

Санкт – Петербургский Государственный Университет

Физический факультет

Кафедра вычислительной физики

**Пичкалева Ольга Леонидовна**

**Многомасштабное моделирование  
молекулярной динамики органических жидкостей**

Специализация 010600/52

” Математическая физика и математическое моделирование ”

Магистерская программа

“ Прикладная математика и физика ”

**Диссертация на соискание академической степени  
магистра физики**

Руководитель программы

д.ф.-м.н., профессор \_\_\_\_\_ Яковлев С.Л.

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент \_\_\_\_\_ Комолкин А. В.

Рецензент

к.ф.-м.н., доцент \_\_\_\_\_ Егоров А.В.

Санкт – Петербург

2008

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	2
1. Обзор литературы.....	4
1.1 Основные принципы метода молекулярной динамики.....	4
1.1.1 Основные положения метода молекулярной динамики.....	4
1.1.2 Ограничения применимости метода.....	4
1.1.3 Алгоритм метода моделирования молекулярной динамики.....	5
1.1.4 Численное интегрирование. Метод Верле.....	5
1.1.5 Стабилизация температуры и давления в системе.....	6
1.1.6 Межмолекулярные взаимодействия.....	7
1.1.7 Внутримолекулярные взаимодействия.....	10
1.1.8 Периодические граничные условия.....	12
1.1.9 Метод Эвальда для вычисления электростатических взаимодействий..	13
1.2 Существующие многомасштабные подходы к моделированию молекулярной динамики.....	16
2. Многомасштабное моделирование молекулярной динамики органических жидкостей.....	18
2.1 Цели и задачи моделирования.....	18
2.2 Идея реализации многомасштабного подхода.....	19
2.3 Основной алгоритм.....	22
2.4 Использование многомасштабного моделирования на примере смеси молекул гептана и бензола .....	23
2.5 Результаты.....	27
2.6 Анализ результатов.....	30
2.7 Выводы.....	35
Заключение.....	36
Список литературы.....	37

## ВВЕДЕНИЕ

Данная дипломная работа посвящена разработке многомасштабного метода моделирования молекулярной динамики. Метод молекулярной динамики применяется как вычислительный алгоритм в различных областях науки, таких как, например, физика конденсированного состояния, химия, биология и других. Идея и суть этого метода заключается в получении искомым сведений о системе при обработке ее фазовых траекторий, полученных путем прямого численного интегрирования уравнений движения каждой из частиц системы. Как правило, системы состоят из достаточно большого числа молекул, порядка десяти тысяч, что приводит к большим вычислительным и временным затратам. Поэтому моделирование удается проводить лишь на промежутке в несколько наносекунд, что при моделировании вязких веществ или больших биологических молекул является недостаточным. В связи с этим целью данной работы являлось построение такого алгоритма, при котором становилось бы возможным моделирование эволюции системы молекул на длительном промежутке времени с использованием различных масштабов исследуемой системы. В молекулярной физике и ее приложениях в биологии, фармацевтике и др. важным является знание конформаций молекул, взаимного расположения всех атомов соседних молекул относительно друг друга (в том числе и атомов водорода). Такую детализацию исследуемых молекул обеспечивают полноатомные модели. В полноатомных моделях рассчитываются взаимодействия всех атомов друг с другом, что позволяет достаточно точно моделировать структуру, конформационную динамику и взаимное расположение молекул. Современные задачи, решаемые с помощью компьютерного моделирования, требуют исследования систем, состоящих из сотен тысяч атомов. Такое количество взаимодействующих центров в модельных системах приводит к большим вычислительным затратам, и, как следствие, интервал времени, на котором удается проследить эволюцию системы, ограничивается единицами наносекунд. Моделирование системы можно ускорить, применив другой подход, суть которого можно выразить в следующем: группы атомов одной молекулы объединяются в единые элементы структуры, образуя «объединенные атомы» или «грубые зерна». За счет сокращения числа взаимодействующих центров и увеличения их массы удастся сократить вычислительную нагрузку для выполнения одного шага моделирования и увеличить временной шаг моделирования. В данной работе предлагается последовательно использовать обе модели для увеличения интервала моделирования без существенной потери важной информации о структуре и динамике молекул.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулирована цель работы и предлагаемый способ достижения поставленной цели. В первой главе представлен обзор литературы по методу молекулярной динамики, а также существующие подходы к многомасштабному моделированию. Во второй главе предложен особый подход к многомасштабному моделированию молекулярной динамики, представлен алгоритм, который был реализован на примере моделирования смеси молекул гептана и бензола, приведены основные результаты и выводы по исследованию применимости нового подхода. В заключении диссертации сформулированы общие выводы по предложенному и исследованному многомасштабному подходу к моделированию молекулярной динамики.

# 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Основные принципы метода молекулярной динамики

*Метод молекулярной динамики* (метод МД) — это метод, в котором временная эволюция системы взаимодействующих атомов или частиц отслеживается интегрированием их уравнений движения [1]. Данный метод принадлежит к методам моделирования молекулярных систем, проводимого с использованием современных суперЭВМ и кластеров Linux-компьютеров. Он с успехом применяется для исследования физико-химических свойств конденсированного состояния вещества – изотропных жидкостей и растворов, жидких кристаллов, твердых тел. Преимуществом данного метода является возможность получения как детальной информации о структуре вещества, так и его термодинамических характеристик. Метод дает информацию о параметрах, которые можно сравнивать с экспериментальными данными [2].

### 1.1.1 Основные положения метода молекулярной динамики

- Для описания движения атомов или частиц применяется классическая механика. Закон движения частиц находят при помощи аналитической механики.
- Силы межатомного взаимодействия можно представить в форме градиента потенциальной энергии системы.
- Точное знание траекторий движения частиц системы на больших промежутках времени не является необходимым для получения результатов макроскопического, термодинамического характеров.
- Наборы конфигураций, получаемые в ходе расчетов методом МД, распределены в соответствии с некоторой статистической функцией распределения, например отвечающей микроканоническому распределению.

### 1.1.2 Ограничения применимости метода

Метод молекулярной динамики применим, если длина волны Де Бройля атома (или частицы) много меньше, чем межатомное расстояние. Также классическая молекулярная динамика не применима для моделирования систем состоящих из легких атомов, таких как гелий или атомарный водород. Кроме того, при низких температурах квантовые эффекты становятся определяющими и для рассмотрения таких систем необходимо использовать квантовохимические методы. Необходимо, чтобы времена, на которых рассматривается поведение системы, были больше чем время релаксации исследуемых физических величин [1].

### 1.1.3 Алгоритм метода моделирования молекулярной динамики

При моделировании динамики молекул численно решаются уравнения движения [1]:

$$\begin{cases} m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i E(\{\vec{r}_j, j=1 \dots N\}), \\ i=1 \dots N \end{cases} \quad (1)$$

где

$$\vec{\nabla}_i = \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial y_i} \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial z_i} \vec{e}_z.$$

Используются разные схемы интегрирования, от простейших методов Эйлера первого порядка до схем предиктор-корректор. Важным при выборе схемы интегрирования является его простота в программировании, высокая скорость работы, устойчивость к уменьшению шага.

Обобщенно решение задачи моделирования можно описать так [1]:

1. по известным координатам  $\vec{r}_i$  всех атомов системы в некоторый момент времени  $t$  вычисляется потенциальная энергия каждого атома  $E_i$  и находятся силы  $\vec{F}_i$ , которые на него действуют в этот момент времени;
2. по известным силам, скоростям и координатам находятся новые скорости и координаты в момент времени  $t + \Delta t$ ;
3. новые координаты и скорости (т.е. новая точка траектории атомов) записываются на диск для последующего анализа с помощью различных программ;
4. счетчик времени  $t$  увеличивается на  $\Delta t$ ;
5. если не достигнуто заданное время окончания моделирования, то программа возвращается к пункту 1 для выполнения следующего шага моделирования.

### 1.1.4 Численное интегрирование. Метод Верле

Существуют различные численные методы решения системы классических уравнений движения. В молекулярной динамике широко используется метод Верле, являющийся компромиссом между точностью процедуры и скоростью её реализации. Этот метод является, пожалуй, одним из самых точных в классе методов интегрирования первого порядка. В данной работе использован метод Верле под названием «чехарда» (leap-frog). Он заключается в том, что координаты атомов хранятся на целом шаге моделирования

$$t - \Delta t, t, t + \Delta t, t + 2\Delta t$$

и т. д., а скорости – на половинном шаге

$$t - \frac{1}{2}\Delta t, t + \frac{1}{2}\Delta t, t + \frac{3}{2}\Delta t$$

и т. д.

Силы, действующие на атом, находятся как производные потенциальной энергии:

$$\vec{F}_i(t) = -\vec{\nabla}E_i(t) \quad (2)$$

Затем рассчитываются новые скорости на половинном шаге:

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \leftarrow \vec{v}_i\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{m_i}\vec{F}_i(t) \cdot \Delta t.$$

После этого находятся скорости на целом шаге:

$$\vec{v}_i(t) \leftarrow \frac{1}{2}\left(\vec{v}_i\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\right),$$

для того чтобы вычислить давление и температуру и другие термодинамические характеристики в момент времени  $t$ .

Новые координаты атомов вычисляются с помощью значений скорости на половинном шаге:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \leftarrow \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \cdot \Delta t.$$

### 1.1.5 Стабилизация температуры и давления в системе

В реальных экспериментах интересующие нас молекулы обычно находятся в растворах и активно взаимодействуют с молекулами растворителя. Температура системы поддерживается за счёт энергообмена с внешней средой. Детальный учёт взаимодействия молекулы с внешней средой часто невозможен. Для учёта эффектов энергообмена с внешней средой используются специальные алгоритмы – термостаты.

Термостабилизация моделируемой системы в ансамбле NVT может осуществляться несколькими способами, два из которых используются наиболее часто [1].

Термостат Берендсена масштабирует на каждом шаге моделирования скорости так, чтобы результирующая температура был ближе к заданной. Вот один из вариантов такого масштабирования:

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \leftarrow \vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \times \sqrt{\omega + (1-\omega)\frac{T_0}{T(t)}},$$

где  $\omega$  - параметр термостата,  $0 \leq \omega \leq 1$ . Чем меньше значение  $\omega$ , тем ближе будет скорректированная температура к заданной. В предельных случаях  $\omega = 0$  температура на каждом шаге будет равна заданной и при  $\omega = 1$  коррекция не производится. В программах

от пользователя требуется задать время реакции термостата  $t_r$ , из которого определяется  $\omega = 1 - \exp(-t_r / \Delta t)$ . Чем меньше время реакции термостата, тем меньше значение  $\omega$ . Такой термостат используется в самом начале моделирования, когда система далека от равновесия и на каждом шаге сильно разогревается из-за перехода потенциальной энергии в кинетическую. Рекомендуется увеличивать значение времени реакции термостата от 0,5 фс до 100 фс по мере приближения системы к равновесию. Ансамбль не является каноническим, но температура поддерживается около  $T_0$ .

