

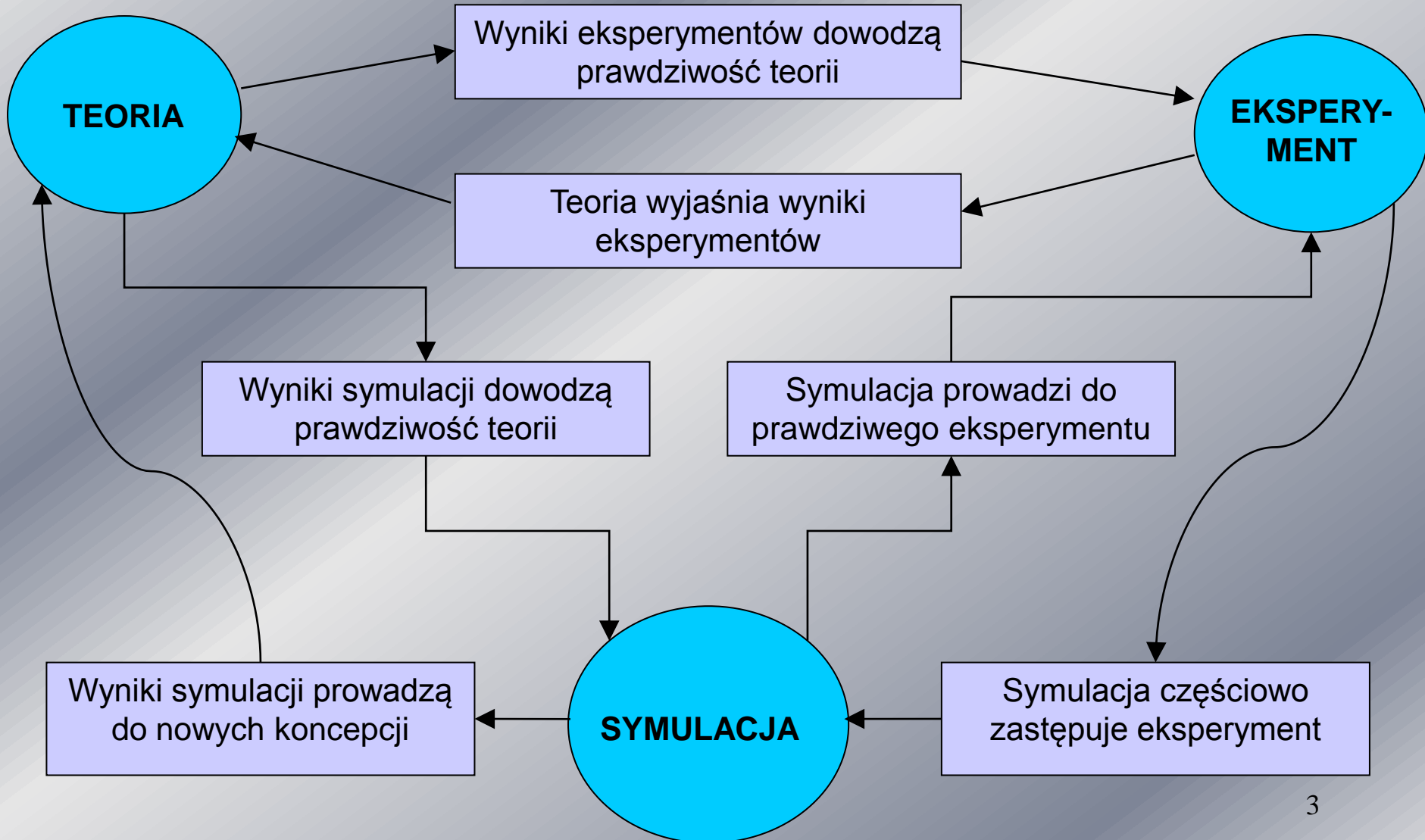
**Wybrane zagadnienia weryfikacji  
i walidacji symulacji komputerowych  
procesów rzeczywistych metodą  
dynamiki molekularnej**

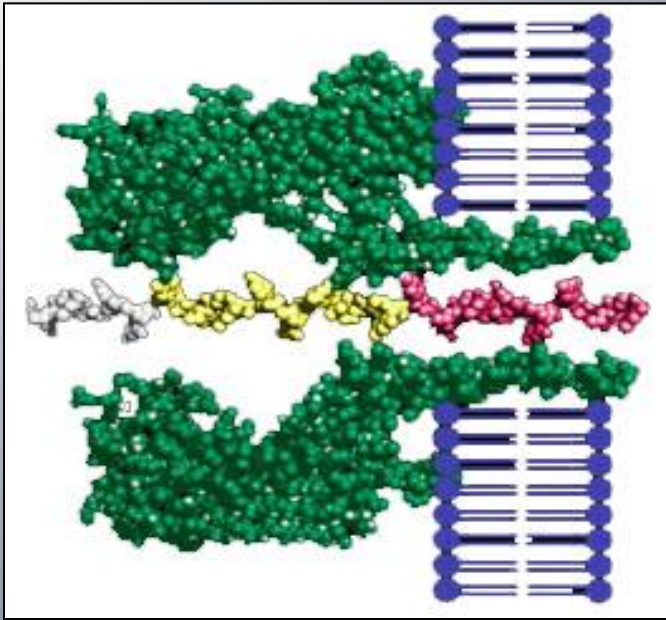
Janusz Bytnar

# Plan prezentacji:

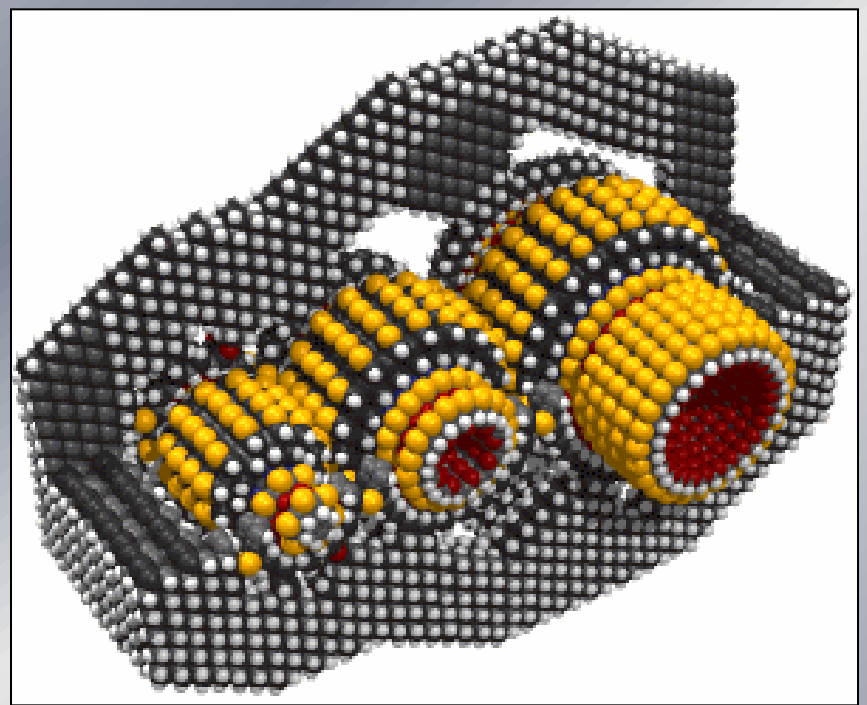
- **Motywacja**
- **Metoda Dynamiki Molekularnej**
- **Metodologia**
- **Wyniki**

# Symulacja komputerowa

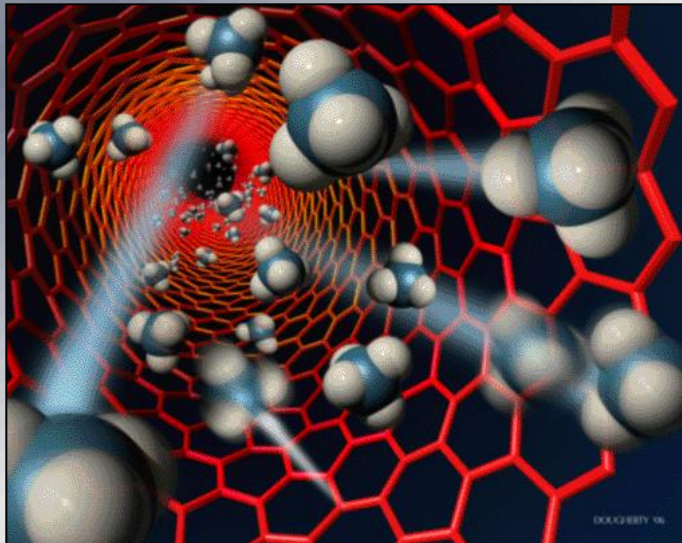




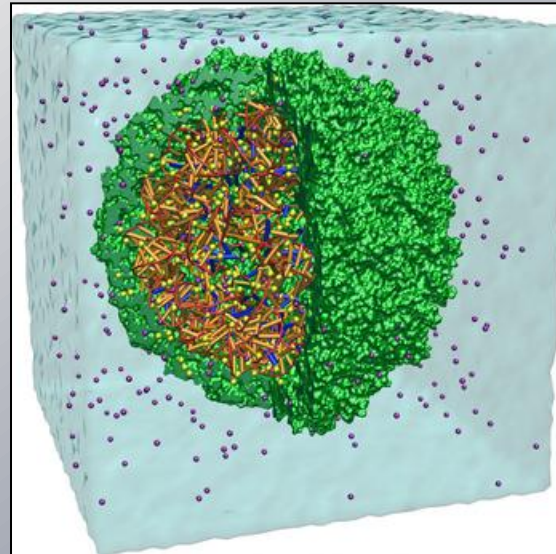
Biomolekularny nanopor do analizowania pojedynczych molekuł RNA i DNA. Autorzy: *Mark Akeson i David Deamer*



