

PACS: 05.70.Ln, 02.70.Ns, 05.20.Jj, 87.14.Gg

А.А. Самолетов^{1,2}, М.А.Ж. Chaplain²

ТЕРМОСТАТ С ДВУХВРЕМЕННОЙ КОНКУРЕНТНОЙ ДИНАМИКОЙ ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114

²Division of Mathematics, University of Dundee
DD1 4HN Dundee, UK

Статья поступила в редакцию 13 июля 2004 года

С целью исследовать методом математического моделирования неравновесное динамическое поведение макромолекул в реалистичных условиях часто используются детерминированные термостаты. В частности, детерминированная (не стохастическая) Nosé-Hoover (NH) динамика. Понимая такой механизм термостатирования как детерминированную имитацию представительной выборочной реализации траектории динамической системы, взаимодействующей с тепловым резервуаром, мы собираем и исследуем детерминированный термостат с двумя конкурирующими шкалами времени. Эти шкалы в тесной аналогии с парадигмой неравновесной статистической физики относятся к релаксационным процессам в импульсном и конфигурационном пространствах. Доказано теоретически и проверено численным моделированием, что дополнительная шкала времени, связанная с изменениями в конфигурационном пространстве, – эффективный контрольный параметр, который помогает сопоставить результат моделирования с известными особенностями неравновесного динамического поведения. Разумно ожидать, что предложенный термостат подходит для моделирования специфических процессов медленной конформационной динамики протеинов и нуклеиновых кислот. Проанализирована возможность гамильтоновой реформулировки термостатирующей динамики.

Введение

Термостаты вообще (см. [1,2] в качестве обзоров) и NH-термостат в частности [3–5] широко используются в методе молекулярной динамики для моделирования равновесных систем. В последнее время метод широко используется в моделировании неравновесных систем, включая моделирование нелинейной конформационной динамики молекулы ДНК (например, [6–8]), а также других биологических молекул [9]. Формально детерминированный термостат (т.е. не использующий стохастические процессы) – деформация уравнений динамики классической системы, позволяющая моделировать

взаимодействие с окружающей средой. В частности, NH-термостат конструируется из исходной динамической системы добавлением всего лишь одной (или нескольких в цепочечной модификации) новой степени свободы с тем, чтобы просимулировать релаксацию к тепловому равновесию, соответствующему каноническому распределению статистической физики. С теоретической точки зрения этот метод моделирования термостата главным образом привлекателен детерминированным характером уравнений движения, а для практических целей численного моделирования сложных многоатомных систем – тем, что термостат можно моделировать без предельно расточительного использования вычислительных мощностей, что очевидным образом связано с гигантским числом степеней свободы любого реального теплового резервуара. Значительная «экономия ресурсов» достигается ценой требования эргодичности деформированной системы. Численные эксперименты демонстрируют, что это требование выполнимо в удивительно большом числе практических задач, за исключением лишь немногих систем с малым числом степеней свободы [1,2].

Для моделирования равновесного канонического распределения статистической механики в рамках детерминированной динамики необходимы неконсервативные силы с тем, чтобы охладить/нагреть систему и уравновесить динамику. Классическая схема NH-термостата [1–5] характеризуется простейшей формой неконсервативных сил $\mathbf{Q} = -\partial F/\partial \mathbf{p} = -\zeta \mathbf{p}$ и предполагает: а) гауссовы флуктуации единственной дополнительной кинетической переменной ζ в равновесном состоянии, б) гамильтонову формулировку. В дальнейшем полагается, что оба условия должны выполняться и что число степеней свободы термостата является минимально возможным. Классическая NH- динамика интерпретируется как автономная динамическая система

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial V(q)}{\partial \mathbf{q}} - \zeta \mathbf{p}, \quad \dot{\zeta} = g(q, p), \quad (1)$$

где дополнительная по отношению к исходной динамической системе переменная ζ моделирует термостат таким образом, что сама ζ определена в каждый момент времени внутренним состоянием исходной динамической системы. Явный вид функции состояния g , с точностью до постоянного множителя, фиксируется требованием: распределение канонического типа

$$\rho_\infty \propto \exp \left\{ -\beta \left[\sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(q) + \Phi(\zeta) \right] \right\}$$

является частным стационарным решением соответствующего системе (1) уравнения Лиувилля (в данном контексте то, что это будет также и равновесное решение, – не более чем благое пожелание). Используются обозначения: $\beta = (k_B T)^{-1}$, \sum – суммирование по всем частицам системы, Φ – функция переменной ζ , но не состояния (\mathbf{q}, \mathbf{p}) исходной динамической системы. Сформулированным требованиям можно удовлетворить только и если только

$$\Phi = \frac{1}{2} Q_p \zeta^2, \quad g = \frac{1}{Q_p} \left(\sum \frac{\mathbf{p}^2}{m} - N k_B T \right),$$

где Q_p – параметр, N – число степеней свободы динамической системы, T – абсолютная температура термостата. Следовательно, величина ζ оказывается пропорциональной разности между полной кинетической энергией в данный момент времени и ее равновесным значением $Nk_B T/2$. Таким способом переменная ζ уравнивает динамику системы.