Канонический ансамбль реализуется с помощью термостата Нозе-Хувера [1]. Это более сложный алгоритм, который вводит дополнительную переменную в систему дифференциальных уравнений (1). Эта переменная «накапливает» информацию о поведении температуры в прошлом и на основе этого вычисляется корректирующий коэффициент для новых скоростей. Оператор ЭВМ также задает время реакции термостата, которое рекомендуется выбирать порядка 0,5 – 1,0 пс [1]. Этот термостат можно использовать только в системе, в которой потенциальная энергия подошла близко к равновесному значению. Мы не будем описывать здесь более подробно этот алгоритм.

Стабилизация давления и температуры (эти величины взаимосвязаны:  $pV = \frac{3}{2}RT + W$ ) осуществляется баростатом-термостатом Нозе [1]. Баростат изменяет объем центральной ячейки моделирования, а термостат масштабирует скорости атомов. В систему уравнений (1) вводятся две дополнительные переменные. Существуют алгоритмы, которые могут независимо изменять размеры каждого ребра ячейки. Это важно при моделировании анизотропных систем (кристаллов, жидких кристаллов). В таких алгоритмах вводятся четыре дополнительные переменные (три переменные для контроля каждого ребра ячейки и одна для температуры). Времена реакции термостата и баростата рекомендуется выбирать не менее 2,0 пс и 5,0 пс соответственно.

### 1.1.6 Межмолекулярные взаимодействия

Ван-дер-ваальсовское (невалентное) взаимодействие двух атомов разных молекул хорошо описывается потенциальными функциями Леннарда-Джонса 6- $\exp$  [2]:

$$E_{ij} = A_{ij} \exp(-B_{ij}r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (3)$$

но из-за необходимости вычислять  $\exp$  этот вид потенциала используется реже, чем потенциал Леннарда-Джонса 6-12:



$$E_{ij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (4)$$

Необходимо помнить, что параметры  $A_{ij}$  и  $B_{ij}$  в (4) и  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  и  $C_{ij}$  в (3) – это разные величины.

Для каждого вида потенциалов разработаны согласованные наборы параметров. Параметры зависят от вида и валентного состояния пары атомов. Так, различают валентные состояния углерода в алифатических цепях ( $CH_4$ ,  $R-CH_3$ ,  $R-CH_2-R$  и  $\overset{R}{R}CH-R$ ), с двойной связью ( $R=CH-R$ ), в ароматических соединениях (в бензоле и феноле), в анилине и многих других молекулярных фрагментах и валентных состояниях [1].

В большинстве разработанных потенциалов взаимодействия определяется два параметра для каждого типа атома: равновесное межатомное расстояние  $\sigma_i$  и энергию потенциальной ямы<sup>1</sup>  $\varepsilon_i$ . Используются два вида формул для вычисления соответствующих параметров взаимодействия атомов разных типов:

$$1) \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}; \quad (5)$$

$$2) \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad (6)$$

со средним арифметическим и средним геометрическим положением равновесия. Формула (3) записывается в виде [2]:

$$E_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (7)$$

График энергии взаимодействия двух атомов в приведенных координатах  $(\sigma, \varepsilon)$  приведен на рис. 1.

---

<sup>1</sup> Это не совсем корректно, т.к. минимум энергии  $E = -\varepsilon_i$ , и он находится на расстоянии  $r = \sqrt[6]{2}\sigma_i$ , что видно из рисунка 1.

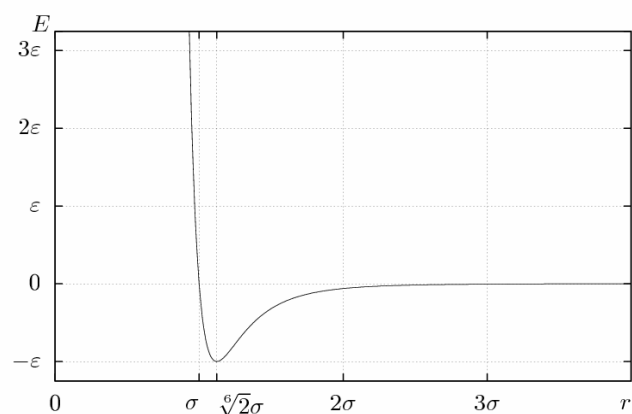


Рис. 1. Потенциал Леннарда-Джонса 6-12 в приведенных координатах  $(\sigma, \varepsilon)$ .

Кулоновский потенциал:

$$E_{Q,ij} = const \cdot \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (8)$$

описывает взаимодействие не только ионов. В молекулах, орбиты валентных электронов смещены относительно центра химических связей из-за разной электроотрицательности химических элементов. Электроны имеют разную вероятность нахождения около валентно связанных атомов, что в классической молекулярной динамике учитывается с помощью частичных зарядов на атомах. Эти заряды не кратны заряду электрона  $|e^-|$ , как на ионах. Например, в модели молекулы воды TIP3P частичный заряд атома кислорода равен  $-0,834|e^-|$ , а заряды каждого из атомов водорода равны  $+0,417|e^-|$  [1].

Еще один вид межмолекулярных взаимодействий – водородная связь. Такая связь не является в строгом смысле валентной, но образуется за счет частичного перекрывания электронных орбиталей двух атомов, принадлежащих разным молекулам. Одним из таких атомов всегда выступает водород, который присоединен к электроотрицательному атому – кислороду или азоту – и имеет большой положительный (частичный) электрический заряд. Отсюда и название «водородная связь». Водород является акцептором электронов другого атома, с которым возникает водородная связь, - сильно отрицательно заряженного атома кислорода или азота в определенном валентном состоянии. Водородная связь аппроксимируется потенциалом Леннарда-Джонса 10-12 или 8-10.

Энергия водородной связи примерно на порядок меньше энергии ковалентных связей, но играет важную роль в биологии. Вторичная (пространственная) структура белков, РНК и ДНК образуются из-за водородных связей между различными фрагментами одной молекулы, а локальная структура жидкой воды выстраивается за счет четырех водородных связей каждой молекулы воды с ее соседями.

### 1.1.7 Внутримолекулярные взаимодействия

Энергия внутримолекулярных взаимодействий складывается из пяти слагаемых [1]

$$E_{intra} = E_{bond} + E_{angle} + E_{tors} + E_{imp} + E_{nb} : \quad (9)$$

$E_{bond}$  - энергия растяжения валентных связей;

$E_{angle}$  - энергия искажения валентных углов;

$E_{tors}$  - энергия торсионных (вращательных) взаимодействий;

$E_{imp}$  - энергия «неправильных» (improper) двугранных углов;

$E_{nb}$  - энергия взаимодействия валентно несвязанных атомов.

Тип взаимодействия определяется последовательно: если два атома химически связаны, то используется формула для  $E_{bond}$  и другие формулы не применяются, иначе если два атома связаны через третий, то используется формула для  $E_{angle}$  и т. д.

Валентная связь чаще всего моделируется в виде пружинки:

$$E_{bond,ij} = K_{b,ij} (r_{ij} - r_{O,ij})^2, \quad (10)$$

где  $r_{ij}$  - расстояние между двумя атомами,  $r_{O,ij}$  - длина связи (равновесное расстояние между этими атомами),  $K_{b,ij}$  - коэффициент растяжения связи (упругости «пружинки»). Для того чтобы промоделировать разрыв валентной связи и диссоциацию молекул, используется потенциал Морзе:

$$E_{Morse,ij} = D_e \left[ 1 - \exp(-a(r_{ij} - r_O)) \right]^2, \quad (11)$$

где  $D_e$ ,  $a$  и  $r_O$  - параметры данного потенциала.

Потенциал валентных связей является парным потенциалом.

Как было сказано ранее, шаг интегрирования уравнений движения определяется самыми быстрыми колебаниями атомов в молекулах. Колебания атомов вдоль валентных связей являются самыми быстрыми. Для правильного моделирования молекул с подвижными химическими связями необходимо задавать шаг  $\Delta t$  порядка 0,1 фс [1].

Для увеличения шага интегрирования на порядок применяются модели молекул с фиксированными валентными связями. Длина связи поддерживается постоянной на каждом шаге интегрирования с помощью соответствующего алгоритма. В таком моделировании шаг интегрирования может составлять 0,5 – 2 фс. В моделях с жесткими связями  $E_{bond}$  не вычисляется [1].

Взаимодействия взаимно связанных атомов называются 1-2 взаимодействиями по нумерации атомов вдоль валентной связи.

Энергия искажения валентных углов (1-3 взаимодействия, рис. 2) также вычисляется по закону Гука [2]:

$$E_{angle, k} = K_{\varphi, k} (\varphi_k - \varphi_{O, k})^2, \quad (12)$$

где  $\varphi_k$  - валентный угол,  $\varphi_{O, k}$  - его равновесное значение,  $K_{\varphi, k}$  - коэффициент «упругости» валентного угла. Данный потенциал является трехчастичным, т. к. зависит от координат всех трех атомов. Силы, возникающие при искажении валентного угла, действуют на все три атома. Невалентное взаимодействие атомов 1 и 3 не учитывается.

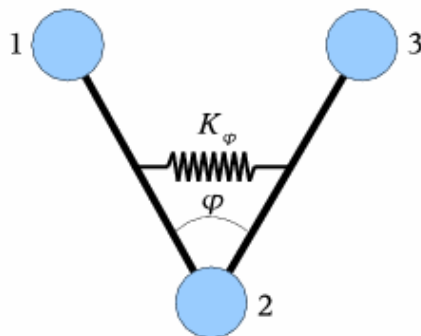


Рис. 2. Модель валентного угла.

Энергия торсионных (вращательных) взаимодействий на жаргоне называется энергией двугранных углов (рис. 3). Энергия складывается из трех компонентов [1]:

$$E_{tors} = E_{dih} + E'_{LJ} + E'_Q + const, \quad (13)$$

где  $E_{dih}$  - энергия собственно изменения двугранного угла,  $E'_{LJ}$  - энергия невалентного взаимодействия атомов 1 и 4,  $E'_Q$  - энергия кулоновского взаимодействия этих атомов. Константа вводится для эстетических целей, чтобы абсолютный минимум энергии двугранного угла был равен нулю.

