

Poliarizuoto jėgos lauko taikymas molekulinėje dinamikoje

Edvinas Naraveckas

Vilnius University, Vilnius, Lithuania

Abstract. Šiame darbe tiriama poliarizuoto jėgos lauko modelio įtaka molekulinės dinamikos simuliacijose. Bio molekulių modeliavime labiausiai paplitę supaprastinti jėgos laukai kurie naudoja Kulono dėsnį atomų elektrostatinės sąveikos įvertinimui. Atomams yra priskiriamas vienodo stiprumo elektrostatinis krūvis, nepriklausomai nuo juos supančios aplinkos. Naudojant tokius jėgos laukus galima atlikti simuliacijas su dideliu atomų skaičiumi, bet nukenčia tikslumas modeliuojant molekulių tarpusavio sąveikas. Tai aktualu didelių molekulių, kaip proteinai, lipidai, simuliacijose, kai modeliuojamas molekulės formos kitimas (folding). Ir modeliuose, kur dipolinis momentas stipriai keičiasi, kaip vandens perėjimai tarp būsenų. Poliarizuoti jėgos laukai sprendžia šią problemą. Šiame darbe tirama fluktuojančio krūvio metodo įtaka molekulių klasterizavimosi modeliams.

Keywords: Molekulinė dinamika · Poliarizuotas jėgos laukas · Fluktuojančio krūvio jėgos laukas.

1 Įvadas

Molekulinė dinamika (MD) - tai sąveikų tarp atomų ir molekulių modeliavimo sritis. Sąveikos jėgos yra apskaičiuojamos pagrinde remiantis Niutono klasikine mechanika ir termodinamikos dėsniais. Modelį sudaro N atomų (arba iš jų sudarytos molekulės) iš tyrimų žinomoje arba atsitiktine tvarka parinktoje konfigūracijoje esančių ribotoje erdvėje. Modeliavimas vyksta iteracijomis kurių laiko žingsniai yra labai trumpi - apie vieną femto sekundę. Toks mažas žingsnis yra reikalingas, nes atomai juda labai greitai. Visos simuliacijos trukmė skaičiuojama micro ar nano sekundėmis. Ilgesnėse simuliacijose sunku užtikrinti modelio stabilumą.

Pagrindinį vaidmenį MD simuliacijoje atlieka atomo jėgos lauko modelis. Atomai traukia kitus atomus Niutono dėsniais paremtomis jėgomis. Bet nuo tam tikro atstumo dominuojančia jėga tampa Paulio draudimo principas, kuris neleidžia atomams kirstis. Jėgos lauko modelio tikslas kuo geriau atkartoti šias sąveikas, bet taip pat, neapkrauti procesoriaus skaičiavimais, kurie turi mažai įtakos galutiniam rezultatui. Vis tik nauji tyrimai rodo, kad standartiniai jėgos laukai yra pakankamai netikslūs ir tam tikrose situacijose jų rezultatai stipriai skiriasi nuo empirinių.

Pingant skaičiuojamajai galiai, galima naudoti tikslesnius modelius, kurie įtraukia daugiau sąveikų į skaičiavimus. Poliarizuoti jėgos laukai yra vienas iš

tokių tikslumo problemos sprendimo būdų. Jie įvertina aplinkos įtaką atomo ar molekulės elektrostatiniam krūviui. Nors ši sąveika yra dešimtis kartų mažesnė už atomų traukos ir stūmos jėgas, simuliacijos, įvertinančios atomų poliarizaciją yra tikslesnės. Tai labiausiai aktualu modeliuose, kuriuose tarpusavyje sąveikauja molekulės arba didelę įtaką daro ne kovalentinis ryšys (pvz. vandenilinis ryšys).

2 Molekulinė dinamika ir jos taikymai

2.1 Molekulinė dinamika

Molekulinė dinamika - tai supaprastintas atomų ir molekulių tarpusavio sąveikos modelis. Fiksuotas atomų skaičius sąveikauja uždarame tūryje reminatis klasikine Niutono mechanika, nes ji labai gerai atitinka kvantinės mechanikos dėsnius modelio naudojamos temperatūros ir slėgio režiuose, bet kartu yra greitesnė ir paprastesnė. Laikoma, kad sistemos suminė energija simuliacijos metu nekinta. Taip pat gali būti fiksuoti slėgis ir temperatūra [2]. Modeliuojamų atomų skaičius svyruoja nuo kelių šimtų iki keliolikos tūkstančių. Kadangi modelis reikalauja daug skaičiavimo resursų (vienas žingsnis yra apie $6N$ operacijų, kur N yra atomų skaičius), simuliacijos nėra ilgos ir žingsniai labai maži (apie vieną femto sekundę), nes su didesniais žingsniais algoritmas tampa nestabilus.

