

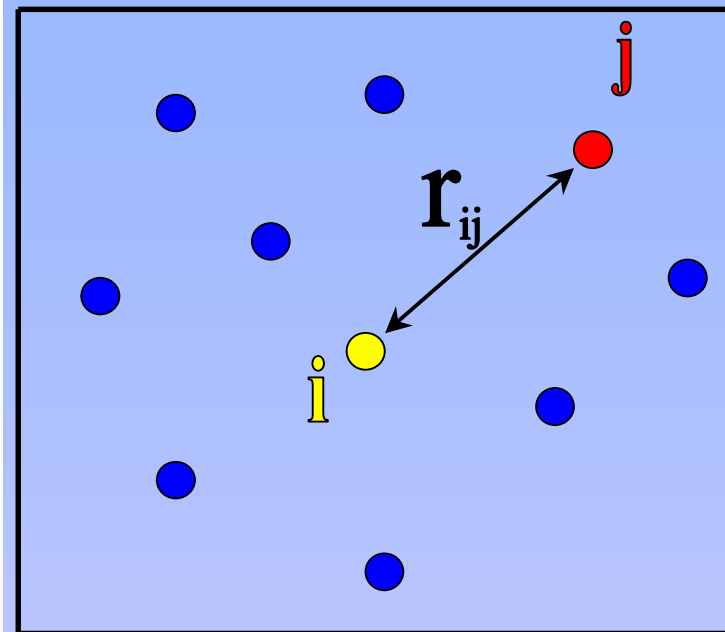
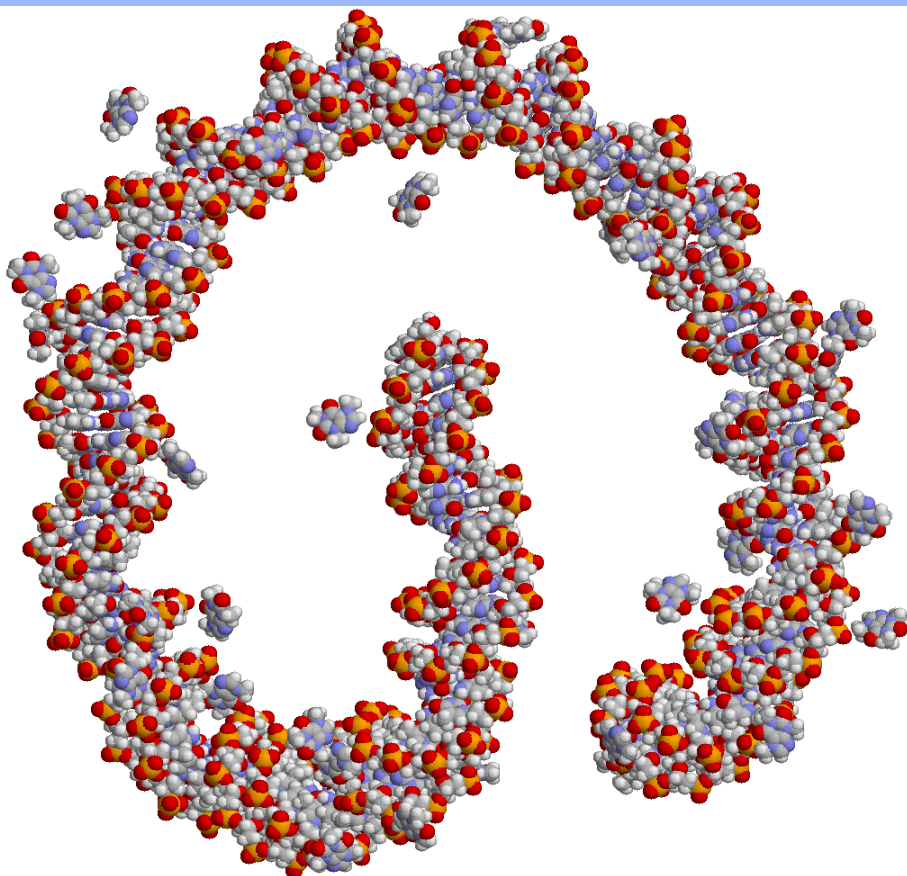
**РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИОПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО.
ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ.**

А.В. Теплухин

*Лаборатория молекулярной динамики
Институт математических проблем биологии РАН
– филиал ИПМ РАН им. М.В. Келдыша, Пущино*

2018

КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ



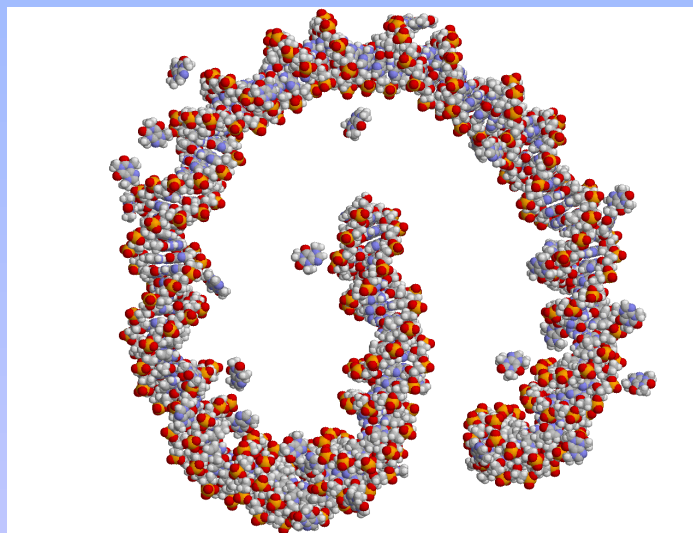
$$\vec{X} = \{x_1 y_1 z_1 \dots x_N y_N z_N\}$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

