

38. Использование суперкомпьютеров для решения задач молекулярного моделирования.

Специфические свойства наносистем, определяющие задачи из области:

1. Большое количество молекул в нанокластере. Моделирование **Ab initio** - без доп. предположений.
2. Нестабильность наносистем. Необходимость устойчивого расчета систем близких к границе устойчивости
3. Расчет фазовых переходов с многими границами, узких слоев, окружающих движущиеся границы фазовых переходов
4. Необходимость решения задач многомерной оптимизации потенц. энергии в условиях, когда надо искать близкие минимумы и седловые точки
5. Структура молек. соединений неоднозначна $\Rightarrow$ решения не единственны

1. Квантовомеханический уровень

1.1 Модель молекулярного переключения

Квантовомеханические вычисления *из первых принципов* - решение уравнений кв. механики, расчет межмолекулярных связей, электронной конфигурации, поверхности потенц. энергии системы.

1. Потенциал взаимодействия заряж. частиц - **Закон Кулона**. Нет подгоночных параметров.
2. **Наномасштаб**. Характерный масштаб пространства $\sim 10^{-10}m$, времени $\sim 10^{-15}c$.
3. **Метод - CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics)** - мат. модель молек. динамики Кар-Перринелло на основе приближения Борна-Оппенгеймера.
Силы, действ. на ядра со стороны электронов - из уравнения Шредингера для электронов в основном состоянии. Уравнения модели **CPMD** на основе функционала плотности **DFT**:

$$M_I \frac{d^2 R_I}{dt^2}(t) = -\frac{\partial}{\partial R_I} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}],$$
$$\mu_i \frac{d^2 \psi_i}{dt^2}(t) = -\frac{\partial}{\partial \psi_i^*} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum \Lambda_{ij} \psi_j, \quad (1)$$

где M_I, R_I - масса и координата ядра I ,

μ_i - фиктивная масса электрона,

ψ_i - орбитали Кона-Шэма, E_{KS} - энергия Кона-Шэма, $\sum \Lambda_{ij} \psi_j$ - голономные связи.

На каждом шагу считаются:

$-\frac{\partial}{\partial R_I} E_{KS}$ - силы, действ. на **ионы**,

$-\frac{\partial}{\partial \psi_i^*} E_{KS}$ - силы, действ. на **электроны**,

Λ_{ij} - множ.-ли Лагранжа

Энергия Кона-Шэма:

$$E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] = \sum_i^{OCC} f_i \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(r) \right] dr +$$
$$+ \int U_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{XC}[p] + E_I[\{R_I\}],$$

где U_{ext} - ионный потенциал, $\rho(r) = \sum_i f_i |\psi_i|^2$ - плотность заряда электронов, f_i - числа заселенности, E_{XC} - обменно-корреляционная энергия, E_I - электростатическое ионное взаимодействие.

Орбитали Кона-Шэма :

$$\psi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_k c_i(k) e^{ikr}$$

где Ω - объем ячейки, k - вектор обратной решетки, $c_i(k)$ - Фурье-коэффициент орбитали i .

Идея - разделение масштабов движ.-я быстрых электронов и медленных ядер. Реализовано в CPDM. Через движение всех ядер ищут путь реакции. Основное - вычисление барьера на поверхности свободной энергии FES. Его нужно преодолеть для реакции переключения.

Моделирование молекулярного переключения: Оптимизация геометрии молекулы (атомный состав, равновесные атомные связи минимальной энергии), затем термализация молекулы термостатом Нозе-Хувера (получ. термодинамическое равновесие).

4. Система большая ~ 25000 атомов. Нужны суперкомпьютеры и параллельные вычисления
5. Масштабируемость CPMD кодов

1.2 Вычисление профиля поверхности свободной энергии методом метадинамики

В молекулярной динамике позволяет строить поверхность свободной энергии вдоль координатной переменной, определяющее главное направление реакции. Цель - эффективный анализ поверхности свободной энергии $F(s)$ как функции s (длины связей и торсионные углы). Свободная энергия:

$$F(s) = -k_B T \log \left(\int \exp \left(-\frac{U(\{R_J\})}{k_B T} \right) d\{R_I\} \right),$$