Przykładowy projekt molekularnej skrzyni biegów. Autor: *Mark Sims*



Molekuły metanu przepływające przez nanorurkę węglową. Autor: *Scott Dougherty*



Widok z symulacji komputerowej wirusa. Autor: *Anton Arkhipov*

# Podstawowe definicje:

**Weryfikacja** – proces, który ma za zadanie odpowiedzieć na pytanie czy badany model obliczeniowy został poprawnie rozwiązany poprzez zawarte w programie symulującym algorytmy

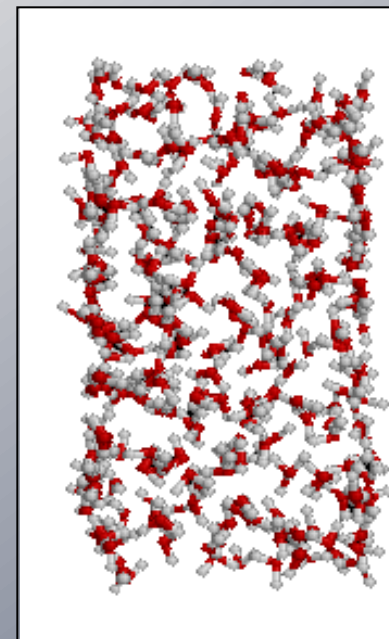
**Walidacja** – proces, który ma za zadanie odpowiedzieć na pytanie w jakim stopniu model obliczeniowy jest reprezentacją rzeczywistego

# Motywacja

- **Brak opracowanych metod weryfikacji i walidacji dla metody Dynamiki Molekularnej**
- **Podstawowym problemem jest brak wyników eksperymentalnych w nano – skali.**

# Działanie metody Dynamiki Molekularnej

- **Obliczanie sił oddziaływań międzycząsteczkowych**
- **Wyznaczenie nowych położeń i pędów dla każdej cząstki**
- **Gromadzenie danych do wyznaczenia wielkości makroskopowych**



# MD - szczegóły symulacji

## Obliczanie sił:

$$\mathbf{F}_i = \sum_j \sum_{\beta} \sum_{\alpha} \mathbf{f}_{i\alpha j\beta} + \sum_l \mathbf{f}_{il}$$

$\mathbf{f}_{i\alpha j\beta}$  – oddziaływania krótkiego zasięgu typu van der Waalsa

$$\mathbf{f}_{il} = -\nabla_{r_l} U_e$$

$\mathbf{f}_{il}$  – oddziaływania pochodzenia kulombowskiego (elektrostatyczne)

$$\mathbf{f}_{i\alpha j\beta} = -\nabla_{r_{\beta}} \Phi_{i\alpha j\beta}(r_{i\alpha j\beta})$$

## Równania ruchu:

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{F}_i$$

$$I_i \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}}_i - \boldsymbol{\omega}_i \times I_i \cdot \boldsymbol{\omega}_i = \mathbf{N}_i$$

$$M_i = \sum_{\alpha} m_{i\alpha}(r_{i\alpha})$$

$$\mathbf{N}_i = \sum_{\alpha} (\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{R}_i) \times \mathbf{f}_{i\alpha}$$

$\mathbf{F}_i$  – siła działająca na molekułę  $i$ ;  
 $\mathbf{R}_i$  – położenie środka masy molekuły  $i$ ;  
 $I_i$  – tensor momentu bezwładności molekuły  $i$ ;  
 $m_{i\alpha}$  – masa atomu  $\alpha$  molekuły  $i$ ;  
 $\mathbf{f}_{i\alpha}$  – siła działająca na atom  $\alpha$  molekuły  $i$

$M_i$  – masa molekuły  $i$ ;  
 $\boldsymbol{\omega}_i$  – prędkość obrotowa molekuły  $i$ ;  
 $\mathbf{N}_i$  – moment obrotowy molekuły  $i$ ;  
 $r_{i\alpha}$  – położenie atomu  $\alpha$  molekuły  $i$



# Algorytm Dynamiki Molekularnej

## Etapy symulacji układu molekularnego:

- Inicjowanie układu molekularnego
- Etap równoważenia układu molekularnego
- Etap realizacji

## Dynamika Molekularna

### Punkt startowy symulacji

Przypisywanie współrzędnych początkowych dla molekuł na podstawie jednego z modeli sieci krystalicznych oraz nadanie im prędkości zgodnie z rozkładem Maxwella-Boltzmana

### Obliczanie sił

Obliczenie sumy sił oddziałujących na każdą z molekuł:

$$F_i = \sum_j F_{ij}$$

### Dane wyjściowe

Obliczenie statycznych i termodynamicznych parametrów systemu:

energii, temperatury, ciśnienia...

jeśli zachodzi potrzeba:

zapamiętanie w:  
<pliku trajektorii>

Na końcu obiegu:

Zapamiętanie  
w <pliku danych>

zespołu średnich i błędów

Pętla MD powtarzana  
w każdym kroku  
czasowym

### Rozwiązanie równań

Integralne równania ruchu Newtona dla każdej molekuły

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i}$$

### Ruch cząstek

Wyznaczenie nowych położeń oraz prędkości dla każdej molekuły:

$$r_i(t) \rightarrow r_i(t + \Delta t)$$

$$v_i(t) \rightarrow v_i(t + \Delta t)$$

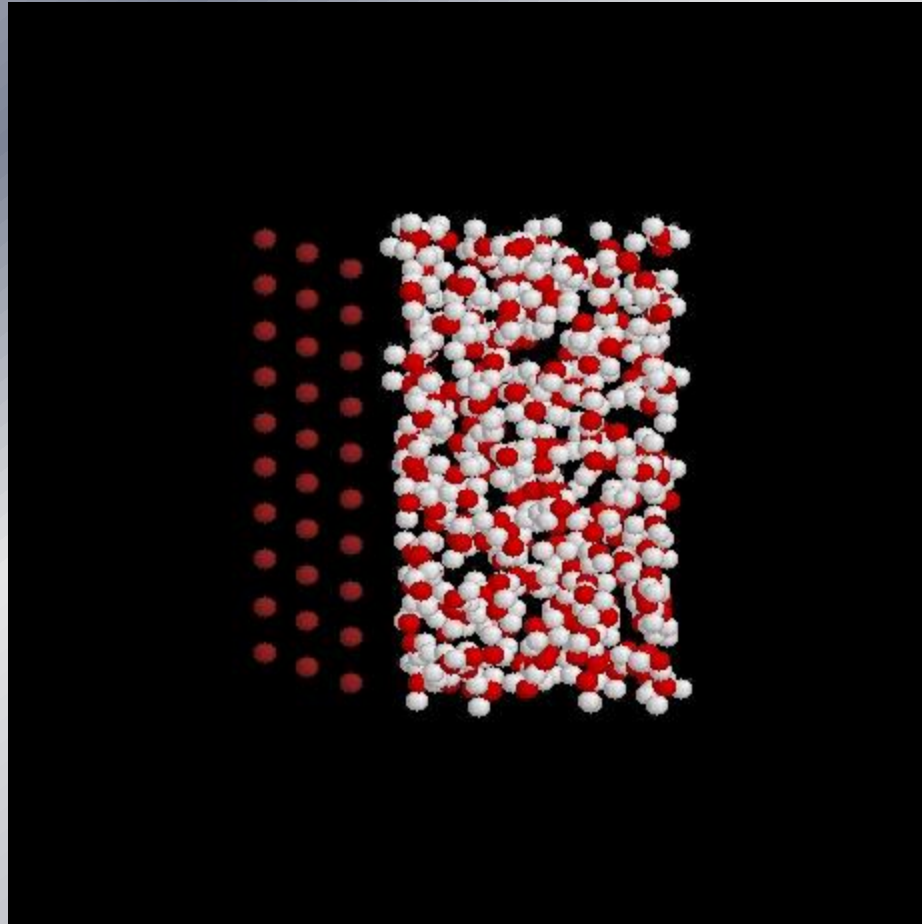
# Weryfikacja i walidacja w Dynamice Molekularnej

**Wstępne badania pokazują, że wpływ na jakość wyników mają:**

- **Jakość modelu – wybór odpowiedniego modelu molekularnego,**
- **Wybór algorytmu realizującego równania ruchu oraz kroku czasowego**
- **Czas doprowadzania układu do stanu równowagi termodynamicznej oraz wybór metody termostatowania;**
- **Dokładność realizacji oddziaływań międzyatomowych (sił) – dobór funkcjonalnej formy (rodzaj potencjału oraz dobór promienia obciążenia potencjału „rc”;**
- **Dobór odpowiedniego algorytmu wyboru molekuł do oddziaływań między - molekularnych oraz ustawienie jego parametrów;**
- **Jakość programu symulacyjnego;**

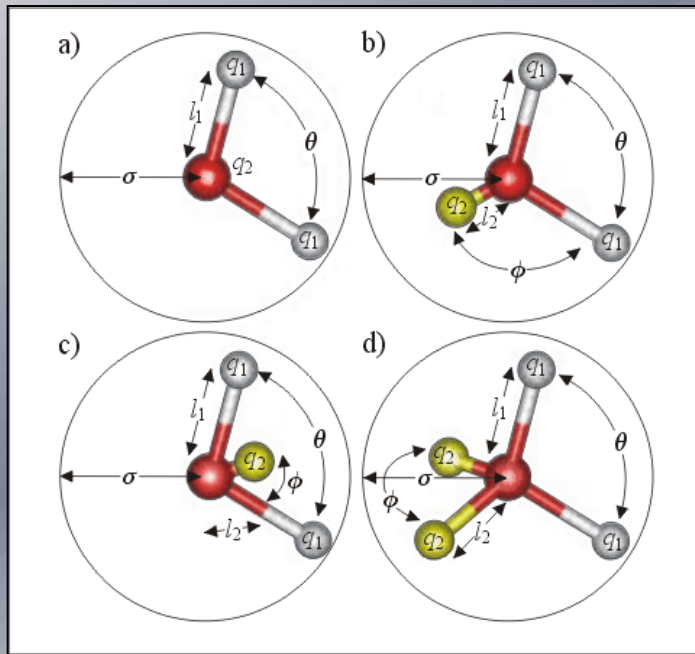
# Co zostało wykonane?