Рассматривая взаимодействие динамической системы с тепловым резервуаром, который моделируется небольшим количеством динамических переменных, мы игнорируем гигантский объем информации. Только и остается, что толковать его статистически. В физике и химии влияние тепловой бани часто моделируется по методу стохастического уравнения (уравнения Ланжевена), который известен как весьма полезный и мощный инструмент в изучении процессов релаксации к равновесию, а также сильно неравновесных процессов [9]. Используются стохастические процессы чаще всего в форме аддитивного белого шума (обобщенный гауссов процесс, связанный с процессом броуновского движения), который характеризуется единственным параметром D – интенсивностью шума. Этот метод уместен, когда случайные возмущения достаточно малы и их характерная шкала времени значительно меньше, чем любое характерное время изменений в системе. Альтернативно такой процесс описывается уравнением Фоккера–Планка. Равновесное состояние системы соответствует стационарному решению этого уравнения, которое является известным. Однако стохастическое дифференциальное уравнение определяет не только плотность распределения вероятности состояний системы в каждый момент времени, но также множество реализаций фазовых траекторий системы (для произвольной реализации белого шума с вероятностью 1 траектория является непрерывной (но не дифференцируемой) функцией времени) и соответствующую меру, что полезно во многих случаях [10], особенно в прикладных задачах. Кроме этого, в физически важных задачах условия эргодических теорем для стохастических процессов [11] удовлетворены. Наша отправная точка зрения состоит в том, что NH-метод имеет дело с детерминированной имитацией некоторой типичной реализации траектории соответствующего вероятностного процесса. Данная интерпретация делает не только законным, но также желательным сравнение с методом стохастического уравнения. В настоящее время, очевидно, нет возможности обосновать уравнения NH-динамики в строгих рамках микротерии. Однако сам метод детерминированного термостата может быть полезным и по факту таковым является для предварительного моделирования и тестирования динамического поведения сложных систем вдали от равновесия (в слабо неравновесных условиях его эффективность считается установленной). Для этого, по крайней мере, необходимо выявить эффективные управляющие параметры, позволяющие сопоставить численные экс-

перименты с известными особенностями неравновесного динамического поведения.

Цель статьи – исследовать специальную деформацию НН-динамики, явно включающую две шкалы времени для кинетических процессов соответственно в импульсном и конфигурационном пространствах. Таким образом, эта деформация приводит детерминированную динамику термостата к корреляции со стандартным сценарием неравновесной статистической физики (и соответствующего стохастического моделирования) и позволяет имитировать типичную для кинетики системы реализацию фазовой траектории. Для этой цели мы используем в обобщенном контексте предшествующие эксперименты и наблюдения [12] (см. также [13]). Доказано теоретически и подтверждено численным экспериментом, что шкала времени, относящаяся к изменениям в конфигурационном пространстве, – эффективный контрольный параметр, помогающий сопоставить результаты симулирования с известными особенностями неравновесного динамического поведения. Разумно ожидать в дальнейшем, что предложенный метод позволит добиться лучшей настройки в моделировании неравновесных процессов, в частности медленной конформационной динамики макромолекул.

Основные идеи

Общепринятый сценарий достижения равновесия для механической системы, находящейся первоначально в неравновесном состоянии, следующий (напр., [14]). Процесс проходит в две стадии: первая связана с достижением равновесия в пространстве импульсов (распределение Максвелла по скоростям), а вторая (строго говоря, протекающая одновременно с первой) – равновесия в конфигурационном пространстве (распределение Больцмана). Несмотря на то, что оба процесса взаимосвязаны, релаксации к равновесию в импульсном и конфигурационном пространствах существенно отличаются друг от друга. В окрестности некоторой точки конфигурационного пространства распределение по импульсам монотонно и быстро приближается к локально равновесному распределению Максвелла (но вынуждены флуктуировать ввиду кинетических процессов в конфигурационном пространстве), в то время как релаксация к равновесию в конфигурационном пространстве – более медленный и немонотонный процесс.

С целью имплицитно эту качественную картину в метод НН-динамики напомним теоремы вириала классической механики [15] и статистической физики [16] соответственно:

$$\overline{\sum \frac{\mathbf{p}^2}{m}} = \sum \mathbf{q} \cdot \overline{\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}}} \text{ и } \left\langle \sum \frac{\mathbf{p}^2}{m} \right\rangle = \left\langle \sum \mathbf{q} \cdot \frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \right\rangle, \quad (2)$$

где черта над выражением обозначает усреднение по времени, а угловые скобки – среднее по каноническому ансамблю. Силы на поверхности системы игнорируются (тема для отдельной работы, особенно привлекательная возможно-

стью моделировать кинетические процессы при постоянном давлении как внешнем параметре). В состоянии равновесия все средние значения в (2) равны $Nk_B T$. Именно этот факт использован в (1) с целью «уравновесить» динамику. Однако среднее по формально бесконечному периоду времени выглядит бесполезным с практической точки зрения, поскольку скрывает ответ на основной вопрос: как долго на самом деле длится эта бесконечность? Каков актуальный масштаб «бесконечности». Другими словами, что является мерой времени? Характерные шкалы времени для левых и правых сторон уравнения (2) могут существенно отличаться (они определены временем корреляции усредняемых функций; функция становится случайной на шкале времени, большей соответствующего времени корреляции). То же самое можно повторить относительно кинетических процессов, связанных с (2). Обе теоремы вириала не говорят абсолютно ничего о характерных шкалах времени релаксации к равновесию как в импульсном, так и конфигурационном пространствах. Но эти теоремы привлекательны для нас своей исключительной общностью.