2.2 Molekulinės dinamikos taikymai

Molekulinė dinamika taikoma naujų medžiagų tyrimuose, nano-technologijose, cheminėje fizikoje.

Taip pat dažnai naudojama biochemijoje proteinų ir makro molekulių simuliacijose. Tai padeda geriau įvertinti vaistų veikliųjų medžiagų sąveiką su tiksline molekulėmis. Inter-molekuliniai modeliai leidžia analizuoti ilgųjų molekulių kaip DNR sukinius (folding).

Molekulinė dinamika yra vienintelis būdas suprasti molekulių judėjimą, kai reikia suprasti procesus, vykstančius mikroskopiniame lygyje, kurių neįmanoma ar per sudėtinga tiesiogiai stebėti [1].

3 Molekulinės dinamikos modelis

MD simuliaciją sudaro trys dalys: sąveikos modelis (jėgos laukas), modelio sąlygos ir parametrai, pradinės pozicijos ir greičiai.

Pradinės pozicijos gali būti parinktos atsitiktine tvarka, bet tai nėra rekomenduotina, nes turi būti išlaikytas minimalus atstumas tarp dalelių. Dažniausiai pozicijos parenkamos pseudo atsitiktine tvarka remiantis empiriniais eksperimentų duomenimis. Pradinis greitis nėra toks svarbus, nes jis bus perskaičiuotas jau pirmame žingsnyje ir gali būti parinktas atsitiktine tvarka pagal Gauso skirstinį, kad pradinis suminis sistemos momentas p būtų lygus nuliui.

Diskrečiais laiko tarpais atliekami žingsniai pavaizduoti iliustracijoje 1. Po kiekvieno žingsnio suskaičiuojama suminė viso modelio energija. Dalelės susidūrus,

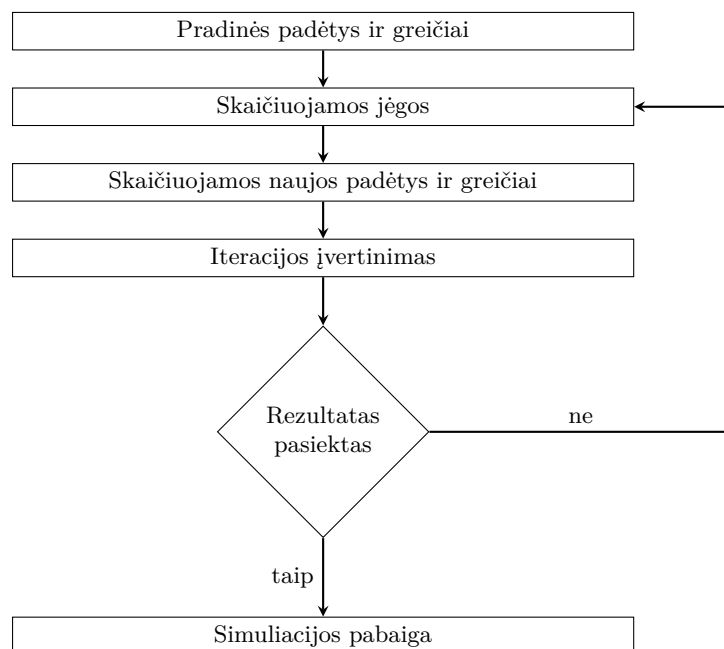


Fig. 1. Simuliacijos ciklas

dalis energijos virsta šiluma. Todėl po kiekvieno ciklo taip pat skaičiuojamas sistemos slėgis ar temperatūra priklausomai nuo modelio tipo. Skaičiavimai baigiasi kai pasiekiamas norimas rezultatas, pavyzdžiui dalelės pasiekė nustatytą klasterizavimosi lygį, arba buvo atliktas norimas žingsnių kiekis.