W oparciu o oprogramowanie **MOLDY** dotyczące symulacji przepływów wody w kanałach rzeczywistych: kwarcowym i miedzianym (*A. Kucaba-Piętal*) przeprowadzono badania



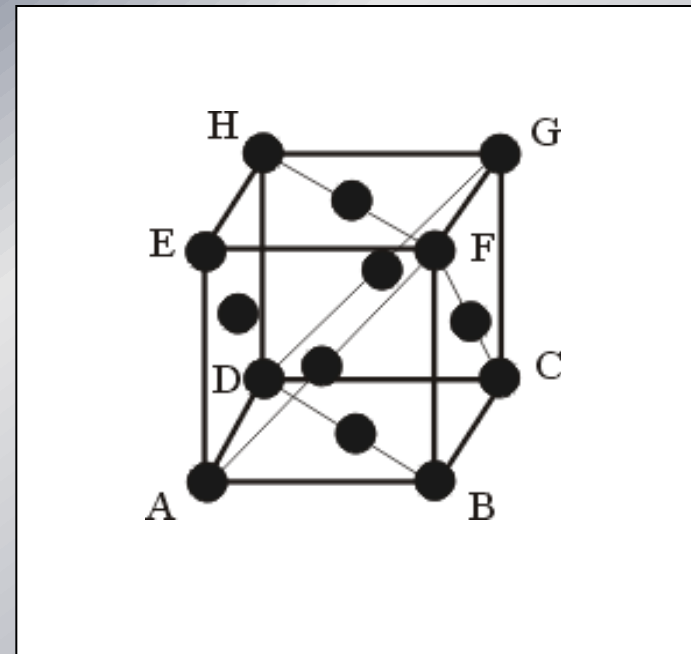
Symulacja oddziaływań w pojedynczej komórce.

# Modele molekularne



Modele geometryczne molekuly wody

- $l_1$  – odległość ładunków  $q_1$  od atomu tlenu;
- $l_2$  – odległość ładunków  $q_2$  od atomu tlenu;
- $\bar{\sigma}$  – stała potencjału Lennarda Jonesa
- $\Phi$  – kąt pomiędzy ładunkami  $q_2$
- $\Theta$  – kąt pomiędzy ładunkami  $q_1$



Elementarny kryształ miedzi (14 atomów miedzi)

# Metody termostatowania

## Termostat Nose' – Hoovera (modyfikacja równań ruchu):

$$\ddot{R}_i = \frac{F_i}{M_i} - \xi \dot{R}_i$$

$$I_i \cdot \dot{\omega}_i - \omega_i \times I_i \cdot \omega_i = N_i - \xi I_i \cdot \omega_i$$

$$\dot{\xi} = \frac{g}{Q} (t - T)$$

t - aktualna temperatura; T – pożądana temperatura; Q – fikcyjna masa rezerwuaru cieplnego; g – stopień swobody

## Termostat Gaussa:

$$\ddot{R}_i = \frac{F_i}{M_i} - \xi_T \dot{R}_i$$

$$I_i \cdot \dot{\omega}_i - \omega_i \times I_i \cdot \omega_i = N_i - \xi_R I_i \cdot \omega_i$$

$$\xi_T = \frac{\sum_j v_j \cdot F_j}{\sum_j M_j v_j^2}$$

$$\xi_R = \frac{\sum_j \omega_j \cdot N_j}{\sum_j \omega_j I_j \omega_j}$$

## Skalowanie prędkości:

$$s = \sqrt{\frac{gT}{K}}$$

T – pożądana temperatura;  
g – stopień swobody;  
K – energia kinetyczna

$F_i$  – siła działająca na molekułę i;  
 $R_i$  – położenie środka masy molekuły i;  
 $M_i$  – masa molekuły i;

$N_i$  – moment obrotowy molekuły i;  
 $\omega_i$  – prędkość obrotowa molekuły i;  
 $I_i$  – tensor momentu bezwładności molekuły i;

# Dobór kroku czasowego

➤ czas pracy procesora => duży krok

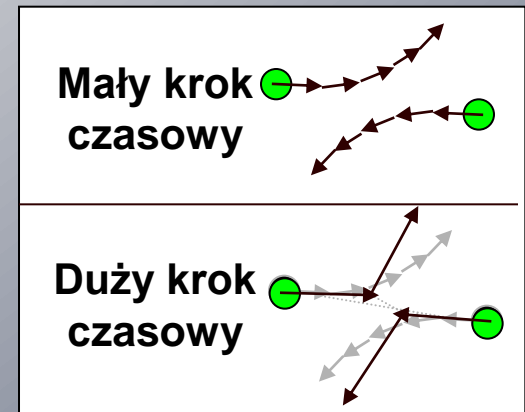
**CZASOWY** (niedokładności, niestabilność systemu)

➤ okres drgania cząstki => ograniczenie

**kroku czasowego** (krok czasowy ma pozwolić na obliczenie kilku wartości pośrednich takiego drgania – im mniejszy tym dokładniejsze przybliżenie rzeczywistej trajektorii)

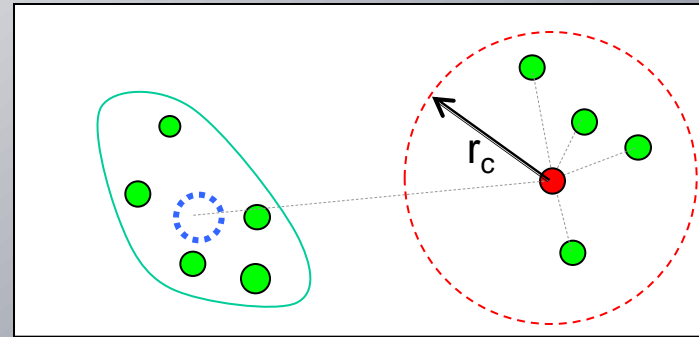
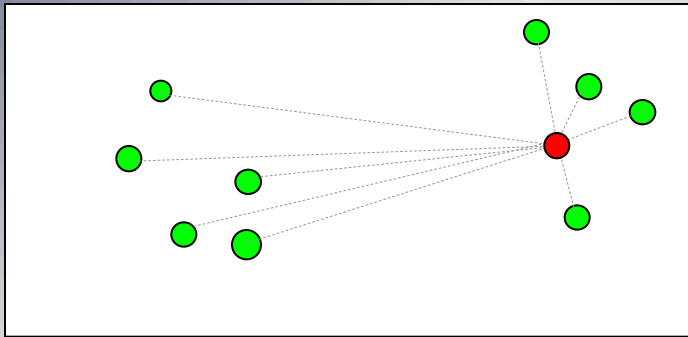
$$r(t + \delta t) = r(t) + \frac{dr}{dt} \delta t + 1/2 \frac{d^2 r}{dt^2} (\delta t)^2 + \dots = r(t) + v(t) \delta t + 1/2 a(t) (\delta t)^2 + \dots$$

gdzie  $r(t)$ ,  $v(t)$ ,  $a(t)$  to odpowiednio położenie, prędkość i przyspieszenie atomu w chwili  $t$   
 $r(t+\delta t)$  to położenie atomu po czasie  $\delta t$



# Złożoność obliczeniowa

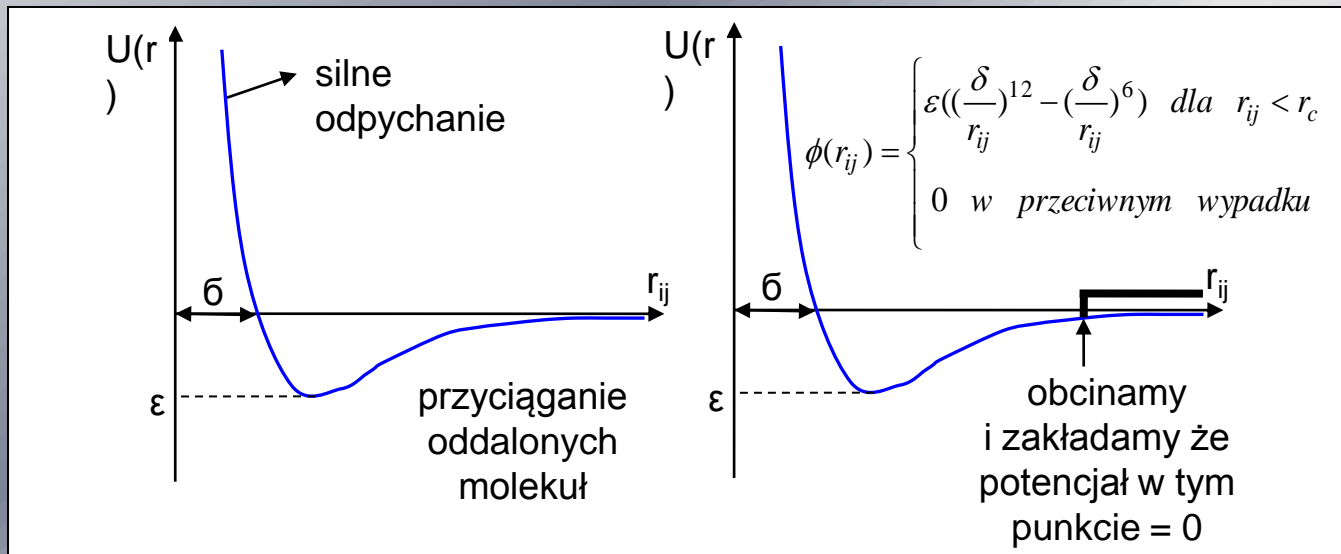
W symulacjach wykorzystujących MD złożoność obliczeniowa jest kluczowym problemem (ustalenie położenia molekuł, obliczenie oddziaływań dla każdej pary molekuł) – złożoność jest rzędu  $O(N^2)$ .