Альтернатива НН-динамике

Термостат

Практически, на достаточно продолжительном масштабе времени мы можем уравновесить НН-динамику другой, отличной от ζ флуктуирующей функцией. Ее вид подсказывает теорема вириала (2). Действительно, кроме мгновенных флуктуаций кинетической энергии есть мгновенные флуктуации механической работы вдоль траектории, и мы можем использовать их, чтобы уравновесить динамику. При условиях (а) и (б) можно постулировать систему уравнений термостатированной динамики следующего вида:

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{p}}{m} + \eta \mathbf{q}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}}, \quad \dot{\eta} = h, \quad h = \frac{1}{Q_q} (Nk_B T) - \sum \mathbf{q} \cdot \frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}}. \quad (3)$$

Легко проверить, что распределение

$$\rho_\infty \propto \exp \left\{ -\beta \left[\sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} Q_q \eta^2 \right] \right\}$$

действительно является частным стационарным решением соответствующего системе (3) уравнения Лиувилля. В системе (3) число уравнений нечетное, и для соответствия какой-либо канонической динамической системе необходимо дополнить ее немой (избыточной) переменной λ_η :

$$\dot{\lambda}_\eta = \eta.$$

В таком случае находим следующий первый интеграл:

$$I_S = \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} Q_q \eta^2 - Nk_B T \lambda_\eta.$$

Этот первый интеграл проясняет механический контекст системы (3), выявляя на траекториях системы баланс механической работы:

$$dA = \sum -\partial_q V(q) d\mathbf{q} = d\left(\sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) + d\left(\frac{1}{2} Q_q \eta^2\right) - Nk_B T \eta dt, \text{ -- так что мы просто}$$

обязаны постулировать $\eta dt = d\lambda_\eta$, чтобы получить уравнение в полных дифференциалах. Поскольку λ_η -- немая переменная с неопределенным началом отсчета, то всегда можно положить $I_S = 0$ для произвольной, но фиксированной траектории. Параметр Q_q прежде всего фиксирует некоторую шкалу времени. Действительно, полагая $Q_q = Nk_B T \tau_S^2$, предугадываем, что термостат (3) потенциально полезен для моделирования медленных кинетических процессов в конфигурационном пространстве с характерной шкалой времени τ_S .

Механический подтекст

Помимо статистического смысла предложенная форма (3) модификации НН-динамики имеет механический контекст. Он связан со следующей симметрией в уравнениях движения с неконсервативными силами.

Пусть квадратичная форма

$$F = \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{q}}, \hat{\Gamma} \dot{\mathbf{q}})$$

будет функцией рэлеевского типа (положительная определенность формы не требуется) и пусть

$$\Phi = \frac{1}{2}(\mathbf{q}, \hat{\Gamma} \mathbf{q})$$

является ассоциированной с ней формой. Рассмотрим уравнения движения Лагранжа с неконсервативными силами

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial F}{\partial \dot{\mathbf{q}}}, \quad (4)$$

где $L = \sum m\dot{\mathbf{q}}/2 - V(\mathbf{q})$ -- функция Лагранжа (как обычно, $\mathbf{p} = \partial L / \partial \dot{\mathbf{q}}$ -- канонические импульсы); $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum \dot{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{p} - L$ -- соответствующая L -функция Гамильтона (в отсутствии неконсервативных сил $H = E = \text{const}$ -- энергия системы). Физический смысл формы F выявляет уравнение $\dot{E} = -2F$. Далее предположим, что матрица $\hat{\Gamma}$ не зависит явно от времени. В этом случае справедливо следующее тождество:

$$\frac{\partial F}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}}. \quad (5)$$

Тождество (5) позволяет переписать (4) в виде

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}} \right) = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{q}}.$$

Определим вспомогательные переменные

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}},$$

отличные от канонических импульсов, также как и от кинематических. Согласно этому определению и введенной ранее форме функции Лагранжа, получаем уравнения движения

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{p}}{m} + \frac{1}{m} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial L}{\partial \mathbf{q}},$$

что устанавливает симметрию между двумя формами динамики с неконсервативными силами. Однако после имплементации в НН-динамику эта симметрия оказывается нарушенной.

Гамильтонова структура термостатирующей динамики

Гамильтонова структура динамических законов играет важную роль в статистической физике. Гамильтонова реформулировка детерминистских термостатов приводит к лучшему пониманию механизма термостатирования. Эта проблема решена в несколько последовательных шагов.

Гамильтонова реформулировка НН-динамики

Рассмотрим НН-динамику (1) и временно положим, что $\zeta = \zeta(t)$ – фиксированная функция времени. Перепишем (формально) эту систему уравнений следующим образом:

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}}. \quad (6)$$

Чтобы исключить неконсервативные силы, введем вместо физического времени t фиктивное время t^* согласно дифференциальному уравнению [17]:

$$dt = \exp(\lambda(t)) dt^*,$$

где $\lambda(t)$ – некоторая функция времени (подлежит определению в дальнейшем). Эта специфическая форма фиктивного времени предполагает, что оно всегда имеет одинаковое с физическим временем направление. Легко увидеть, что определение канонических импульсов в форме $\mathbf{p}^* = \exp(\lambda)\mathbf{p}$, а также $H^* = \exp(2\lambda)H$ (все переменные со звездочкой относятся к фиктивному времени t^*) приводит (6) к следующей системе уравнений:

$$\dot{\mathbf{q}}^* = \frac{\partial H^*}{\partial \mathbf{p}^*}, \quad \dot{\mathbf{p}}^* = -\frac{\partial H^*}{\partial \mathbf{q}^*} + \exp(\lambda) \left(\dot{\lambda} \mathbf{p}^* - \frac{\partial F^*}{\partial \mathbf{p}^*} \right). \quad (7)$$

Если существует такая функция $\lambda(t)$, что

$$\dot{\lambda} \mathbf{p}^* - \frac{\partial F^*}{\partial \mathbf{p}^*} = 0$$

является тождеством, тогда система (7) принимает вид неавтономной гамильтоновой системы. Система уравнений для единственной неизвестной λ является переопределенной и нетривиально совместна только, если $\partial F^*/\partial \mathbf{p}^* \propto \mathbf{p}^*$. К счастью, это в точности наш случай. Следовательно, мы должны положить

$$\dot{\lambda} = \zeta.$$

В частности, установлено, что уравнивающий член вполне определенного вида $(-\zeta \mathbf{p})$ необходим для гамильтоновой реформулировки уравнений НН-динамики.