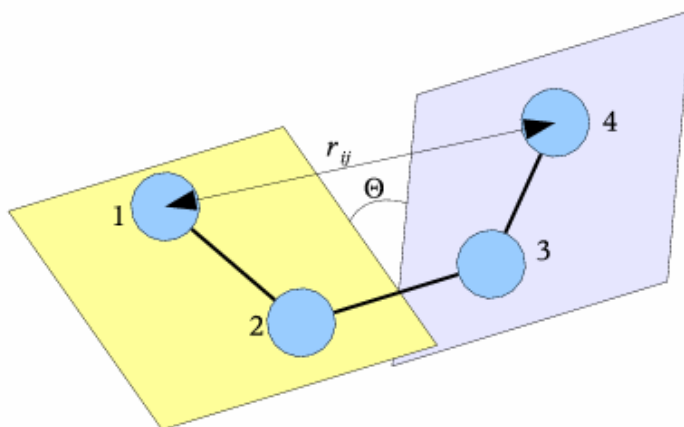


Рис. 3. Модель двугранного угла.

Энергия изменения двугранного угла может быть разложена в ряд по степеням  $\cos^n \Theta$  или, что то же самое, по кратным углам  $\cos n\Theta$ . Ниже приводится один из возможных видов разложения в ряд:

$$E_{dih,k} = \sum_{n=1}^3 \frac{V_{n,k}}{2} \left[ 1 - \cos(n(\Theta_k - \Theta_{n,k})) \right], \quad (14)$$

где  $\Theta_k$  - значение двугранного угла,  $V_{n,k}$  - барьер вращения, т. е. максимум энергии n-ого слагаемого при вращении,  $\Theta_{n,k}$  - значение угла, при котором достигается один из n минимумов энергии. Обычно ограничиваются первыми тремя членами разложения.

Энергия невалентного и кулоновского взаимодействий берутся такими же, как и в случае межмолекулярных взаимодействий (3) и (4), но умножаются на специальные коэффициенты:

$$E'_Q = C_Q \frac{q_i q_j}{r}, \quad (15)$$

$$E'_{LJ} = C_A \frac{A}{r^{12}} - C_B \frac{B}{r^6}, \quad (16)$$

обычно  $C_Q$ ,  $C_A$  и  $C_B$  равны 0,5 – 0,125.

«Неправильный» двугранный угол – угол отклонения химической связи от плоскости, задаваемой тремя другими атомами (рис. 4). Примерами молекулярных фрагментов, в которых задается такой потенциал, могут служить различные кольца с заместителями: фенол и т. п.

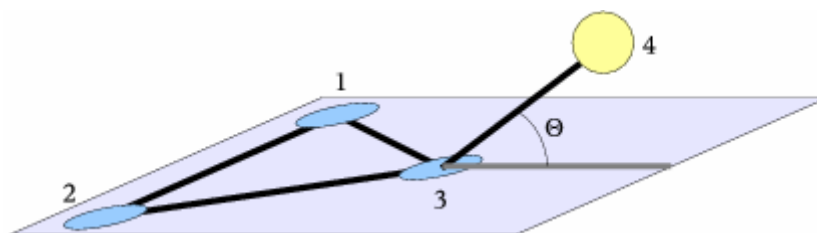


Рис. 4. Модель «неправильного» двугранного угла.

### 1.1.8 Периодические граничные условия

Использование периодических граничных условий на взаимодействия атомов позволяет моделировать «бесконечно» большой ансамбль частиц – объемную фазу вещества [1].

Для моделирования все молекулы располагаются в одной ячейке, которая имеет форму параллелепипеда. Эту ячейку называют центральной. Чтобы создать иллюзию, что всякая молекула окружена другими молекулами, а не находится на границе ячейки, мысленно можно размножить эту ячейку с помощью трансляции во все стороны.

Для того чтобы молекула не взаимодействовала с несколькими образами других молекул, вводится радиус отсечения взаимодействий  $R_{cutoff}$ , не превышающий половину длины самого короткого ребра ячейки:  $R_{cutoff} \leq \frac{1}{2} \min(l_x, l_y, l_z)$  [1]. В расчетах центральную ячейку не транслируют для создания копий, а выбирают молекулы только из одной центральной ячейки. Будет ли выбранная молекула взаимодействовать с другой молекулой или ее образом, определяется математически: если смещение (с учетом знака этой величины) по оси  $x$  до другой молекулы меньше, чем минус половина ребра ячейки, то к координате  $x$  этой молекулы добавляют длину ребра ячейки; если больше, чем плюс полребра, то вычитают длину ребра.

### 1.1.9 Метод Эвальда для вычисления электростатических взаимодействий

В отличие от Ван-дер-ваальсовских взаимодействий, кулоновские взаимодействия падают с расстоянием очень медленно, как  $1/r$ . Естественно, что электростатические взаимодействия нельзя ограничивать ни расстоянием  $R_{cutoff}$ , ни даже несколькими десятками копий моделируемой ячейки в каждом из направлений (с учетом периодических граничных условий).

Для оценки полной электростатической энергии системы необходимо вычислить энергию взаимодействий атомов в центральной ячейке:

$$E'_Q = \sum_{i < j}^N \frac{q_i q_j}{\sqrt{\Delta x_{ij}^2 + \Delta y_{ij}^2}} \quad (17)$$

и все парные взаимодействия этих атомов со всеми образами атомов в других ячейках:

$$E''_Q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{\sqrt{(\Delta x_{ij} + l \cdot l_x)^2 + (\Delta y_{ij} + m \cdot l_y)^2}}, \quad (18)$$

$l, m \neq 0, \sqrt{l^2 + m^2} \leq R$

где условие  $l, m \neq 0$  означает выколотую центральную ячейку, а суммирование ведется внутри сферы радиуса  $R$  ( $R$  выражается в количестве ячеек). В этих формулах для краткости указаны только две координаты, а координата  $Z$  опущена.

Для достаточно точной оценки энергии радиус сферы  $R$  должен быть не менее 100 ячеек, что в тройной сумме (по всем трем пространственным координатам) потребует перебрать не менее 8 миллионов ячеек (хотя не все они попадут в сферу радиуса  $R$ ). Точно оценить полную энергию, пользуясь немодифицированной формулой (18), не представляется возможным за разумное время.

Для вычисления энергии можно применить метод Эвальда<sup>2</sup>, разработанный в 1920-х годах для вычисления энергии взаимодействия ионов в ионных монокристаллах.

В методе Эвальда к каждому точечному заряду добавляется и вычитается распределенный в пространстве заряд той же величины, центрированный в месте расположения точечного заряда  $\vec{r}_i$  и имеющий плотность распределения в виде функции Гаусса:

$$\rho_{z,i}(\vec{r}) = q_i \frac{\alpha^3}{\sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\alpha^2 |\vec{r} - \vec{r}_i|^2\right). \quad (19)$$

Распределенный заряд противоположного знака экранирует точечный заряд:  $q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) - \rho_{z,i}(\vec{r})$ . Взаимодействие таких экранированных зарядов друг с другом становится короткодействующим и вычисляется аналитически:

$$E_{real,Qij} = \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}}, \quad (20)$$

где  $\operatorname{erfc}(x)$  - комплиментарная функция ошибки:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-x^2} dx. \quad (21)$$

Комплиментарная функция ошибки является быстро убывающей. Можно подобрать параметр  $\alpha$  в (20) так, что бы  $\alpha R_{cutoff} \approx 3-4$  [1]. При этом энергия (20) вне центральной ячейки (если подставить (20) в (18)) будет практически равна нулю, т. е. все суммирование энергии взаимодействия экранированных зарядов можно выполнять только в пределах радиуса отсечения взаимодействий в центральной ячейке:

$$E_{real,Q} = \sum_{i<j}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}}. \quad (22)$$

Эта формула используется для вычисления межмолекулярной энергии внутри сферы отсечения взаимодействий в реальном пространстве совместно с формулой (3):

$$E_{inter} = \sum_{i<j}^N \left[ \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \right]. \quad (23)$$

Индекс «real» в (20) и (22) обозначает, что энергия вычисляется в реальном пространстве.

---

<sup>2</sup> Paul Peter Ewald (1888-1985) – выдающийся физик, кристаллограф, пионер метода рентгеновского рассеяния в кристаллографии.

Взаимодействие оставшихся неучтенными до сих пор распределенных зарядов того же знака, что и точечные заряды, вычисляется в сопряженном пространстве, соответствующем обратной кристаллической решетке.

Вычисления проводятся с помощью прямого и затем обратного трехмерного преобразования Фурье [2]. Первое из них переводит заряды в сопряженное пространство и вычисляется для функции Гаусса аналитически, другое переводит их обратно в реальное пространство и ограничивается только косинусным преобразованием. Не приводя математические выкладки, напомним окончательную формулу:

$$E_{Ewald} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{\pi V} \sum_{\substack{\vec{k} \neq 0, \\ |\vec{k}| \leq k}} \sum_i \sum_j q_i q_j \frac{4\pi^2}{|\vec{k}|^2} \exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \right] - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (24)$$

где  $\vec{k}$  - вектор в сопряженном пространстве ( $\vec{k} = 2\pi(n_x/l_x \vec{e}_x + n_y/l_y \vec{e}_y + n_z/l_z \vec{e}_z)$ ), тройная сумма берется по целочисленным индексам  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$ , а значение  $k$  ограничивает сферу суммирования. При использовании кубической ячейки  $l_x = l_y = l_z$ . В таком случае значение  $k$  часто берется целочисленным, а условие ставится на  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq k^2$ .

Сумма сходится быстро из-за экспоненциального фактора, поэтому обычно достаточно выбрать радиус сферы в сопряженном пространстве  $k = 7$  векторам.

Дополнительное упрощение вызвано тем, что

$$\exp(-ir_{ij}) \equiv \exp(-i(r_j - r_i)) = \exp(ir_i) \cdot \exp(-ir_j),$$

что сводит двойную сумму по расстояниям между парами атомов в (24) к одинарной сумме по координатам атомов.

Вычитание суммы квадратов зарядов вызвано тем, что при преобразовании Фурье учитываются взаимодействия распределенных зарядов самих с собой (при  $i = j$ ), чего не должно быть.



## 1.2 Существующие многомасштабные подходы к моделированию молекулярной динамики

Концепция многомасштабного моделирования обычно интерпретируется как моделирование системы с использованием различных масштабов (размеров). И это отчасти верно, но вот непосредственная реализация такого моделирования может быть очень разнообразной. Как правило, есть несколько подходов к реализации и представлению исследуемой системы, обычно они не связаны и моделируются отдельно. То есть каждый из возможных подходов осуществляется отдельно и независимо от других.

