

Langreichweitige Wechselwirkungen in periodischen Geometrien

Felix Andraschko

Ein Vortrag des Hauptseminars
Moderne Simulationsmethoden in der Physik

Vortragsdatum: 12.11.2009
Betreuer: Stefan Kesselheim

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
1.1	Notation und Einheiten	2
2	Motivation	4
2.1	Das Modellsystem	4
2.2	Die analytische Lösung des Modellsystems	4
3	Einführung in die Ewaldsummation	6
3.1	Die Aufteilung des Potentials	6
3.2	Berechnung des Realraumanteils	7
3.3	Berechnung des Fourierraumanteils	8
3.4	Berechnung der Selbstwechselwirkung	9
3.5	Berechnung des Dipolkorrekturterms	9
4	Die Ewaldsummation in der Praxis	11
4.1	Einführung von Cutoffradien	11
4.2	Berechnung der Kräfte	11
4.3	Fehlerabschätzung und Laufzeit	12
5	Ewaldsummation auf einem Gitter	14
5.1	Motivation und Vorgehensweise	14
5.2	Die Ladungszuweisung	15
5.2.1	PME-Methode der lagrangeschen Interpolation	16
5.2.2	P ³ M-Methode der Spline-Interpolation	18
5.3	Die diskretisierte Poissongleichung	18
5.4	Berechnung der Kraft	20
5.4.1	Die $i\vec{k}$ -Differentiation	20
5.4.2	Die $\nabla_i W$ -Differentiation	21
6	Vergleich der Gittersummationsmethoden	22
7	Fazit	25

Kapitel 1

Einleitung

Die molekulardynamische Simulation verschiedener Systeme wird häufig mit periodischen Randbedingungen realisiert, um Effekten, die durch die endliche Systemgröße entstehen (engl. *finite size effects*), aus dem Weg zu gehen. Ein Problem tritt bei der Berechnung langreichweitiger Wechselwirkungen auf, die nicht ohne weiteres nach einer charakteristischen Länge abgeschnitten werden können. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode der Ewaldsummation (nach Paul Peter Ewald [1]) löst das Problem durch eine geschickte Aufspaltung der Wechselwirkung in einen schnell abfallenden, kurzreichweitigen Teil und einen im Fourierraum berechenbaren Teil. Weiterhin wird die Ewaldsummation auf Gittern besprochen, die unter Verwendung der Schnellen Fouriertransformation das Laufzeitverhalten der Berechnung von $\mathcal{O}(N^{3/2})$ auf $\mathcal{O}(N \log N)$ verbessert.

1.1 Notation und Einheiten

Die Rechnungen werden im cgs-System durchgeführt, d. h. die Poissongleichung der Elektrostatik hat die Form

$$\Delta\phi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (1.1)$$

Die Fouriertransformierte einer Funktion $f(\vec{r})$ wird geschrieben als:

$$\mathcal{F}[f]_{\vec{k}} = \tilde{f}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r f(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.2)$$

Die diskrete Fouriertransformierte einer Funktion $f(\vec{s})$, wobei $\vec{s} \in \mathbb{G}$ mit \mathbb{G} einer beliebigen diskreten Menge ist, wird geschrieben als:

$$\hat{\mathcal{F}}[f]_{\vec{k}} = \hat{f}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{s} \in \mathbb{G}} f(\vec{s}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{s}} \quad (1.3)$$

Weiterhin wird folgende Konvention eingeführt: Ein Akzent auf dem Summenzeichen bedeutet, dass unendliche Summanden bei der Summation übergangen werden. Beispiel:

$$\sum_{a=1}^N \sum'_{b \in \mathbb{N}} \frac{1}{a-b}$$

ist gleichbedeutend mit

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b \in \mathbb{N} \setminus \{a\}} \frac{1}{a-b}$$

Kapitel 2

Motivation

2.1 Das Modellsystem

Als Modellsystem für diese Arbeit dient eine kubische Simulationsbox der Länge L und Volumen $V = L^3$. Darin befinden sich N Teilchen mit Positionen \vec{r}_i und Ladungen q_i ($i = 1 \dots N$); weiterhin sei die Box elektrisch neutral:

$$\sum_{i=1}^N q_i = 0 \quad (2.1)$$

Für die Simulation werden periodische Randbedingungen angenommen, für jede skalare oder vektorielle Funktion f gelte

$$f(\vec{x} + L\vec{e}_x) = f(\vec{x} + L\vec{e}_y) = f(\vec{x} + L\vec{e}_z) = f(\vec{x}) \quad (2.2)$$

Es werde ausschließlich die Coulombwechselwirkung betrachtet, zu jedem Zeitschritt wird für jedes Teilchen die Coulombkraft auf dieses Teilchen, im folgenden \vec{F}_i , betrachtet.