3.1 Ekvilibracija

Dėl pradinių atsitiktinių parametrų dažniausiai sistema turi per didelį potencinės energijos kiekį. Perteklinė potencinė energija laikui bėgant virsta kinetine, kuri kelia sistemos temperatūrą. Norint sumažinti temperatūrą reikia sumažinti dalelių greičius. Modeliavimo metu tai daroma keletą kartų kol sistema nusistovi ir pasiekiamas norimas kinetinės energijos kiekis. Tik tada prasideda simuliacija $t = 0$ [3].

3.2 Periodinių ribų sąlyga

Retai aktualu kaip dalelės saveikauja su reliomis ribomis, kaip talpa kurioje jos yra, ar sąlytis su kita medžiaga. Todėl dalelių sąveikos modeliuojamos uždarose erdvėje kurią supa kita labai panaši erdvė. Tai pasiekama naudojant periodines ribas. T.y. dalelės, kurios išeina pro vieną modeliuojamos erdvės pusę, yra grąžinamos atgal pro priešingą. Taip pat, skaičiuojant saveikų jėgas yra įvertinama ir kitoje pusėje esančių dalelių įtaka.

4 Jėgos laukas

Jėgos laukas yra pagrindinė modelio sudedamoji dalis. Jis yra taikomas kiekvienam simuliacijoje dalyvaujančiam atomui. Nuo jo tikslumo priklauso galutinis rezultatas, bei skaičiavimo trukmė.

$$U(r) = U_b(r) + U_W(r) + U_e(r) \quad (1)$$

$$U(r^N) = \sum_{bonds} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{angles} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{torsions} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\sigma_0 r_{ij}} \right) \quad (2)$$

Jėgos laukas skaičiuoja kiekvieno atomo sitemoje potencinę energiją pagal formulę 1. Čia r yra modelio atomų pozicijos, U_b - ryšio potencinė energija.

$$U_W(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} U_{LJ}(r_{ij}) \quad (3)$$

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

U_W - van der Valso jėgų įtaka, kuri dažniausiai skaičiuojama naudojant Lenard-Jones potencialų formulę 4. Ji taip pat įtraukia Paulio draudimo principo įtaką.

$$U_e(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (5)$$

U_e - elektrostatinų jėgų potencinė energija skaičiuojama remiantis Kulono formule 5. Čia q_i ir q_j elektstatiniai atomų krūviai, o r_{ij} yra atstumas tarp jų.

Molekulinės dinamikos simuliacijose dažniausiai naudojamas būtent šis algoritmas [?].

Temperatura:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{N_f k_b} v_i^2 \quad (6)$$

4.1 Poliarizuoti jėgos laukai

?? dalyje aprašytas jėgos laukas turi trūkumų. Šis modelis neįvertina aplinkos įtakos polinės molekulės krūvio stiprumui, dėl ko gauti rezultatai gali nesutapti su empiriniais.

Poliarizuoti jėgos laukai sprendžia šia problemą įtraukdami kintamą elektrostatinį krūvį į skaičiavimus.

[?] Warshel and Levitt's seminal 1976

Rick, Stuart and Berne's 1994 study of the hydration of the chloride ion in a small water droplet

4.2 Fliktuojančio krūvio jėgos laukas

Induced dipoles and Drude negali perkelti krūvio, tuo tarpu fliktuojanti kruvis tą ir daro.

Tik du papildomi parametrai kiekvienam atomui.

r cut-off/shifted force potentials

Mulliken electro-negativity

Absolute hardness

Over-polarization problem

Charge transfers over atomic pairs

ABEEM

5 Related work

6 Eksperimentas

Papildomos programos: VMD ir gnuplot, dar gal xfig

7 Išvados

References

1. Rapaport, D. C.: The art of molecular dynamics simulation, 2nd edn. Cambridge University Press (2004)
2. Leach, A. R.: Molecular modeling, principles and applications, 2nd edn. Prentice hall (2001)
3. Bopp, P. A., Hawlicka, E., Fritzsche, S.: The Hitchhiker's guide to molecular dynamics. Springer International Publishing (2018)
4. Lopes, P. E. M., Roux, B., MacKerell A. D.: Molecular modeling and dynamics studies with explicit inclusion of electronic polarizability: theory and applications Springer-Verlag 2009