Например, метод конечных элементов для атомных масштабов (АМКЭ) был представлен в [3] для многомасштабного моделирования. Он имеет точно такую же формальную структуру, как и континуальный метод конечных элементов, и, таким образом, может быть плавно совмещен с атомистическим. АМКЭ использует обе первую и вторую производные энергии системы в вычислениях минимума этой энергии.

В статье [4] было использовано мезоскопическое моделирование и некоторая техника, которая является очень близкой к технике, известной как диссипативная динамика частиц. Модель была выведена из известной нам модели молекулярной динамики, путем систематической процедуры «огрубления». Эта процедура сводит силы между диссипативными частицами к гидродинамическому описанию частиц, лежащих в основе молекулярной динамики.

Так же имеются, так называемые, гибридные методы, целью которых является соединение областей с несравнимыми масштабами времени и длины. Как пример, в статье [5] жидкость, рассмотренная на атомическом уровне в пределах внутренней области  $P$ , была соединена с внешней областью  $C$ , описанной в терминах континуальной механики жидкостей. Согласование обоих описаний вещества было сделано с помощью работы с перекрытием (совмещением) этих двух областей, в общем случае, состоящим из двухсторонних схем связи ( $C \rightarrow P$  и  $P \rightarrow C$ ), которые передают массу, импульс и энергетические потоки.

Другой интересный подход был описан в [6]. В статье описана гибридная многомасштабная вычислительная процедура, идея которой состоит в сохранении полного молекулярного описания системы в тех областях, где это представляет наибольший интерес, и использовании модели «грубых зерен» в остальных областях системы. Это стало возможным, благодаря соединению молекулярной динамики с мезоскопическим описанием реальных жидкостей, основывающимся на флуктуационной гидродинамике Ландау. Похожая идея была предложена в [7].

Иногда многомасштабное моделирование необходимо для сочетания областей разного масштаба в одном моделировании. В таких случаях можно использовать условия, которыми эти области будут согласовываться. Например, это было сделано в работе [8], был представлен новый класс условий согласования атомистической и континуальной областей для моделирования кристаллов. Эти условия согласования могут быть адаптивными, если выбрать соответствующие взвешивающие функции. Такой способ был применен в дислокационной динамике и для описания трения между двумерными атомистическими плоскими поверхностями кристаллов.

Кроме вышесказанного существует метод молекулярной динамики, который сочетает в себе квантово-механическое описание объектов и использование модели классических сил, такое объединение разных типов представления исследуемой системы объединяется в единую объединенную схему. В [9] такая схема была основана на идее усиления (уточнения) уникальных, легко параметризуемых моделей сил, путем включения в такие модели (во время выполнения программы) квантово-механической информации, необходимой для более точного определения траекторий движения.

Главное отличие между подходом, который будет предложен в данной работе, и всеми ранее опубликованными методами заключается в том, что новый подход многомасштабного моделирования молекулярной динамики проводится в течение одного (непрерывного) процесса моделирования. Во время этого моделирования возможно использование различных масштабов представления системы, начиная с атомистического и вплоть до очень грубого представления исследуемой системы, где один элемент представляет собой сочетание нескольких молекул, при этом процесс моделирования не прерывается, а координаты и скорости молекул продолжают меняться.

## 2. МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

### 2.1 Цели и задачи моделирования

Основной задачей многомасштабного моделирования является возможность проведения моделирования системы молекул, используя различные способы (масштабы) представления системы, причем данное моделирование должно быть непрерывным. Непрерывность такого процесса необходима для того, чтобы полученные каким-либо способом данные о перемещениях молекул, об их скоростях, об уровне энергии и температуры не теряли свою значимость, а могли быть далее исследованы.

Как правило, моделирование системы, в которой молекулы представлены в полном количестве составляющих их атомов, это весьма долгий процесс, который требует не только наличия хорошей вычислительной техники, параллельных алгоритмов реализации, но и больших временных затрат человека, который осуществляет процесс моделирования. Зачастую, такое подробное исследование системы интересно лишь в некоторые промежутки времени, когда в системе молекул наблюдаются какие-либо особенности поведения, в остальное же время такие детали могут быть не так важны, а важным является исследование эволюции системы, например, смещение молекул друг относительно друга. Таким образом, новый подход должен удовлетворять условиям возможности детального изучения поведения составляющих системы с плавным переходом на моделирование системы, где элементы представлены в более грубой форме: как некие абстрактные объединения (единые элементы) нескольких элементов, которые ранее представляли собой отдельные составляющие. Так, например, атомную структуру молекулы можно заменять структурой, состоящей из нескольких центров взаимодействия, которую в свою очередь можно представлять в виде одной молекулы, а молекулы можно объединять в группы и так далее.

Возможность такого моделирования требует создания соответствующего алгоритма, который будет осуществлять переходы с одного масштабного уровня на другой.

Подобный переход должен удовлетворять ряду требований:

- он не должен требовать больших временных и вычислительных затрат (иначе смысл в его использовании, с целью экономии времени, пропадает);
- из-за перехода с одного масштабного уровня на другой, в системе произойдет скачок термодинамических показателей, поэтому необходимо будет время на

приведение системы к состоянию термодинамического равновесия, следовательно, подход должен гарантировать, что это время будет минимальным;

- метод перехода должен быть универсальным, с точки зрения отсутствия принципиальной разницы в реализации переходов с мелкого масштаба на средний или со среднего на крупный (и в обратную сторону).

## **2.2 Идея реализации многомасштабного подхода**

В молекулярной физике и ее приложениях в биологии, фармацевтике и др. важным является знание конформаций молекул, взаимного расположения всех атомов соседних молекул относительно друг друга (в том числе и атомов водорода). Такую детализацию исследуемых молекул обеспечивают полноатомные модели. В полноатомных моделях рассчитываются взаимодействия всех атомов друг с другом, что позволяет достаточно точно моделировать структуру, конформационную динамику и взаимное расположение молекул. Современные задачи, решаемые с помощью компьютерного моделирования, требуют исследования систем, состоящих из сотен тысяч атомов. Такое количество взаимодействующих центров в модельных системах приводит к большим вычислительным затратам, и, как следствие, интервал времени, на котором удается проследить эволюцию системы, ограничивается единицами наносекунд.

Моделирование системы можно ускорить, применив другой подход, суть которого можно выразить в следующем: группы атомов одной молекулы объединяются в единые элементы структуры, образуя «объединенные атомы» или «грубые зерна». За счет сокращения числа взаимодействующих центров и увеличения их массы удается сократить вычислительную нагрузку для выполнения одного шага моделирования и увеличить временной шаг моделирования.

В данной дипломной работе предлагается последовательно использовать обе модели для увеличения интервала моделирования без существенной потери важной информации о структуре и динамике молекул. Моделирование должно выполняться последовательно в полноатомной модели и в модели объединенных атомов (при этом можно использовать несколько моделей с разной степенью детализации молекул). Переход от одного этапа моделирования к другому должен осуществляться с минимальным возмущением, вызванным изменением количества и масс взаимодействующих центров, представляющих структуру молекул. Желательно, чтобы координаты и скорости молекул, а также групп атомов при их слиянии или разделении в процессе перехода к новой модели сохранялись.

В данной работе представлен алгоритм перехода от полноатомной модели к модели объединенных атомов и наоборот. Данный алгоритм осуществлен на примере моделирования смеси состоящей из молекул гептана и бензола.

В модели объединенных атомов взаимодействующие центры представляют собой частицы, в которых атомы углерода объединяются со связанными с ними атомами водорода. Координаты этих частиц совпадают с координатами атомов углерода в полноатомной модели. Суть перехода заключается в постепенном приведении полноатомной системы к системе объединенных атомов и наоборот: в слиянии атомов водорода с атомом углерода для превращения их в «объединенный» атом и в разделении «объединенного» атома на атомы углерода и водорода. Для уменьшения возмущения системы при слиянии и разделении атомов предлагается последовательно сокращать (увеличивать) длины связей между атомами углерода и водорода, при этом изменяя параметры атом-атомных взаимодействий на каждом шаге. Места, на которых будут появляться атомы водорода, получаются не случайно, а из конкретных особенностей строения каждой молекулы, входящей в систему. Далее будет разобрано, каким образом происходит «появление» водородов для различных структур молекул.

Рассмотрим молекулу с бензольным кольцом (рис. 5).

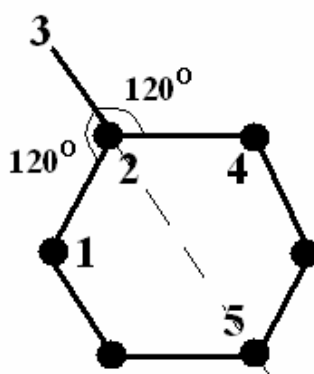


Рис. 5. Появление атомов водорода в бензольном кольце.

Атомы углерода располагаются по кругу (номера 1, 2, 4, 5 и т. п.), атомы водорода (номер 3) появляются вдоль направления биссектрисы, соединяющей два противоположных атома углерода, в данном случае это атомы с номерами 2 и 5. Следовательно, валентные углы 3–2–1 и 3–2–4 составляют каждый по 120 градусов.

Рассмотрим группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  в молекуле гептана (рис. 6).

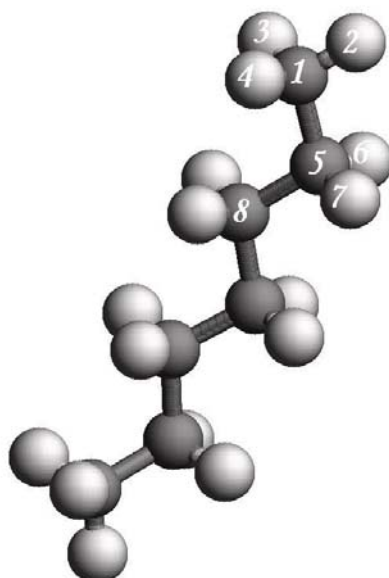


Рис. 6. Молекула гептана.

В группе  $\text{CH}_3$  (углерод – номер 1, водороды – номера 2, 3, 4) атомы водорода располагаются в вершинах основания правильной треугольной пирамиды, при этом фиксируется положение двугранного угла 2–1–5–8, атомы, составляющие данный угол располагаются в одной плоскости. Валентные углы 2–1–5, 4–1–5 и 3–1–5 составляют по 110,7 градусов, а валентные углы 2–1–4, 4–1–3 и 3–1–2 составляют каждый по 107,8 градусов.

В группе  $\text{CH}_2$  (углерод – номер 5, водороды – номера 6, 7) атомы водорода располагаются в плоскости, перпендикулярной плоскости атомов 1, 5 и 8, угол между водородами составляет 107,8 градусов.

