РЕАЛИЗАЦИЯ УЛУЧШЕННОЙ QTPIE-МОДЕЛИ (МОДЕЛИ УЧЕТА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И ПОЛЯРИЗАЦИИ) ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

А.E. Васенин, Э.С. Фомин

Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск, Россия

[vaseninlol@gmail.com](mailto:vaseninlol@gmail.com), [fomin@bionet.nsc.ru](mailto:fomin@bionet.nsc.ru)

Для расчета атомных зарядов существует ряд подходов, значительно отличающихся по трудоемкости и качеству. Один из подходов основан на принципе выравнивания электроотрицательностей атомов при образовании молекулы. При этом изменение атомных зарядов выражается как количество заряда, перенесенное по системе связей от менее электроотрицательных атомов к более электроотрицательным. Для таких методов необходима информация о молекулярной топологии, поэтому методы называют *топологическими*.

В работе представлен новый топологический метод учета эффектов поляризации и переноса заряда. Метод является расширением QEq-модели[1] уравновешивания заряда и QTPIE-модели[2], вводящей неэквивалентность путей переноса заряда на больших расстояниях. Метод вводит динамику течения зарядов, которая определяется кинетическим членом, зависящим от элементарных токов между атомами, в уравнении энергии. Формально общее уравнение энергии записывается следующим образом:

Определим кинетический член как:

где являются функциями, ограничивающими перенос заряда между атомами *i* и *j* на расстоянии , а переменные *p* – элементарные токи. Потенциальный вклад в уравнение энергии определяется членом:

где *i* и *j* – это индексы атомов, , и – некоторые параметры. В таком случае модельный гамильтониан рассчитывается по формуле:

Данное уравнение не может быть использовано для вывода уравнения движения, так как переменные *q* и *p* не являются канонически сопряженными.

Для нахождения уравнения движения вводятся ограничения, уравнивающие количество переменных *p* и *q*:вводится запрет на перенос заряда между атомами, не связанными химической связью; к элементарным токам применяется первое правило Кирхгофа, а на всю систему вводится условие сохранения суммарного заряда.

Обозначим все химические связи индексами из множества химический связей *M*. Тогда изменение заряда можно записать как:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

где матрица является матрицей инцидентности для молекулярного графа, а обозначает ток, текущий по связи . Другими словами, если связи соответствует пара атомов , то – ток, втекающий в узел со стороны узла . Тогда кинетический член можно записать следующим образом:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

где – функции, ограничивающие перенос заряда по связи . Из (1) выражается и подставляется в (2), получается:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

где включает в себя топологию и геометрию молекулы.

Лагранжиан системы:

позволяет определить каноническую переменную , которая сопряжена с следующим образом:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Из (4) выражается и подставляется в (3). Тогда модельный гамильтаниан и уравнения движения принимают вид:

Полученные уравнения движения используют редкие матрицы, не требующие обращения, что позволяет реализовать метод с линейной сложностью.

Предложенный в работе метод обладает следующими преимуществами, по сравнению с существующими методами:

* Является расширением модели флуктуирующих зарядов;
* Ограничивает перенос заряда на больших расстояниях;
* Имеет линейную вычислительную сложность;
* Вводит динамику течения заряда.

Данный подход реализован в составе программного комплекса, разработанного в ИЦиГ СО РАН для решения задач молекулярной динамики.

1. Anthony K. Rappe, William A. Goddard III, Charge equilibration for molecular dynamic simulation, J. Phys. Chem. 95(8), 1991.
2. Jiahao Chen, Todd J. Martinez, QTPIE: Charge transfer with polarization current equalization. A fluctuation charge model with correct asymptotics, Chem. Phys. Letters, Volume 463, 2006.
3. Шульга Д.А., Олиференко А.А., Писарев С.А., Палюлин В.А., Зефиров Н.С. Моделирование атомных RESP-зарядов с помощью топологических схем расчета. Доклады Академии Наук, 2006, 408(3), 340-343.
4. Шульга Д.А., Олиференко А.А., Писарев С.А., Палюлин В.А., Зефиров Н.С. Исследование параметризации топологических методов расчета частичных атомных зарядов для воспроизведения ab initio молекулярного электростатического потенциала. Сборник научных трудов конференции «Математика. Компьютер. Образование» Ижевск: Научно-издательский центр "Регулярная и хаотическая динамика", 2005, выпуск 12, Том 3., 1101-1112.