

УДК 541.8, 544.273

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Na^+ И Cl^- В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ.

А.П. Клинов, Е.А. Зубова, М.А. Мазо

ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН»

119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4

elena.o.zubova@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.230

Аннотация: Получены эффективные потенциалы взаимодействия ионов Na^+ и Cl^- в неявной воде при температурах от 273 до 340 К и концентрациях ионов от 0,3 до 1 М. Мы разделяем потенциалы на медленно убывающую (кулоновскую) и сольватационную части. Оказалось, что основная зависимость потенциалов от параметров состоит в зависимости от них диэлектрической проницаемости. Небольшая температурная зависимость сольватационной части потенциала есть только для пар $Na^+ - Na^+$ и $Na^+ - Cl^-$.

Ключевые слова: эффективные потенциалы ионов, крупнозернистая модель, температурная зависимость, концентрационная зависимость.

1. Введение

При молекулярном моделировании биологических систем часто возникает проблема расчета взаимодействий молекул с ионами в растворе (воде). Явный учет растворителя требует значительных вычислительных затрат, что ограничивает исследование малыми пространственными и временными масштабами. Решением проблемы является введение «неявного растворителя», когда молекулы растворителя полностью исключаются из модели, а потенциал взаимодействия между ионами заменяется на эффективный, крупнозернистый (КЗ) потенциал. КЗ потенциал как функция координат представляет собой потенциал средней (по ансамблю) силы, действующей между частицами, то есть он учитывает как энергетическую, так и энтропийную части их взаимодействия. Для ионов в растворе энтропийная часть не мала, и потенциал должен зависеть от состояния системы (температуры, давления или объема, концентрации ионов). Эту зависимость нельзя не учитывать при моделировании, например, структурных трансформаций ДНК при изменении концентрации ионов ($A-B$ переход) и температуры (плавление). Целью настоящей работы является получение этой зависимости для ионов, наиболее часто встречающихся вблизи ДНК: Na^+ и Cl^- .

Методами итерационной инверсии распределения Больцмана [1] (ИИРБ) и обратного Монте-Карло [2] мы будем искать такие КЗ потенциалы, для которых двухчастичные функции радиального распределения (ФРР) ионов совпадают с достаточной точностью с полноатомными (ПА). Результаты будут, конечно, зависеть от принятых в

ПА расчетах моделей воды и ионов. Из-за невозможности универсального описания взаимодействий между ионами и между молекулами воды в рамках классических двухчастичных неполяризуемых потенциалов, для разных целей используются разные модели как воды, так и ионов [3, 4].

Для удобства анализа КЗ потенциал можно разделить на две части, кулоновскую и сольватационную, с несколькими ямами, соответствующими расположению ионов в непосредственном контакте (для противоположно заряженных ионов), с одним, двумя или более слоями молекул воды между ними:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} + U_{ij, sol}(r), \quad (1)$$

где q_i, q_j – заряды i -ого и j -ого ионов, ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора, зависящая от температуры и концентрации ионов, ϵ_0 – электрическая постоянная, $U_{ij, sol}(r)$ – сольватационная часть потенциала.

Расчет КЗ потенциалов в широком диапазоне концентраций ионов проводился в работах ван-дер-Вефта и др. [5] для ПА ионов Веерасингх и Смита [6] в воде SPC/E (Simple Point Charge/Extended) [7], однако только при температуре 300 К. Ван-дер-Вефт с соавторами, используя метод интегрирования средней силы, показали, что концентрация ионов влияет только на эффективную диэлектрическую проницаемость ϵ кулоновской части КЗ потенциалов. В работах Любарцева и др. эти потенциалы вычислялись для ПА ионов Смита и Данга [8] в воде SPC/F (Simple Point Charge/Flexible) [9] для температуры 298 К и концентраций 0,5 и 1,0 М [10] и в широком температурном диапазоне при концентрации 1,0 М [11]. Для ПА расчетов мы выбрали наиболее часто используемую в моделировании биомолекул модель воды SPC/E [7], которая дает неплохое значение статической диэлектрической проницаемости [12], и модель ионов Чезама [13], в которой, в отличие от почти всех других моделей, нет артефакта кристаллизации соли при концентрациях ниже экспериментальной [4].

В настоящей работе будет оценена точность вычисления диэлектрической проницаемости, а также прослежено изменение сольватационной части КЗ потенциалов при изменении параметров раствора.

