

Lekce 9

Metoda molekulární dynamiky III

Technologie

Osnova

1. Výpočet sil
2. Výpočet termodynamických parametrů
3. Ekvilibrizační a simulační část MD simulace

Výpočet sil

Pohybové rovnice

$$m_k \ddot{\vec{r}}_k = \vec{F}_k, \quad \vec{F}_k = -\frac{\partial W}{\partial \vec{r}_k}$$

Určení sil $\vec{F}_1, \dots, \vec{F}_N$ je výpočetně nejnáročnější část MD simulace.

Předpoklad párové aditivity interakcí

$$W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N v_2^{(IJ)}(r_{IJ})$$
$$\vec{F}_K = -\sum_{J \neq K} v_2^{(KJ)'}(r_{KJ}) \frac{\vec{r}_{KJ}}{r_{KJ}} \equiv \sum_{J \neq K} \vec{F}_{KJ}$$

Matice \vec{F}_{KJ}

- vhodné v každém integračním kroku určit předem
- platí $\vec{F}_{KJ} = -\vec{F}_{JK} \Rightarrow$ celkem $N(N-1)/2$ členů,
($N = 100 \Rightarrow N(\vec{F}_{KJ}) = 4950$; $N = 1000 \Rightarrow N(\vec{F}_{KJ}) = 499500$)

Pozor!

Do sumy nutno zahrnout všechny podstatné příspěvky (nejen v rámci základní buňky), tedy $N \rightarrow +\infty$!

Výpočet sil

Klasifikace sil podle dosahu

Rozdělme prostor kolem K -té částice na kouli o poloměru R a se středem v této částici, $\mathbb{K}_R(K)$, a vnějšek této koule. Pak platí (částice jediného typu)

$$\vec{F}_K \approx \sum_{\substack{J \neq K \\ J \in \mathbb{K}_R(K)}} \vec{F}_{KJ} + \int_R^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \vec{F}(\vec{r}) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi,$$

kde

$$\vec{F}(\vec{r}) = -v_2'(r) \frac{\vec{r}}{r} \approx \frac{1}{r^\alpha} \vec{f}(\theta, \varphi),$$

a tedy

$$\vec{F}_K \approx \sum_{\substack{J \neq K \\ J \in \mathbb{K}_R(K)}} \vec{F}_{KJ} + \left[\int_R^{+\infty} \frac{1}{r^{\alpha-2}} dr \right] \cdot \left[\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \vec{f}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \right].$$

➤ pro $\alpha > 3$ je $\int_R^{+\infty} 1/r^{\alpha-2} dr$ konečný (a navíc $\rightarrow 0$ pro $R \rightarrow +\infty$)

krátkodosahové síly (dispersní, např. Lennardův-Jonesův potenciál)

➤ pro $\alpha \leq 3$ tento integrál diverguje ($\rightarrow +\infty$ pro libovolné R)

dalekodosahové síly (interakce bodových nábojů - Coulombův zákon)

Výpočet sil

Krátkodosahové síly

Volíme dostatečně velké R a integrální korekci zanedbáme

$$\vec{F}_K \approx \sum_{\substack{J \neq K \\ J \in \mathbb{K}_R(K)}} \vec{F}_{KJ}$$

Dlouhodosahové síly

Integrální korekci nelze zanedbat, používáme speciální techniky - **Ewaldova sumace**.

Výpočet termodynamických veličin

Vnitřní energie (U)

Celková energie systém $E \equiv \sum_{K=1}^N \frac{1}{2} M_K \vec{v}_K^2 + W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ se během MD simulace zachovává (mikrokanonický soubor):

$$U = \frac{N_A}{N} E,$$

N je počet částic v základní buňce

Teplota (T)

Obvykle počítáme pomocí kanonického ekvipartičního principu

$$\frac{3N-6}{2} k_B T_{KAN} = \overline{E_{KIN}} \equiv \sum_{K=1}^N \frac{1}{2} M_K \vec{v}_K^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{1}{2} M_K \vec{v}_K^2(t_i).$$

Pro mikrokanonický soubor bychom měli ale použít vzorec

$$\frac{3N-6}{2} k_B T_{\mu KAN} = \left[\overline{E_{KIN}^{-1}} \right]^{-1}$$

Pro $N \rightarrow +\infty$ ale platí $T_{\mu KAN} \approx T_{KAN}$.