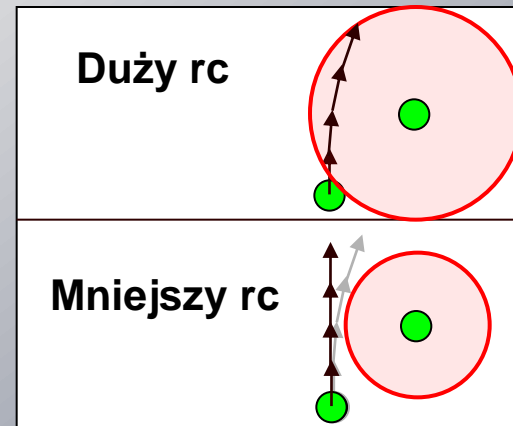
# Złożoność obliczeniowa

## Metody redukujące złożoność obliczeniową w DM:

- Wprowadzenie promienia obcięcia „ $r_c$ ”:



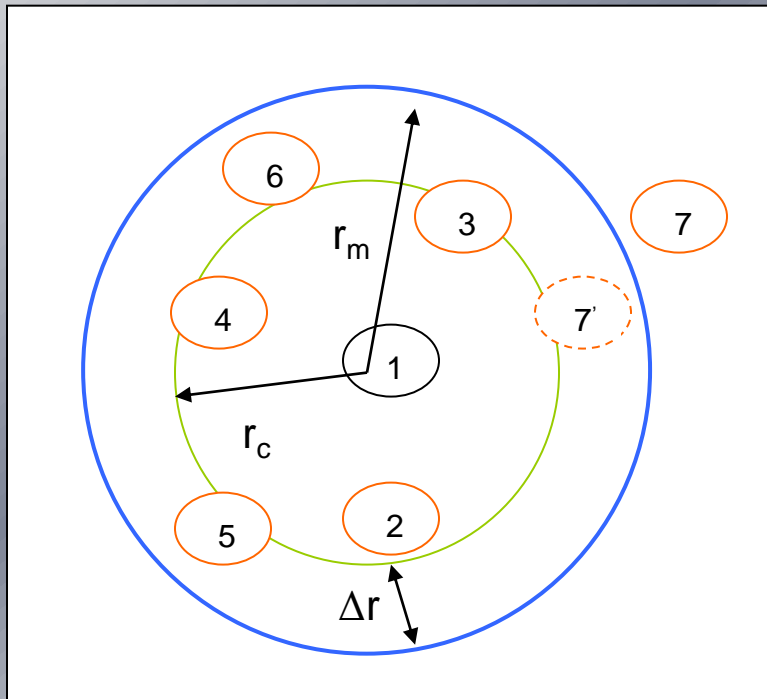
Potencjał Lennarda - Jonesa



- Zastosowanie technik tworzących listy molekuł znajdujących się w odpowiednim wzajemnym położeniu – złożoność obliczeniowa dochodzi do rzędu  $O(N)$ .



# Lista sąsiadów Verleta



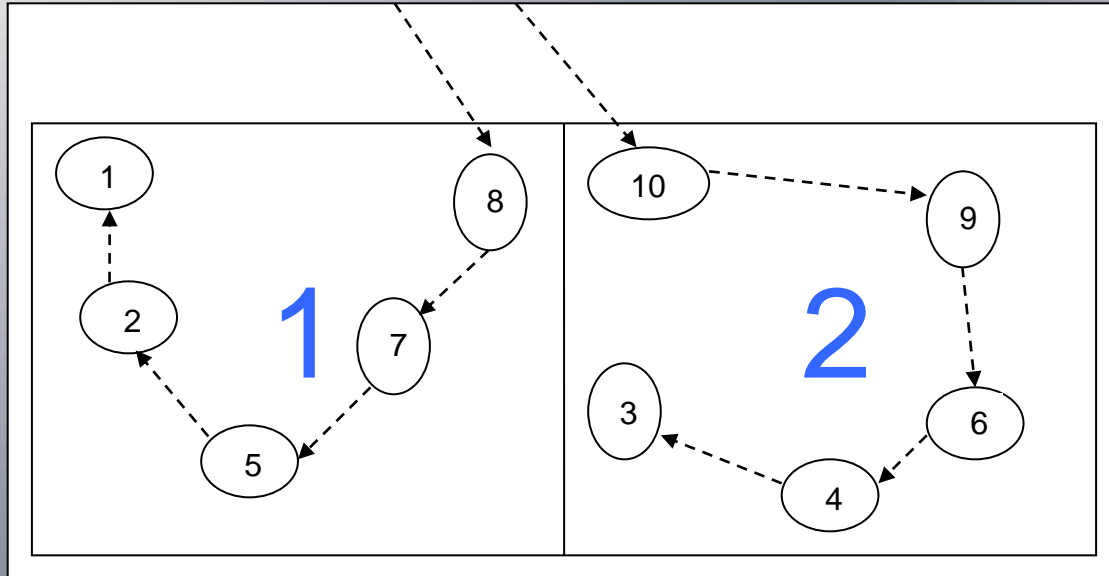
Promień obcięcia dookoła molekuly 1



## Zasada działania:

- Wybierany jest promień  $r_m > r_c$  dookoła poszczególnej molekuly (sfera) określający liczbę elementów tablicy Verleta;
- Po każdym  $n$  krokach czasowych obliczamy odległości między-molekularne. Dla każdej  $i$ -tej molekuly tworzymy tablicę Verleta, zawierającą położenia tylko tych molekul, których odległości od molekuly  $i$ -tej są:  $|r_i - r_j| < r_m$
- w ciągu kolejnych  $(n-1)$  kroków czasowych do ewolucji sił/energii bierzemy pod uwagę tylko molekuly z tablicy Verleta. Po  $n$  krokach czasowych aktualizujemy tablicę.

# Metoda list powiązanych



Wygląd przykładowych 2 komórek oraz struktury listy powiązanych molekuł

Pozycja: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Nagłówek: 8 10

LISTA: 0 1 0 3 2 4 5 7 6 9

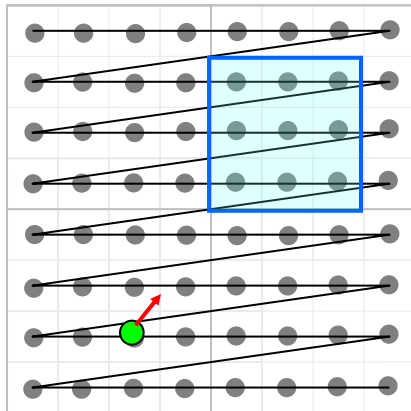
Schemat działania metody

Zasada działania:

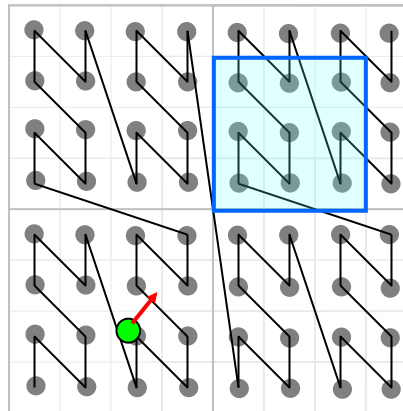
- Dzielimy komórkę obliczeniową na mniejsze komórki. Długość (brzeg) komórki  $l = L/M$ , (gdzie  $M$  - liczba komórek w pudełku  $M*M*M$ ,  $L$  - długość dzielonego pudełka) musi być większy od promienia obcięcia  $r_c$ ;
- Następnie dokonywane jest przyporządkowanie każdej molekuly do komórki obejmującej jej współrzędne;
- W procesie porządkowania tworzone są 2 tablice „nagłówek” (którym jest 1 - sza molekula komórki) i „listy powiązanych molekuł”

# Krzywe wypełniania przestrzeni

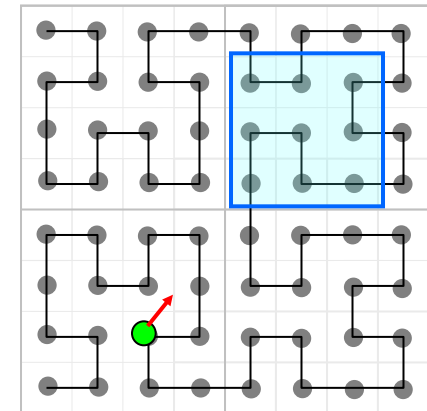
Krzywa wypełnienia przestrzeni jest linią przechodzącą przez każdy punkt w przestrzeni zgodnie z wybranym algorytmem).