2. Вычисления в рамках ПА модели

Полноатомное моделирование раствора ионов в воде проводилось для каждой концентрации и температуры для получения «целевых» ФРР $g_{ref}(r)$ для всех трех пар $Na^+ - Na^+$, $Na^+ - Cl^-$, $Cl^- - Cl^-$. Для этого в

кубическую ячейку с периодическими граничными условиями помещались молекулы воды и 15 пар ионов натрия и хлора (в случае 1,0 М раствора – 20 пар). Радиус обрезания потенциала Леннарда-Джонса был равен 10 \AA со сглаживанием на участке $9-10 \text{ \AA}$. Для расчета кулоновского взаимодействия использовалось суммирование по Эвальду (метод PPPM [14]). Интегрирование уравнений движения проводилось с использованием скоростного алгоритма Верле с шагом 2 фс. Длины валентных связей и величины валентных углов в молекуле воды поддерживались постоянными с помощью алгоритма SHAKE. Нормальное давление и температура в системе поддерживались баростатом и термостатом Нозе-Гувера. Расчеты выполнялись в пакете LAMMPS [15]. Полноатомные ФРП для ионов составлялись по участкам траекторий от 5 до 100 пс.

Эффективная диэлектрическая проницаемость рассчитывалась в ПА моделировании для каждой температуры и концентрации, и потом именно она использовалась в разложении КЗ потенциалов (1) для кулоновского слагаемого.

Для оценки была использована формула [16]:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{3\varepsilon_0 V k T}, \quad (2)$$

где M – суммарный дипольный момент молекул воды, V – объем ячейки, T – температура, k – постоянная Больцмана; угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю или по времени.

3. Получение крупнозернистых потенциалов

Для получения КЗ потенциала мы использовали как метод ИИРБ [1], так и метод обратного МК [2]. При расчете первым из них кулоновская часть потенциала рассчитывалась с помощью сумм Эвальда (метод PPPM) с «радиусом обрезания» на расстоянии 13 \AA . Расчет проводился в NVT-ансамбле с термостатом Ланжевена с временем релаксации 50 фс и с шагом интегрирования 5 фс. В каждой симуляции вычислялись ФРП ионов. Для проведения расчетов методом обратного Монте-Карло мы воспользовались программой MagiC [17].

4. Результаты

Моделирование проводилось для концентраций $[NaCl]$ 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 М и температур 273, 280, 300, 320, 340 К. Зависимости диэлектрической проницаемости от параметров показаны на рис. 1. Абсолютная величина диэлектрической проницаемости, как и ожидалось для нашей модели воды, оказалась немного заниженной, но температурная

зависимость очень близка к экспериментальной. Мы приняли для кулоновского слагаемого в КЗ потенциалах значения диэлектрических констант, полученных из ПА моделирования. Температурная зависимость сольватационной части КЗ потенциалов для концентрации 1,0 М представлена на рис. 2 (для тех пар ионов, для которых она достоверно присутствует). Как оказалось, оба метода: ИИРБ и обратный Монте-Карло – дают очень близкие результаты.