2.2 Die analytische Lösung des Modellsystems

Die Ladungsdichte ϱ des Modellsystems ist

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{n}L) \quad (2.3)$$

mit der dreidimensionalen Dirac-Distribution $\delta(\vec{r})$. Die Poissongleichung für das elektrische Potential

$$-\Delta\phi(\vec{r}) = 4\pi\varrho(\vec{r}) \quad (2.4)$$

ist analytisch lösbar, es folgt

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum'_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{n}L|} \quad (2.5)$$

und mit $E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\vec{r}_i)$ die elektrostatische Energie

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum'_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \quad (2.6)$$

Das Problem der unendlichen Summe in Gleichung 2.6 ist ihre bedingte Konvergenz, das heißt, der Wert der Summe hängt von der Summationsreihenfolge ab. Einen Beweis hierzu findet man zum Beispiel in [2].

Kapitel 3

Einführung in die Ewaldsummation

3.1 Die Aufteilung des Potentials

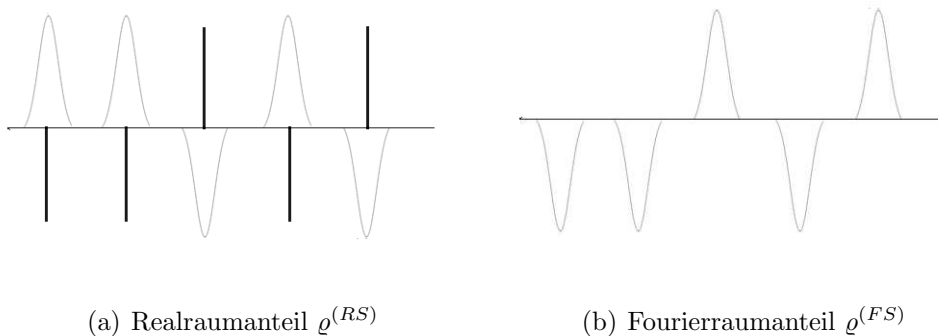


Abbildung 3.1: Aufteilung der Ladungsdichte in Real- und Fourierraumanteil

Die Idee der Aufteilung der Ladungsdichte in der Ewaldsummation ist für den eindimensionalen Fall anschaulich in Abb. 3.1 dargestellt: Für den Realraumanteil gilt, dass von einem Punkt \vec{r}_i weit entfernte Punktladungen durch die entgegengesetzten verschmierten Ladungsverteilungen abgeschirmt werden, sodass die in Abschnitt 2.2 geforderte Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkung erfüllt ist. Die Aufteilung wird durch Einführung einer Funktion $\gamma(\vec{r})$ erreicht, in der Praxis verwendet man meist

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{\alpha^3}{\pi^{3/2}} e^{-\alpha^2 r^2} \quad (3.1)$$

Diese Wahl hat den Vorteil, dass die entstehenden Gleichungen einfach analytisch lösbar sind. α ist ein frei wählbarer reeller Parameter, seine geeignete Wahl wird in Kapitel 4 diskutiert. Nun wird die Ladungsdichte $\varrho(\vec{r})$ wie folgt aufgeteilt:

$$\varrho^{(RS)}(\vec{r}) = \varrho(\vec{r}) - (\gamma * \varrho)(\vec{r}) \quad (3.2)$$

$$\varrho^{(FS)}(\vec{r}) = (\gamma * \varrho)(\vec{r}), \quad (3.3)$$

wobei $\varrho = \varrho^{(RS)} + \varrho^{(FS)}$ und $*$ die dreidimensionale Faltung

$$(f * g)(\vec{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}') g(\vec{r} - \vec{r}') d^3 r' \quad (3.4)$$

darstellt. *RS* steht für den Realraumanteil (*real space contribution*), *FS* für den Fourierraumanteil (*Fourier space contribution*). Mit der speziellen Wahl für $\gamma(\vec{r})$ aus Gl. 3.1 und der Ladungsdichte aus Gl. 2.3 ergibt sich

$$\varrho^{(RS)}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{n}L) - \frac{\alpha^3}{\pi^{3/2}} e^{-\alpha^2 |\vec{r} - \vec{r}_i|^2} \right) \quad (3.5)$$

$$\varrho^{(FS)}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i \frac{\alpha^3}{\pi^{3/2}} e^{-\alpha^2 |\vec{r} - \vec{r}_i|^2} \quad (3.6)$$

Dies entspricht der Darstellung in Abb. 3.1. Realraum- und Fourierraumanteil werden nun getrennt gelöst:

$$\Delta \phi^{(RS)} = -4\pi \varrho^{(RS)} \quad E^{(RS)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i \phi^{(RS)}(\vec{r}_i + \vec{n}L)$$

$$\Delta \phi^{(FS)} = -4\pi \varrho^{(FS)} \quad E^{(FS)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i \phi^{(FS)}(\vec{r}_i + \vec{n}L)$$

Die gesamte Energie erhält man aus

$$E = E^{(RS)} + E^{(FS)} + E^{(SI)} + E^{(DC)} \quad (3.7)$$

$E^{(SI)}$ ist der Selbstwechselwirkungsterm, der in Abs. 3.4 motiviert wird, $E^{(DC)}$ der in Abs. 3.5 einzuführende Dipolkorrekturterm.