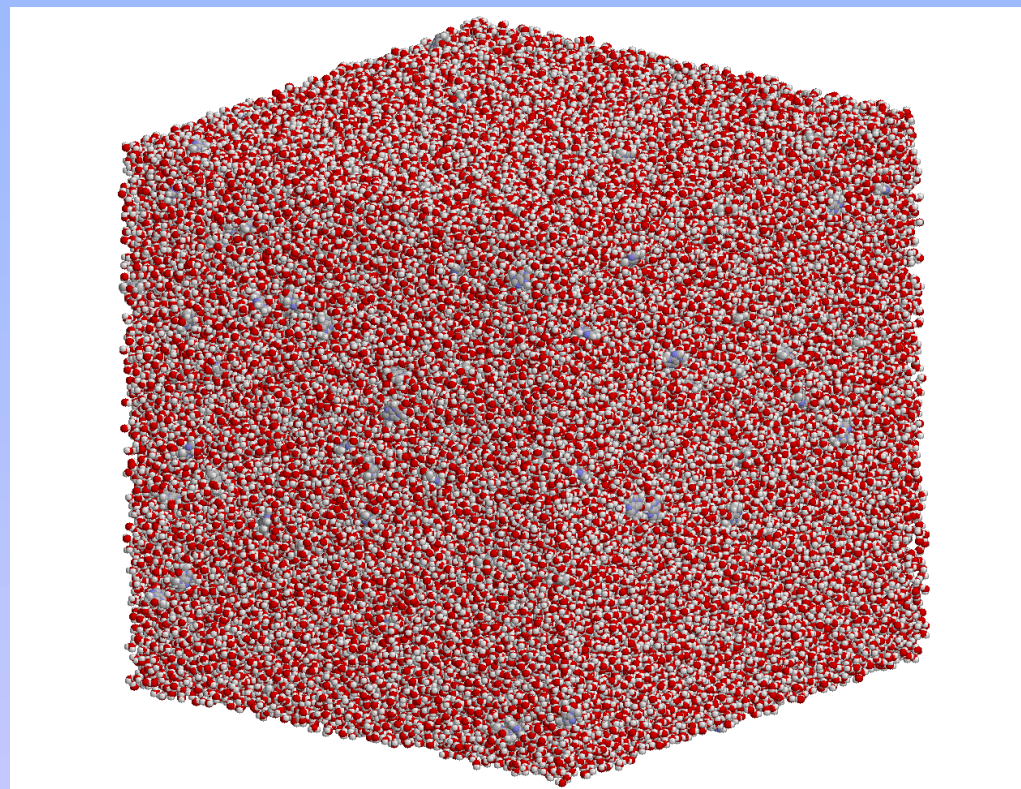
$$E(\vec{X}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] + E_{vb}$$

БИОПОЛИМЕРЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

140 bp DNA



0.2M р-р кофеина в воде

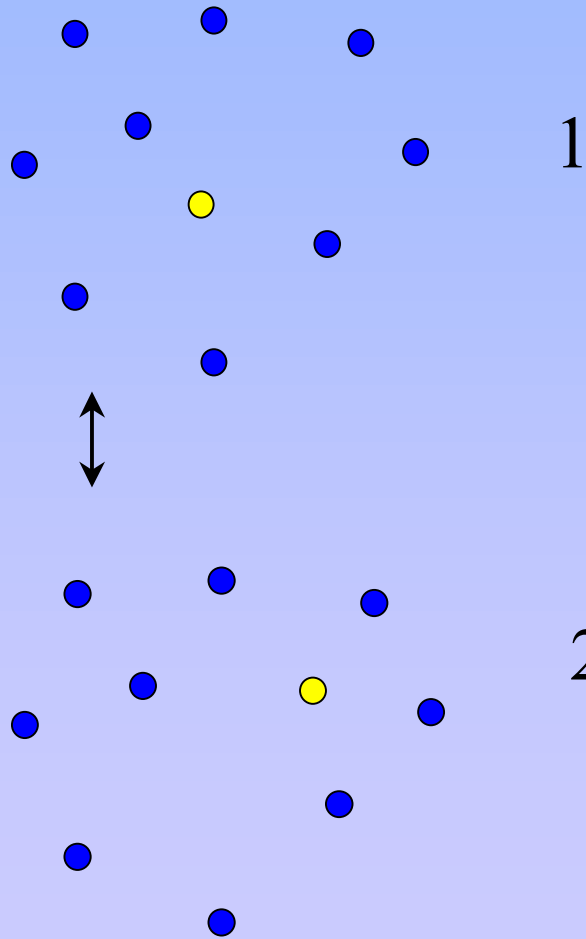


Коробка (~180Å) с периодическими
граничными условиями

140 bp DNA + 700 caf + 181730 wat = 570904 атомов

МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО ПРОЦЕДУРА МЕТРОПОЛИСА

Metropolis N., et al / J.Chem.Phys. **21**, 1087 (1953)



Взять конфигурацию 2,
если либо $E_2 < E_1$, либо
 $\exp(-(E_2 - E_1)/(k_b T)) > \xi$,

иначе – взять
конфигурацию 1 еще
раз.

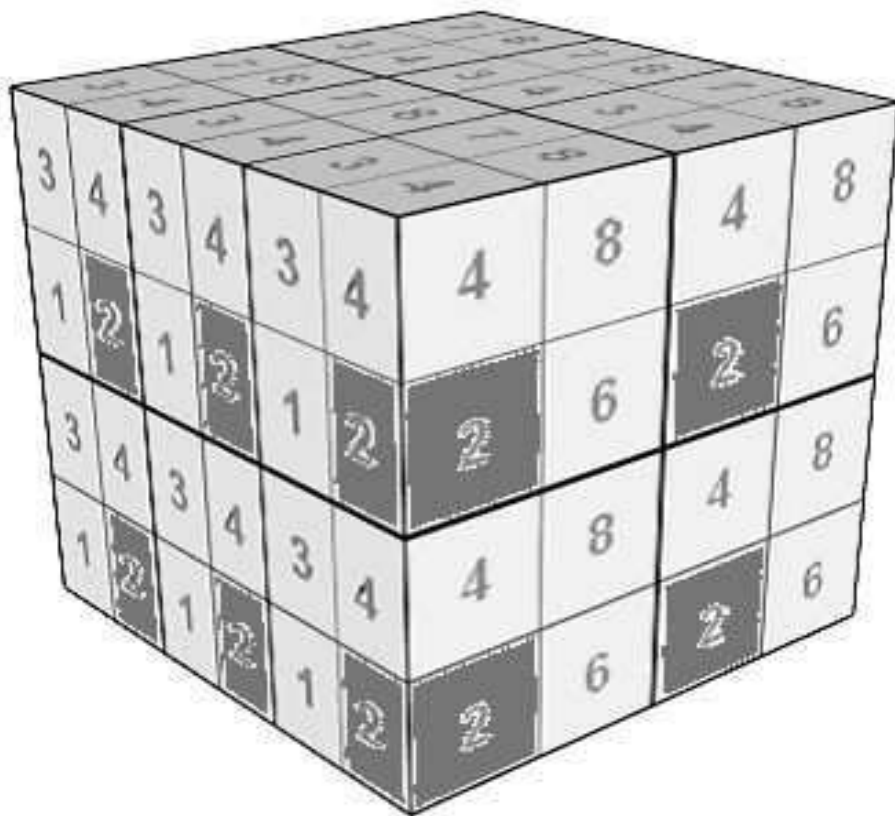
ξ – случайное число,
равномерно
распределенное на (0,1)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПЕРИОДИЧЕСКИХ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

