

Перевод на русский язык оригинальной статьи

Balabaev N.K., Lakhno V.D.

Mathematical Biology and Bioinformatics. 2020. V. 15. № 2. P. 394–395

doi: [10.17537/2020.15.394](https://doi.org/10.17537/2020.15.394)

===== ПЕРЕВОДЫ ОПУБЛИКОВАННЫХ СТАТЕЙ =====

О применении методов молекулярной динамики и Монте-Карло вблизи критических точек

Балабаев Н.К., Лахно В.Д.

Институт математических проблем биологии РАН – филиал ИПМ имени М.В. Келдыша РАН, Пушкино, Россия

Аннотация. Обсуждается применимость методов молекулярной динамики и Монте-Карло вблизи фазового перехода. В качестве примера рассмотрено плавление ДНК.

Ключевые слова: статистическая сумма, характерный масштаб, денатурация, теплоемкость, теорема Ландау – Лифшица.

Методы молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК) являются мощным инструментом решения современных задач моделирования атомно-молекулярных систем. Если взаимодействия между отдельными атомами и молекулами считать известными, то методы МД и МК способны заменить натуральный эксперимент. У методов МД и МК, однако, разные области приложения. Формально, более общим является метод МД, поскольку содержит результаты МК в качестве своего предельного случая, сводящегося к изучению статистического равновесия. Считается, что результаты МД в этом пределе следует сравнивать с “точным” результатом МК.

Непосредственное сравнение численных расчетов термодинамических характеристик методом МД и методом МК показывает точное совпадение результатов моделирования вдали от точки фазового перехода. Вблизи этой точки, однако, такое сравнение оказывается неправомерным. Причина несоответствия МД и МК вблизи точки фазового перехода состоит в следующем. Все реальные потенциалы взаимодействия между атомами и молекулами являются конечными функциями расстояний между ними. Отсюда следует, что соответствующая статистическая сумма (конфигурационный интеграл), если не вводить специального обрезания, расходится. Вдали от критической точки, например при температуре, намного меньшей температуры диссоциации молекулы, введение обрезания не меняет результата. Это связано с тем, что число траекторий, приводящих к бесконечному вкладу в статистическую сумму системы очень мало. Формальное устранение этого вклада может быть в практических расчетах выполнено различными способами. Например, можно установить потенциальную стенку при больших расстояниях в потенциале взаимодействия. Другой способ состоит в простом отбрасывании при статистическом усреднении траекторий, уходящих на бесконечность. Наконец, можно также сразу считать весь ансамбль частиц, тогда в качестве характерного масштаба обрезания фигурирует среднее расстояние между частицами в ансамбле. В самой критической точке, однако, существует полный произвол в выборе характерного масштаба. Метод МК в этом случае оказывается неприменим, так как целиком оказывается обусловленным выбором характерного масштаба.

Метод МД формально позволяет моделировать любые динамические процессы. В случае моделирования фазового перехода в равновесной системе он требует, однако, бесконечного времени расчета траекторий и числа реализаций для получения адекватного результата, что делает его непосредственное применение невозможным.

Проиллюстрируем сказанное на актуальном примере моделирования плавления ДНК, выполненного в работах [1], [2]. Важнейшим результатом этих работ было установление полного совпадения результатов моделирования плавления ДНК методом МК и МД справа и слева вдали от точки фазового перехода. Это легко видеть, сравнивая, например, кривые зависимости теплоемкости, полученные методом [1], [2], с результатами МК для этой системы в работе [3]. Вблизи точки фазового перехода результаты МД и МК оказываются различными. Естественно, возникает вопрос, какие из полученных этими двумя методами результатов ближе к реальности (в предположении, что используемая в [1], [2] модель ПБД соответствует реальности). Как следует из вышеприведенного анализа, в самой точке фазового перехода метод МК, хотя и имеет дело с равновесным состоянием, дает произвольный результат, целиком зависящий от того, как проводится моделирование. В то же время, метод МД не в состоянии сосчитать равновесное состояние, но вполне способен к расчету квазиравновесия. В реальном эксперименте мы всегда имеем дело не с равновесием, а с квазиравновесием. Поэтому именно такие расчеты и отражают реальность и их совместимость с экспериментом.

Подводя итог, суммируем кратко сделанные утверждения. В случае [3] методом МК рассматривается истинное равновесие в системе с бесконечной потенциальной стенкой. В методе МД ищется квазиравновесное состояние в той же модели с такой же стенкой, которое в принципе нельзя получить методом МК. Поэтому применительно к реальной системе метод МК может давать неверные результаты и надо применять метод МД. Отсюда следует, что теория фазовых переходов к квазиравновесным состояниям, вообще говоря, неприменима. Так, например, в случае фазовых переходов первого рода вместо точечных переходов в квазиравновесных системах будут наблюдаться размытые переходы, к которым стандартная классификация переходов может быть неприменима.

Например, хорошо известна теорема Ландау-Лифшица о невозможности фазовых переходов в 1d системе [4]. Отметим, что эта теорема относится к истинному термодинамическому равновесию. Как было указано выше, в действительности, для ограниченных на бесконечности потенциалов, соответствующих реальной ситуации, мы имеем дело не с истинным равновесием, а с квазиравновесием, к которому теорема Ландау – Лифшица неприменима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Likhachev I.V., Lakhno V.D. The direct investigation of DNA denaturation in Peyrard-Bishop-Dauxois model by molecular dynamics method. *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 727. P. 55–58. doi: [10.1016/j.cplett.2019.04.027](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.027)
2. Likhachev I.V., Lakhno V.D. Investigation of DNA denaturation in Peyrard-Bishop-Dauxois model by molecular dynamics method. *Eur. Phys. J. B.* 2019. V. 92. Article No. 253. doi: [10.1140/epjb/e2019-90741-6](https://doi.org/10.1140/epjb/e2019-90741-6)
3. Теплухин А.В. Расчет теплоемкости цепочек Peyrard-Bishop-Dauxois методом Монте-Карло. В: *Доклады Международной конференции “Математическая биология и биоинформатика”*. Под ред. В.Д. Лахно. Том 8. Пущино: ИМПБ РАН, 2020. Статья № е5. doi: [10.17537/icmbb20.13](https://doi.org/10.17537/icmbb20.13)
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика*. Часть 1. Москва: Физ.-мат. Лит., 1976.

Application of Molecular Dynamic and Monte-Carlo Methods near the Critical Points

Balabaev N.K., Lakhno V.D.

Institute of Mathematical Problems of Biology RAS, Keldysh Institute of Applied Mathematics of Russian Academy of Sciences, Pushchino, Russia

Abstract. The applicability of molecular dynamics and Monte-Carlo methods near the phase transition are discussed. The melting of DNA is considered as an example.

Key words: *statistic sum, characteristic scale, denaturation, heat capacity, Landau-Lifshitz theorem.*