15$ Å, не рассматриваем). На основании этого можно сделать вывод о том, что поляризационные возмущения в воде затухают лишь на расстояниях свыше 7—8 нм.

Сопоставление результатов расчетов для пары PF3—PF4, а также для пары PF5—PF6 указывает на существование тенденции к их ухудшению при увеличении гладкости потенциальной функции. Повышение гладкости сопряжения двух линий сопровождается в рассматриваемом нами случае ростом зоны близких к нулю значений потенциала. В свою очередь, это ведет к сокращению "области видимости" и ослаблению взаимодействий с соседними частицами. Можно скомпенсировать этот негативный эффект, увеличивая R_C , но тогда сильно снизится скорость расчетов. Кроме того, из-за наличия дополнительных членов и высоких степеней r вычисление значений функций PF4—PF6 занимает на 15—20 % больше времени, чем в случае PF3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, отметим, что короткодействующие потенциальные функции, полученные в рамках общей концепции о нейтрализации зарядов в ПГУ (метод экранирования, см. выше), могут успешно применяться в моделировании воды и водных растворов биополимеров. В пользу этого вывода убедительно говорят результаты расчета термодинамических и структурных характеристик воды. Среди рассмотренных функций этого класса наилучшим во всех отношениях вариантом является PF3 [97].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamerlin S.C.L., Vicatos S., Dryga A., Warshel A. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* — 2011. — **62**. — P. 41.
2. de Pablo J.J. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* — 2011. — **62**. — P. 555.
3. Кутайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971.
4. Kitaygorodsky A.I. // *Tetrahedron*. — 1961. — **14**. — P. 230.
5. Poltev V.I. *Handbook of computational chemistry*. / J. Leszczynski (ed.). — Dordrecht, etc.: Springer, 2012. — Chapter 9. — P. 259.
6. Metropolis N.A., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N. et al. // *J. Chem. Phys.* — 1953. — **21**. — P. 1087.
7. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer simulation of liquids*. — N.Y.: Oxford University Press, 1991.
8. Born M., von Karman T. // *Physik. Zeit.* — 1912. — **13**. — P. 297.
9. Ewald P.P. // *Ann. Physik.* — 1921. — **369**. — P. 253.
10. Jones J.E., Ingham A.E. // *Proc. R. Soc. Lond. A.* — 1925. — **107**. — P. 636.

11. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 10089.
12. *Amdahl G.M.* // AFIPS Conf. Proc. – Reston: AFIPS Press, 1967. – **30**. – P. 483.
13. *Теплухин А.В.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**. – С. 71.
14. *Gustafson J.L.* // Commun. ACM. – 1988. – **31**. – P. 532.
15. *Heffelfinger G.S., Lewitt M.E.* // J. Comput. Chem. – 1996. – **17**. – P. 250.
16. *Умтекер Э.Т., Ватсон Дж.Н.* Курс современного анализа. – М.: УРСС, 2006.
17. *de Leeuw S.W., Perram J.W., Smith E.R.* // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1980. – **373**. – P. 27.
18. Математический энциклопедический словарь. / Гл. ред. Ю.В. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия, 1988.
19. *Redlack A., Grindlay J.* // Can. J. Phys. – 1972. – **50**. – P. 2815.
20. *Deem M.W., Newsam J.M., Sinha S.K.* // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**. – P. 8356.
21. *Kantorovich L.N., Tupitsyn I.I.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 1999. – **11**. – P. 6159.
22. *Herce H.D., Garcia A.E., Darden T.* // J. Chem. Phys. – 2007. – **126**. – P. 124106.
23. *Griffiths D.J.* Introduction to electrodynamics. – N.J.: Prentice Hall, 1999.
24. *Onsager L.* // J. Am. Chem. Soc. – 1936. – **58**. – P. 1486.
25. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. – М.: ИЛ, 1960.
26. *Fröhlich H.* // Trans. Faraday. Soc. – 1948. – **44**. – P. 238.
27. *de Leeuw S.W., Perram J.W.* // Physica A. – 1981. – **107**. – P. 179.