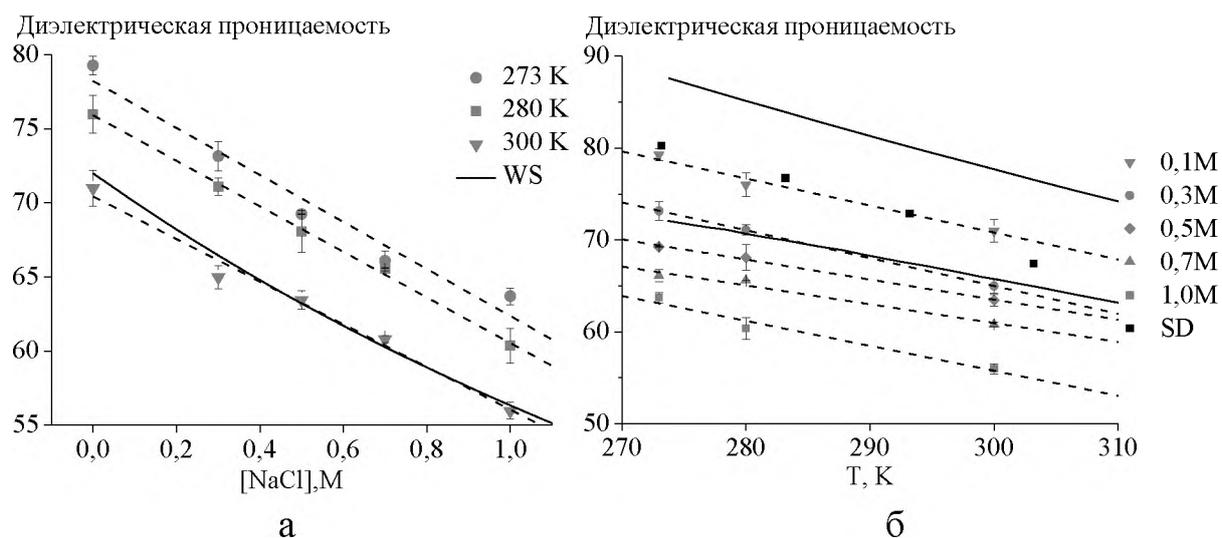


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости (2) раствора ионов в воде от концентрации ионов (а) и от температуры (б) в ПА моделировании (модель ионов Чезема [13], модель воды SPC/E [7]). Верхняя сплошная кривая в (б) – экспериментальная зависимость для чистой воды, нижняя сплошная кривая – для концентрации ионов 1,0 М. Для сравнения показаны результаты ван-дер-Вега [5] для ионов Веерасингх и Смита [6] в воде SPC/E [7] (WS) и результаты Любарцева [11] для ионов Смита и Данга [8] (концентрация 1М) в воде SPC/F [9] (SD).

5. Обсуждение результатов

Из рис. 1 а видно, что наша оценка зависимости диэлектрической проницаемости раствора очень хорошо совпадает с оценкой ван-дер-Вега [5], в моделировании которого использовалась та же модель воды, но другие ионы. Единственное отличие этих ионов (Веерасингх и Смита [6]) от принятых нами ионов Чезема состоит в том, что для них намного более вероятно образование пары $Na-Cl$. Однако, как мы увидели, это не сказалось на диэлектрической проницаемости. В работе Любарцева [10] с существенно другой моделью воды (с гибкими валентными углами) диэлектрическая проницаемость для концентрации 1,0 М заметно выше, чем у нас (см. рис. 1 б). Видно, что главную роль в формировании этой характеристики раствора ионов играет вода, и в исследуемом диапазоне параметров пары ионов $Na-Cl$ не образуются в таком количестве, чтобы повлиять на динамику молекул воды настолько, чтобы изменить ее

поляризационные свойства.

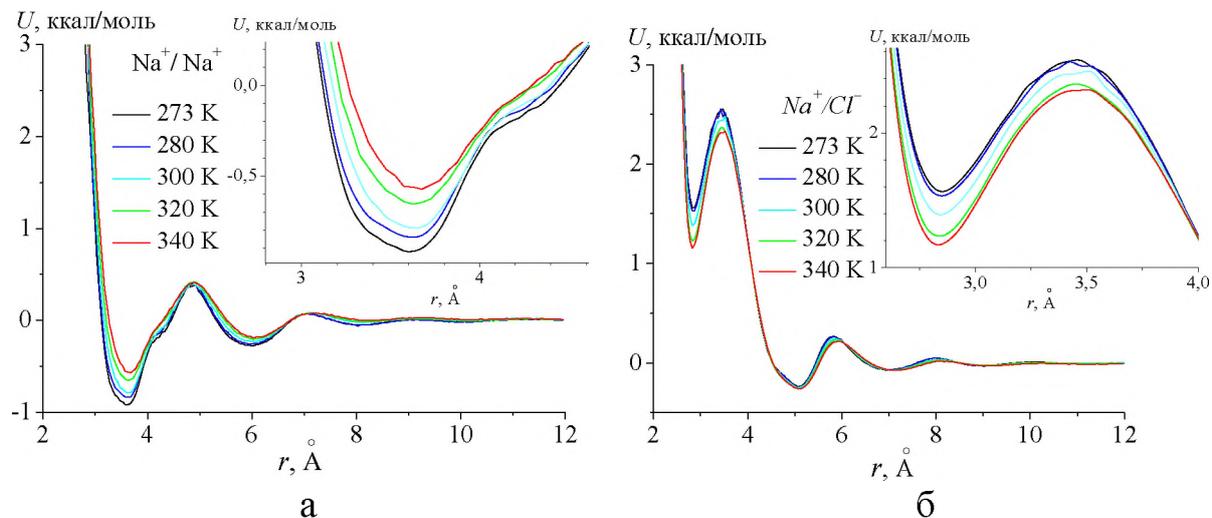


Рис. 2. Температурная зависимость сольватационной части КЗ потенциалов (второе слагаемое в (1)) для ионов в растворе с концентрацией 1,0 М. В кулоновский член КЗ потенциала входит диэлектрическая проницаемость, полученная из полноатомного моделирования. На вставках более подробно показана область первого минимума.

