

# НОВЫЙ МЕТОД МОДЕЛЬНОГО ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СВЕРХБОЛЬШИХ НАНО- И БИОНАНОСТРУКТУР

Поддержано РФФИ, проект 11-07-00470

Н.А. Аникин, М.Б Кузьминский

Н.А. Аникин

Учреждение Российской Академии Наук

«Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»

Москва

e-mail: nikan@swf.chem.ac.ru

М.Б Кузьминский

e-mail: kus@free.net

## Аннотация

Предложен новый метод квантовохимического моделирования больших и сверхбольших (тысячи и десятки тысяч атомов) наноструктур и биомолекул. Метод использует модельный одноэлектронный гамильтониан, аппроксимирующий гамильтониан современных методов функционалов плотности (DFT), и при приемлемой точности позволяет достигнуть на порядки более высокого быстродействия, характерного для более грубых полуэмпирических методах типа PM3. Для прямого нахождения разреженной матрицы плотности быстрыми линейно масштабируемыми методами планируется применение графических ускорителей (GPU).

Одной из актуальных задач современного этапа развития nano- и бионанотехнологий является сокращение времени разработок, для чего нужно быстро получать адекватную информацию об электронных и квантовых свойствах и пространственном строении вновь создаваемых и уже известных nano- и бионаноструктурах.

Широко применяемый метод функционала плотности (DFT) обычно дает приемлемую точность, но не обеспечивает необходимое быстродействие для больших молекулярных систем. Авторами предложены два концептуально сходных варианта быстрого и достаточно точного квантовохимического метода, способных дать информацию об электронном строении, и проводить массовое компьютерное моделирование крупных nano- и бионаноструктур.

Принципиальное отличие предлагаемого подхода от других более быстрых, чем DFT, приближенных методов (SCC-DFTB и полуэмпирические методы типа PM3) состоит в воспроизведении (с необходимой точностью) эталонного одноэлектронного гамильтониана ( $\hat{H}$ ) метода DFT на структурах, типичных для nano- и биомолекулярных систем. Полученный

приближенный метод построения  $\hat{H}$  затем применяется в расчетах нано- и биообъектов. Заметим, что  $\hat{H}$  однозначно определяет волновую функцию, матрицу плотности и все свойства системы, а вычисление  $\hat{H}$  является одной из самых трудоемких стадий расчета электронной структуры.

Указанные выше приближенные методы содержат параметры, которые подбираются сопоставлением лишь отдельных рассчитываемых из  $\hat{H}$  свойств с экспериментальными и эталонными расчетными данными. По сравнению с этими методами наш подход позволяет кардинально улучшить точность и надежность (получение корректных результатов для молекулярных систем любого типа) описания электронного строения.

### Методика

Гамильтониан  $\hat{H}$  состоит из нескольких физически различных членов-операторов: оператор кинетической энергии  $\hat{T}$ , кулоновского члена  $\hat{Q}$ , и обменно-корреляционного члена (потенциала)  $\hat{X}$ :  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{Q} + \hat{X}$

Эти операторы имеют различную физическую природу и различную зависимость от геометрической и электронной структуры данной молекулы и составляющих ее атомов и связей. Матрицы оператора  $\hat{T}$  и интегралов перекрывания  $\hat{S}$  вычисляются точно. Аппроксимации применяются или к самому оператору  $\hat{X}$  (это оператор умножения на функцию), или в формулах для вычисления матричных элементов (оператора  $\hat{Q}$ ) в базисе, в котором осуществляется расчет.

При определении используемых в аппроксимации  $\hat{H}$  параметров для его максимально аккуратного воспроизведения мы используем эталонную информацию обо всех матричных элементах  $\hat{H}$  (типично - тысячи элементов на молекулу) для набора в несколько тысяч эталонных молекулярных структур.

Матричные элементы  $\hat{H}$  (мы используем стандартные дираковские обозначения)

$$H_{ij} = \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle$$

рассчитываются в базисе  $\chi$ , где  $\chi$  - или атомные орбитали (АО)  $\varphi$ , или ортонормированные АО (ОАО)  $\phi$ :

$$\phi_i = \sum_j^{AO} \Theta_{ij} \times \varphi_j,$$

где  $\Theta = S^{-0.5}$  матрица, используемая для симметричной ортогонализации по Левдину,  $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$  - симметричная положительно определенная матрица интегралов перекрывания ( $S_{ii} = 1$ ); очевидно,  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$  является единичной матрицей.