**Porządkowanie  
wierszami**



**Porządkowanie Z**



**Krzywa Hilberta**

```

# Copper-water
# warstwa atomow miedzi 10*10*3 atomow w wezlach sieci fcc (300 atomow);
# plaszczyzna scianki (x-y) rownolegla do plaszcz. gestego upakowania.
# Nad scianka warstwa wody o grubosci rownej 5 srednim odleglosciom
# miedzy molekulami wody. Molekuly wody w wezlach siatki regularnej
#model wody PPC
Water      280
1          0          0          0      16          0 0
2  0.7569503          0 -0.5858822      1          0.517 H
3 -0.7569503          0 -0.5858822
4          0          0          0      -1.03 H
copper     1      framework
4 -12.125111 -10.684877 -2.084234  63.57 0 Cu
4 -9.572456 -10.684877 -2.084234  63.57 0 Cu
4 -7.019800 -10.684877 -2.084234  63.57 0 Cu
4 -4.467145 -10.684877 -2.084234  63.57 0 Cu
4 -1.914489 -10.684877 -2.084234  63.57 0 Cu
4  0.638166 -10.684877 -2.084234  63.57 0 Cu
4  3.190822 -10.684877 -2.084234  63.57 0 Cu
4  5.743477 -10.684877 -2.084234  63.57 0 Cu
4  8.296133 -10.684877 -2.084234  63.57 0 Cu
4 10.848788 -10.684877 -2.084234  63.57 0 Cu
4 -10.848783 -8.474213 -2.084234  63.57 0 Cu
4 -8.296128 -8.474213 -2.084234  63.57 0 Cu
4 -5.743472 -8.474213 -2.084234  63.57 0 Cu
4 -3.190817 -8.474213 -2.084234  63.57 0 Cu
4 -0.638161 -8.474213 -2.084234  63.57 0 Cu
4  1.914494 -8.474213 -2.084234  63.57 0 Cu
4  4.467150 -8.474213 -2.084234  63.57 0 Cu
4  7.019805 -8.474213 -2.084234  63.57 0 Cu
4  9.572461 -8.474213 -2.084234  63.57 0 Cu

```

Plik wejściowy zawierający położenia molekuł wody i atomów miedzi

```

System specification read in from file cu-wat2.in
water
  Number of molecules      = 280
  Number of sites         = 4
  Mass                    = 18 amu
  Electric Charge         = 0.004 Qe
  Dipole moment           = 2.60996 D
  Moments of inertia        = 0.610236 1.75618 1.14595 amuA**2
copper
  Number of molecules      = 1
  Number of sites         = 300
  Mass                    = 19071 amu
  Electric Charge         = 0 Qe
  Dipole moment           = 0 D
  copper molecule has no rotational degrees of freedom
MD cell vectors
  a                       = 25.5266 0 0 A
  b                       = 5.86618e-16 22.1066 0 A
  c                       = 5.90494e-16 5.90494e-16 22.2527 A
Run parameters
  Wed Jun 25 18:15:25 2008  Copper - water  Page 3
  Final step               = 100000
  Size of step             = 0.0005 ps
  CPU limit                = 1e+20 s
Temperature will be scaled using instantaneous kinetic energy
  No. steps between scalings = 10
  End scaling at step     = 10000
Nose-Hoover thermostat will be used
  Translational temperature mass parameter = 100 kJ/mol*ps**2
  Rotational temperature mass parameter   = 100 kJ/mol*ps**2

```

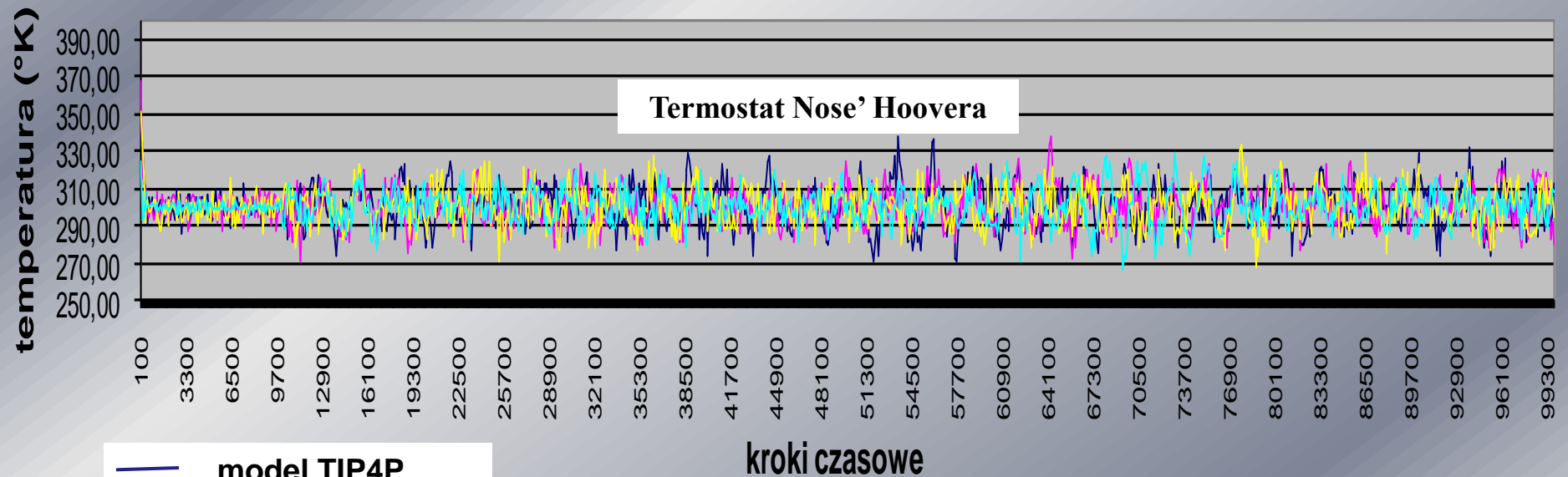
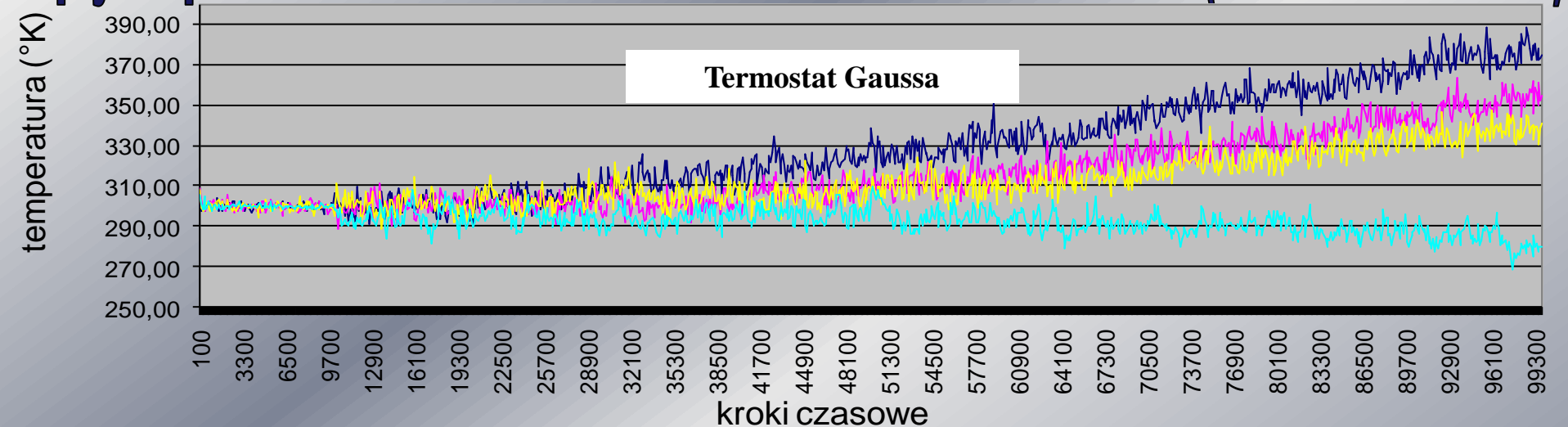
```

Trans KE      Rot KE      Pot Energy      Tot Energy      TTemp      RTemp      Temp h(1,*)
h(2,*) h(3,*)  Stress        Stress          Stress
===== Timestep 100      Current values
-----
0.00      822.16      1743.3      -9948.1      -9125.4      236.3      499.2      368.0      25.53
0.00      0.00      -1.26e+03      25.8      -9.61
0.00      0.00      0.00      -1742.8      0.0      0.0      0.00
22.11      0.00      25.8      -1.3e+03      14.7
0.00      22.25      -9.61      14.7      404
----- Rolling averages over last 100 timesteps -----
533.33      2090      -6391.6      -5083.3      153.3      598.5      376.3      25.53
0.00      0.00      -751      48.5      0.718
0.00      0.00      0.00      -1315.1      0.0      0.0      0.00
22.11      0.00      48.5      -782      -98.8
0.00      22.25      0.718      -98.8      1.65e+03
----- Standard deviations -----
181.42      545.8      2876.8      3458.8      52.1      156.3      73.5      0.00
0.00      0.00      488      21.8      8.6
0.00      0.00      0.00      441.75      0.0      0.0      0.00
0.00      0.00      21.8      548      80.2
0.00      0.00      8.6      80.2      870
===== Timestep 200      Current values =====
1211.2      1000.5      -12767      -12335      348.1      286.5      317.2      25.53
0.00      0.00      -803      83.1      -40.8

