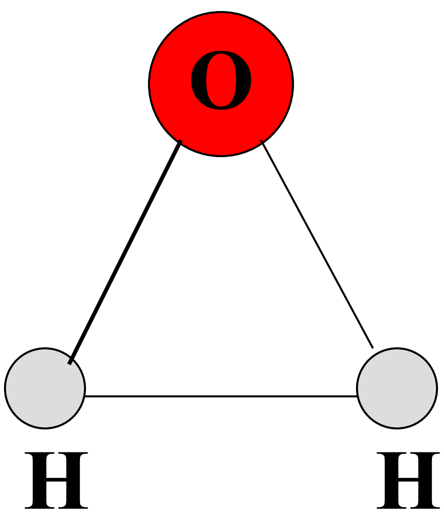
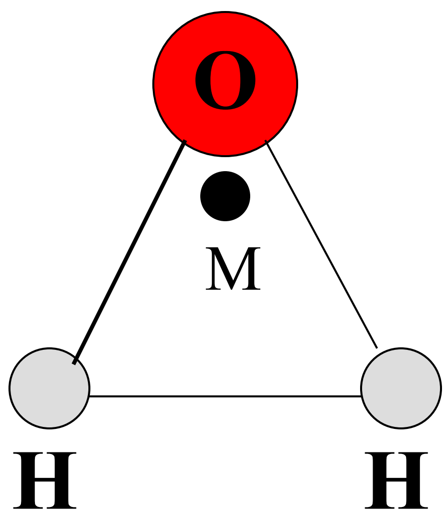
Л.15. Молекулярна динаміка з врахуванням обертових ступенів вільності

- Молекулярні рідини
- Ефективні сайти, що враховують розподіл електронної густини

Модель води SPC/E



TIP4P



q_O=0

q_H=0.52

q_M=-1.04 m_M=0

Як розв'язувати рівняння руху?

Рівняння руху динаміки жорстких тіл

Жорстке тіло є набором точкових атомів, локальна геометрія яких є інваріантна в часі. Розв'язування рівнянь руху ітеративними иетодами типу SHAKE є часто пробематичним, або і неможливим (наприклад лінійні молекули).

Жорстке тіло можна задати за допомогою тензора моментів інерції **I** з компонентами

$$I_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\sum_{sites} m r_\alpha r_\beta$$

r_α- відстань від центру мас R_{cm}

Завжди можна вибрати таку систему координат, щоб тензор інерції був діагональним і компоненти, щоб задовольняли умові:

Рівняння руху динаміки жорстких тіл

$$I_{xx} \geq I_{yy} \geq I_{zz}$$

Тоді орієнтація локальної системи координат по відношенню до загальної фіксованої системи координат задається чотирикомпонентним вектором (кватерніоном)

$$Q = (q_0, q_1, q_2, q_3)$$

Умова нормування

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$$

Кватерніони

$$q_0 = \cos(\frac{\theta}{2})\cos(\frac{\phi+\varphi}{2}) \qquad q_1 = \sin(\frac{\theta}{2})\cos(\frac{\phi-\varphi}{2})$$

$$q_2 = \sin(\frac{\theta}{2})\sin(\frac{\phi-\varphi}{2}) \qquad q_3 = \cos(\frac{\theta}{2})\sin(\frac{\phi+\varphi}{2})$$

θ, ϕ, φ -кути Ейлера

Матриця переходу від локальної системи координат до фіксованої є така:

$$R = \begin{bmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1 q_2 - q_0 q_3) & 2(q_1 q_3 + q_0 q_2) \\ 2(q_1 q_2 + q_0 q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2 q_3 - q_0 q_1) \\ 2(q_1 q_3 - q_0 q_2) & 2(q_2 q_3 + q_0 q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{bmatrix}$$

Рівняння руху динаміки жорстких тіл

Якщо $\vec{d}_i$ є положенням і-го вузла в жорсткому тілі відносно центру мас, то його розташування в фіксованій системі координат задається

$$\vec{d}_i^{\,fix} = R\vec{d}_i$$

Нехай тепер на жорстке тіло діє загальна сила $\vec{F}$, яка є сумарною сило, що діє на всі вузли :

$$\vec{F} = \sum_i \vec{f}_i$$

Рівняння руху динаміки жорстких тіл

Рух жорсткого тіла розбивається на трансляційний та обертовий. Трансляційний інтегрується за допомогою стандартних алгоритмів, наприклад leapfrog чи Верле.

$$\vec{v}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)=\vec{v}\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)+\Delta t\,\frac{\vec{F}(t)}{M}$$

Повна сила

Повна маса

$$\vec{r}(t+\Delta t)=\vec{r}(t)+\Delta t\,\vec{v}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)$$

Обертовий момент, що діє на тіло у фіксованій системі є:

$$\vec{T}^{fix}=\sum_i \vec{d}_i^{fix}\times\vec{f}_i$$

Рівняння руху динаміки жорстких тіл

В локальній системі координат:

$$\vec{T} = R^T \vec{T}^{fix} + \vec{\eta}$$

де

$$\eta_x = (I_{yy} - I_{zz})\omega_y \omega_z$$

та інші циклічні перестановки

Кутова швидкість в локальній системі координат може також бути проінтегрована алгоритмом leapfrog

$$\vec{\omega}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{\omega}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t I^{-1} \vec{T}(t)$$

Рівняння руху динаміки жорстких тіл

Однак, тепер треба знайти значення кватерніонів у новий момент часу. Для цього існує алгоритм кватерніонів Фінчема

$$Q(t+\Delta t) = Q(t) + \frac{\Delta t}{2}\left(\Theta(t)W(t) + \Theta(t+\Delta t)W(t+\Delta t)\right)$$

де

$$W = (0, \vec{\omega})^T\,\Theta$$

Проблема !!!

а матриця Θ є означена наступним чином

$$\Theta = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & -q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & q_2 & q_1 & q_0 \end{bmatrix}$$

Рівняння руху динаміки жорстких тіл

Рівняння для Θ розв'язується ітеративно використовуючи як нульове наближення

$$Q(t+\Delta t) = Q(t) + \Delta t \Theta(t) W(t)$$

Звичайно використовуються 3-4 ітерації.

На кожному часовому кроці накладається додаткова умова, що

$$|Q| = 1$$

Термостати та баростати: окремі термостати під'єднуються для контролю температури до трансляційних та обертових швидкостей. Баростат взаємодіє лише з трансляційними ступенями вільності.

Рівняння руху динаміки зв’язаних жорстких тіл

Інколи бувають два або більше жорстких тіл пов’язані між собою зв’язком по відстані. Для цього використовується алгоритм QSHAKE, який узагальнює алгоритм SHAKE з кватерніоніми

При інтегруванні рівнянь динаміки жорстких тіл додатковий зв’язок буде приводити до додаткової сили та обертового моменту, що діють на жорсткі тіла, пов’язані між собою зв’язком по відстані – аналогічно як в SHAKE.