Окончательно в терминах физического времени гамильтонова функция неавтономной системы (7) принимает вид (легко, но не настолько поучительно, достигнуть того же самого результата непосредственно подстановкой $\mathbf{u} = \exp(\lambda)\mathbf{p}$ в систему (1)):

$$H = e^{-\lambda} \sum \frac{\mathbf{u}^2}{2m} + e^{\lambda} V(q), \quad (8)$$

где $\mathbf{u} = \exp(\lambda)\mathbf{p}$ – канонический импульс и ζ – фиксированная функция времени ($\dot{\lambda} = \zeta$). Соответствующая неавтономная система уравнений движения суть

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}}, \quad \dot{\mathbf{u}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}. \quad (9)$$

Рассмотрим теперь (8) в качестве уравнений Уиттекера (т.е. уравнений, полученных из автономной гамильтоновой системы понижением порядка на уровень некоторого первого интеграла движения [21]) и восстановим (воспользовавшись идеей [18]) соответствующую автономную гамильтонову систему в расширенном фазовом пространстве. В данном пункте мы воспользуемся известным первым интегралом I_{NH} системы (1):

$$I_{\text{NH}} = \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(q) + \frac{1}{2} Q_p \zeta^2 - Nk_B T \lambda \zeta.$$

При счастливом стечении обстоятельств первый интеграл может предложить функцию Гамильтона автономной динамической системы [20]. Положим $I_{\text{NH}} = 0$, а затем умножим I_{NH} на $\exp(\lambda \zeta)$. Таким образом, мы снова получаем интеграл движения, первые члены которого имеют форму (8). Теперь можем постулировать его как функцию Гамильтона некоторой автономной динамической системы. После определения канонического «импульса» $\psi = \exp(\lambda \zeta) Q_p \zeta$ (аналогично переменным \mathbf{u}) приходим к следующей функции гамильтониана для НН-динамики (1):

$$H(\mathbf{q}, \lambda \zeta; \mathbf{u}, \psi) = e^{-\lambda \zeta} \sum \frac{\mathbf{u}^2}{2m} + e^{\lambda \zeta} V(\mathbf{q}) + e^{-\lambda \zeta} \frac{1}{2Q_p} \psi^2 - e^{\lambda \zeta} Nk_B T \lambda \zeta, \quad (10)$$

где канонические переменные \mathbf{u} и ψ связаны с динамическими переменными \mathbf{p} и ζ отношениями $\mathbf{u} = \exp(\lambda \zeta)\mathbf{p}$ и $\psi = \exp(\lambda \zeta) Q_p \zeta$. Легко проверить, что со-

ответствующие (10) гамильтоновы уравнения движения совпадают с (1) на уровне первого интеграла $I_{NH} = 0$.

Гамильтонова реформулировка альтернативной динамики

Применим эту же процедуру к случаю динамики (3). Данный случай даже проще в вычислениях, чем NH-динамика (1). Первым шагом мы приходим к следующему зависящему от времени гамильтониану ($\eta = \eta(t)$ – некоторая функция времени, а переменная λ_η определена уравнением $\dot{\lambda}_\eta = \eta$):

$$H = e^{-\lambda_\eta} \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + e^{-\lambda_\eta} V(e^{\lambda_\eta} \mathbf{k}), \tag{11}$$

где $\mathbf{k} = e^{-\lambda_\eta} \mathbf{q}$ – каноническая переменная, сопряженная с \mathbf{p} . Затем рассматриваем соответствующую (11) систему уравнений движения как систему Уиттекера на уровне первого интеграла $I_S = 0$. Умножив I_S на $\exp(-\lambda_\eta)$ и выполнив замену $\mathbf{q} = \exp(\lambda_\eta) \mathbf{k}$, мы снова получаем интеграл движения, первая часть которого имеет вид (11). Окончательно постулируем его как функцию Гамильтона некоторой автономной динамической системы. Вводя сопряженный с λ_η каноническим импульсом $\varphi = \exp(-\lambda_\eta) Q_q \eta$, получаем функцию Гамильтона динамической системы (3)

$$H = (\mathbf{k}, \lambda_\eta; \mathbf{p}, \varphi) = e^{-\lambda_\eta} \left[\sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(e^{\lambda_\eta} \mathbf{k}) \right] + e^{\lambda_\eta} \frac{1}{2Q_q} \varphi^2 - e^{-\lambda_\eta} N k_B T \lambda_\eta. \tag{12}$$

Канонические переменные \mathbf{k} и φ связаны с динамическими переменными \mathbf{q} и η соотношениями $\mathbf{k} = e^{-\lambda_\eta} \mathbf{q}$ и $\varphi = e^{-\lambda_\eta} Q_q \eta$. Непосредственная проверка подтверждает, что гамильтониан (12) генерирует уравнения движения (3) на уровне первого интеграла $I_S = 0$.