```

Pliki wyjściowe zawierające niektóre parametry termodynamiczne

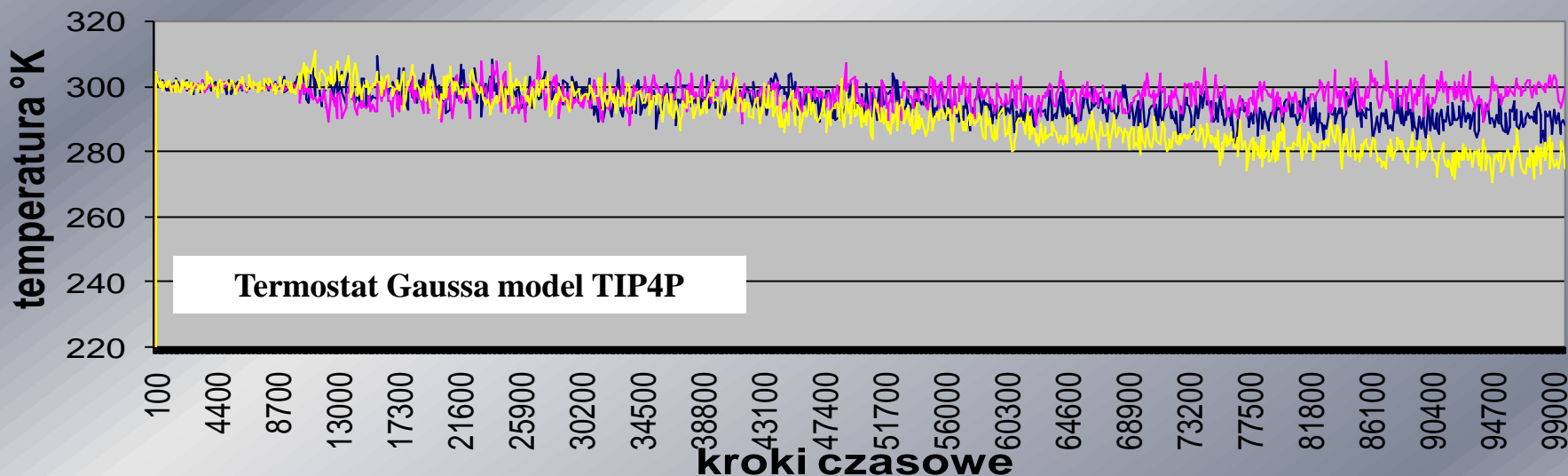
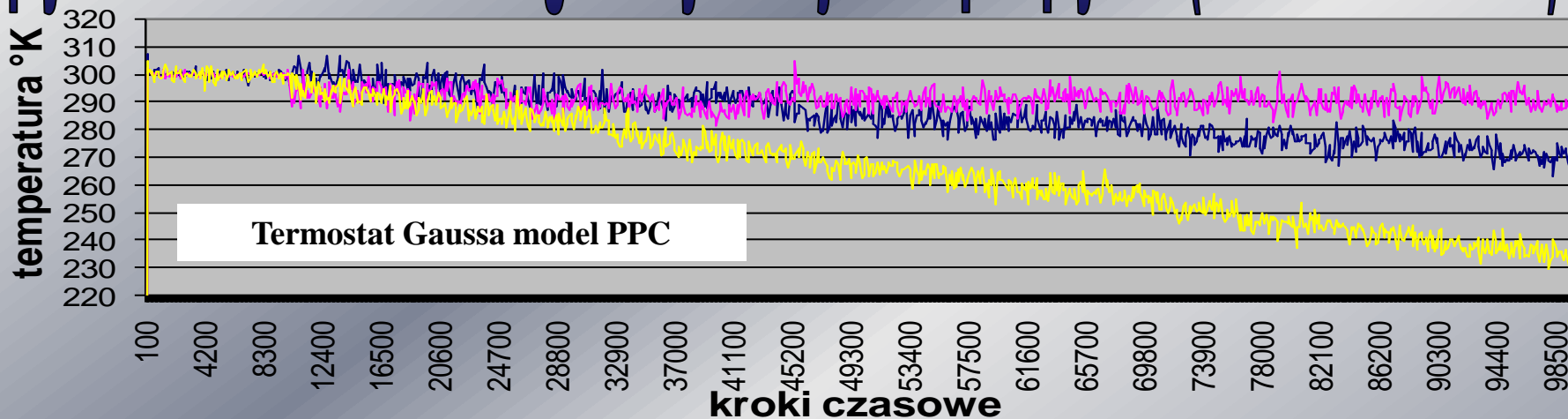
# Wpływ sposobu termostatowania na równoważenie układu (szer. kanału W=5)



- model TIP4P
- model PPC
- model TIP4P-2005
- model TIP5P

Siła wymuszająca przepływ  $F_x=2.5$

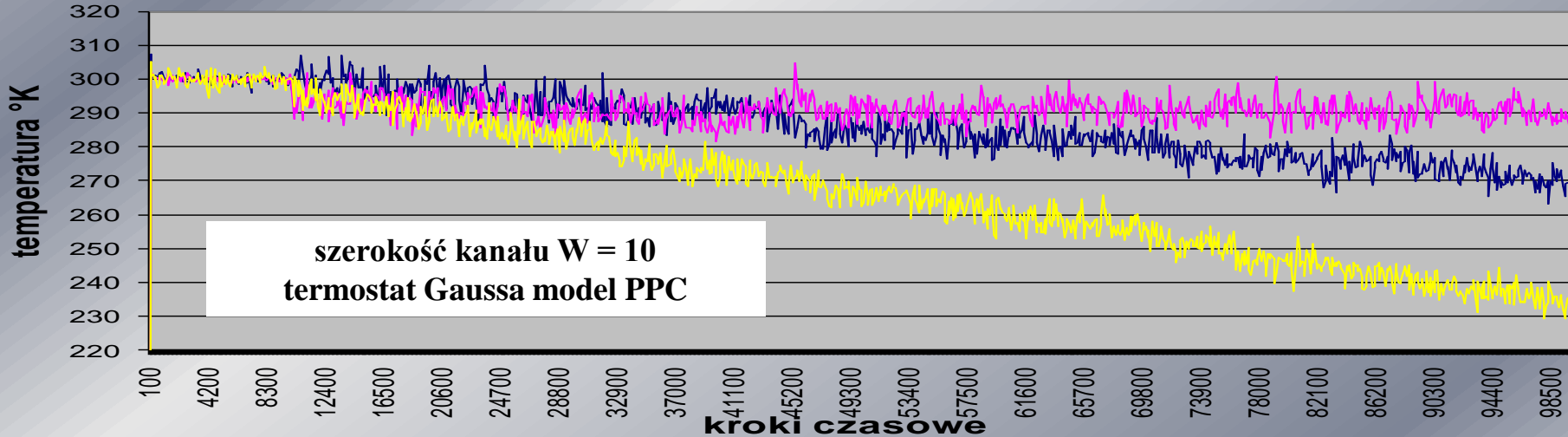
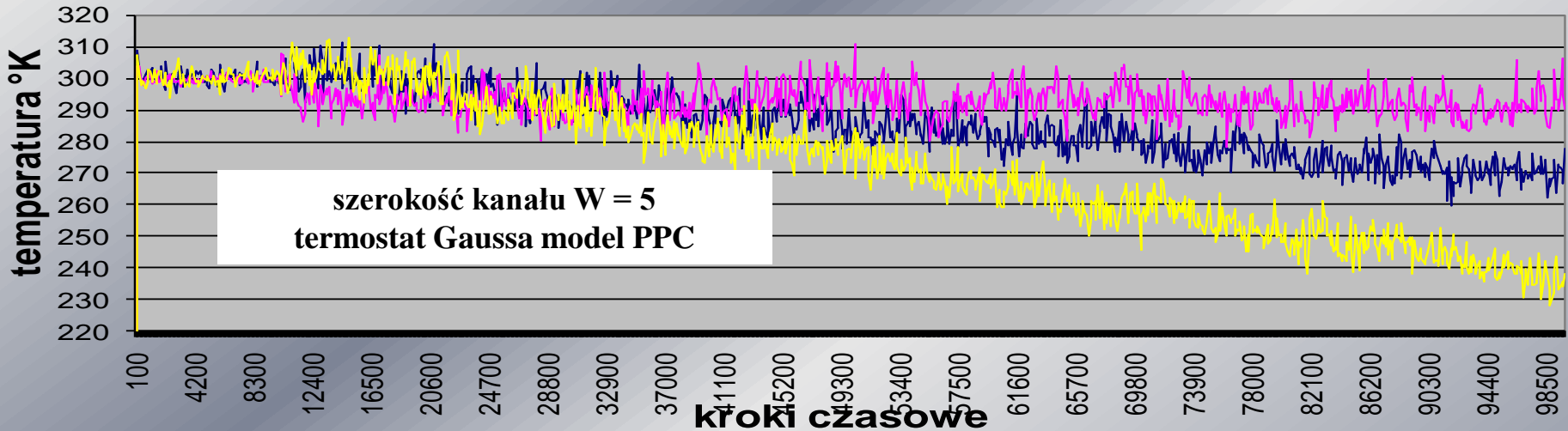
# Wpływ doboru kroku czasowego na symulacje nanoprzepływów (szer. kanału $W=10$ )