Более простые и легче вычисляемые матричные элементы  $T_{ij}$  оператора кинетической энергии  $\hat{T}$  и матрицы перекрывания  $S_{ij}$  от АО рассчитываются напрямую, без введения подгоняемых параметров. Для ускорения расчетов  $T_{ij}$ ,  $S_{ij}$  приближаются сплайнами как функции межатомных расстояний для всех пар атомов и АО. Мы используем тот факт, что  $T_{ij}$  и

$S_{ij}$  зависят только от (фиксированных нами заранее) АО каждого типа атома, и от расстояния между центрами АО соответствующих атомов.

Матричные элементы  $Q_{ij}$  кулоновского оператора  $\hat{Q}$  содержат одноэлектронные вклады притяжения ко всем ядрам, и двухэлектронные вклады электрон-электронного отталкивания (зависящие от электронной плотности). Они рассчитываются с применением аппроксимаций для всех пар АО  $\varphi_i(\mathbf{r}) \times \varphi_j(\mathbf{r})$  (и вычисляемой из них функции общей электронной плотности молекулы) в виде линейной комбинации заранее подобранных вспомогательных функций плотности, определяемых для каждого типа атома, и центрированных на тех же ядрах, где и АО  $i, j$ . Коэффициенты этой линейной комбинации подбираются из условия минимума среднеквадратичной погрешности. При расчетах молекул по нашему методу (аналогично  $T_{ij}$  и  $S_{ij}$ ) эти коэффициенты также задаются предварительно подобранными сплайнами от межатомного расстояния. Для ускорения расчетов  $Q_{ij}$  гигантских молекул используется известный метод быстрых мультиполей (Fast Multipole Method [1]).

Остающийся обменно-корреляционный потенциал  $\hat{X}$  приближаются суммой атомных вкладов  $\hat{X}_m$ , содержащих заранее подбираемые эмпирические параметры  $EP_{mn}$  атома “m” (“n” – номер параметра внутри этого атома):

$$\hat{X} = \sum_m \hat{X}_m,$$

$$\hat{X}_m(\mathbf{r}) \approx \sum_n EP_{mn} \times \exp(-\zeta_{mn} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)^2),$$

где  $\zeta_{mn}$  – фиксированные показатели экспонент,  $\mathbf{R}_m$  – вектор координат атома “m”.

Эти  $EP_{mn}$  характеристичны для каждого типа атома и подбираются по МНК для минимизации отклонения наших приближенных матричных элементов  $X_{ij}$  от эталонных (вычисляемых по DFT в заданном базисе для тысяч типичных эталонных молекул)  $H_{ij}^{ET}$  за вычетом не содержащих параметров  $T_{ij}$  и  $Q_{ij}$ :

$$X_{ij} = H_{ij}^{ET} - T_{ij} - Q_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{X} | \varphi_j \rangle \approx \sum_m \sum_n EP_{mn} \times \langle \varphi_i | \exp(-\zeta_{mn} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)^2) | \varphi_j \rangle$$

В настоящее время написаны программы для определения параметров метода и осуществляется их отладка. Собственно расчеты электронной структуры нано- и биомолекул по предложенному методу будут проводиться с применением этих параметров.

Схема расчета предполагает определение из  $\hat{H}$  идемпотентной матрицы плотности  $\mathbf{P}$  в базисе АО  $\varphi$ , и соответственно - электронного распределения в молекуле (определение  $\mathbf{P}$  также является лимитирующей время расчета). Это делается либо через диагонализацию  $H_{ij}$  в ортонормированном базисе ОАО  $\phi$  (стандартный путь), либо напрямую получая блочно-разреженную матрицу  $\mathbf{P}$  из (также блочно-разреженной) матрицы  $\mathbf{H}$  с использованием авторского метода LocalSCF [2] и усовершенствованной нами версии метода PDM (Purification of Density Matrix, "очистка" матрицы  $\mathbf{P}$  от неидемпотентности) [3]), отработанному авторами для полуэмпирических расчетов [4]. Для гигантских молекул это – самый быстрый путь, он дает линейное масштабирование времени расчета с размером молекулы. Далее из полученной МП  $\mathbf{P}$

строится новый гамильтониан, и т.д. до самосогласования  $H$  и  $P$  (кроме описанной ниже неитерационной версии нашего метода).