Таким образом, появление атомов в молекулах, при переходе от модели объединенных атомов к полноатомной модели, должно быть определенным, т. е. координаты «новых» атомов должны соответствовать равновесным значениям углов между атомами и их равновесному расположению друг относительно друга. Исключение составляет длина валентной связи, которая на первом шаге берется равной  $1/n$  от равновесного значения длины, где  $n$  – число шагов перехода. Соответственно, за  $n$  шагов система объединенных атомов приводится к полноатомной системе, где атомы водорода занимают свои равновесные положения и отстоят от атомов углерода на равновесную длину валентной связи. Аналогично происходит и процесс «слияния» атомов водорода с атомами углерода за некоторое число  $n$  шагов.

Подобрав экспериментальным путем, оптимальное количество шагов, необходимых для перехода от одной системы к другой, мы сможем сократить время, требуемое для последующего приведения системы к состоянию термодинамического

равновесия. Таким образом, появляется возможность непрерывного моделирования систем с поочередным использованием полноатомной модели и модели объединенных атомов.

### 2.3 Основной алгоритм

На рис. 7 представлен алгоритм процесса перехода от моделирования полноатомной системы к системе объединенных атомов и наоборот. Данный алгоритм был осуществлен и проанализирован на примере моделирования смеси молекул гептана и бензола, о чем будет рассказано в следующем разделе.

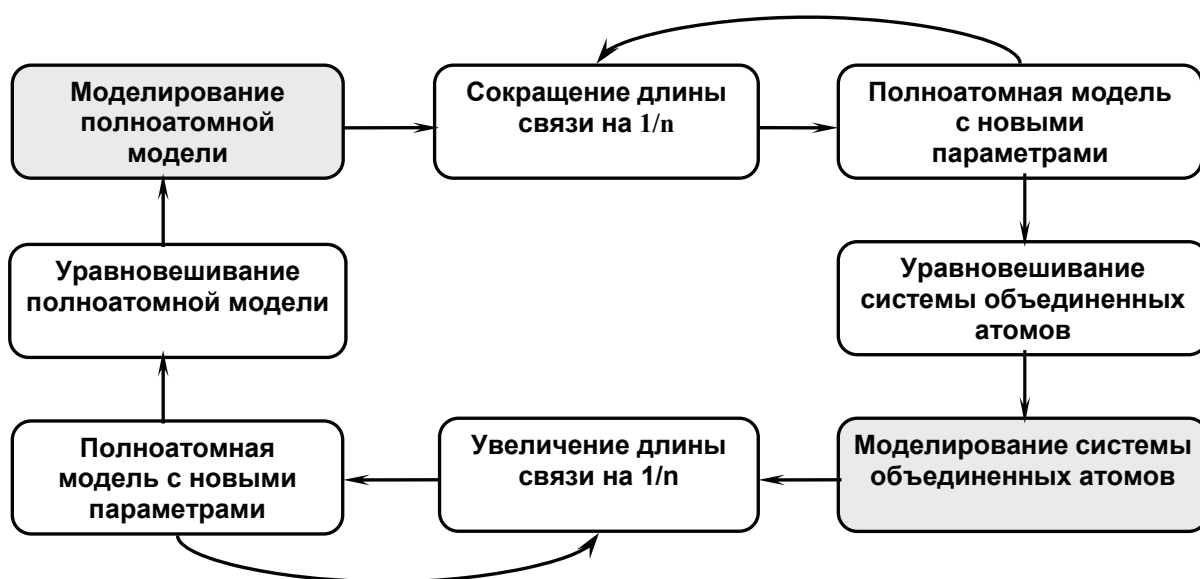


Рис. 7. Алгоритм последовательного моделирования в двух масштабах

Следует пояснить, что начинать моделирование можно как с использования полноатомной модели, так и с модели объединенных атомов. Важными являются промежутки уравновешивания системы после переходов от одного масштабного уровня на другой, затраты на время уравновешивания системы должны быть минимальными. Следует также отметить, что выбор числа шагов, за которое будет осуществлен переходный процесс, будет осуществлен экспериментальным путем.

## 2.4 Использование многомасштабного моделирования на примере моделирования смеси молекул гептана и бензола

Предложенный выше подход к многомасштабному моделированию молекулярной динамики был использован при моделировании смеси молекул, состоящей из 108 молекул гептана и 108 молекул бензола. Эта система была промоделирована на протяжении 4 нс. Были поочередно использованы два различных способа представления системы, полноатомное представление и представление в виде модели объединенных атомов. На рис. 8 представлены изображения молекул гептана и бензола в полноатомной модели и в модели объединенных атомов соответственно.

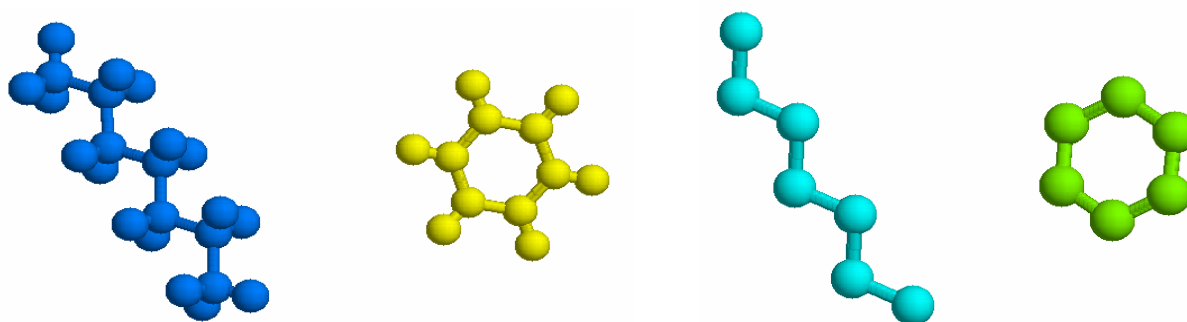


Рис. 8. Молекулы гептана и бензола в полноатомной модели и в модели объединенных атомов.

Поясним, что при переходе от одной модели к другой, фактически, происходит постепенное добавление или удаление атомов водорода (а точнее их слияние или разделение с атомами углерода).

За начальное представление была взята система объединенных атомов, а после некоторого ее моделирования был осуществлен плавный переход в полноатомную модель, далее процесс был уравновешен и потрачено еще некоторое время на моделирование системы в новом представлении, а затем снова был осуществлен переход обратно в модель объединенных атомов, которой в очередной раз был уравновешен.

Наиболее важными аспектами для изучения были время, затрачиваемое на переходный процесс, а также изменения термодинамических параметров при таком переходе и, как следствие, время, необходимое на последующее уравновешивание системы.

В начальный момент времени молекулы располагались в узлах куба, размером 6x6x6, как показано на рис. 9. В дальнейшем происходил начальный процесс уравновешивания, после которого молекулы приняли свое произвольное положение (рис. 10).



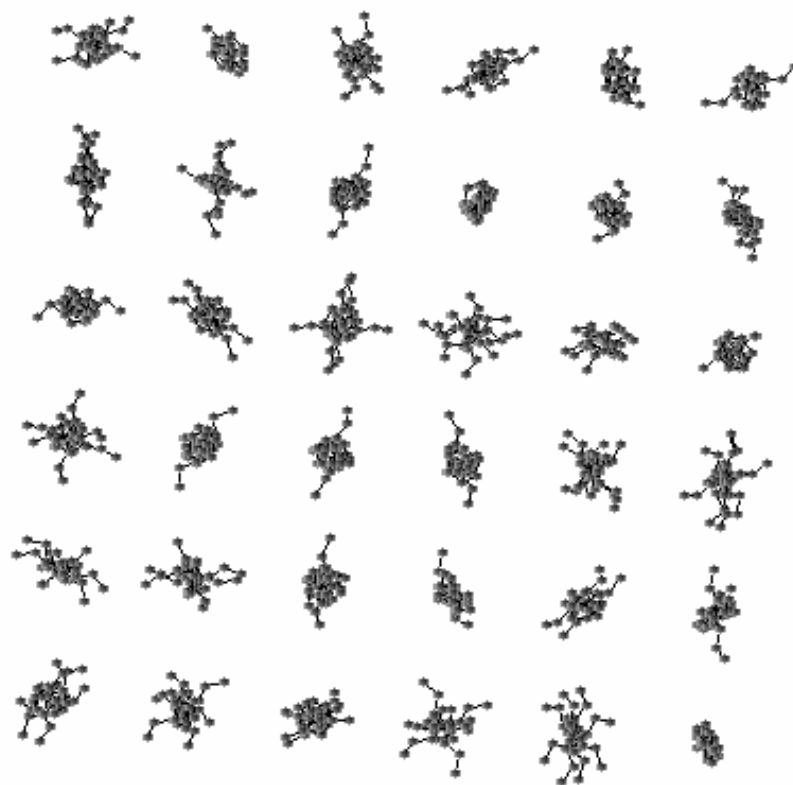


Рис. 9. Начальное расположение молекул в системе.



Рис. 10. Расположение молекул после начального уравнивания системы.

Переход в полноатомную модель был осуществлен за сто шагов. Оптимальное количество шагов было определено экспериментальным путем. Нужно заметить, что в зависимости от исследуемой системы, сложности структуры молекул и термодинамических характеристик, число шагов переходного процесса может варьироваться в различных пределах, поэтому необходим индивидуальный подход к каждому новому моделированию. На рис. 11 изображена картинка полноатомной системы после перехода. Общий объем молекул в исследуемой системе не изменился, но за счет визуальной интерпретации кажется, что суммарный объем вещества в системе стал больше. Это необходимо лишь для удобства наглядного восприятия.