- Krok czasowy 0,5fs
- Krok czasowy 0,3fs
- Krok czasowy 0,6fs

Siła wymuszająca przepływ  $F_x=0.5$

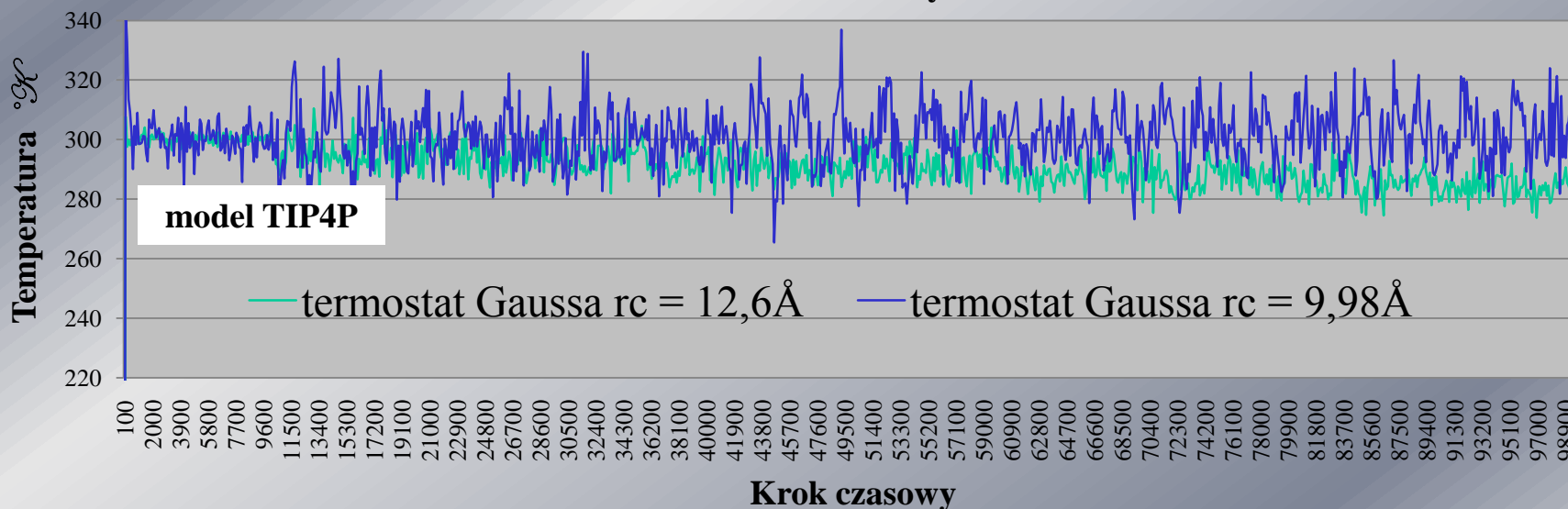
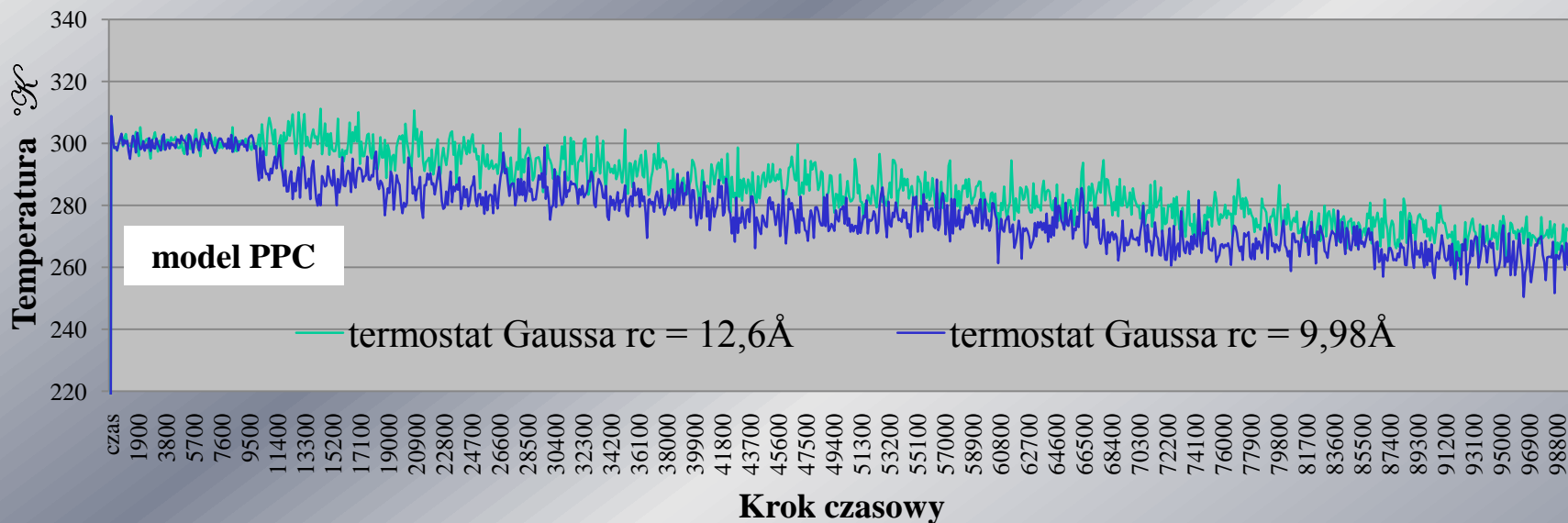
# Wpływ szerokości kanału oraz kroku czasowego na symulacje nanoprzepływów



- Krok czasowy 0,5fs
- Krok czasowy 0,3fs
- Krok czasowy 0,6fs

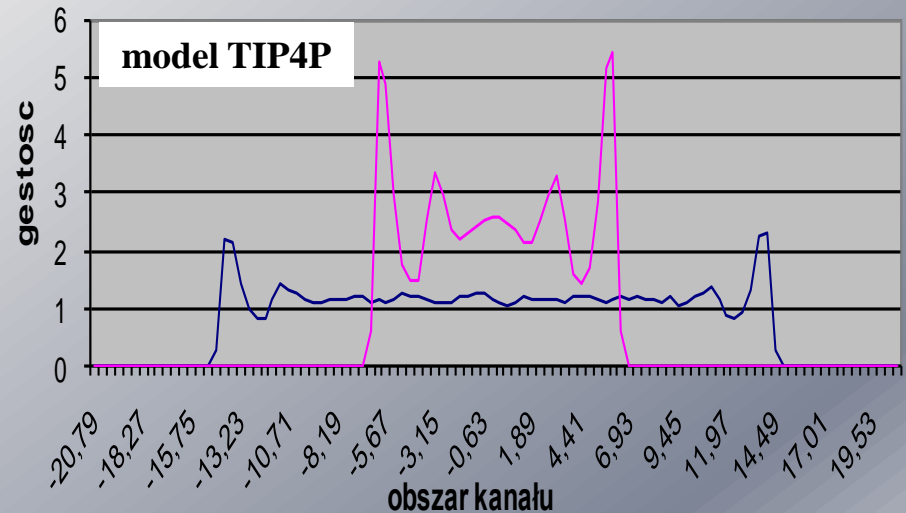
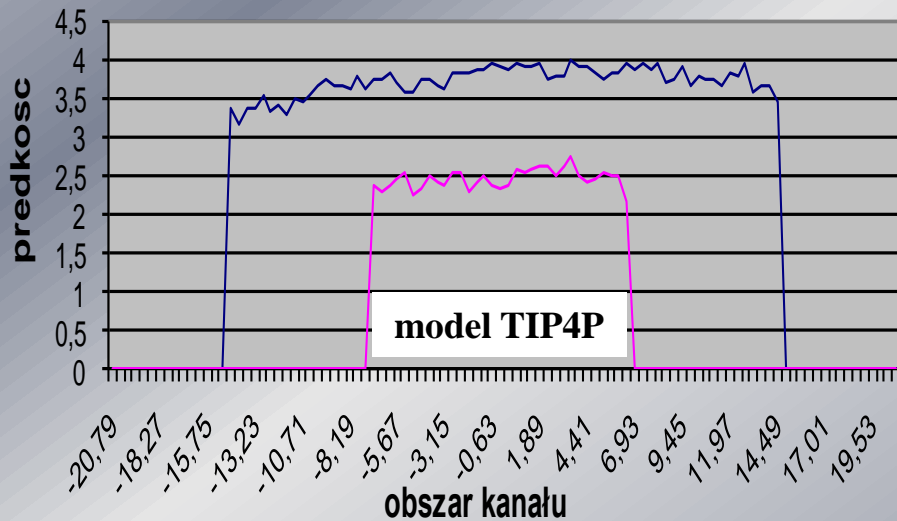
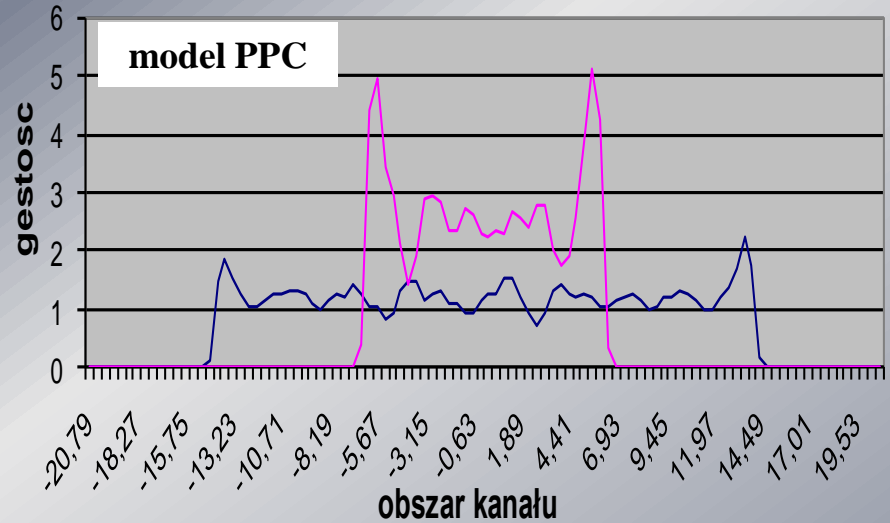
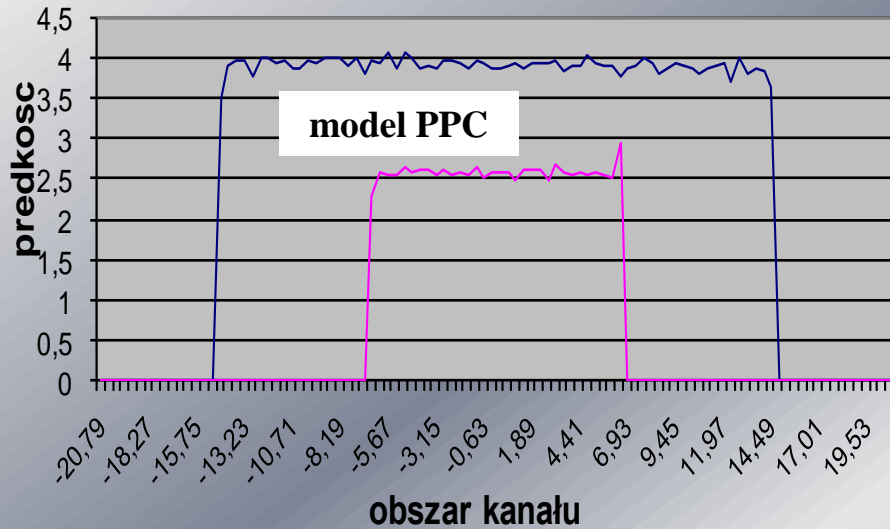
Siła wymuszająca przepływ  $F_x=0.5$