Для малополярных систем (фуллерены, нанотрубки и т.д.) возможно проведение еще более быстрых неитерационных расчетов в рамках предлагаемой упрощенной (более быстрой) версии нашего метода построения  $\hat{H}$ . Она также эффективна для построения начального приближения для итерационного метода. Основные особенности неитерационного метода описаны ниже.

а) Применяется базис только валентных ОАО, ортогонализованных ко всем остовным АО; аналогичный базис применяется в полуэмпирических методах. Это позволяет уменьшить размер базиса и соответственно ускорить расчеты.

б) Матричные элементы гамильтониана  $H_{ij}$  в этом базисе рассчитываются в функциональном виде, сходном с описанным выше, но без зависящего от электронного распределения кулоновского оператора.  $H_{ij}-T_{ij}$  аппроксимируются в базисе ОАО  $\phi$  (причем для  $\phi_i(\mathbf{r})\times\phi_j(\mathbf{r})$  производится только двухатомная ортогонализация АО на центрах  $\phi_i$  и  $\phi_j$ ).

в) Для аппроксимации двухцентровых (двухатомных) блоков элементов  $H_{ij}$  (с ОАО  $\phi_i(\mathbf{r})\times\phi_j(\mathbf{r})$ ) определяются иные параметры  $EP_{mn}$ , чем для одноатомных блоков.

Получаемые  $H_{ij}$  не зависят от электронного распределения, соответственно не нужно их итерационное уточнение. Для повышения точности этого метода предлагается учет влияния ближайших атомов с использованием индексов химического окружения атомов (предложенных и апробированных ранее авторами для других целей, проект РФФИ 07-07-12090-офи).

Предлагаемые нами методы (итерационный и неитерационный) позволяют физически адекватно воспроизводить гамильтониан конкретных функционалов DFT (B3LYP, PBE и др.), а не подгонять лишь отдельные результаты расчетов на его базе - теплоты образования, равновесные геометрии, дипольные моменты и др., что характерно для различных параметризаций типа AM1, PM3, PM6 и т.д. Во всех этих методах одно и то же значение какого-либо свойства может быть получено из множества различных гамильтонианов (включая физически некорректные), что принципиально затрудняет однозначный и физически разумный выбор калибруемых параметров. Рассчитанные свойства "в среднем" оказываются вполне сопоставимы с DFT, но сам приближенный гамильтониан фактически "не сопоставим" с гамильтонианом "эталонного" метода DFT.

Но именно точность воспроизведения гамильтониана важна для надежности (получения корректных результатов для молекулярных систем любого типа) и физической обоснованности новых методов.

В целом предлагаемый итерационный метод имеет некоторое сходство с получившим распространение в последние годы методом SCC-DFTB (Self-Consistent-Charge Density-Functional-Tight-Binding) [5], а наш неитерационный метод - с неитерационным NCC-DFTB (Non-Consistent-Charge Density-Functional-Tight-Binding) [5]. NCC-DFTB более прост и менее точен, чем SCC-DFTB для систем с неоднородным зарядовым распределением и сильными электрическими полями, но требует меньше расчетного времени.

Отчасти приведенная выше критика полуэмпирических методов справедлива также для

SCC-DFTB и NCC-DFTB, где вообще нет прямой связи матричных элементов гамильтониана SCC-DFTB с гамильтонианом DFT (тем более - с гамильтонианом конкретного функционала DFT), и отсутствует зависимость некулоновской части  $H_{ij}$  от валентного окружения данного атома или пары атомов - центров АО  $i, j$ .

Нами предлагается физически более обоснованный математический вид предлагаемых аппроксимаций. В итерационном методе хотя и приближенно, но напрямую рассчитываются кулоновские взаимодействия (в SCC-DFTB их описание является очень грубым приближением). В неитерационном методе матричные элементы гамильтониана  $H_{ij}$  зависят от близлежащих окружающих атомов, а не фиксированы для данной пары атомов, как в NCC-DFTB.