3.2 Berechnung des Realraumanteils

Zu berechnen ist die elektrostatische Energie

$$E^{(RS)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i \phi^{(RS)}(\vec{r}_i + \vec{n}L), \quad (3.8)$$

wobei $\phi^{(RS)}$ aus der Poissongleichung

$$\Delta\phi^{(RS)}(\vec{r}) = -4\pi\varrho^{(RS)}(\vec{r}) \quad (3.9)$$

zu bestimmen ist. Für $\varrho^{(RS)}$ aus Gleichung 3.5 ist die Poissongleichung analytisch lösbar durch

$$\phi^{(RS)}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum'_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{n}L|)}{|\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{n}L|}, \quad (3.10)$$

wobei $\operatorname{erfc}(x)$ die komplementäre Fehlerfunktion

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-x^2} dx \quad (3.11)$$

ist. Einsetzen in Gleichung 3.8 liefert den Realraumanteil der elektrostatischen Energie:

$$E^{(RS)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum'_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \quad (3.12)$$

3.3 Berechnung des Fourierraumanteils

Zu berechnen ist die elektrostatische Energie

$$E^{(FS)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i \phi^{(FS)}(\vec{r}_i + \vec{n}L), \quad (3.13)$$

wobei $\phi^{(FS)}$ aus der Poissongleichung

$$\Delta\phi^{(FS)}(\vec{r}) = -4\pi\varrho^{(FS)}(\vec{r}) = -4\pi(\gamma * \varrho)(\vec{r}) \quad (3.14)$$

zu bestimmen ist. Fouriertransformation der Poissongleichung ergibt unter Verwendung des Faltungssatzes:

$$\tilde{\phi}^{(FS)}(\vec{k}) = \tilde{g}(\vec{k})\tilde{\gamma}(\vec{k})\tilde{\varrho}(\vec{k}) \quad (3.15)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{4\pi}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i + \vec{n}L)} \quad (3.16)$$

mit der fouriertransformierten Green-Funktion $\tilde{g}(\vec{k}) = 4\pi/k^2$. Inverse Fouriertransformation und Einsetzen in Gleichung 3.13 liefert den Fourierraumanteil der elektrostatischen Energie:

$$E^{(FS)} = \frac{1}{2L^3} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{M}} \frac{4\pi}{k^2} |\tilde{\varrho}(\vec{k})|^2 \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right), \quad (3.17)$$

mit $\mathcal{M} = \{2\pi\vec{n}/L^3 \mid \vec{n} \in \mathbb{Z}^3 \setminus \{0\}\}$.

3.4 Berechnung der Selbstwechselwirkung

Um den Korrekturterm für die Selbstwechselwirkung $E^{(SI)}$ zu motivieren, betrachte man nochmals den Realraumanteil:

$$E^{(RS)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum'_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \quad (3.18)$$

Bei der Summation werden die Terme mit $i = j$ und $\vec{n} = 0$ ausgelassen, da der Nenner $|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|$ verschwindet. Dies bedeutet jedoch, dass für jede Punktladung an einer Stelle \vec{r}_j die Wechselwirkung derselben mit der um die selbe Stelle zentrierte, entgegengesetzte Ladungsverteilung $-q_j(\gamma * \delta(\vec{x}_j))$ nicht berücksichtigt wird. Bei der Berechnung des Fourierraumanteils gilt keine entsprechende Einschränkung. Um dies auszugleichen, wird die Selbstwechselwirkung eingeführt:

$$E^{(SI)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{r}_i} \phi_i^{(FS)}(\vec{r}) \quad (3.19)$$

$\phi_i^{(FS)}$ ist aus der Poissongleichung mit der Ladungsdichte

$$\varrho_i^{(FS)}(\vec{r}) = -q_i(\gamma * \delta(\vec{r}_i)) \quad (3.20)$$

zu berechnen. Als Lösung erhält man den Selbstwechselwirkungsanteil der elektrostatischen Energie:

$$E^{(SI)} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (3.21)$$

Dieser Term ist nicht von \vec{r}_i abhängig, d. h. die Selbstwechselwirkung liefert keinen Beitrag zur Kraft $\vec{F}_i = -\nabla_i E$