- Дальнодействующие потенциалы:
Послойное суммирование вкладов всех образов (сложность $O(N \log N)$).
- Короткодействующие потенциалы:
взаимодействие с ближайшими соседями (сложность $O(N)$).

ДОМЕННАЯ ДЕКОМПОЗИЦИЯ МОДЕЛИ С КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ

Heffelfinger & Lewitt / J. Comput. Chem. 17, 250 (1996)



Распределение моделируемой системы по 12 процессорам (3x2x2)

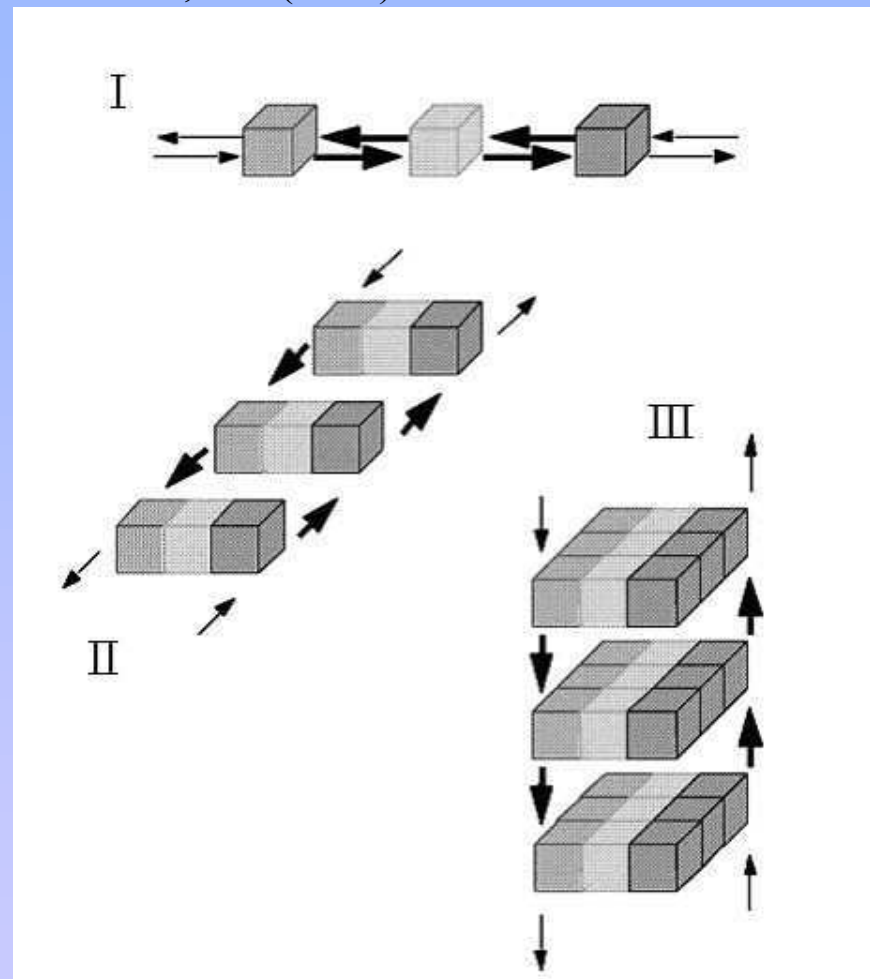
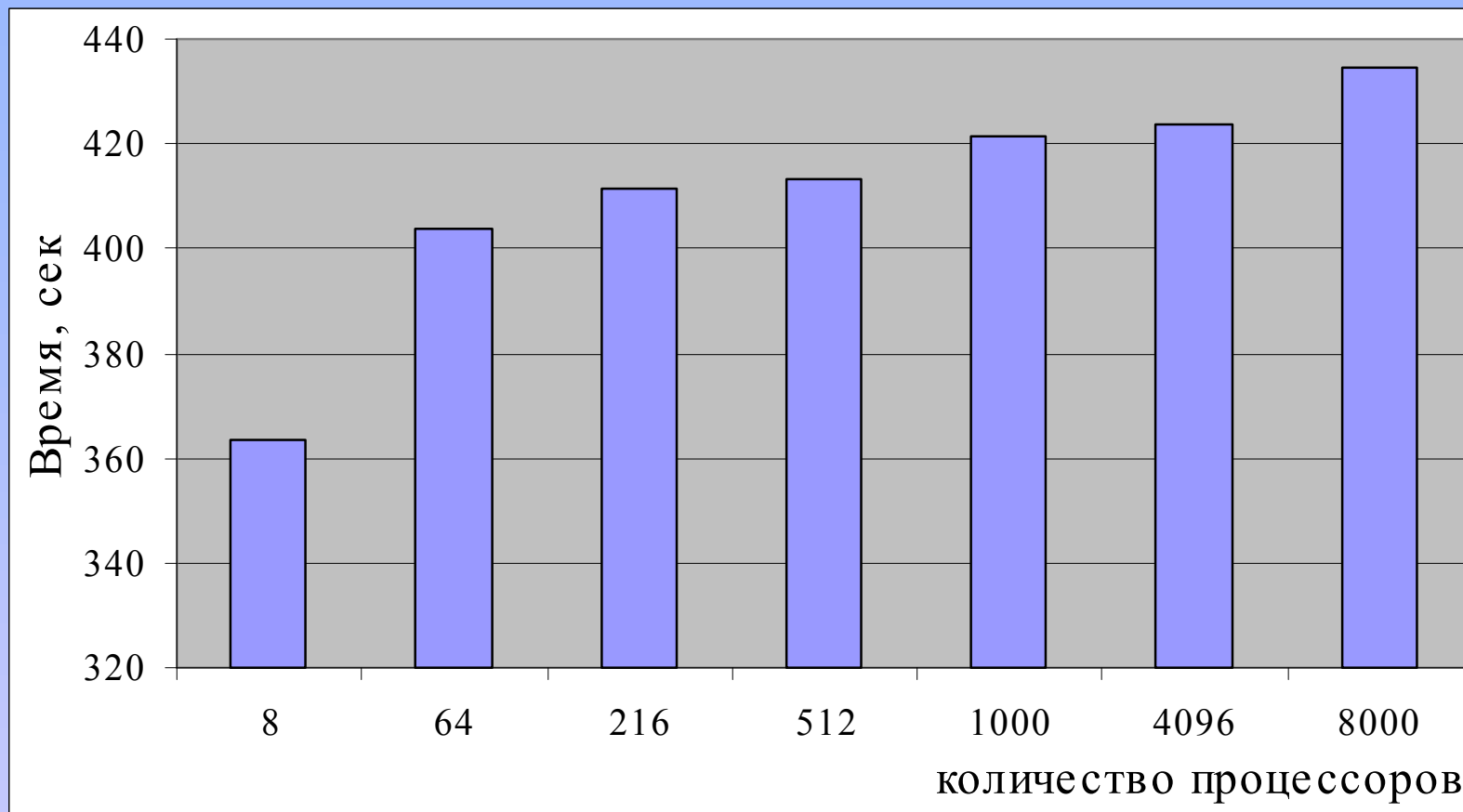