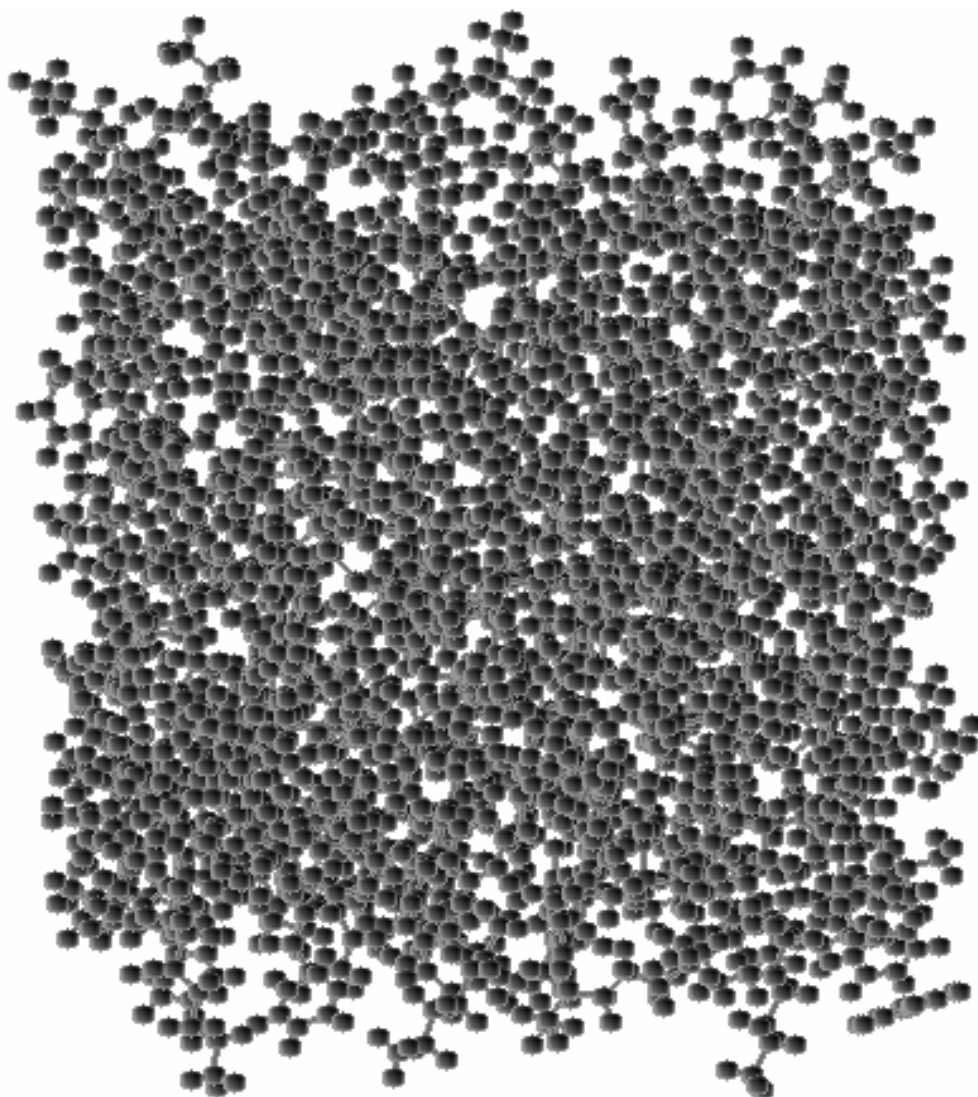


Рис. 11. Полноатомное представление системы после процесса перехода.

Увеличив часть полноатомной системы, можно разглядеть структуру молекул. На рис. 12 видно, что молекулы гептана и бензола имеют в своем представлении все атомы, из которых они состоят.

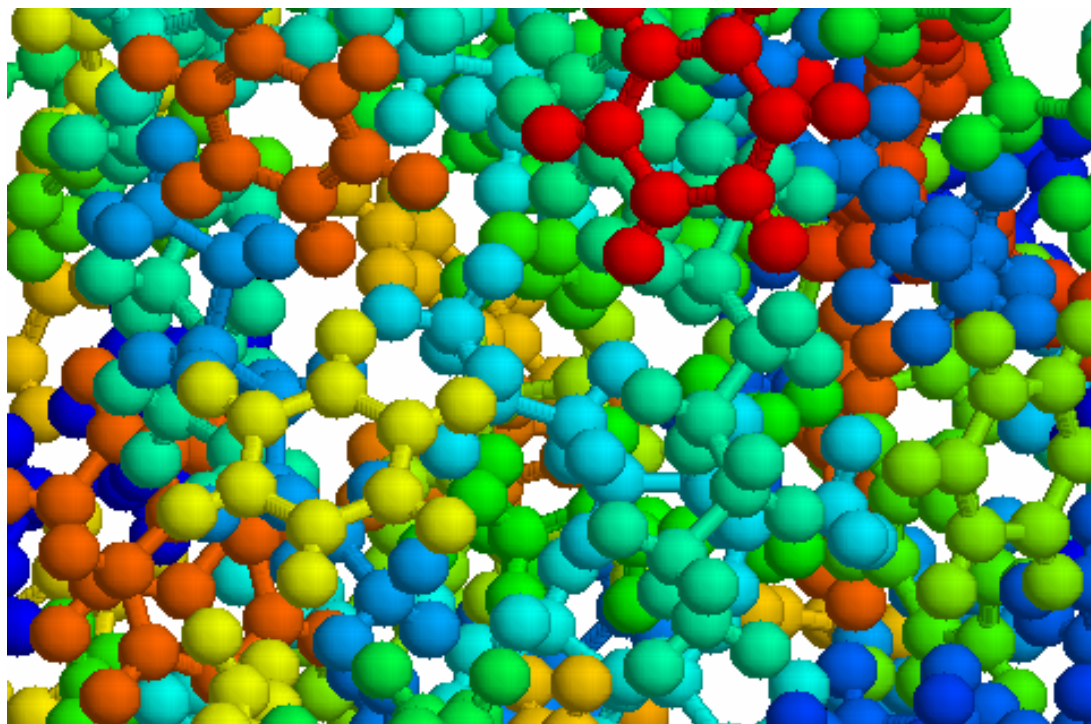


Рис. 12. Увеличенный фрагмент полноатомной модели.

После уравнивания системы и некоторого его последующего моделирования в полноатомном представлении был осуществлен аналогичный переход к модели объединенных атомов (за сто шагов). На рис. 13 показан вид системы объединенных атомов после переходного процесса.

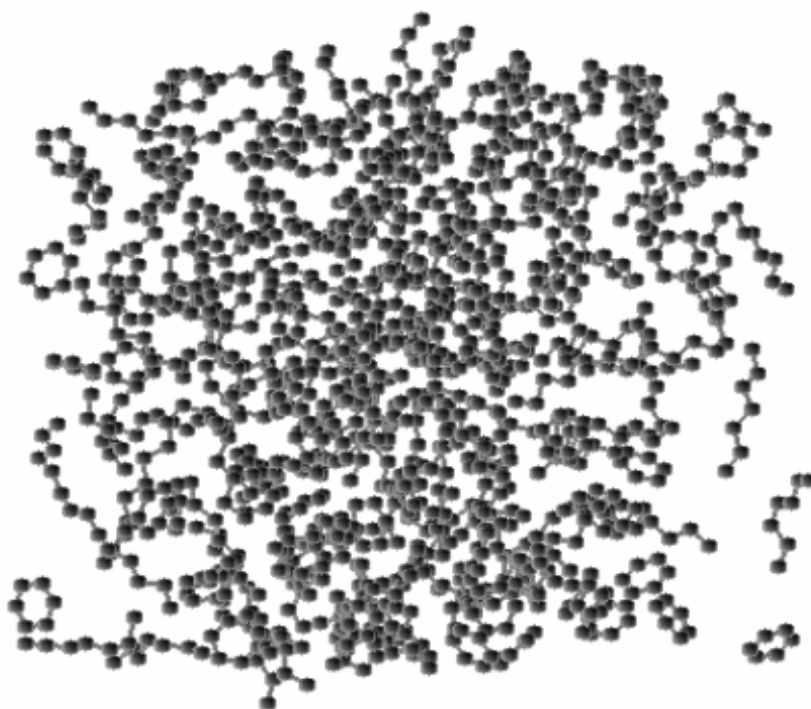


Рис. 13. Вид системы объединенных атомов после переходного процесса.

Далее система была приведена к состоянию термодинамического равновесия.

## 2.5 Результаты

Для проверки работоспособности вышеописанного метода было проведено следующее моделирование:

- начальное уравнивание системы объединенных атомов длилось 2,2 нс (1,1 млн шагов; шаг = 2 фс);
- переход в полноатомную модель был осуществлен за 100 шагов;
- уравнивание системы после перехода к полноатомной модели заняло 0,2 нс (200 тысяч шагов; шаг = 1 фс);
- моделирование равновесной полноатомной системы в течение 1 нс;
- переход в модель объединенных атомов был осуществлен за 100 шагов;
- уравнивание системы после перехода к модели объединенных атомов заняло 0,2 нс (100 тысяч шагов; шаг = 2 фс).

Моделирование в системе объединенных атомов 100 000 шагов (с шагом моделирования 2 фс) требует 1 часа 27 минут реального времени, а в полноатомной системе 100 000 шагов (с шагом = 1 фс) моделируются за 10 часов 11 минут реального времени. Число атомов в исследованной нами полноатомной модели составляет 3780, в модели объединенных атомов – 1404. Таким образом, количество межатомных взаимодействий в полноатомной системе в 7,3 раза больше, чем в модели объединенных атомов. За счет использования более грубой модели, в нашем случае было достигнуто ускорение по времени в 6,7 раза на один шаг, а по всему времени моделирования в 13,4 раза, что является очень важным при моделировании больших и вязких систем.

Очевидно, что влияние переходных процессов на общее время моделирования незначительное, по сравнению со временем приведения начальной системы к состоянию равновесию.

На рис. 14 представлен график зависимости температуры от времени во время перехода к полноатомной модели. Видно, что происходит скачок температуры при таком переходе, но она быстро приводится к равновесию.

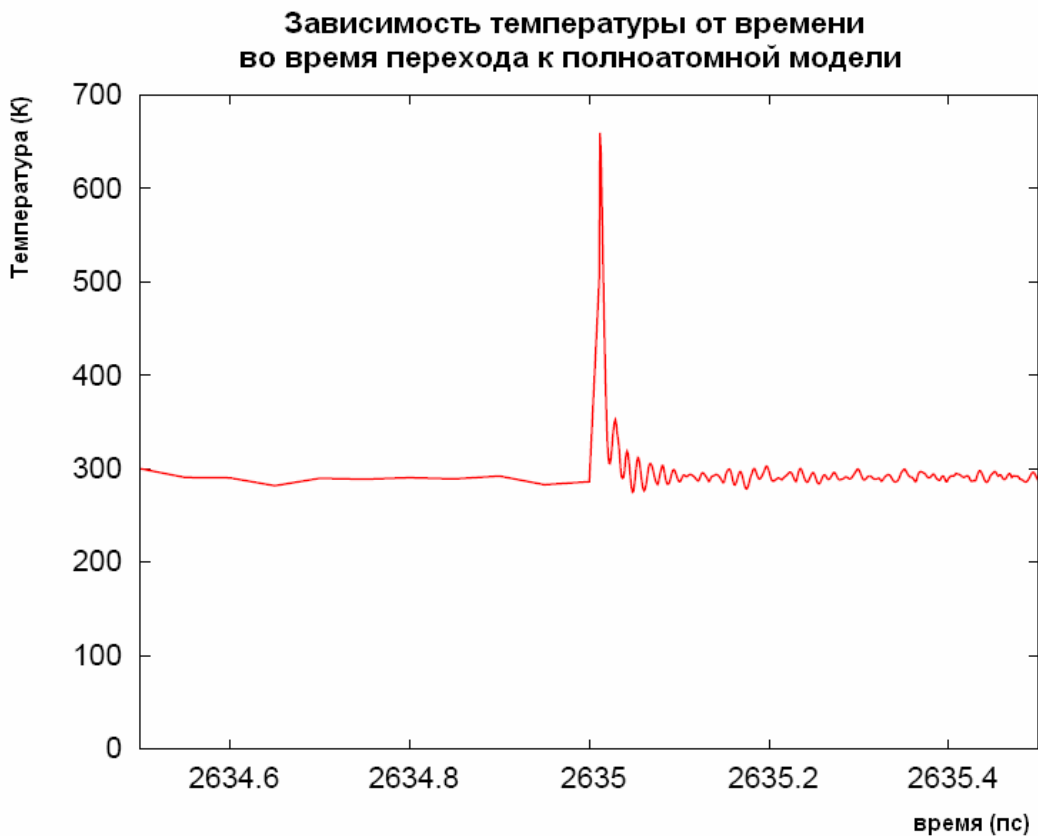


Рис. 14. Зависимость температуры от времени во время перехода к полноатомной модели.