Две конкурирующие шкалы времени

Динамика

С целью определить более богатую деталями динамику (см. также [12,13]) комбинируем два ранее рассмотренных термостата в согласии с нашими общими предположениями следующим образом:

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{p}}{m} + \eta \mathbf{q}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial V(q)}{\partial \mathbf{q}} - \zeta \mathbf{p}, \quad \dot{\eta} = H, \quad \dot{\zeta} = G. \tag{13}$$

В этом случае соответствующее (13) уравнение Лиувилля имеет стационарное решение гиббсовского типа с гауссовыми флуктуациями переменных термостата η и ζ :

$$\rho_\infty \propto \exp \left\{ -\beta \left[\sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(q) + \frac{1}{2} Q_p \zeta^2 + Q_{pq} \zeta \eta + \frac{1}{2} Q_q \eta^2 \right] \right\},$$

где $Q_p Q_q - Q_{pq}^2 = \Delta > 0$, $Q_p, Q_q > 0$ в том и только в том случае, если

$$G = \frac{Q_q}{\Delta} (Q_p g - Q_{pq} h), \quad H = \frac{Q_p}{\Delta} (Q_q h - Q_{pq} g);$$

$$g = \frac{1}{Q_p} \left(\sum \frac{\mathbf{p}^2}{m} - N k_B T \right), \quad h = \frac{1}{Q_q} \left(N k_B T - \sum \mathbf{q} \cdot \frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \right). \quad (14)$$

Следовательно, если $Q_{pq} \neq 0$, то уравнивающие флуктуации в импульсном и конфигурационном пространствах взаимосвязаны. С другой стороны, $Q_{pq} = 0$ предполагает, что в равновесии ζ и η – независимые случайные величины. Можно проследить происхождение этого положения, вернувшись назад к динамике коллективных переменных $g(t)$ и $h(t)$, и затем найти, что это – вопрос о характерных шкалах времени изменения и корреляции соответствующих («случайных») процессов. Простое, но важное наблюдение: в НН-динамике уравнивающие флуктуации в конфигурационном и импульсном пространствах должны конкурентно выполнять свою функцию, – полностью пропущено в предшествующей литературе.

Добавление пары избыточных (немых) переменных λ_η и λ_ζ ,

$$\dot{\lambda}_\zeta = \zeta, \quad \dot{\lambda}_\eta = \eta,$$

вместе с системой (7) приводит к следующему первому интегралу:

$$I_{\text{NHS}} = \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(q) + \frac{1}{2} Q_p \zeta^2 + Q_{pq} \zeta \eta + \frac{1}{2} Q_q \eta^2 + N k_B T (\lambda_\zeta - \lambda_\eta),$$

который проявляется в ρ_∞ и может быть рассмотрен как первый шаг к гамильтоновой формулировке динамики. Связь I_{NHS} с балансом механической работы в системе является очевидной.

Параметры $Q_p = N k_B T \tau_p^2$ и $Q_q = N k_B T \tau_q^2$ определяют две различные шкалы времени. Они относятся к процессам соответственно в импульсном и конфигурационном пространствах. Параметры τ_p^2 и τ_q^2 следует выбирать в согласии с характерным временем атомных колебаний и характерным временем конформационных изменений в системе. Для биологических процессов типично $\tau_q^2 \gg \tau_p^2$.

Цепная модификация предложенной схемы термостатирования может быть устроена по той же схеме, как в [5], – в этом нет трудностей. К тому же, это не принципиальный вопрос в контексте данной работы.

Тестирование

С целью проверить, что динамика с двумя шкалами времени действительно позволяет лучше контролировать процесс моделирования конформационных изменений, рассмотрим простой, но физически нетривиальный пример – термостатированная динамика частицы в поле потенциала Морса

$V(q) = \frac{1}{2}(e^{-2q} - 2e^{-q}) + 0.001 e^{0.1q}$ (потенциал Морса часто используется в биофизике для моделирования молекулярного взаимодействия [6–8,19]). Второй член в $V(q)$ гарантирует финитность движения и в то же время обеспечивает достаточно протяженное характерное плато потенциала Морса, которое проявляется в весьма специфических особенностях термостатированной динамики. На них мы и концентрируем внимание.

Зафиксируем глобальные параметры $k_B T = 1$ и $m = 1$ и положим $\tau_p = 1$ ($Q_p = 1$). Для начала симулируем (численная схема Рунге–Кутты четвертого порядка с шагом $dt = 0.01$) нашу «простую» систему по методу НН-термостата ($\eta = 0$) и методом стохастического уравнения Ланжевена ($D = 1$). Эти симулирования дадут основные образцы для сравнения. Затем проведем симулирование с термостатом (6), (7) при различных значениях масштаба времени τ_q . В этих, как и во всех дальнейших случаях, равновесное распределение в импульсном пространстве формируется достаточно быстро, в то время как релаксация к равновесному распределению Больцмана отчетливо различается при различных значениях шкалы времени τ_q . На всех рисунках результаты симулирования показаны на фоне аналитической равновесной плотности (заштрихованная область). Толщина линий в порядке ее возрастания соответствует значениям безразмерного времени $t = 10^3, 10^4, 10^5$ и 10^6 .

Рис. 1 дает базовые образцы для сравнения. Плотности вероятности положения частицы рассчитаны как распределение относительных времен пребывания частицы в различных областях пространства для типичных траекторий, симулированных стандартной НН-динамикой и соответствующими (стохастическими) уравнениями Ланжевена. Кинетические процессы качественно различны: метод НН-динамики с очевидностью пропускает детали динамики, связанные с наличием плато потенциала (по меньшей мере).

