

Семинар 6: Функция переключения для невалентных взаимодействий

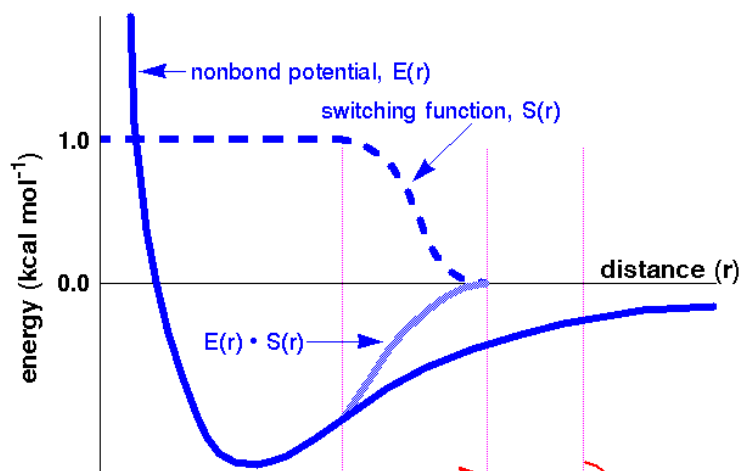


Рис. 1: Потенциал Леннарда-Джонса (сплошная синяя линия), функция переключения (пунктирная синяя линия) и потенциал, подверженный переключению (светло-синяя линия)

Рассмотрим произвольный бинарный потенциал $V(\mathbf{r})$ ($\mathbf{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$) с функцией переключения $sw(\mathbf{r})$:

$$V^{sw}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})sw(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N V_{ij}(r_{ij})sw_{ij}(r_{ij}) \quad (1)$$

Согласно правилу взятия производной от произведения, атомарная сила, действующая на

атом l по градиенту этого потенциала:

$$\begin{aligned}\vec{f}_l(\mathbf{r}) &= -\nabla_l V^{sw} = -\nabla_l \left(\sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N V_{ij}(r_{ij}) sw_{ij}(r_{ij}) \right) \\ &= -\sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N (\nabla_l V_{ij}(r_{ij})) sw_{ij}(r_{ij}) + V_{ij}(r_{ij}) (\nabla_l sw_{ij}(r_{ij}))\end{aligned}\quad (2)$$

Вычисление атомарной силы потенциала с переключением может быть сделано двумя способами: явно и неявно. При явном подходе, уравнение 2 нужно разложить, используя явную форму потенциала $V(r)$. При неявном подходе, все четыре члена в уравнении. 2 необходимо рассчитывать независимо и потом использовать эти значения при расчёте \vec{f}_l . Выбор подхода должен делаться из соображений производительности алгоритма и зависит от математической записи потенциала $V(r)$.

Функция переключения $sw(r)$ задаётся как [1]:

$$sw_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{when } r_{ij} \leq r_{on} \\ \frac{(r_{off}^2 - r_{ij}^2)^2 (r_{off}^2 + 2r_{ij}^2 - 3r_{on}^2)}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3} & \text{when } r_{on} < r_{ij} \leq r_{off} \\ 0 & \text{when } r_{ij} > r_{off} \end{cases}\quad (3)$$

где r_{on} и r_{off} - радиусы переключения и обрезки соответственно.

Так как случаи, когда $r_{ij} \leq r_{on}$ или $r_{ij} > r_{off}$ тривиальны, рассмотрим условия когда $r_{on} < r_{ij} \leq r_{off}$.

0.1 Неявный способ расчёта потенциала с переключением

Необходимо вычислить $V_{ij}(r_{ij})$, $\nabla_l V_{ij}(r_{ij})$, $sw_{ij}(r_{ij})$ и $\nabla_l sw_{ij}(r_{ij})$. Так как все эти значения могут быть рассчитаны независимо, рассмотрим нахождение $sw_{ij}(r_{ij})$ и $\nabla_l sw_{ij}(r_{ij})$. Из уравнения 3 ($r_{on} < r_{ij} \leq r_{off}$), получим:

$$sw_{ij}(r_{ij}) = \frac{2}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3} (r_{off}^2 - r_{ij}^2)^2 \left(\frac{r_{off}^2 - 3r_{on}^2}{2} + r_{ij}^2 \right)\quad (4)$$

Так как r_{on} и r_{off} постоянны, можно предварительно рассчитать и хранить значения для:

$$C_1^{sw} = \frac{2}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3}, C_2^{sw} = r_{off}^2, \text{ and } C_3^{sw} = \frac{r_{off}^2 - 3r_{on}^2}{2} \quad (5)$$

Тогда, уравнение 3 при условии $r_{on} < r_{ij} \leq r_{off}$ можно записать как:

$$sw_{ij}(r_{ij}) = C_1^{sw} (C_2^{sw} - r_{ij}^2)^2 (C_3^{sw} + r_{ij}^2) \quad (6)$$

Используя уравнение 3 ($r_{on} < r_{ij} \leq r_{off}$), так же можно вычислить и $\nabla_l sw_{ij}(r_{ij})$:

$$\begin{aligned} \nabla_l sw_{ij}(r_{ij}) &= \\ &= \frac{1}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3} \left[2 (r_{off}^2 - r_{ij}^2) (-2r_{ij}) (r_{off}^2 + 2r_{ij}^2 - 3r_{on}^2) + (r_{off}^2 - r_{ij}^2)^2 4r_{ij} \right] \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} = \\ &= \frac{1}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3} \left[-4r_{off}^4 - 8r_{off}^2 r_{ij}^2 + 12r_{off}^2 r_{on}^2 + 4r_{ij}^2 r_{off}^2 + 8r_{ij}^4 - 12r_{ij}^2 r_{on}^2 + 4r_{off}^4 - \right. \\ &\quad \left. - 8r_{off}^2 r_{ij}^2 + 4r_{ij}^4 \right] \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} = \frac{1}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3} \left[12r_{ij}^4 - 12r_{ij}^2 r_{off}^2 - 12r_{ij}^2 r_{on}^2 + 12r_{off}^2 r_{on}^2 \right] \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} = \\ &= \frac{12}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3} (r_{ij}^2 - r_{off}^2) (r_{ij}^2 - r_{on}^2) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (7)$$

При использовании предварительно посчитанных значений для:

$$C^{dsw} = \frac{12}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3}, r_{off}^2, \text{ and } r_{on}^2 \quad (8)$$

Уравнение 7 можно записать как:

$$\nabla_l sw_{ij}(r_{ij}) = C^{dsw} (r_{ij}^2 - r_{off}^2) (r_{ij}^2 - r_{on}^2) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (9)$$

Список литературы

- [1] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus, “CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations,” *J. Comput. Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 187–217, 1983.