Оба предложенных нами метода хорошо совместимы друг с другом и с эталонным гамильтонианом DFT в случае их одновременного применения для расчета разных частей одной молекулы. Это позволяет, как и в методах типа QM/QM, малую "активную" часть молекулы считать более точным методом, а остающуюся большую часть молекулы - более быстрым приближенным методом. «Стыковка» на границе раздела этих частей у нас точнее и надежнее, т.к. оба наших метода - это приближения к одному и тому же гамильтониану DFT.

Предлагаемые нами более простые, чем DFT, методы требуют гораздо меньших затрат вычислительных ресурсов и будут хорошим начальным приближением для итерационных методов более высокого уровня (от нашего неитерационного метода вплоть до точного DFT) как в рамках всей молекулы, так и (для QM/QM) ее части.

Реализация предлагаемых нами методов осуществляется в среде Linux/x86-64 и предполагает возможность применения нового поколения графических ускорителей (GPU) с архитектурой NVIDIA Fermi и средств PGI CUDA Fortran. В частности, для указанного выше метода прямого расчета разреженной матрицы плотности из гамильтониана используются подпрограммы умножения матриц из оптимизированных библиотек BLAS – CUBLAS и MAGMA (<http://icl.cs.utk.edu/magma>).

Для исследования накладных расходов из-за передачи данных в GPU и обратно с целью последующей оптимизации программ для GPU NVIDIA Tesla C2050 (установленной в слоте PCI-E x16 2.0, пиковая производительность платы на двойной точности 515 GFLOPS) проведен ряд тестов производительности, в т.ч. с использованием средств SHOC [6]. Использован двухпроцессорный сервер с Intel Xeon E5520/2.3 ГГц, работающий с OpenSuSE Linux версии 11.1. Полученные данные показали величину задержки на уровне 10 мкс (что соответствует более ранним данным [7]), и предельную пропускную способность на уровне 6 Гбайт/с.

Результаты для умножения матриц показали уменьшение производительности из-за расходов на обмен данными с GPU в 1.2 раза (для больших размерностей). Измеренная на модифицированных для GPU тестах STREAM пропускная способность графической памяти GPU составила до 130 Гбайт/с. Эти данные могут быть полезны для оптимизации и других расчетных программ, использующих GPU данного типа.

## Заключение

Предложены два концептуально сходных, принципиально новых метода (итерационный и неитерационный) для исследований электронной структуры больших нано- и биомолекул, основанные на аппроксимации гамильтониана распространенных методов DFT. Методы позволят повысить уровень квантовохимического молекулярного моделирования благодаря сочетанию высокого быстродействия (близкого к наиболее быстрым, но недостаточно точным полуэмпирическим методам), и точности, близкой к методам DFT (имеющим, однако, неприемлемо большое время расчета). Для проведения расчетов молекул по предложенным методам предполагается применение линейно масштабируемых с размером молекулы прямых процедур построения матрицы плотности, используя графические ускорители с архитектурой CUDA.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Greengard L., Rokhlin V.  
J. Comput. Phys. 1987. v. 73, № 1. p. 325-348.
- [2]. Anikin N.A., Anisimov V.M., Bugaenko V.L., Bobrikov V.V., Andreev A.M.  
J. Chem. Phys. 2004. v. 121, № 3. p. 1266-1270.
- [3]. Daniels A., Scuseria G.  
J. Chem. Phys. 1999. v. 110, № 3. p. 1321-1328.
- [4]. Чернецов А.М., Шамаева О.Ю., Кузьминский М.Б.  
в сб. “Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах. Материалы восьмого международного научно-практического семинара и всероссийской молодежной школы”, Казань. 2008. с. 347-349.
- [5]. Zheng G., Lundberg M., Jakowski J., Vreven T., Frisch M.J., Morokuma K.  
Int. J. Quant. Chem. 2009. v. 109, № 9. p. 1841–1854.
- [6]. Danalis A., Marin G., McCurdy C., Meredith J., Roth P., Spafford K., Tipparaju V., Vetter J.  
Proc. 3rd Workshop on General-Purpose Computation on Graphics Processors. 2010. p. 63-74.
- [7]. Lawlor O. S. Message Passing for GPGPU Clusters: cudaMPI  
IEEE Cluster PPAC Workshop. 2009.