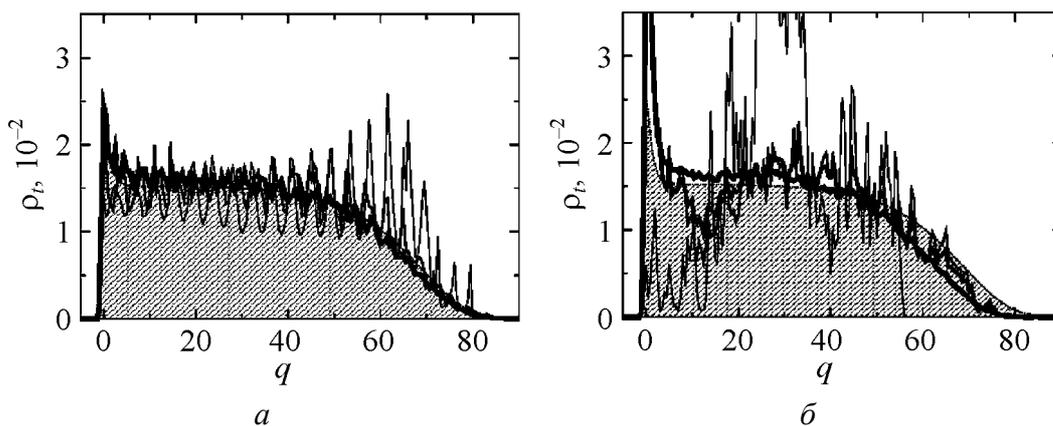


Рис. 1. Эволюция во времени плотности вероятности пространственного положения частицы (вычисленная как распределение относительных времен пребывания частицы в различных областях пространства), симулированная: *a* – по методу НН-термостатированной динамики ($\tau_p = 1$) частицы в поле потенциала Морса $V(q)$; *б* – по методу Ланжевена ($D = 1$)

Рис. 2 (мы положили $Q_{pq} = 0$ для «чистоты» тестирования) демонстрирует изменения, привносимые в модельную кинетику второй временной шкалой τ_q (в зависимости от изменения τ_q в достаточно широком диапазоне значений). При $\tau_q = 1$ (рис. 2,а) релаксация к распределению Больцмана является относительно быстрой и монотонной. При достаточно больших значениях $\tau_q \geq 100$ (рис. 2,з) кинетика процесса релаксации приближается к НН-динамике. При промежуточных значениях τ_q (рис. 2,б и в) наблюдаем поведение, подобное полученному по методу стохастического уравнения. Оно качественно правильно отражает особенности кинетики, связанные с выходом частицы на плато потенциала.

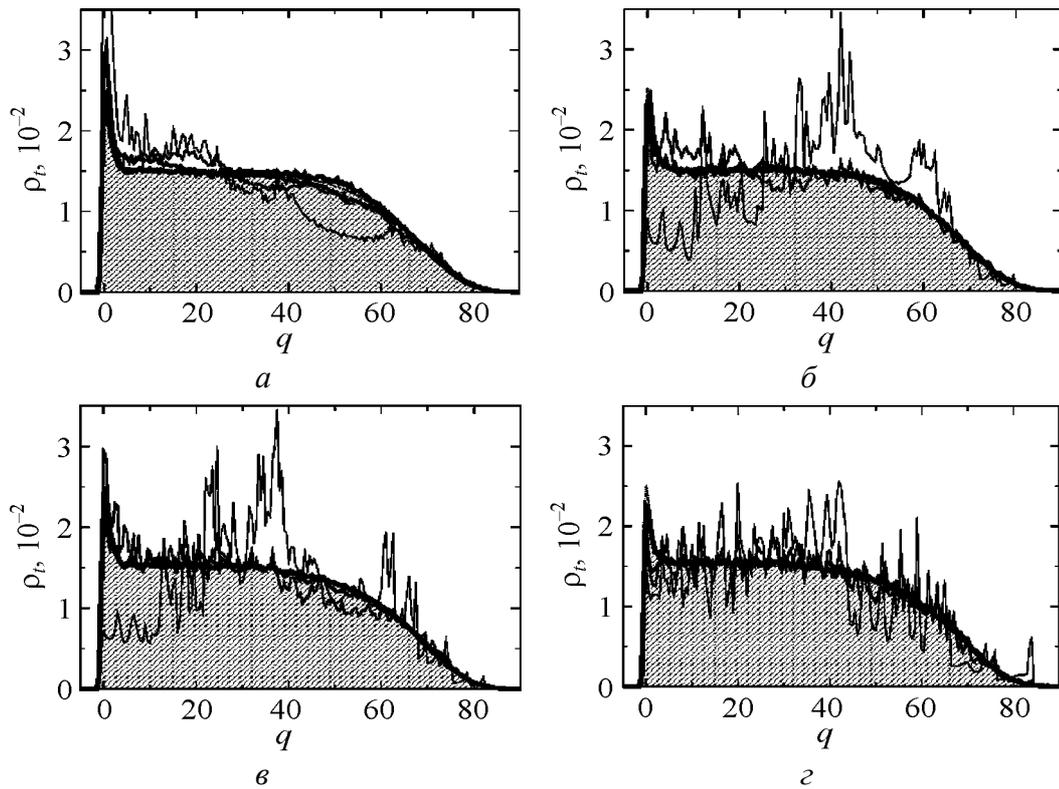


Рис. 2. Особенности кинетического поведения частицы при моделировании с термостатом двух временных масштабов при: а - $\tau_q = 1 \cdot \tau_p = 1$ ($Q_q = 1$); б - $\tau_q = 10 \cdot \tau_p = 10$ ($Q_q = 10^2$); в - $\tau_q = 20 \cdot \tau_p = 20$ ($Q_q = 4 \cdot 10^2$); з - $\tau_q = 100 \cdot \tau_p = 100$ ($Q_q = 10^4$)