28. *Hünenberger P.H., McCammon J.A.* // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**. – P. 1856.
29. *Ewald P.P.* // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. – 1938. – **3**. – P. 55.
30. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория поля. – М.: Наука, 1973.
31. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. – М.: Наука, 1989.
32. *Frenkel J.* // Phil. Mag. Ser. 6. – 1917. – **33**. – P. 297.
33. *Bethe H.* // Ann. Physik. – 1928. – **392**. – P. 55.
34. *O'Keeffe M., Spence J.C.H.* // Acta Cryst. A. – 1994. – **50**. – P. 33.
35. *Brodskaya E.N., Rusanov A.I.* // Mol. Phys. – 1987. – **62**. – P. 251.
36. *Wilson M.A., Pohorille A., Pratt L.R.* // J. Chem. Phys. – 1988. – **88**. – P. 3281.
37. *Leung K.* // J. Phys. Chem. Lett. – 2010. – **1**. – P. 496.
38. *Kathmann S.M., Kuo I-F.W., Mundy C.J., Schenter G.K.* // J. Phys. Chem. B. – 2011. – **115**. – P. 4369.
39. *Hummer G., Pratt L.R., Garcia A.E.* // J. Chem. Phys. – 1997. – **107**. – P. 9275.
40. *Kastenholz M.A., Hünenberger P.H.* // J. Chem. Phys. – 2006. – **124**. – P. 224501.
41. *Beck T.L.* // Chem. Phys. Lett. – 2013. – **561-562**. – P. 1.
42. *Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P.* // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – P. 6269.
43. *Abramowitz M., Stegun I.A.* Handbook of mathematical functions. – N.Y.: Dover Publ., 1972.
44. *Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. – 1939. – **7**. – P. 911.
45. *Oster G., Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. – 1943. – **11**. – P. 175.
46. *Теплухин А.В.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прил. №2. – С. S226.
47. *Owicki J.C., Scheraga H.A.* // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – **99**. – P. 7403.
48. *Jorgensen W.L., Madura J.D.* // Mol. Phys. – 1985. – **56**. – P. 1381.
49. *Guillot B., Guissani Y.* // J. Chem. Phys. – 2001. – **114**. – P. 6720.
50. *Haar L., Gallagher J.S., Kell G.S.* NBS/NRC Steam Tables. – Washington: Hemisphere Publ., 1984.
51. *Kell G.S.* // J. Chem. Eng. Data. – 1975. – **20**. – P. 97.
52. *Hamelin J., Mehl J.B., Moldover M.R.* // Int. J. Thermophys. – 1998. – **19**. – P. 1359.
53. *Brush S.G., Sahlin H.L., Teller E.* // J. Chem. Phys. – 1966. – **45**. – P. 2102.
54. *Card D.N., Valleau J.P.* // J. Chem. Phys. – 1970. – **52**. – P. 6232.
55. *Neumann M., Steihauser O.* // Mol. Phys. – 1980. – **39**. – P. 437.
56. *Кумтель Ч.* Введение в физику твердого тела. – М.: ГИТТЛ, 1957.
57. *Hummer G., Pratt L.R., Garcia A.E. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**. – P. 3017.
58. *Åqvist J., Hansson T.* // J. Phys. Chem. B. – 1998. – **102**. – P. 3837.
59. *Hummer G., Pratt L.R., Garcia A.E., Garde S.* // J. Phys. Chem. B. – 1998. – **102**. – P. 3841.
60. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // J. Chem. Phys. – 1983. – **79**. – P. 926.
61. *Yonetani Y.* // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **406**. – P. 49.
62. *Yonetani Y.* // J. Chem. Phys. – 2006. – **124**. – P. 204501.
63. *van der Spoel D., van Maaren P.J.* // J. Chem. Theory Comput. – 2006. – **2**. – P. 1.
64. *Barker J.A., Watts R.O.* // Mol. Phys. – 1973. – **26**. – P. 789.
65. *Watts R.O.* // Mol. Phys. – 1974. – **28**. – P. 1069.