Схема межпроцессорных коммуникаций

ДОМЕННАЯ ДЕКОМПОЗИЦИЯ



Время, требуемое для изобарического расчета «водных кубов», расположенных в порядке возрастания их размера.

Количество силовых центров в моделируемых системах:
от 36 980 (ребро куба - 6.5 нм) до 36 982 832 (ребро куба - 65 нм)

Расчеты на суперкомпьютере «Ломоносов», МГУ

КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

$$E(\vec{X}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} u(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]$$

Энергия взаимодействия одной
частицы жидкости со всеми
остальными:

$$E_i = 4\pi \cdot n_0 \int_0^{\infty} u(r) g(r) r^2 dr$$

$$E_i = \sum_{r_{ij} \leq R_C} u(r_{ij}) + 4\pi \cdot n_0 \int_{R_C}^{\infty} u(r) r^2 dr$$

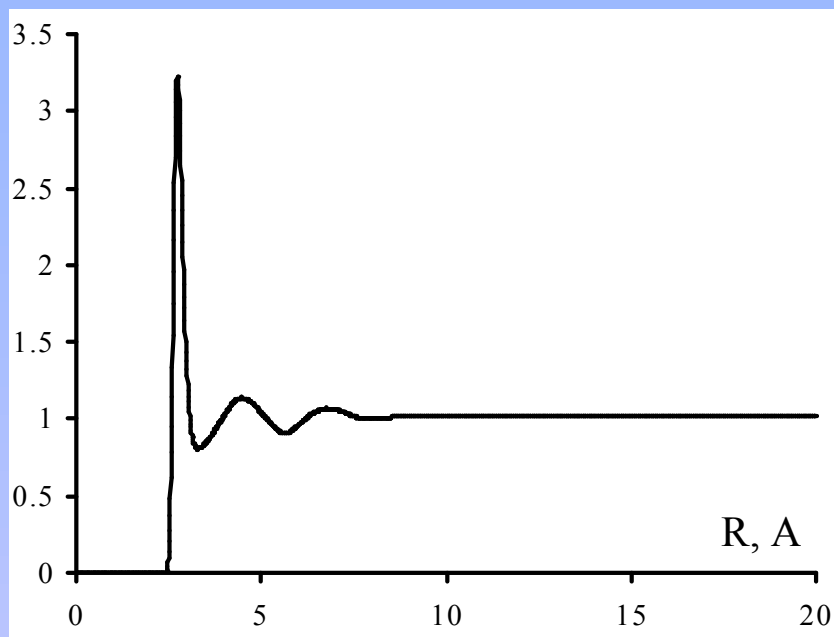
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ В ПГУ

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad \text{уравнение Пуассона}$$

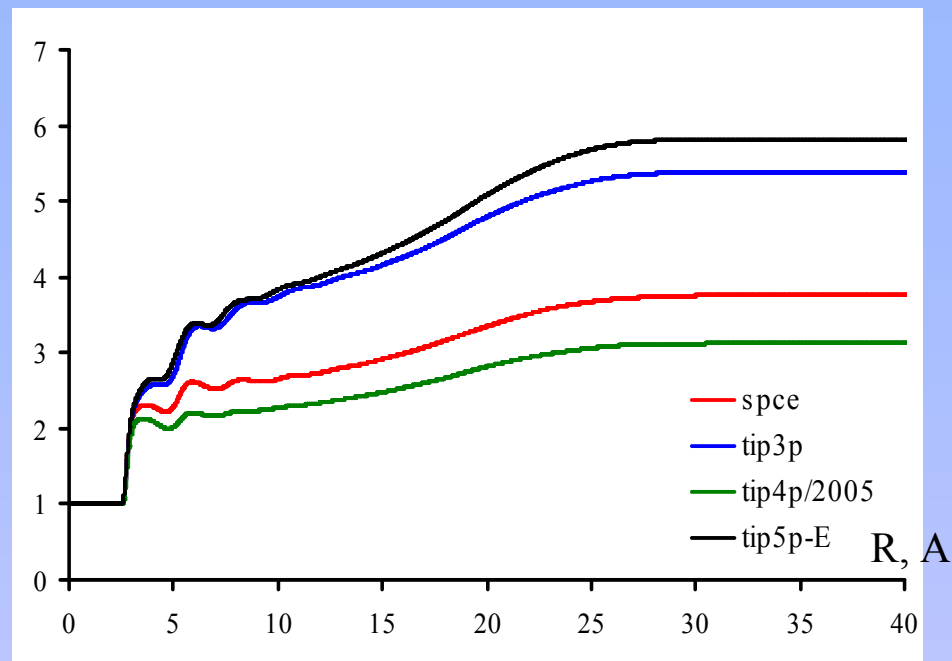
$$|\vec{k}|^2 \hat{\varphi}(\vec{k}) = 4\pi\hat{\rho}(\vec{k})$$