Výpočet termodynamických veličin

Střední hodnota interakční (potenciální) energie (U_{int})

$$U_{\text{int}} = \frac{N_A}{N} \overline{W} = \frac{N_A}{N} \left[\sum_{K=1}^{N-1} \sum_{J=K+1}^N v_2(r_{KJ}) + \sum_{K=1}^N \sum_{j \in \mathbb{K}_R(K)} v_2(r_{Kj}) \right] + N_A \int_R^{+\infty} 4\pi r^2 \rho v_2(r) dr,$$

kde $\rho = N/V$ je hustota počtu částic, J a K indexují částice uvnitř základní buňky a j částice vně základní buňky. (Předpokládáme částice jediného typu.)

Tepelná kapacita (C_V)

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Parciální derivaci počítáme numericky

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{U(T + \Delta T) - U(T - \Delta T)}{2\Delta T} + o(\Delta T) \approx \frac{U(T + \Delta T) - U(T - \Delta T)}{2\Delta T}.$$

Výpočet termodynamických veličin

Tlak (P)

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 - \frac{2}{3V} \overline{W} = \left[\overline{W} \equiv \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \vec{r}_k \frac{\partial W}{\partial \vec{r}_k} \right] = 1 - \frac{1}{3\rho} \frac{1}{N} \overline{\sum_{k=1}^N \vec{r}_k \frac{\partial W}{\partial \vec{r}_k}} = 1 + \frac{1}{3\rho} \frac{1}{N} \overline{\sum_{k=1}^N \vec{r}_k \vec{F}_k}$$

$$\boxed{\frac{P}{\rho k_B T} = 1 + \frac{1}{3\rho} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \vec{r}_k(t_i) \vec{F}_k(t_i) \right]}$$

Ve vnitřní sumě sčítáme přes všechny částice uvnitř základní buňky.

Ekvilibrizační a simulační část MD simulace

MD simulace ($\tau = \tau_E + \tau_S$) = ekvilibrizace (τ_E) + simulace (τ_S).

Ekvilibrizace

Prvořadá otázka

Jak dlouhá musí být ekvilibrizace ($\tau_E = ?$).

Nepříliš povzbudivá odpověď

Neexistuje jednoznačné pravidlo, závisí na studovaném modelu a počítaných veličinách.

Postup

Sledujeme časový vývoj okamžitých hodnot vybraných veličin:

- potenciální energie,
- kinetické energie (tedy „okamžité teploty“),
- veličin, které počítáme (např. viriál).

Dvě možnosti

- systematický drift \Rightarrow **ekvilibrizace**,
- náhodný šum kolem jisté střední hodnoty \Rightarrow **simulace**.

Ekvilibrační a simulační část MD simulace

Simulace

Záznam dat k dalšímu zpracování.

- **průběžný záznam** polohových vektorů a rychlostí částic (event. i sil), výpočet středních hodnot na závěr
 - šetří výpočetní čas (v budoucnu můžeme dopočítat jakýkoliv parametr, který nebyl do výpočtů původně zahrnut),
 - velmi velké nároky na paměť (1000 částic, 100 000 simulačních kroků, záznam ve dvojnásobné přesnosti: polohy - 2,24 GB, rychlosti - 2,24GB, síly - 1,1TB)

- **průběžný výpočet** předem definovaných parametrů
 - šetří paměť,
 - při rozšíření množiny sledovaných parametrů nutno celou simulaci zopakovat.

Doporučená literatura

I. NEZBEDA, J. KOLAFKA, M. KOTRLA

Úvod do počítačových simulací, kap. 5
Karolinum, Praha 2003

D. C. RAPAPORT

The Art of Molecular Dynamics Simulations, kap. 3, 4
Cambridge University Press, Cambridge 2004

M. M. WOOLFSON, G. J. PERT

An Introduction to Computer Simulation, kap. 1.3, 2
Oxford University Press, New York 1999

A. HINCHLIFFE

Molecular Modelling for Beginners, kap. 9
J. Wiley, Chchester 2006