

Семинар 10: Рассчёт потенциала ковалентных углов

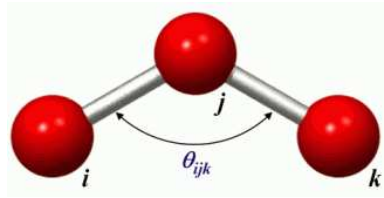


Рис. 1: Схематическое изображение трёх атомов, взаимодействующих через потенциал ковалентных углов. Показано три атома i , j и k и угол θ_{ijk} .

Потенциал ковалентного угла задаётся следующим выражением:

$$V_{angles} = \sum_{angles} \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_0)^2 \quad (1)$$

Вводя триплет атомов (i, j, k) , взаимодействующих через потенциал угла (Fig. 1) и набор всех углов в рассматриваемой системе, A , можно переписать предыдущее уравнение как:

$$V_{angles} = \sum_{(i,j,k) \in A} \frac{k_{ijk}^{\theta}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (2)$$

Сила, действующая на атом l из-за потенциала углов тогда:

$$\vec{f}_l = -\nabla_l V_{angles} = -\nabla_l \left(\sum_{(i,j,k) \in A} \frac{k_{ijk}^{\theta}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \right) = - \sum_{(i,j,k) \in A} k_{ijk}^{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) \nabla_l \theta_{ijk} \quad (3)$$

Так как численно легче получить $\cos \theta_{ijk}$ and $\sin \theta_{ijk}$, перейдём к представлению через \cos

и sin:

$$\theta_{ijk} = \arccos(\cos \theta_{ijk}), \quad (4)$$

и

$$\nabla_l \theta_{ijk} = \nabla_l (\arccos(\cos \theta_{ijk})) = -\frac{1}{\sqrt{1 - \cos^2 \theta_{ijk}}} \nabla_l \cos \theta_{ijk} = -\frac{\nabla_l \cos \theta_{ijk}}{\sin \theta_{ijk}}. \quad (5)$$

Введя обозначения для векторов, соединяющих атомы i , j и k в триplete как $\vec{r}_{ji} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ и $\vec{r}_{jk} = \vec{r}_k - \vec{r}_j$, получим:

$$\cos \theta_{ijk} = \frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{|\vec{r}_{ji}| |\vec{r}_{jk}|} = \frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji} r_{jk}} \quad (6)$$

Здесь, $\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}$ – скалярное произведение векторов \vec{r}_{ji} и \vec{r}_{jk} . Очевидно, что $\nabla_l \cos \theta_{ijk}$ равно нулю, если атом l не является одним из атомов тройки (i, j, k) . Рассмотрим все три возможных случая ($l = i$, $l = j$ и $j = k$) по отдельности. Используя уравнение 6, можно получить:

$$\begin{aligned} \nabla_l \cos \theta_{ijk} \Big|_{l=i} &= \nabla_l \left(\frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji} r_{jk}} \right) \Big|_{l=i} = \left(\frac{1}{r_{ji} r_{jk}} \nabla_l (\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}) - \frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji}^2 r_{jk}} \nabla_l r_{ji} \right) \Big|_{l=i} = \\ &= \frac{1}{r_{ji} r_{jk}} \vec{r}_{jk} - \frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji}^2 r_{jk}} \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}} = \frac{1}{r_{ji}} \left[\frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}} \right], \\ \nabla_l \cos \theta_{ijk} \Big|_{l=k} &= \nabla_l \left(\frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji} r_{jk}} \right) \Big|_{l=k} = \left(\frac{1}{r_{ji} r_{jk}} \nabla_l (\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}) - \frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji} r_{jk}^2} \nabla_l r_{jk} \right) \Big|_{l=k} = \\ &= \frac{1}{r_{ji} r_{jk}} \vec{r}_{ji} - \frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji} r_{jk}^2} \frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}} = \frac{1}{r_{jk}} \left[\frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}} \right], \text{ and} \\ \nabla_l \cos \theta_{ijk} \Big|_{l=j} &= \nabla_l \left(\frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji} r_{jk}} \right) \Big|_{l=j} = \left(\frac{1}{r_{ji} r_{jk}} \nabla_l (\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}) - \frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji}^2 r_{jk}} \nabla_l r_{ji} - \frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji} r_{jk}^2} \nabla_l r_{jk} \right) \Big|_{l=j} = \\ &= -\frac{1}{r_{ji} r_{jk}} \vec{r}_{jk} - \frac{1}{r_{ji} r_{jk}} \vec{r}_{ji} + \frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji}^2 r_{jk}} \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}} + \frac{\vec{r}_{ji} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ji} r_{jk}^2} \frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}} = \\ &= \frac{1}{r_{ji}} \left[\cos \theta_{ijk} \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}} - \frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}} \right] + \frac{1}{r_{jk}} \left[\cos \theta_{ijk} \frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}} - \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}} \right] = \\ &= -\nabla_l \cos \theta_{ijk} \Big|_{l=i} - \nabla_l \cos \theta_{ijk} \Big|_{l=k} \end{aligned} \quad (7)$$

Таким образом, используя уравнения 3, 5 и 7, можно вычислить все три силы \vec{f}_i , \vec{f}_j and