66. *Steihauser O.* // Mol. Phys. – 1982. – **45**. – P. 335.
67. *Neumann M.* // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**. – P. 5663.
68. *Neumann M.* // J. Chem. Phys. – 1986. – **85**. – P. 1567.

69. *Matsuoka O., Clementi E., Yoshimine M.* // J. Chem. Phys. – 1976. – **64**. – P. 1351.
70. *Chipot C., Millot C., Maigret B., Kollman P.A.* // J. Chem. Phys. – 1994. – **101**. – P. 7953.
71. *Barker J.A., Watts R.O.* // Chem. Phys. Lett. – 1969. – **3**. – P. 144.
72. *Rahman A., Stillinger F.H.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **55**. – P. 3336.
73. *McCammon J.A., Wolynes P.G., Karplus M.* // Biochemistry. – 1979. – **18**. – P. 927.
74. *Sack H.* // Physik. Zeit. – 1927. – **28**. – P. 199.
75. *Debye P.* Polar molecules. – N.Y.: Chemical Catalog Co., 1929.
76. *Hasted J.B., Ritson D.M., Collie C.H.* // J. Chem. Phys. – 1948. – **16**. – P. 1.
77. *Mehler E.L.* Molecular electrostatic potentials: Concepts and applications. / J.S. Murray and K. Sen (eds.) // Theor. Comput. Chem. – 1996. – **3**. – P. 371.
78. *Young M.A., Jayaram B., Beveridge D.L.* // J. Phys. Chem. B. – 1998. – **102**. – P. 7666.
79. *Warshel A., Levitt M.* // J. Mol. Biol. – 1976. – **103**. – P. 227.
80. *Hingerty B.E., Ritchie R.H., Ferrell T.L., Turner J.E.* // Biopolymers. – 1985. – **24**. – P. 427.
81. *Ramstein J., Lavery R.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1988. – **85**. – P. 7231.
82. *Mazur J., Jernigan R.L.* // Biopolymers. – 1991. – **31**. – P. 1615.
83. *Debye P., Hückel E.* // Physik. Zeit. – 1923. – **24**. – P. 185.
84. *Yukawa H.* // Proc. Phys.-Math. Soc. Jpn. (3rd ser.) – 1935. – **17**. – P. 48.
85. *Srinivasan A.R., Olson W.K.* // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – **120**. – P. 484.
86. *Adams D.J., Adams E.M., Hills G.J.* // Mol. Phys. – 1979. – **38**. – P. 387.
87. *Nicolas J.J., Gubbins K.E., Streett W.B., Tildesley D.J.* // Mol. Phys. – 1979. – **37**. – P. 1429.
88. *Fennell C.J., Gezelter J.D.* // J. Chem. Phys. – 2006. – **124**. – P. 234104.
89. *Abascal J.L.F., Vega C.* // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**. – P. 234505.
90. *Wolf D., Keblinski P., Phillpot S.R., Eggebrecht J.* // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**. – P. 8254.
91. *Zahn D., Schilling B., Kast S.M.* // J. Phys. Chem. B. – 2002. – **106**. – P. 10725.
92. *Kolafa J., Moučka F., Nezbeda I.* // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2008. – **73**. – P. 481.
93. *Brooks III C.L., Pettitt B.M., Karplus M.* // J. Chem. Phys. – 1985. – **83**. – P. 5897.
94. *Berendsen H.J.S.* Computer simulations of biomolecular systems. Theoretical and experimental applications. / W.F. van Gunsteren, P.K. Weiner and A.J. Wilkinson (eds.) – Leiden.: ESCOM, 1993. – **2**. – P. 161.
95. *Brooks B.R., Brucoleri R.E., Olafson B.O. et al.* // J. Comput. Chem. – 1983. – **4**. – P. 187.
96. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография. – М.: Изд-во АН СССР, 1956.
97. *Hummer G., Soumpasis D.M., Neumann M.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – **6**. – P. A141.
98. *Hünenberger P.H.* // AIP Conf. Proc. – 1999. – **492**. – P. 17.