

Д. В. Журкин, А. Л. Рабинович (Петрозаводск, ПетрГУ, ИБ КарНЦ РАН). Моделирование цепных молекул (метод Монте-Карло): существенная выборка для непрерывного спектра конформаций.

В настоящей работе описан алгоритм моделирования молекул цепного строения методом Монте-Карло (МК) в предположении о непрерывном спектре конформаций, с использованием процедуры существенной выборки. Алгоритм применен к изучению разных углеводородных цепей. Конформация цепной молекулы однозначно определяется внутренними переменными: валентными связями l , валентными углами θ , торсионными углами φ . Генерирование конформаций проводили в 2 этапа. На 1-м этапе все величины l и θ фиксировали при равновесных значениях, а конформацию генерировали только по углам φ в полном диапазоне изменения от 0 до 2π . При этом использовали выборку по значимости согласно энергии ближних взаимодействий с учетом лишь торсионной энергии, энергии невалентных взаимодействий и электростатической энергии поля CHARMM27. На 2-м этапе осуществляли переход в полученной конформации от внутренних переменных к декартовым координатам всех атомов. Затем производили небольшие смещения каждого атома, случайные по трем осям (X, Y, Z) , и вычисляли новые значения внутренних переменных. Такой подход позволял достигнуть обобщенного варьирования всех валентных связей и валентных углов, а торсионные углы претерпевали лишь дополнительные изменения в небольших пределах относительно значений, разыгранных на 1-м этапе. Вычисляли энергию молекулы с учетом всех компонентов поля CHARMM27 и текущие значения наблюдаемых величин H . Если молекула содержит N атомов в основной цепи, то оценку средних $\langle H \rangle$ методом МК с существенной выборкой при фиксированных значениях валентных связей и углов можно провести согласно

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_{\nu=1}^{\omega} H(\varphi_1^{\nu}, \varphi_2^{\nu}, \dots, \varphi_{N-1}^{\nu}) \exp[-U(\varphi_1^{\nu}, \varphi_2^{\nu}, \dots, \varphi_{N-1}^{\nu})/k_B T]/P(\varphi_1^{\nu}, \varphi_2^{\nu}, \dots, \varphi_{N-1}^{\nu})}{\sum_{\nu=1}^{\omega} \exp[-U(\varphi_1^{\nu}, \varphi_2^{\nu}, \dots, \varphi_{N-1}^{\nu})/k_B T]/P(\varphi_1^{\nu}, \varphi_2^{\nu}, \dots, \varphi_{N-1}^{\nu})}.$$

Здесь $U(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1})$ — конформационная энергия, зависящая от всех $(N-1)$ углов внутреннего вращения $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1}$ вокруг связей основной цепи; k_B — постоянная Больцмана; T — температура; конформации ν цепи генерируются с плотностью распределения P ; ω — количество конформаций. Плотность P избрали в виде $\prod_{\gamma=1}^{N-3} \exp[-U_{m_\gamma}(\varphi_\gamma, \varphi_{\gamma+1}, \varphi_{\gamma+2})/k_B T]$, осуществив предварительный расчет энергии U_{m_γ} фрагментов молекулы при равновесных l и θ , в рамках схемы непрерывной взаимозависимости каждых трех углов φ вдоль по цепи; m_γ — индекс фрагмента (m — идентификационный номер, характеризующий строение фрагмента, γ — номер в данной цепи). Плотность вероятности в любом фрагменте m_γ делили на 10^6 состояний λ (где $\lambda = 1, 2, \dots, 10^6$), вероятности реализации которых были одинаковыми. Для каждого очередного угла γ в цепи, в каждой конформации ν , состояния λ выбирали случайно в надлежащей последовательности вдоль данной цепи. Плотность P в каждой конформации ν в итоге была равна $\prod_{\gamma=1}^{N-3} [10^6 W_{m_\gamma, \lambda_\gamma^\nu}]^{-1}$, где W — «объем»

состояния, который характеризуется индексом m_γ фрагмента и номером λ (λ выбирается случайно для каждого γ и ν). После варьирования декартовых координат всех атомов данной конформации ν (т.е. получения в итоге измененных наборов значений $\{l\}^\nu, \{\theta\}^\nu, \{\varphi\}^\nu$) оценка средних $\langle H \rangle$ молекулы приобретает вид

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_{\nu=1}^{\omega} H(\{\varphi\}^\nu, \{\theta\}^\nu, \{l\}^\nu) \exp[-U(\{\varphi\}^\nu, \{\theta\}^\nu, \{l\}^\nu)/k_B T] \prod_{\gamma=1}^{N-3} W_{m_\gamma, \lambda_\gamma^\nu}}{\sum_{\nu=1}^{\omega} \exp[-U(\{\varphi\}^\nu, \{\theta\}^\nu, \{l\}^\nu)/k_B T] \prod_{\gamma=1}^{N-3} W_{m_\gamma, \lambda_\gamma^\nu}}.$$

Вычисление средних характеристик $\langle H \rangle$ цепи проводили для двух разных состояний — в хорошем растворителе и в Θ -условиях.

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