

分子建模与模拟导论

王延颢

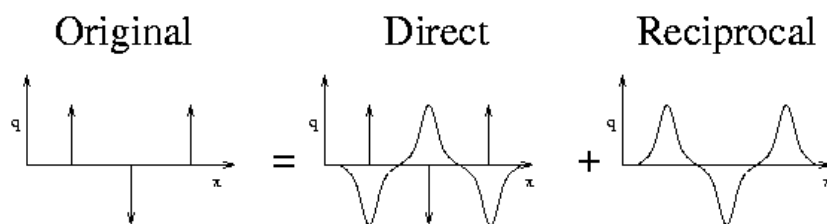
2012 年 12 月 28 日

12. 高级技术

12.1. Ewald Summation

12.1.1. 基本的 Ewald Summation

在周期边界条件的模拟中，长程力无法直接做截断。此时可以采用 Ewald Summation 的技术计算周期边界条件下的长程作用。Ewald Summation 的基本思想是运用高斯型分布的屏蔽电荷，把点电荷的长程作用分成实空间和傅里叶（Fourier）空间两个短程部分，并在两个空间分别做截断。



(By Dr. John A. Board at Duke University)

在周期边界条件下，点电荷产生的势能

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|} \quad (12.1)$$

其中 $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \cdot L$ ，求和号上的撇号表示去掉 $i = j$ 时 $\vec{n} = 0$ 的求和。给定高斯形式的屏蔽电荷分布

$$\rho_i(\vec{r}) = q_i \alpha^3 \exp(-\alpha^2 r^2) / \pi^{\frac{3}{2}} \quad (12.2)$$

做傅里叶变换，通过数学推导最终得到在真空中的作用势能为

$$E_p(\varepsilon_s = 1) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\sum_{|\vec{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\vec{k} \neq 0} q_i q_j \frac{4\pi^2}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij})\right) - \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right) \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2 \right] \quad (12.3)$$

其中 $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(l_x, l_y, l_z)$ ，互补误差函数 $\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$ 。第一项是相互作用在实空间的表达式，第二项是傅里叶空间的表达式，第三项扣除前两项多余计算的点电荷的自作用。前三项合起来给出 Ewald Summation 在理想导体 ($\varepsilon_s = \infty$) 中的表达式，加上第四项得到在真空中的表达式。

如果使用固定的截断距离参数，Ewald Summation 的计算复杂度为 $O(N^2)$ ，而如果动态优化截断距离参数，可以使 Ewald Summation 的复杂度降为 $O\left(N^{\frac{3}{2}}\right)$ 。

12.1.2. Particle Mesh Ewald (PME)

为了进一步降低 Ewald Summation 的计算复杂度，PME 方法把计算空间离散化成格点，从而可以使用快速傅里叶(Fast Fourier Transform, FFT)算法，把计算复杂度降为 $O(N \ln N)$ 。有时也用 PPPM (Particle-Particle Particle-Mesh) 指代这一类方法，二者的定义严格区分的话有细微的差别。这一类方法适用于电荷的空间分布比较均匀的体系。

12.1.3. Fast Multipole 方法

把点电荷组合为团簇，把团簇看作整体计算团簇间的相互作用，从而把计算复杂度降为 $O(N)$ 。这一方法适用于电荷的空间分布涨落很大的情形。

12.2. 邻居列表 (Neighbor Lists) 算法

在 MD 模拟中，为了计算粒子间的力，需要遍历粒子对，计算 $\frac{N(N-1)}{2}$ 次距离，非常耗时。邻居列表算法利用作用力可以做截断的特性，对距离较远的粒子不用计算距离即可认定作用力为零，从而把计算复杂度从 $O(N^2)$ 降为 $O(N)$ 。

12.2.1. Verlet Neighbor List

对于模拟体系中的每个粒子建立一个邻近粒子的列表，当粒子移动后自动更新列表。适用于 $N < 1000$ 的情况。

12.2.2. Cell Index Method (Linked List Method)

把空间分成立方格子，格子的边长略大于作用力的截断距离。每次只计算当前粒子与所在格子及邻近格子中的粒子的距离，再远的格子中的粒子的作用力肯定为零。对于三维情况，一共需要计算当前粒子与 27 个格子中的粒子的距离。适用于大规模的并行计算。

12.3. 势能列表

把力和势能函数的离散化数值存在列表中，并用样条插值计算实际的力和势能，从而加快力和势能的计算。