Для пояснения рисунка нужно также подчеркнуть, что шаг при моделировании системы объединенных атомов меньше, чем при моделировании полноатомной системы.

На рис. 15 представлен график зависимости температуры от времени во время перехода от полноатомной модели к модели объединенных атомов. Скачок температуры в этом случае сравнительно небольшой, по сравнению со скачком температуры в предыдущем случае. Температура также быстро уравнивается и приводится к равновесному значению.



Рис. 15. Зависимость температуры от времени во время перехода к модели объединенных атомов.

## 2.6 Анализ результатов

В результате проведенного исследования, оказалось, что использование различных масштабов представления системы в течение одного процесса моделирования не отягощают программу сильными временными затратами. Становится возможным длительное непрерывное моделирование поведения органических систем, с необходимым изучением как детальной информации о поведении системы, так и с исследованием перемещений и смещений молекул друг относительно друга. В таблице 1 представлено сравнение термодинамических характеристик при использовании полноатомной модели и модели объединенных атомов.

<b>Сравниваемые величины</b>	<b>Полноатомная модель</b>	<b>Модель объединенных атомов</b>
Межмолекулярная энергия (кДж/моль)	- 33,20 +/- 0,16	- 32,63 +/- 0,20
Температура (К)	291,85 +/- 1,58	293,03 +/- 3,71
Давление (атм)	- 1,171 +/- 252,782	- 98,483 +/- 386,487

Таблица 1. Сравнение термодинамических параметров в двух масштабах представления системы.

Анализируя данные таблицы, приходим к выводу, что использование различных масштабных подходов к представлению системы эквивалентно с точки зрения общих термодинамических характеристик.

Рассмотрим отдельно полноатомную модель и модель объединенных атомов. Проанализируем для гептана и бензола значения среднего молекулярного отклонения и коэффициента диффузии в полноатомной системе и в системе объединенных атомов. На рис. 16 представлен график зависимости среднего молекулярного отклонения в полноатомной системе.

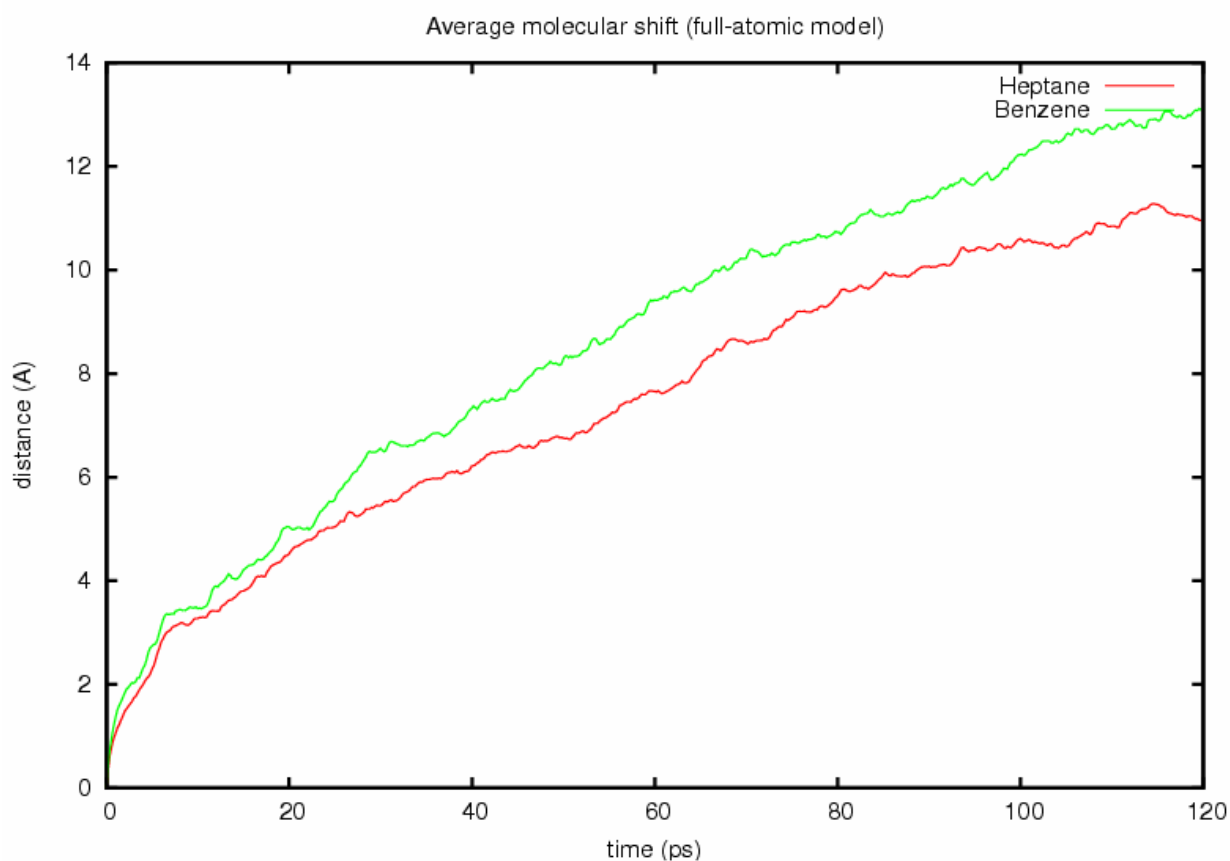


Рис. 16. Среднее молекулярное отклонение в полноатомной системе.

Размер молекулы гептана составляет приблизительно 8,7 Å, а размер молекулы бензола – приблизительно 4,9 Å. Таким образом, для того чтобы молекулы перемешались в системе, то есть переместились на расстояние равное хотя бы двум собственным размерам молекулы, необходимо моделировать систему более 200 пс (для молекул типа бензола – более 80 пс), что в реальном времени будет соответствовать нескольким неделям моделирования.



На рис. 17 представлен график среднего молекулярного отклонения в системе объединенных атомов.

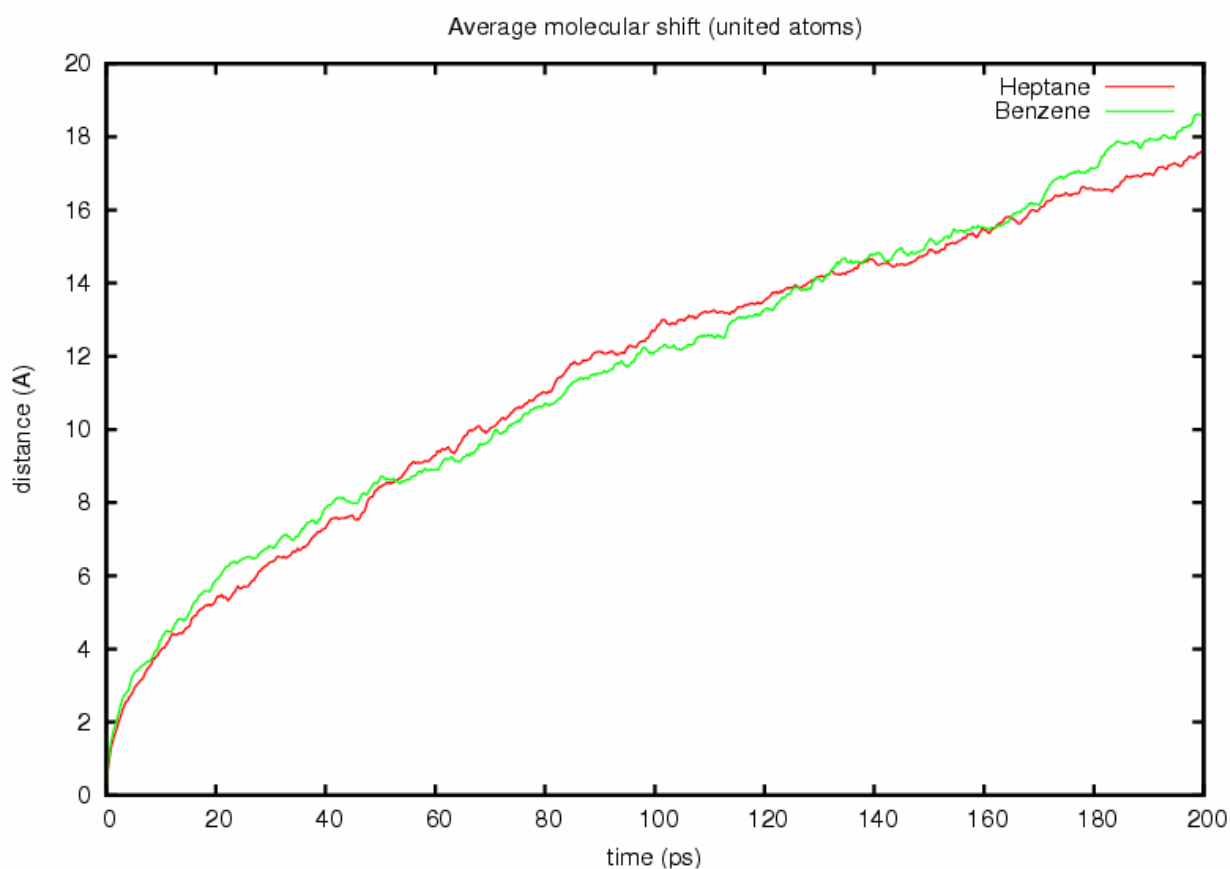


Рис. 17. Среднее молекулярное отклонение в системе объединенных атомов.