После вычитания из полных КЗ потенциалов медленно спадающей кулоновской части, температурная зависимость сольватационных частей оказывается физически прозрачной. Для пары $Na-Na$ (см. рис. 2 а) глубина двух первых ям уменьшается с ростом температуры, сигнализируя об увеличении энтропийной составляющей взаимодействия одноименно заряженных ионов и уменьшении для них вероятности близкого расположения. Для пары $Na-Cl$ (см. рис. 2 б) с ростом температуры первая яма, наоборот, углубляется, и одновременно уменьшается барьер между первой и второй ямами. Для пары $Cl-Cl$ потенциал практически не меняется. Мы, также как и ван-дер-Вегт с соавторами [5], не обнаружили зависимость сольватационной части КЗ потенциалов от концентрации ионов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10302). Вычислительные ресурсы предоставлены Межведомственным суперкомпьютерным центром РАН.

Библиографический список:

1. **Reith, D.** Deriving effective mesoscale potentials from atomistic simulations / D. Reith, M. Pütz, F. Müller-Plathe // Journal of Computational Chemistry. – 2003. – V. 24. – I. 13. – P. 1624-1636.
2. **Lyubartsev, A.P.** Calculation of effective interaction potentials from radial distribution functions: A reverse Monte Carlo approach / A.P. Lyubartsev, A. Laaksonen // Physical Review E. – 1995. – V. 52. – I. 4. – P. 3730-3737.

3. **Shvab, I.** Atomistic water models: Aqueous thermodynamic properties from ambient to supercritical conditions / I. Shvab, R.J. Sadus // *Fluid Phase Equilibria*. – 2015. – V. 407. – P. 7-30.
4. **Noy, A.** The impact of monovalent ion force field model in nucleic acids simulations / A. Noy, I. Soteras, F. Javier Luque, M. Orozco // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – V. 11. – I. 45. – P. 10596-10607.
5. **Hess, B.** Modeling multibody effects in ionic solutions with a concentration dependent dielectric permittivity / B. Hess, C. Holm, N. Van Der Vegt // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 96. – I. 14. – P. 147801-147801-4.
6. **Weerasinghe, S.** A Kirkwood-Buff derived force field for sodium chloride in water / S. Weerasinghe, P.E. Smith // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 119. – I. 21. – P. 11342-11349.
7. **Berendsen, H.J.C.** The missing term in effective pair potentials / H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V. 91. – I. 24. – P. 6269-6271.
8. **Smith, D.E.** Computer simulations of *NaCl* association in polarizable water / D.E. Smith, L.X. Dang // *The Journal of Chemical Physics*. – 1994. – V. 100. – I. 5. – P. 3757-3766.
9. **Toukan, K.** Molecular-dynamics study of atomic motions in water / K. Toukan, A. Rahman // *Physical Review B*. – 1985. – V. 31. – I. 5. – P. 2643-2648.
10. **Lyubartsev, A.P.** Evaluation of effective ion-ion potentials in aqueous electrolytes / A.P. Lyubartsev, S. Marčelja // *Physical Review E*. – 2002. – V. 65. – I. 4. – P. 041202-1-041202-6.
11. **Mirzoev, A.** Effective solvent mediated potentials of Na^+ and Cl^- ions in aqueous solution: temperature dependence / A. Mirzoev, A.P. Lyubartsev // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – V. 13. – I. 13. – P. 5722-5727.
12. **Raabe, G.** Molecular dynamics simulation of the dielectric constant of water: The effect of bond flexibility / G. Raabe, R.J. Sadus // *The Journal of Chemical Physics*. – 2011. – V. 134. – I. 23. – P. 234501-1-234501-6.
13. **Joung, I.S.** Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations / I.S. Joung, T.E. Cheatham // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2008 – V. 112. – I. 30. – P. 9020-9041.
14. **Hockney, R.W.** Computer simulation using particles / R.W. Hockney, J.W. Eastwood. – New York, London: Taylor & Francis, 1988. – 540 p.
15. **Plimpton, S.** Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // *The Journal of Computational Physics*. – 1995. – V. 117. – I. 1. – P. 1-19.
16. **Caillol, J.M.** Theoretical calculation of ionic solution properties / J.M. Caillol, D. Levesque, J.J. Weis // *The Journal of Chemical Physics*. – 1986. – V. 85. – I. 11. – P. 6645-6657.
17. **Mirzoev, A.** MagiC: Software package for multiscale modeling / A. Mirzoev, A.P. Lyubartsev // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2013. – V. 9. – I. 3. – P. 1512-1520.