где k_B - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

Уравнение метадинамики

$$\mu s'' = -k(s - S(\{R_J\})) - \frac{\partial}{\partial s} V(s, t)$$
$$M_I R_I'' = -\nabla_{R_I} U(R_I) - \frac{\partial S(\{R_J\})}{\partial R_I} k(S(\{R_J\}) - s).$$

где $V(s, t)$ - искусственный потенциал, зависит от времени, добавляется вдоль траектории в моменты t_i :

$$V(s, t) = - \sum_{t_i < t} H_i \cdot \exp \left[-\frac{(s(t) - s^i)^2}{2W_i^2} \right]$$

. Этот потенциал - сумма отталкивающихся холмов в форме гауссианов, каждый высотой H . Метадинамика s - эффективность, с которой исследуется поверхность свободной энергии.

1.3 Численная параллельная реализация CPMD на супер-ЭВМ

Наиболее затратно - параллельный расчет эл. структуры молекулы. Уравнения Кона-Шэма - необходимо решать задачу на собственные значения для волновых функций. Если N_e - число электронов, то сложность - $O(N_e^3)$. Для решения - прямое и обратное преобразование Фурье. Решение - трехмерный ряд Фурье для n -го электрона. Коэффициенты разложения - через трехмерный метод быстрого преобразования Фурье (3dFFT).

Уровни распараллеливания.

- **Крупнооблачное** - на распределенной памяти на основе MPI.
- **3dFFT-метод** - из реального в пространство Фурье
- **OpenMP-распараллеливание** - для длинных циклов, общая память на узле.
- **Taskgroups-метод** - организация процессоров в группы. Процессоры - двумерная сетка. Требуется в два раза меньше коммуникаций. Проц. группы могут быть оптимально распределены по тору Blue Gene.
- **Методы копирования** - для вычисления интегралов по траекториям. Многомерная метадинамика.

2. Методы классической молекулярной динамики со связями и методы Монте-Карло

Используется в нанобиомедицине, дизайне лекарств, протеомике (синтез/исследование белков).

В этих моделях используются вычисленные силы связи между атомами, рассчитанными на предыдущем шаге моделирования. Движения ядер - классич. законы механики, связи и силы - приближение Борна-Оппенгеймера. Записываются уравнения Ньютона для всех ядер. Силы определяются градиентами поверхности потенциальной энергии.

$$M_i \frac{d^2 R_i}{dt^2} = - \sum_j \frac{\partial U(|R_i - R_j|)}{\partial R_i}$$

Требуется найти оптимальное расположение ядер, при которой молекулярная структура будет иметь минимум потенц. энергии. Ядра движутся - рельеф поверхности потенц. энергии меняется. Поиск - с использованием собственной динамики частиц, которые представляют связанные структуры. Термическая температура - неопределенность в ответе. Это средняя кинет. энергия движения молекул, вычисляется на каждом временном шаге. Нормировкой скоростей или термостатом получают сходимость процесса к системе с целевой температурой. После достижения термодинамич. равновесия вычисляются термодинамические средние. Таким образом решается задача дискретной оптимизации энергии с использованием уравнений динамики Ньютона.

В методе М-К нет движения молекул, анализируются расположения - статистический ансамбль с заданным распределением. Температура его параметр. Для равновесия и оптимальной структуры - сотни миллионов шагов процесса М-К. Принципиальным является точность расчета равновесия системы. Для протеинов, растворов полимеров рифленая потенциальная поверхность имеет много слабо отличающихся минимумов. Можно получить неустойчивую структуру. Для систем с жесткими связями потенциальная функция хорошо определена, химические связи могут тоже быть включены в модель. Если ошибки модели порядка величин локальных энергетических барьеров, то ее использование может привести к неправильным выводам о функции проектируемого устройства. Модели оптимизации геометрии систем молекул широко используются в молекулярных конструкторах.

3. Нелинейные модели сплошной среды

В этом случае система - сплошная среда, эволюция - непрерывные макро функции. Уравнения - из общих законов сохранения. Материальные уравнения, уравнения состояния - опред. из эксперимента или моделирования. Нелинейность зависимости коэффициента диффузии от плотности приводит к нелинейным уравнениям диффузии. Эти модели глобальны (в отличие от кинетики молекул) и учитывают граничные условия. Широко используются при описании диффузии, движения границ фазовых переходов, стенок магнитных доменов в наносистемах.