# Wpływ doboru promienia obciążenia potencjału na symulacje nanoprzepływów





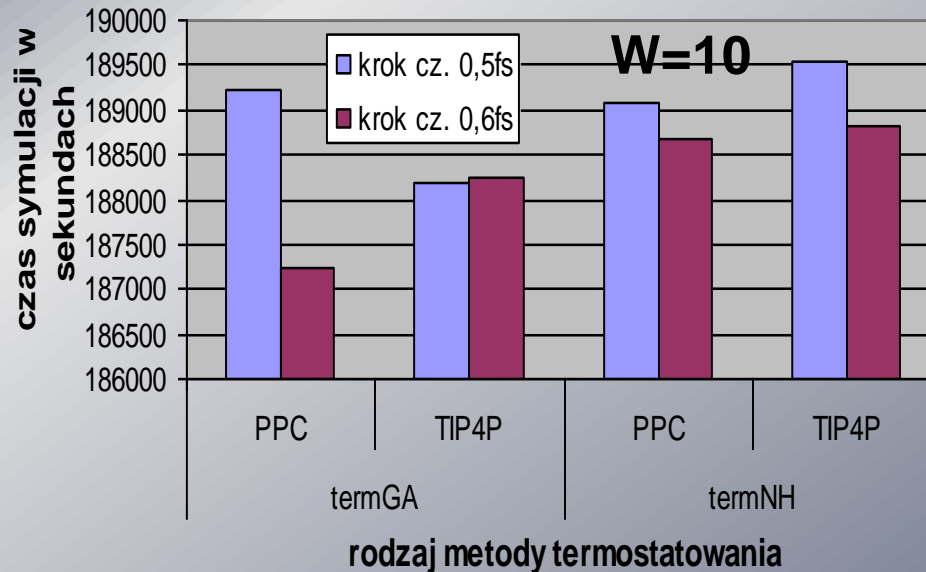
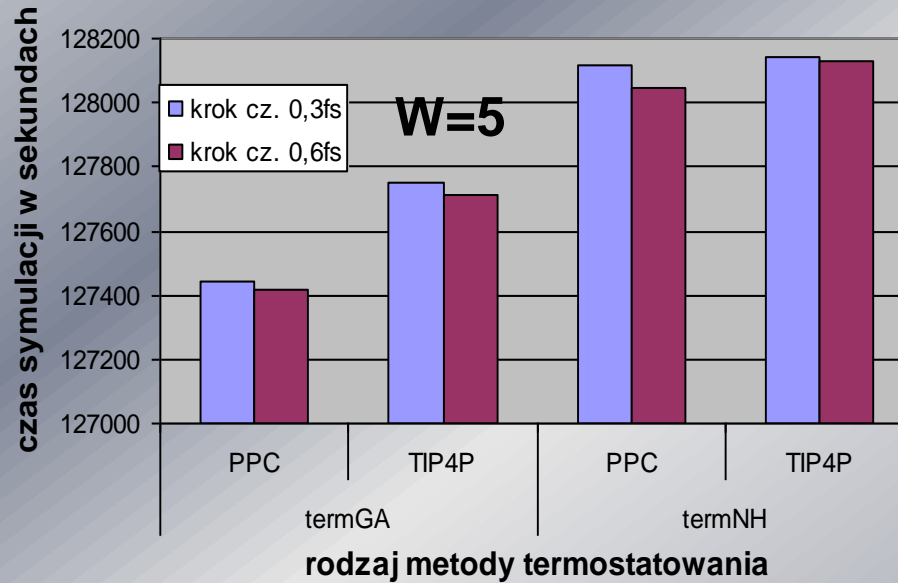
# Przykładowe rozkłady prędkości i gęstości (termostat Gaussa)



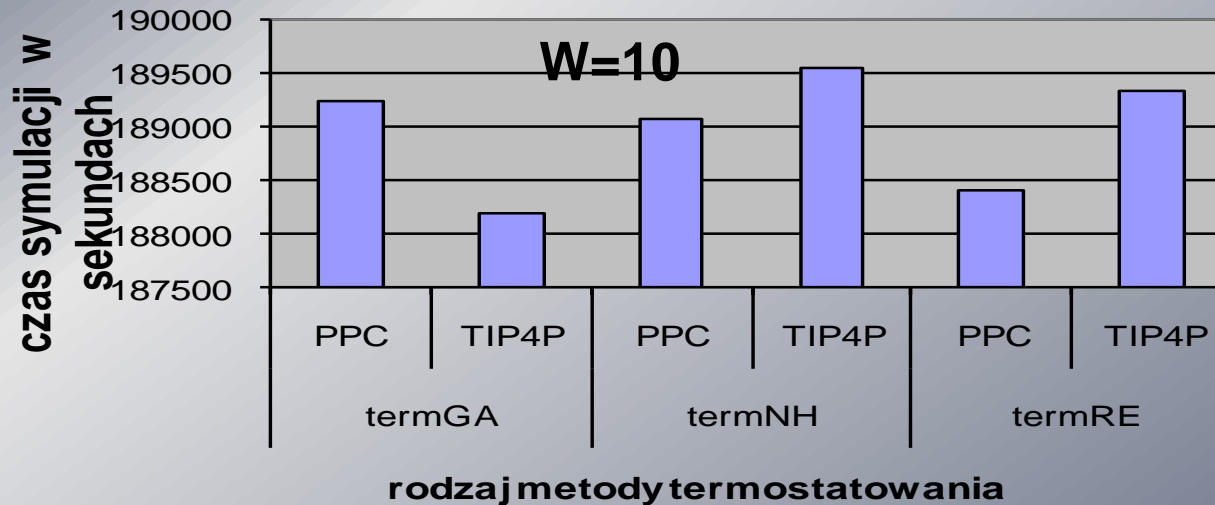
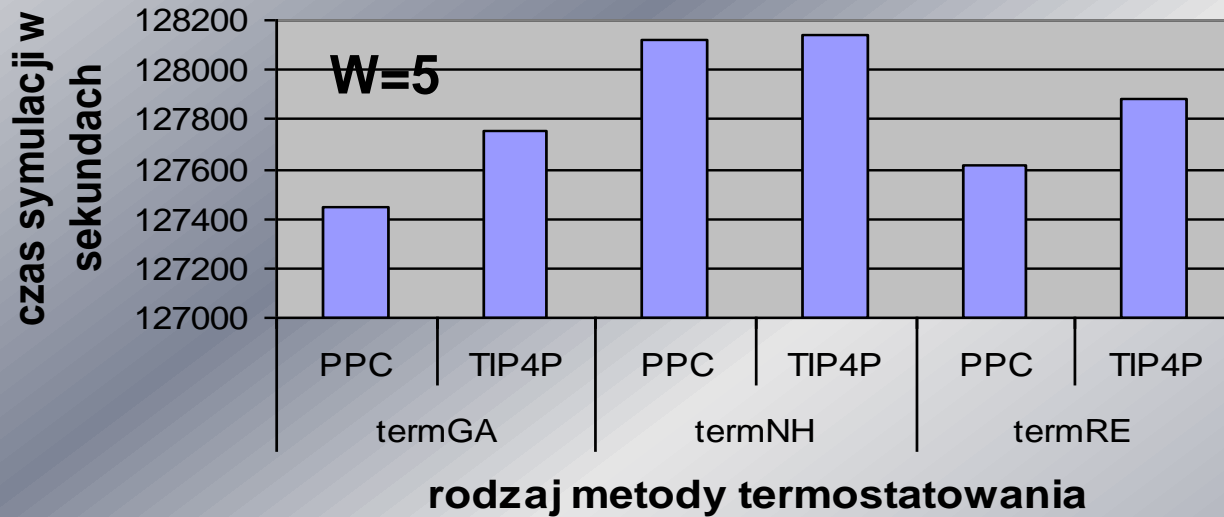
— szerokość kanału  $W=10$   
— szerokość kanału  $W=5$

Siła wymuszająca przepływ  $F_x=2.5$

# Wpływ kroku czasowego na czas trwania symulacji



# Wpływ metody termostatowania na czas trwania symulacji



# Podsumowanie

- **Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że pomimo dużych oscylacji zdecydowanie lepszym do osiągnięcia stanu równowagi układu jest termostat Nose' Hoovera dla wszystkich badanych modeli;**
- **Oscylacje wokół średniej temperatury układu we wszystkich modelach są zbliżone (wyjątek stanowi model TIP5P);**
- **Uzyskane wyniki pokazują duży wpływ doboru kroku czasowego na równoważenie układu;**
- **Uzyskane wyniki pokazują wpływ doboru promienia obciążenia potencjału „rc” wykorzystywanego w algorytmach wyboru molekuł do obliczeń oddziaływań między-molekularnych;**
- **Można zauważyć znacznie większe oscylacje w kanale węższym dla wszystkich metod termostatowania;**
- **Przedstawione rozkłady prędkości i gęstości są zbliżone i zgodne jakościowo z rozwiązaniami analitycznymi.**

# Dalszy plan pracy

- **Opracowanie procedur weryfikacji i walidacji symulacji komputerowych procesów rzeczywistych metodą MD;**
- **Porównanie możliwości redukowania złożoności obliczeniowej algorytmów wyboru molekuł do obliczeń oddziaływań między-molekularnych;**
- **Optymalizacja działania wybranych algorytmów**

Dziękuję za uwagę