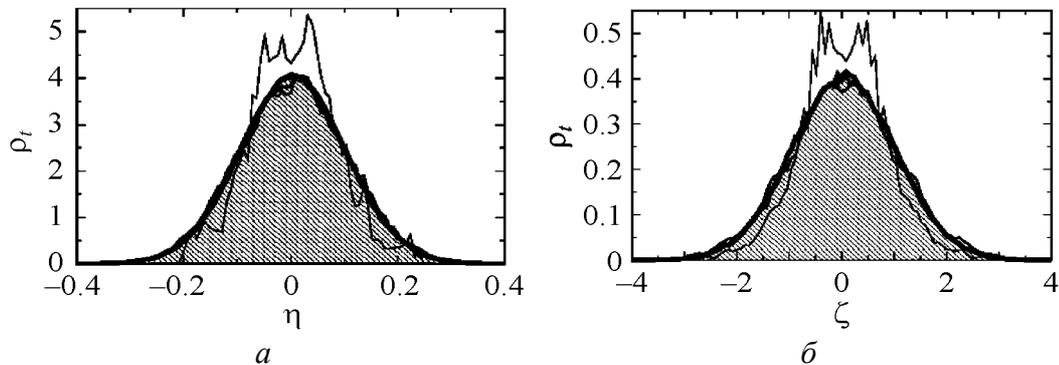


Рис. 3. Динамика распределения уравнивающих переменных

Рис. 3 демонстрирует факт быстрого и монотонного приближения распределений уравнивающих переменных к своим равновесным гауссовым значениям.

В заключение приведем результаты симулирования для случая, когда существует равновесная, а следовательно, и динамическая корреляция между двумя уравнивающими переменными, имитирующими термостат. Дополнительный управляющий параметр, коэффициент корреляции Q_{pq} ,

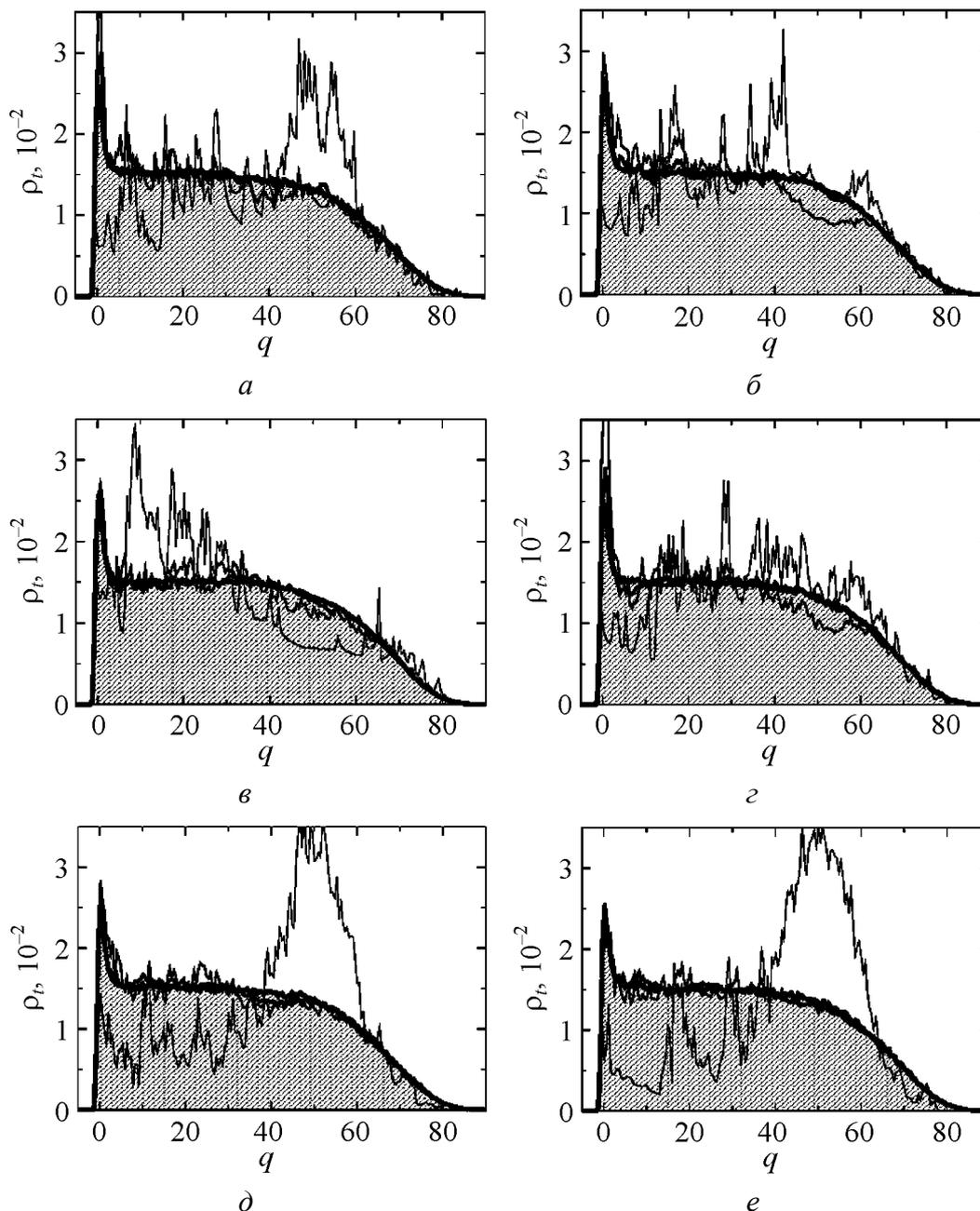


Рис. 4. Варьирование коэффициента корреляции Q_{pq} двух уравнивающих процессов в качестве управляющего кинетического параметра при $\tau_q = 10 \cdot \tau_p = 10$: а – $Q_{pq} = 1$, б – -1 , в – -3 , г – -3 , д – -9 , е – -9

позволяет добиться более тонкой регулировки деталей динамического поведения термостатированной частицы в поле потенциала Морса. Рис. 4, где Q_{pq} варьируется в широких пределах, демонстрирует соответствующее качественное и количественное изменение характера кинетических процессов.