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

РФР g_{oo}



фактор Кирквуда G_K



$$g_{oo}(r) = \frac{dN}{dN_o} \Big|_{r=R}$$

$$G_K(r) = \frac{1}{N|\bar{\mu}|^2} \left\langle \sum_{i=1}^N (\bar{\mu}_i \bullet \sum_{r_{ij} \leq R} \bar{\mu}_j) \right\rangle$$

НрТ МС-расчет модели с 2494 молекулами воды
размер ребра ячейки $\sim 42\text{Å}$, метод Эвальда

Расчеты на суперкомпьютере «Ломоносов», МГУ

ПОТЕНЦИАЛЫ ОГРАНИЧЕННОГО РАДИУСА ДЕЙСТВИЯ

Компактное сферически симметричное распределение заряда (облако).

Плотность заряда $\rho(r)$: $Q = 4\pi \int_0^{R_C} r^2 \rho(r) dr = -1$; для $r \geq R_C$ $\rho(r) = 0$

Электрический потенциал

вне облака: $\varphi_{OUT}^Q(r) = -\frac{1}{r}$

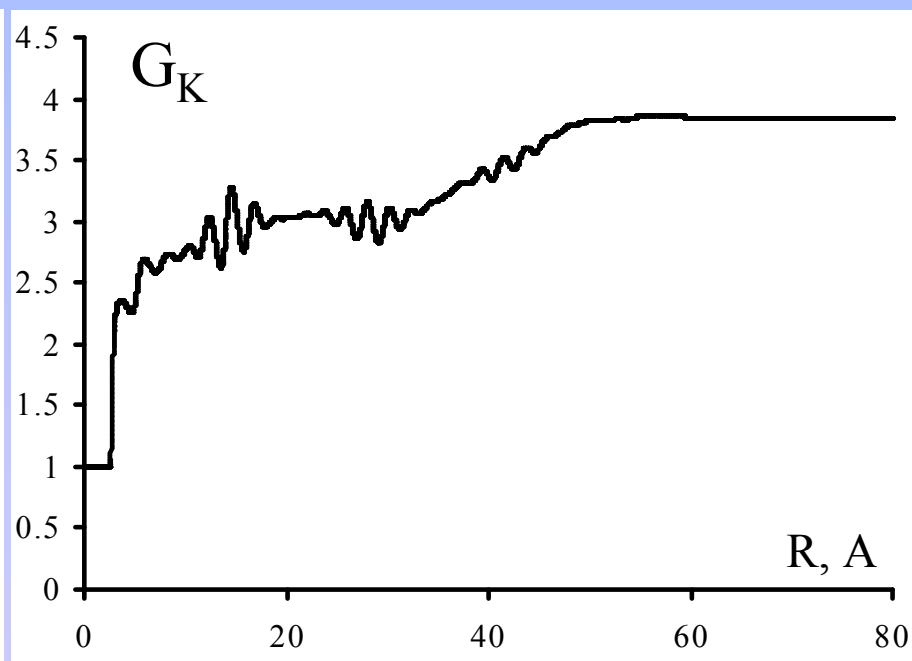
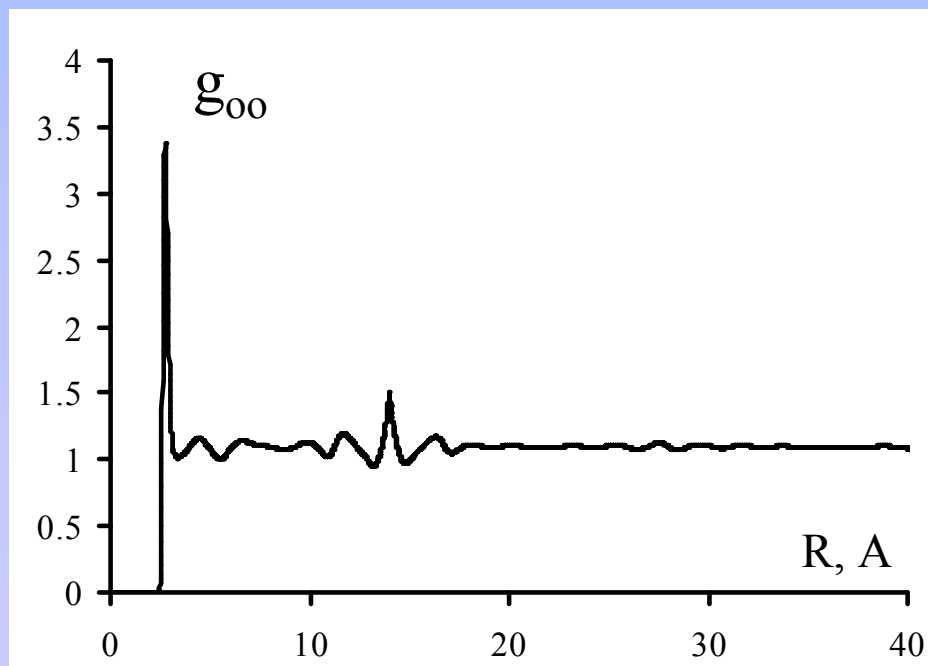
внутри облака: $\varphi_{IN}^Q(r) = 4\pi \left(\frac{1}{r} \int_0^r \rho(R) R^2 dR + \int_r^{R_C} \frac{\rho(R)}{R} R^2 dR \right)$

точечный (+1) заряд в облаке: $\varphi^{Q+q}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} + \varphi_{IN}^Q(r), & r \leq R_C \\ 0, & r > R_C \end{cases}$