Значения среднего молекулярного отклонения имеют схожие значения по времени моделирования с полноатомной системой, отличающиеся лишь несколькими десятками пс, что вполне разумно. Большая разница заключается в том, что в системе объединенных атомов тратится несколько дней реального времени для того, чтобы молекулы перемешались друг с другом, а в полноатомной системе – несколько недель. Следовательно, есть существенное преимущество в использовании более грубого представления системы, а, используя алгоритм перехода, можно всегда восстановить полноатомную структуру и исследовать систему более детально.

На рис. 18 и рис. 19 представлены графики для нахождения коэффициентов диффузии в полноатомной системе и в системе объединенных атомов соответственно.

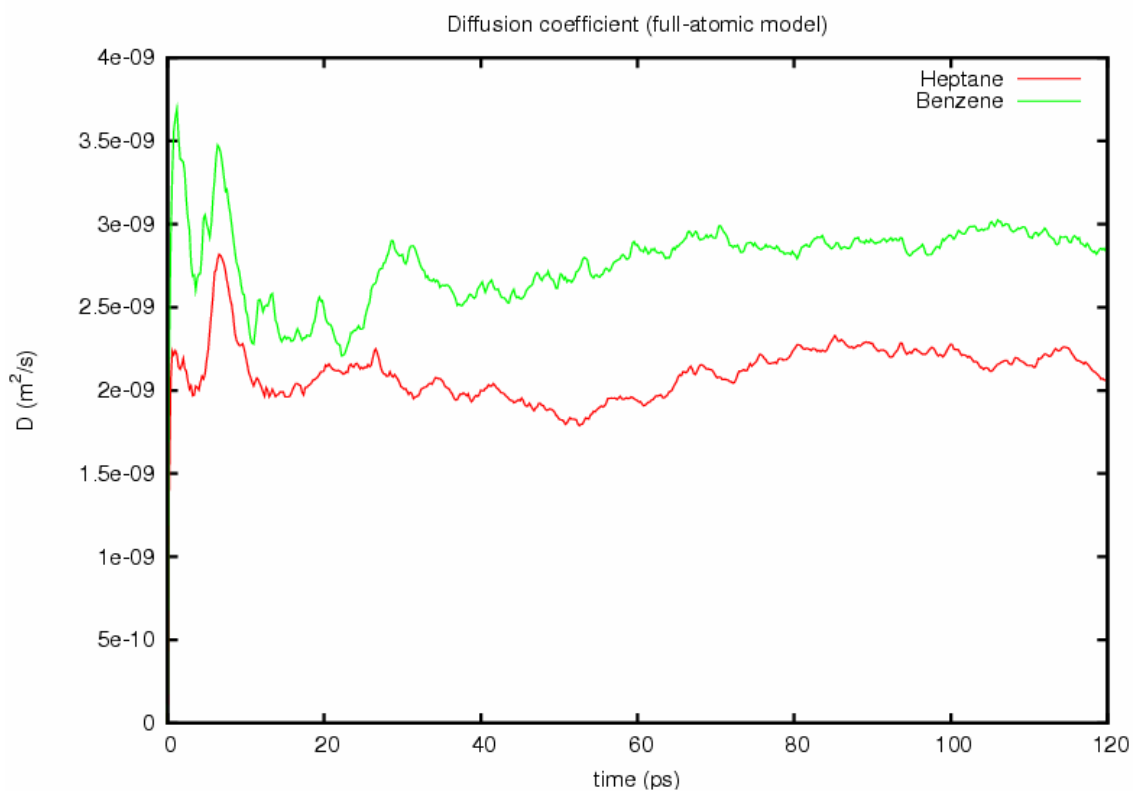


Рис. 18. График для определения коэффициента диффузии в полноатомной системе.

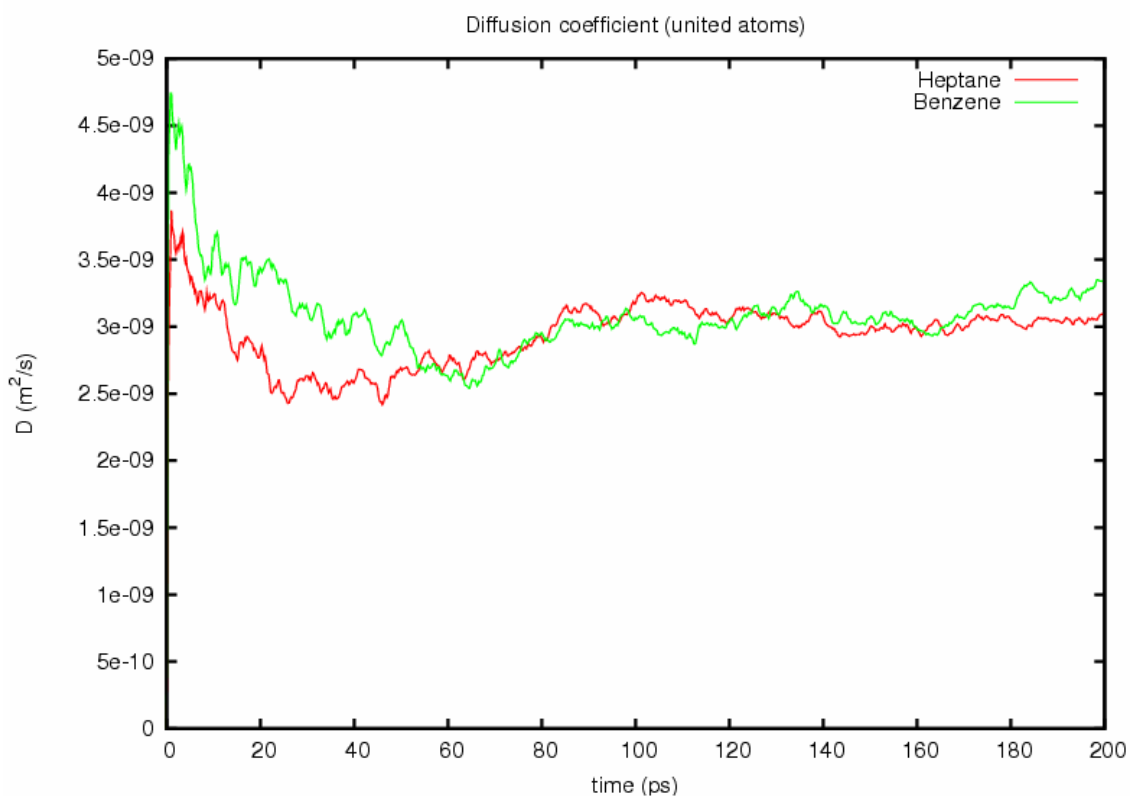


Рис. 19. График для определения коэффициента диффузии в системе объединенных атомов.

Для обоих масштабных представлений значение коэффициента диффузии находится в пределах от  $2 \cdot 10^{-9}$  до  $3,5 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Для примера, значение коэффициента самодиффузии воды при комнатной температуре составляет  $2,3 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, то есть рассмотренная нами смесь – невязкая. Если бы моделировалась более вязкая смесь, например, жидкие кристаллы, то время моделирования было бы больше в несколько раз, то есть использование грубого представления для моделирования такой системы существенно сократило бы время моделирования.

## 2.7 Выводы

В результате проведенного вычислительного эксперимента можно сделать следующие выводы относительно использования многомасштабного подхода к моделированию молекулярной динамики:

- метод многомасштабного моделирования молекулярной динамики в течение одного процесса моделирования не только возможен, но и не отягощает программу большими вычислениями;
- использование такого метода позволит исследовать поведение системы молекул на больших перемещениях с детальным учетом изменения конформаций молекул;
- метод особенно актуален для моделирования вязких веществ, например, жидких кристаллов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной дипломной работе разработан подход к многомасштабному моделированию молекулярной динамики, который позволяет использовать различные масштабные представления системы в течение одного процесса моделирования, не прерывая его действие. Примерами таких масштабных систем служат полноатомная модель и модель объединенных атомов. Разработана программа, которая по известным координатам объединенных атомов вычисляет координаты атомов полной системы и наоборот, для обеспечения плавного перехода от одной модели к другой. Также разработана программа, которая осуществляет моделирование с постепенным увеличением (уменьшением) длин связей для плавного перехода. Обе программы включены в пакет моделирования AKMD, который разработан и используется на кафедре квантовых магнитных явлений физического факультета СПбГУ.

Проведено моделирование системы, состоящей из 108 молекул гептана и 108 молекул бензола. Моделирование велось последовательно в модели объединенных атомов и в полноатомной модели, с последовательным переходом от первой ко второй и обратно. Выигрыш по времени для исследованной нами системы при использовании модели объединенных атомов составил 13,4 раза от реального времени, затрачиваемого на проведение эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Комолкин, М. Г. Шеляпина. Метод молекулярной динамики: Учеб.-метод. пособие – СПб.: Изд-во XXX, 2007. – 59 с., ил.
2. А.Г. Гривцов. Методика численных экспериментов и динамика микрогетерогенных систем. // М.:Наука, 1987, с. 91.
3. B. Liu, H. Jiang, Y. Huang, S. Qu, and M.-F. Yu. Atomic-scale finite element method in multiscale computation with applications to carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 72, 035435, 2005. – 8 pages.
4. Eirik G. Flekkøy, Peter V. Coveney, and Gianni De Fabritiis. Foundations of dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E* 62, 2140 – 2157, 2000. Issue 2 – August 2000.
5. R. Delgado-Buscalioni and P. V. Coveney. Continuum-particle hybrid coupling for mass, momentum, and energy transfers in unsteady fluid flow. *Phys. Rev. E* 67, 046704, 2003. – 13 pages. Issue 4 – April 2003.
6. G. De Fabritiis, R. Delgado-Buscalioni, and P. V. Coveney. Multiscale Modeling of Liquids with Molecular Specificity. *Phys. Rev. Lett.* 97, 134501, 2006.
7. Xiaobo Nie, Mark O. Robbins, and Shiyi Chen. Resolving Singular Forces in Cavity Flow: Multiscale Modeling from Atomic to Millimeter Scales. *Phys. Rev. Lett.* 96, 134501, 2006.
8. Weinan E and Zhongyi Huang. Matching Conditions in Atomistic-Continuum Modeling of Materials. *Phys. Rev. Lett.* 87, 135501, 2001. – 4 pages. Issue 13 – September 2001.
9. Gabor Csányi, T. Albaret, M. C. Payne, and A. De Vita. “Learn on the Fly”: A Hybrid Classical and Quantum-Mechanical Molecular Dynamics Simulation. *Phys. Rev. Lett.* 93, 175503, 2004. – 4 pages. Issue 17 – October 2004.