Заключение

В работе предложена схема детерминистского термостатирования с двумя конкурирующими масштабами времени. Эти масштабы относятся к характерным кинетическим процессам в импульсном и конфигурационном пространствах. Эффективность термостата исследована теоретически и проверена численным моделированием простой, но физически нетривиальной динамики.

Некоторые из затронутых в статье вопросов будут развиваться и тестироваться в дальнейшем.

1. *G.P. Morriss, C.P. Dettmann*, *Chaos* **8**, 321 (1998).
2. *M.E. Tuckerman, G.J. Martyna*, *J. Phys. Chem.* **B104**, 159 (2000).
3. *S. Nosé*, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984); *Prog. Theor. Phys. Supp.* **103**, 1 (1991).
4. *W.G. Hoover*, *Phys. Rev.* **A31**, 1695 (1985).
5. *G.J. Martyna, M.L. Klein, M. Tuckerman*, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635 (1992).
6. *Th. Dauxois, M. Peyrard, A.R. Bishop*, *Phys. Rev.* **E47**, 684 (1993); *ibid.*, R44.
7. *Th. Dauxois, M. Peyrard*, *Phys. Rev.* **E51**, 4027 (1995).
8. *T. Lipniacki*, *Phys. Rev.* **E64**, 51919 (2001).
9. *C.W. Gardiner*, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer, Berlin (1985).
10. *M. Freidlin, A. Wentzell*, *Random Perturbations of Dynamical Systems*, Springer, New York (1998).
11. *I.I. Gihman, A.V. Skorohod*, *Stochastic Differential Equations*, Springer, Berlin (1972).
12. *I.P. Hamilton*, *Phys. Rev.* **A42**, 7467 (1990); *I. L. Heuroux, I. Hamilton*, *Phys. Rev.* **E47**, 1411 (1993).
13. *A. Bulgac, D. Kusnezov*, *Phys. Rev.* **A42**, 5045 (1990); *D. Kusnezov, A. Bulgac, W. Bauer*, *Ann. Phys.* **204**, 155 (1990).
14. *G.E. Uhlenbeck, G.W. Ford*, *Lectures in Statistical Mechanics*, AMS, Providence, R.I. (1963).
15. *L.D. Landau, E.M. Lifshitz*, *Mechanics*, Pergamon, London (1976).
16. *L.D. Landau, E.M. Lifshitz*, *Statistical Physics*, Pergamon, London (1976).
17. *P. Caldirola*, *Nuovo Cimento* **BXLV**, 172 (1966).
18. *C.P. Dettmann, G.P. Morriss*, *Phys. Rev.* **E55**, 3693 (1997).
19. *E. Prohofsky*, *Statistical Mechanics and Stability of Macromolecules*, Cambr. Univ. Press, Cambridge (1995).
20. *L.S. Pontrjagin*, *Ordinary Differential Equations*, Addison-Wesley, Reading, MA (1962).
21. *E.T. Whittaker*, *Treatise on the Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies*, Cambr. Univ. Press, Cambridge (1937).

A.A. Samoletov, M.A.J. Chaplain

A THERMOSTAT WITH THE TWO-TIME COMPETITIVE THERMOSTATTING DYNAMICS

Determinate thermostats are frequently used to investigate the nonequilibrium dynamic behavior of macromolecules in real conditions by using the mathematical modelling method. In particular, the determinate (nonstochastic) Nosé–Hoover (NH) dynamics. Taking such thermostating mechanism for a determinate imitation of the representative selective realization of trajectory of a dynamic-system interacting with a thermal reservoir, we construct and investigate a determinate thermostat with two competing time scales. The scales, in close analogy with the paradigm of nonequilibrium statistical physics, refer to relaxation processes in pulsed and configurational spaces. It has been proved theoretically and checked by numerical simulation that the additional time scale related with changes in configurational space is an effective control parameter which helps in comparing the simulation result with the known features of nonequilibrium dynamic behavior. It is reasonable to expect that the proposed thermostat is suitable for the modelling of specific processes of slow conformational dynamics of proteins and nucleic acids. A possibility of the Hamiltonian reformulation of thermostating dynamics has been analysed.

Fig. 1. Time evolution of probability density for partial position in space (calculated as the distribution of relative times for particle being at different space regions) simulated by: *a* – the method of NH-thermostated dynamics ($\tau_p = 1$) of a particle in Morse potential field $V(q)$; *b* – the Langevin method ($D = 1$)

Fig. 2. Peculiarities of particle kinetic behavior under the simulation with thermostat of two time scales: *a* – $\tau_q = 1 \cdot \tau_p = 1$ ($Q_q = 1$); *b* – $\tau_q = 10 \cdot \tau_p = 10$ ($Q_q = 10^2$); *c* – $\tau_q = 20 \cdot \tau_p = 20$ ($Q_q = 4 \cdot 10^2$); *d* – $\tau_q = 100 \cdot \tau_p = 100$ ($Q_q = 10^4$)

Fig. 3. Dynamics of the balancing-variable distribution

Fig. 4. Variation of correlation coefficient Q_{pq} for two balancing processes as a control kinetic parameter for $\tau_q = 10 \cdot \tau_p = 10$: *a* – $Q_{pq} = 1$, *b* – -1 , *c* – -3 , *d* – -3 , *e* – -9 , *f* – -9