ВАРИАНТ 1

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi R_c^2} \delta(r - R_c) \longrightarrow \varphi(r) = \frac{1}{r} - \frac{1}{R_c}$$

NpT MC-расчет модели с 18562 молекулами воды SPC/E
размер ребра ячейки $\sim 82\text{\AA}$, $R_c=14\text{\AA}$

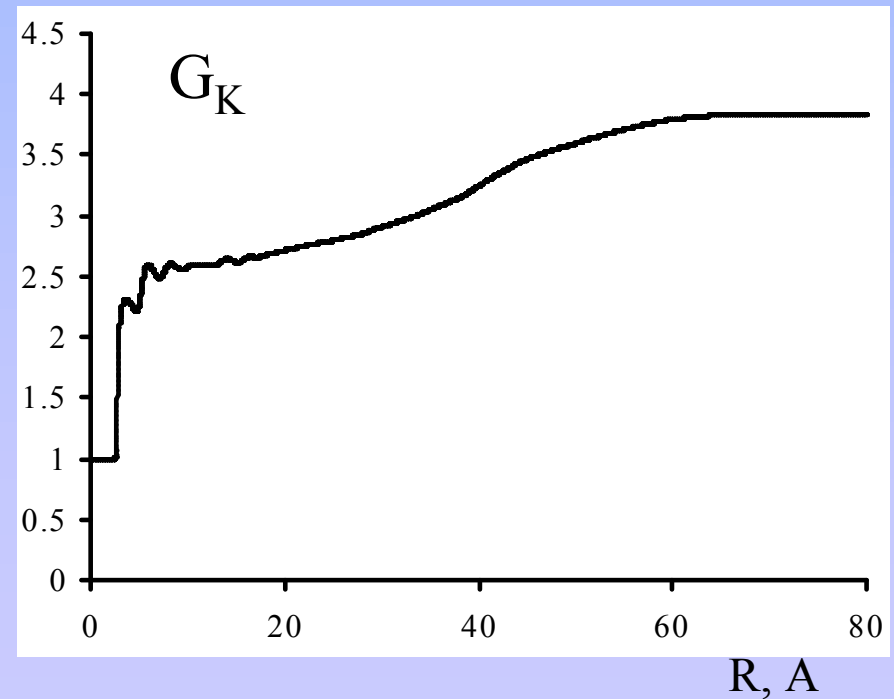
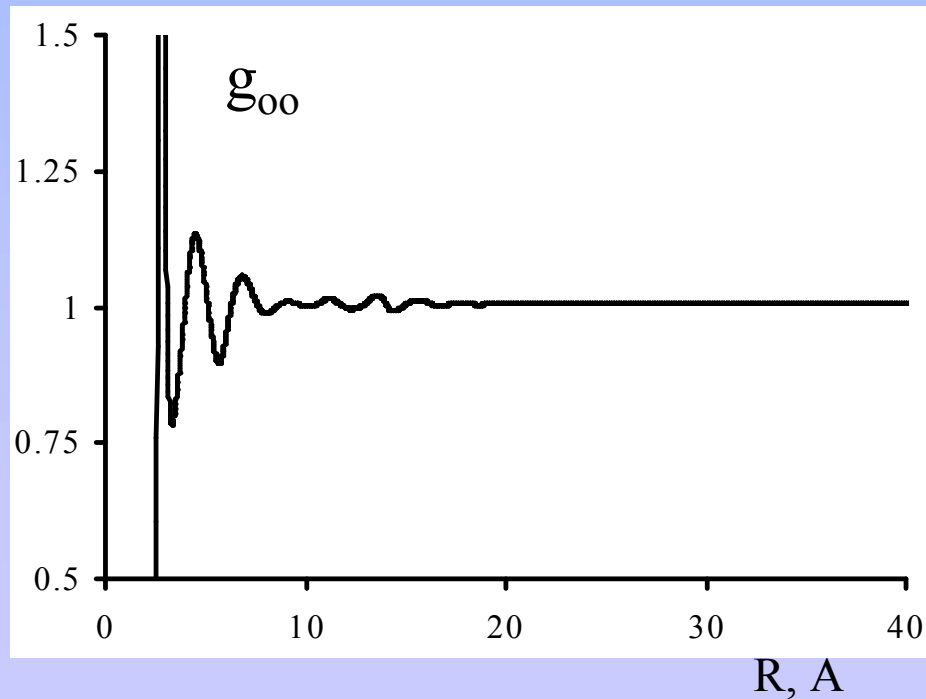


Расчеты на суперкомпьютере «Ломоносов», МГУ

ВАРИАНТ 2

$$\rho(r) = \frac{3}{4\pi R_c^3} \longrightarrow \varphi(r) = \frac{1}{r} + \frac{r^2}{2R_c^3} - \frac{3}{2R_c}$$

№Т МС-расчет модели с 18562 молекулами воды SPC/E
размер ребра ячейки ~ 82Å, $R_c=14\text{Å}$