\vec{f}_k , действующие на атомы триплета (i, j, k) из-за потенциала угла между атомами i, j и k при помощи следующих соотношений:

$$\begin{aligned}\vec{f}_i &= k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) \left(-\frac{1}{\sin \theta_{ijk}} \right) \frac{1}{r_{ji}} \left[\cos \theta_{ijk} \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}} - \frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}} \right] \\ \vec{f}_k &= k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) \left(-\frac{1}{\sin \theta_{ijk}} \right) \frac{1}{r_{jk}} \left[\cos \theta_{ijk} \frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}} - \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}} \right] \\ \vec{f}_j &= -\vec{f}_i - \vec{f}_k\end{aligned}\tag{8}$$

1 Распараллеливание по тройкам взаимодействующих частиц

Для того, чтобы избежать тройного расчёта сил для потенциала углов на ГП, можно использовать алгоритм, в котором каждый поток рассчитывает значение потенциала для тройки частиц (Ур. 8). При этом силы, действующие на взаимодействующие частицы, вычисляются лишь один раз, а полученные значения сохраняются в различных ячейках глобальной памяти ГП. Затем все силы, действующие на отдельную частицу, суммируются для вычисления результирующей силы. Использование этого подхода требует дополнительных обращений к памяти и разработки отдельной процедуры, выполняющей итоговое суммирование. В следующем фрагменте псевдокода алгоритма для расчёта сил, число потоков A равно количеству триплетов (i, j, k) в системе, и каждый поток вычисляет силы для отдельного триплета:

Алгоритм 1: Расчёт сил взаимодействия между частицами (реализация для ГП с использованием подхода распараллеливания по взаимодействующим тройкам частиц).

- 1: $a \leftarrow$ индекс потока вычислений на ГП {равен индексу угла}
- 2: $angle \leftarrow angles[a]$
- 3: $par \leftarrow AngleParameters[a]$ {параметры угла a }
- 4: $i \leftarrow angle.i$ { i -тая частица угла}
- 5: $j \leftarrow angle.j$ { j -тая частица угла}
- 6: $k \leftarrow angle.k$ { k -тая частица угла}

- 7: $shift_i \leftarrow angle.shift_i$ {позиция в массиве сил для i -той частицы}
- 8: $shift_j \leftarrow angle.shift_j$ {позиция в массиве сил для j -той частицы}
- 9: $shift_k \leftarrow angle.shift_k$ {позиция в массиве сил для k -той частицы}
- 10: $\vec{r}_i \leftarrow \vec{r}[i]$ {координаты i -той частицы}
- 11: $\vec{r}_j \leftarrow \vec{r}[j]$ {координаты j -той частицы}
- 12: $\vec{r}_k \leftarrow \vec{r}[k]$ {координаты k -той частицы}
- 13: $\vec{f}_i \leftarrow f_i(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k, par)$
- 14: $\vec{f}_k \leftarrow f_k(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k, par)$
- 15: $\vec{f}_j \leftarrow -\vec{f}_i - \vec{f}_k$
- 16: $\vec{f}_i \Rightarrow \vec{F}[i][shift_i]$ {сохранение значение силы для i -той частицы}
- 17: $\vec{f}_j \Rightarrow \vec{F}[j][shift_j]$ {сохранение значение силы для j -той частицы}
- 18: $\vec{f}_k \Rightarrow \vec{F}[k][shift_k]$ {сохранение значение силы для k -той частицы}

Каждому потоку соответствует один угол с тем же индексом a , который идентифицирует поток. Поток считывается информация о потенциале из вектора $angle$ и о значениях постоянных параметров par из вектора $AngleParameters$, определяются взаимодействующие частицы i , j и k их координаты $(r_i, r_j$ и $r_k)$, а также адреса глобальной памяти, по которым необходимо сохранять значения сил $(shift_i, shift_j$ и $shift_k)$. В массиве F значения сил сохраняются на позициях, соответствующих индексу частицы i , j и k (строки) и параметрам $shift_i, shift_j$ и $shift_k$ (столбцы). В массиве $angles$ итоговые позиции i и $shift_i$ для i -той частицы должны быть индивидуальны для каждой из частиц с тем, чтобы вычисленные значения сил сохранялись в глобальной памяти ГП по различным адресам. Это позволяет избежать конфликтов памяти, но требует разработки дополнительного ядра, выполняющего суммирование всех сил, действующих на определённую частицу, которые хранятся в массиве F (Алгоритм 4):

Алгоритм 5: Ядро сложения для вычисления результирующей силы.

- 1: $i \leftarrow$ индекс потока вычислений на ГП {равен индексу частицы}
- 2: $\vec{f}_i \leftarrow 0$ {результатирующая сила (определяется одним слагаемым потенциала)}
- 3: $P_i \leftarrow P_p[i]$ {число пар с участием i -той частицы}

```
4: for  $p = 0$  to  $P_i - 1$  do  
5:    $\vec{d}f \leftarrow \vec{F}[i][p]$   
6:    $\vec{f}_i \leftarrow \vec{f}_i + \vec{d}f$   
7: end for  
8: Output:  $\vec{f}_i$ 
```

Переменная P_i используется для счёта частиц, парных по отношению к i -той (для одной из потенциальных функций). Результирующая сила для i -той частицы (f_i) рассчитывается суммированием всех сил, вычисленных до этого ($F[i][p]$, строка 12-13 в алгоритме 4). Эта часть программы может быть встроена в интегрирующее ядро для сокращения количества вычислительных ядер.