Аннотация
Работа посвящена разработке и тестированию нового гибридного подхода Seamless Multi-Layer (SML), предназначенного для моделирования сложных материалов, в том числе неорганических кристаллов и аморфных структур. Подход основан на объединении квантово-механических (QM) и молекулярно-механических (MM) методов без необходимости параметризации интерфейса между ними. Проведены тестовые расчёты для систем SiO_2, B_2O_3 и Al_2O_3 с использованием суперкомпьютерных ресурсов. Полученные результаты демонстрируют высокую точность и стабильность метода SML, что подтверждает его потенциал для широкого применения в моделировании твёрдотельных материалов.

Тема работы
Новая схема разделения полной энергии для квантово-химических расчетов методом встроенного кластера.

Состав коллектива
Мысовский Андрей Сергеевич, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, к.ф.-м.н., контактный адрес: mysovsky@gmail.com
Богданов Александр Иванович, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, к.ф.-м.н., контактный адрес: alex.bogdanov2012@gmail.com

Финансовая поддержка
Государственное задание по Проекту **№ 0284-2021-0004,** «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол».

Научное содержание работы

Постановка задачи
Цель работы — разработка и тестирование нового гибридного (QM/MM) подхода для моделирования сложных материалов, особенно неорганических соединений и твёрдых тел. Традиционные QM/MM методы требуют трудоёмкой параметризации интерфейса между квантовой и классической областями, что затрудняет их применение для огромного разнообразия неорганических систем. Основная задача данной работы — предложить новую формулировку полной энергии системы, которая позволила бы избежать явной параметризации границы между квантовой и классической областями и упростила бы проведение расчётов для крупных систем.

Современное состояние проблемы
Современные исследования в области моделирования материалов показывают, что комбинированные методы, объединяющие квантово-механическое (QM) и молекулярно-механическое (MM) описание, являются ключевыми

инструментами для анализа свойств твёрдых тел, наноструктур и биомолекул. Однако, несмотря на большие успехи данных методов, существует ряд нерешённых проблем:

• высокая вычислительная сложность чисто квантово-механических расчётов ограничивает их применимость для систем с большим числом атомов;

• классические молекулярно-механические модели не способны адекватно описывать процессы с переносом заряда и химические реакции;

• интерфейс между QM и MM областями требует тщательной параметризации.

Наиболее известные программные реализации, такие как в ChemShell, ONIOM (Gaussian) и CP2K, активно применяются для органических и биохимических систем, но при переходе к неорганическим кристаллам их эффективность снижается. Главной причиной является необходимость подбора корректирующих потенциалов и псевдопотенциалов. Кроме того, недостатком традиционных QM/MM схем является несогласованность электростатического взаимодействия между слоями. В результате, при моделировании твёрдых тел возникают артефакты: искажение геометрии, неустойчивость оптимизации и зависимость результатов от выбора границы раздела. Развитие методов фрагментации направлено на решение этих проблем. Seamless Multi-Layer (SML) является одним из перспективных направлений.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Был разработан новый подход — Seamless Multi-Layer (SML), являющийся обобщением аддитивных и субтрактивных схем QM/MM. Формула полной энергии системы: $E = E_{QM}(1+2) - E_{QM}(2) + E_{MM}(2+3)$, где 1 — внутренняя квантовая область, 2 — внешняя квантовая область, 3 — классическая область. Преимущество метода — отсутствие необходимости параметризации интерфейса QM/MM.

Алгоритм SML

1. Разделение системы на три слоя (внутренний QM, внешний QM и MM).
2. Квантово-механический расчёт энергии внутреннего и внешнего QM-слоев в электростатическом поле MM.
3. Квантово-механический расчёт внешнего QM-слоя в поле MM.
4. Классический расчёт MM-слоя с внешним QM-слоем.
5. Комбинирование энергий по формуле SML.

Полученные результаты

Проведены тесты на кристаллических и аморфных материалах: α-кварц (SiO_2), β-кристобалит (SiO_2), B_2O_3 и α-Al_2O_3.

В данной работе была предложена общая формулировка многослойного подхода SML, позволяющая построить выражение полной энергии для произвольного числа фрагментов.

Новый подход SML обладает двумя ключевыми особенностями, которые отличают его от существующих методов. Первая и наиболее важная из них

касается описания интерфейса QM/MM: энергетические поправки для атомов на границе рассчитываются на том же уровне теории, что и сама подсистема QM (т.е. на квантово-химическом уровне). Это обеспечивает очень точное устранение ошибок и исключает необходимость параметризации интерфейса.
Вторая особенность представляет собой ограничение проекции плотности (DPC). Это ограничение обеспечивает способ разделения электронной плотности между фрагментами системы или, наоборот, объединения плотностей соседних фрагментов.
Возможности и проблемы нового метода были изучены на примере диоксида кремния, оксида бора и оксида алюминия. Тестовые расчёты выявили некоторые различия в применении простого метода SML и метода SML/DPC. Последний демонстрирует лучшую сходимость и производительность для ионизированной (положительно заряженной) внешней квантово-механической области, к которой он применяется. Также были рассмотрены возможные корректировки для нового метода.
Результаты тестовых расчётов SML для кристаллического и аморфного диоксида кремния и оксида бора обнадёживают. Они показывают, что даже в нынешней, ещё не совсем зрелой форме, метод SML уже пригоден для изучения силикатов, боросиликатов и других ионно-ковалентных кристаллических и аморфных соединений, и эти исследования можно проводить, не тратя время на параметризацию и настройку интерфейса.

Иллюстрации

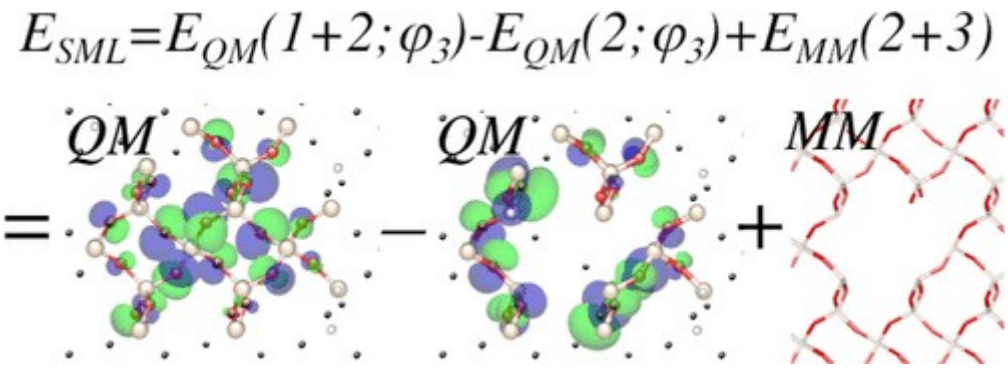

Рис. 1. Схема разложения полной энергии в методе SML.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы
На оборудовании ИВЦ НГУ была установлена модифицированная версия программного пакета PSI4, с его помощью проводились расчеты новым методом.

Перечень публикаций
Mysovsky A.S., Bogdanov A.I. Seampless-Multi-Layer (SML) – a novel total energy partition scheme for embedded and hybrid calculations // Journal of Chemical Theory and Computation, 2023, 19(23): 8839-8854. (IF 5.5), doi:10.1021/acs.jctc.3c00666

Mysovsky A.S., Bogdanov A.I. New Formulation of Hybrid QM/MM Method for Studying Crystalline and Amorphous Solids // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 87 (Suppl 1), S103–S110 (2023). doi:10.1134/S1062873823704476