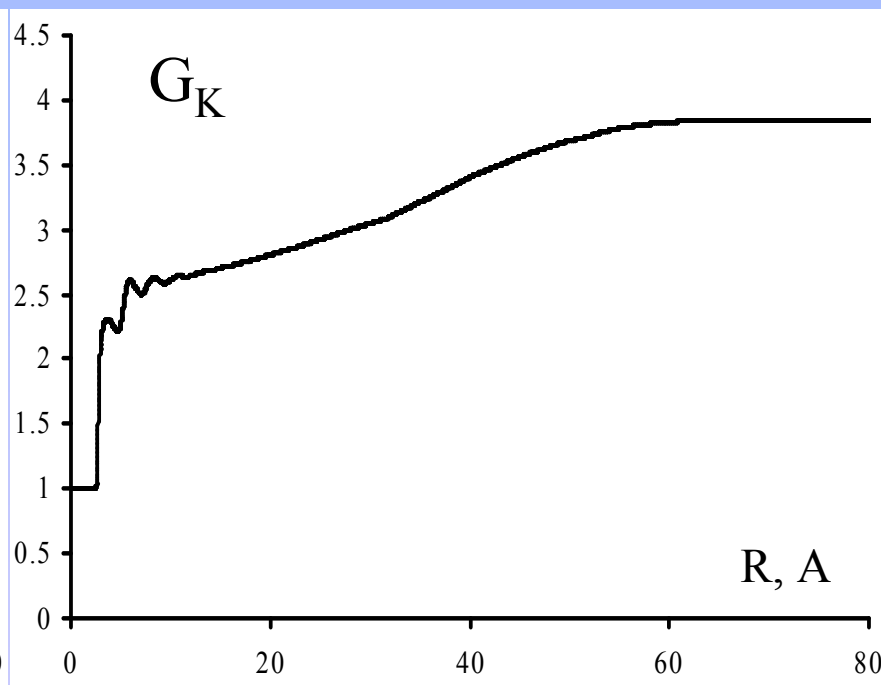
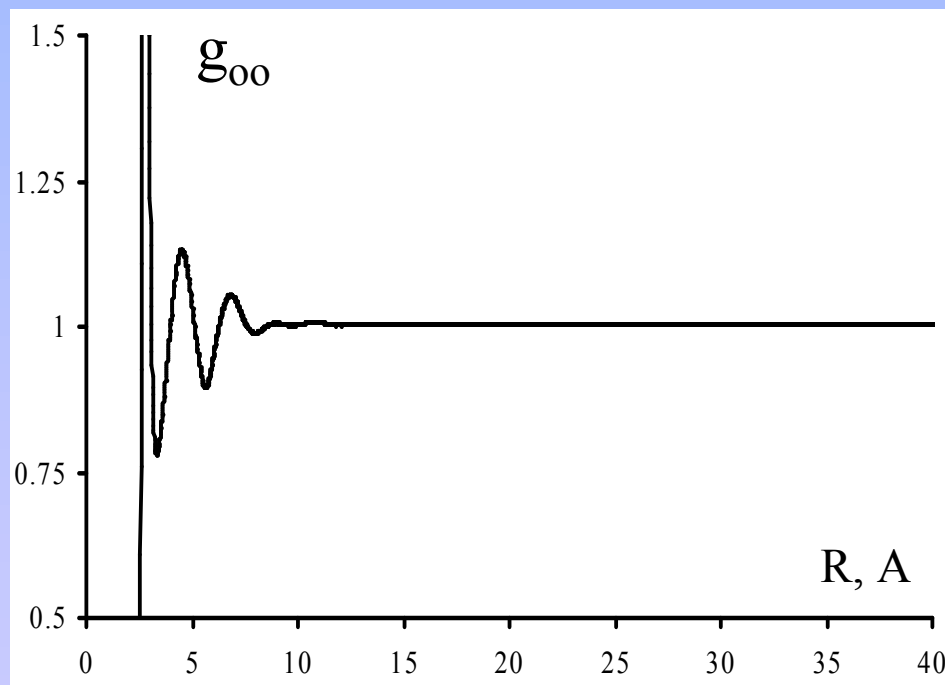


Расчеты на суперкомпьютере «Ломоносов», МГУ

ВАРИАНТ 3

$$\rho(r) = \frac{3}{\pi R_c^3} \left(2 - \frac{3r}{R_c} + \frac{r^3}{R_c^3} \right) \longrightarrow \varphi(r) = \frac{1}{r} + \frac{4r^2}{R_c^3} - \frac{3r^3}{R_c^4} + \frac{2r^5}{5R_c^6} - \frac{12}{5R_c}$$

Hummer G., et al. / J. Phys.: Condens. Matter. 6, A141 (1994).

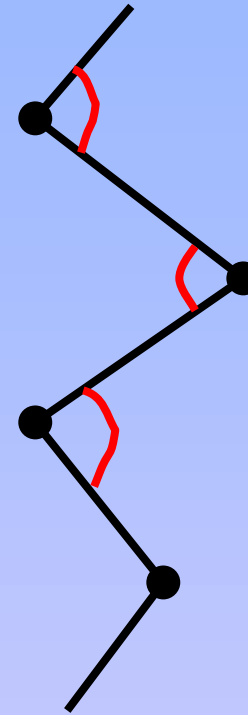
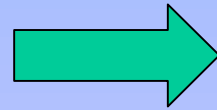
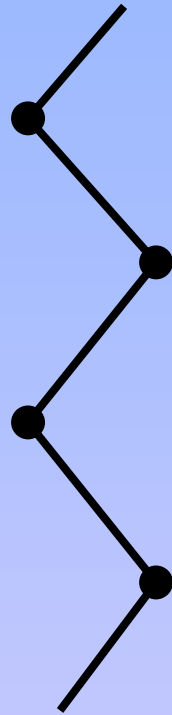


МРТ МС-расчет модели с 18562 молекулами воды SPC/E
размер ребра ячейки ~ 82 Å, $R_c=14$ Å

Расчеты на суперкомпьютере «Ломоносов», МГУ

ПОЛИМЕРЫ И МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

Проблема:

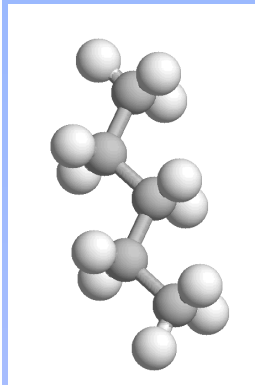
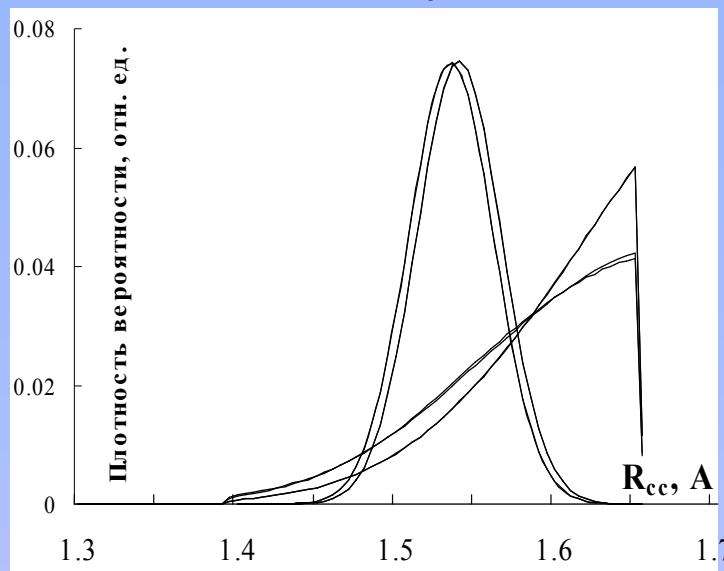


$$\Delta E_{vb} \gg \Delta E_{nb}$$

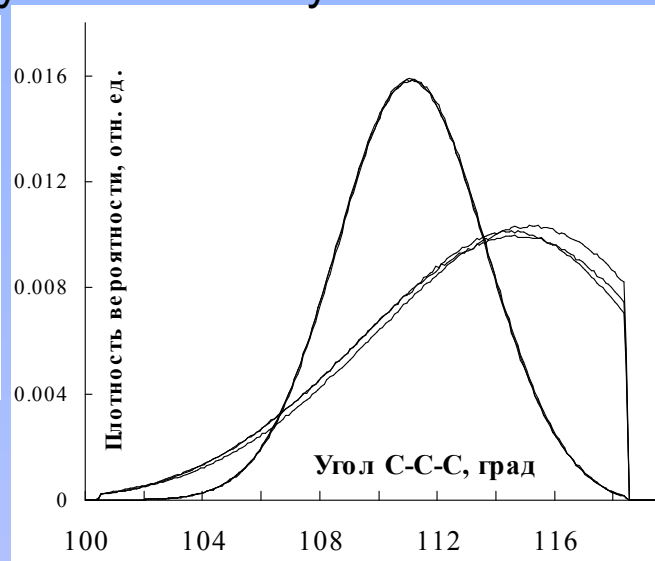
Возможное
решение:

Применить потенциал, не являющийся квадратичной функцией, для расчета энергии деформации валентных связей и углов.

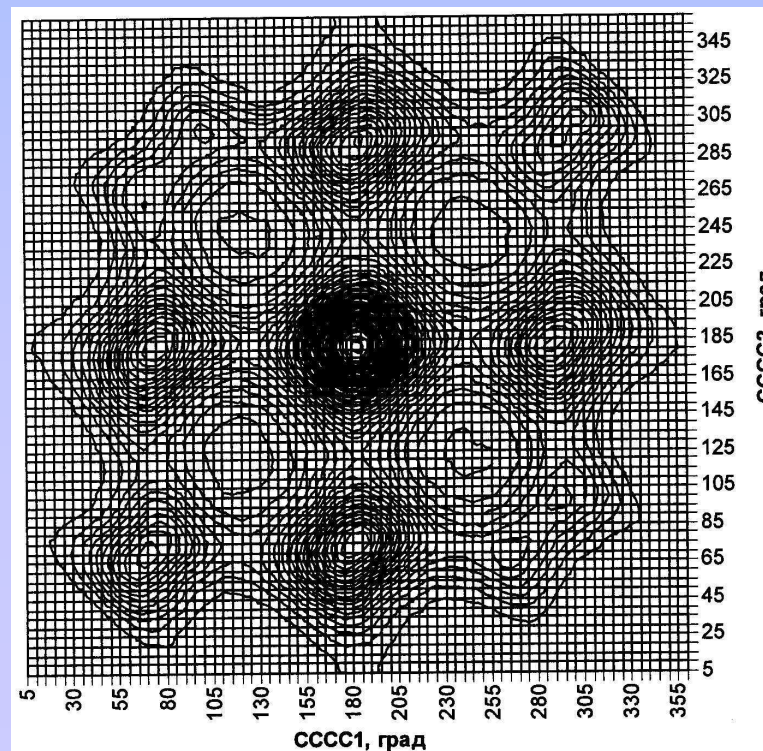
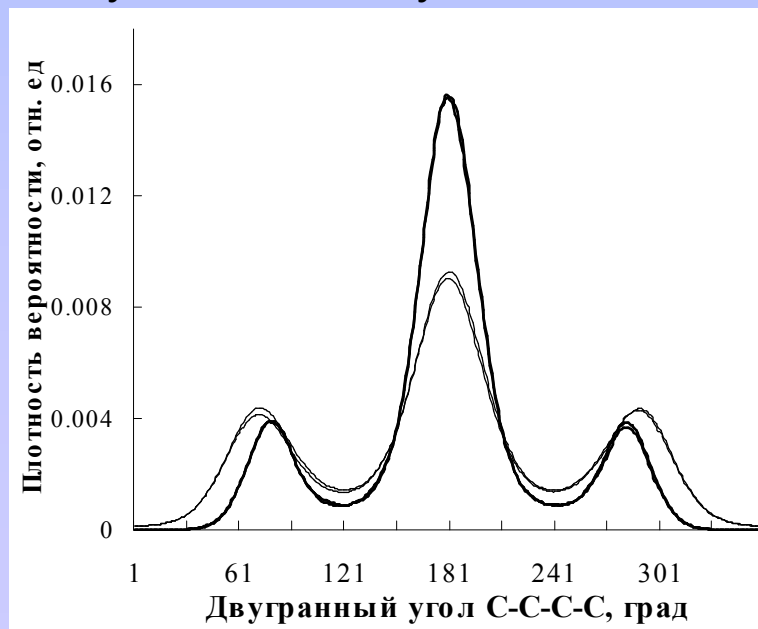
Распределения длин валентных связей С-С в молекуле н-пентана



Распределения величин валентных углов в молекуле н-пентана



Распределения величин двугранных углов в молекуле н-пентана



Спасибо за внимание!

Публикации:

1. Теплухин А.В. Параллельные и распределённые вычисления в задачах суперкомпьютерного моделирования молекулярных жидкостей методом Монте-Карло. // Журнал структурной химии. 2013, т.54, №1, с. 62-72.
2. Теплухин А.В. Короткодействующие потенциальные функции в компьютерном моделировании воды и водных растворов. // Журнал структурной химии, 2016, т.57, №8, с. 1723-1752.
3. Теплухин А.В. Упрощенный учет деформаций валентных связей и углов при полноатомном моделировании полимеров методом Монте-Карло. // Высокомолекулярные соединения, серия С, 2013, т. 55, №7, с. 911-919.