3.5 Berechnung des Dipolkorrekturterms

Der Dipolkorrekturterm $E^{(DC)}$ berücksichtigt die dielektrischen Randbedingungen im Unendlichen. Eine mathematisch exakte Herleitung des Dipolkorrekturterms, die auf Gleichung 2.6 zurückgeht und zeigt, dass er dem in der Summationsvorschrift des Fourierraumanteils ausgelassenen Term mit $\vec{k} = 0$ entspricht, wurde z. B. von de Leeuw et al. [2] angegeben. Hier soll nur auf eine formale Ableitung des Terms, wie sie von Frenkel und Smit [4]

angegeben wird, eingegangen werden: Die variierende Ladungsverteilung einer kugelförmigen Einheitszelle führt zu einem Dipolmoment innerhalb der Zelle und zu einer von null verschiedenen Oberflächenladung am Rande der Box, die wiederum ein elektrisches Feld

$$\vec{E} = -\frac{4\pi\vec{P}}{2\epsilon' + 1} \quad (3.22)$$

erzeugt, wenn sie von einem Medium der Permeabilität ϵ' umgeben ist. Die zu verrichtende Arbeit gegen dieses depolarisierende Feld, um die Polarisierung aufrechtzuerhalten, beträgt

$$dw = -\vec{E} \cdot d\vec{P} = \frac{4\pi}{2\epsilon' + 1} \vec{P} \cdot d\vec{P} \quad (3.23)$$

Mit $E = \int dW$ folgt damit direkt der Korrekturterm

$$E^{(DC)} = \frac{2\pi}{L^3(1 + 2\epsilon')} \left(\sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right)^2 \quad (3.24)$$

Für sogenannte metallische Randbedingungen gilt $\epsilon' \rightarrow \infty$ und damit $E^{(DC)} = 0$.

Kapitel 4

Die Ewaldsummation in der Praxis

4.1 Einführung von Cutoffradien

Die in Kapitel 3 hergeleiteten Ausdrücke für Real- und Fourierraumanteil der elektrostatischen Energie enthalten immer noch unendliche Summen über Vektoren $\vec{n} \in \mathbb{Z}^3$. Zur Implementierung in eine Computersimulation werden ein Realraum-Cutoff r_c und ein Fourierraum-Cutoff n_c eingeführt; die Summation wird nun nur über Vektoren innerhalb der Kugel mit dem entsprechenden Cutoffradius ausgeführt:

$$E^{(RS)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum'_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3, |\vec{n}| \leq r_c} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \quad (4.1)$$

$$E^{(FS)} = \frac{1}{2L^3} \sum_{\vec{k} \in \mathcal{M}, |\vec{k}| \leq n_c L} \frac{4\pi}{k^2} |\tilde{\varrho}(\vec{k})|^2 \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \quad (4.2)$$

4.2 Berechnung der Kräfte

Die tatsächliche Berechnung der resultierenden Kraft auf ein Teilchen erfolgt über die Identität

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i) = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} E \quad (4.3)$$

Somit erhält man Ausdrücke für die drei Anteile der Kraft - die Selbstwechselwirkungsenergie liefert keinen Beitrag zur Kraft, siehe Abs. 3.4 -

$$\vec{F}_i^{(RS)} = q_i \sum_{j=1}^N q_j \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 |\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \right) \frac{\vec{r}_{ij} + \vec{n}L}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|^2}, \quad (4.4)$$

$$\vec{F}_i^{(FS)} = \frac{q_i}{L^3} \sum_{j=1}^N q_j \sum_{\vec{k} \in \mathcal{M}} \frac{4\pi \vec{k}}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}), \quad (4.5)$$

$$\vec{F}_i^{(DC)} = -\frac{4\pi q_i}{(1+2\epsilon')L^3} \sum_{j=1}^N q_j \vec{r}_j. \quad (4.6)$$

4.3 Fehlerabschätzung und Laufzeit

Zur optimalen Implementierung der Ewaldsumimation müssen die drei frei wählbaren Parameter α (aus Gl. 3.1), r_c und n_c im Hinblick auf Fehler- und Laufzeitminimierung optimiert werden. Fehlerabschätzungen für Real- und Fourierraumanteil der Energie wurden von Kolafa und Perram [3] angegeben:

$$\Delta E^{(RS)}(\alpha, r_c) = \mathcal{Q} \sqrt{\frac{r_c}{2L^3}} \frac{1}{(\alpha r_c)^2} \exp(-\alpha^2 r_c^2) \quad (4.7)$$

$$\Delta E^{(FS)}(\alpha, n_c) = \mathcal{Q} \frac{\alpha}{\pi^2} n_c^{-3/2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n_c^2}{\alpha^2 L^2}\right) \quad (4.8)$$

bzw. auf die Kräfte übersetzt:

$$\Delta |\vec{F}_i^{(RS)}|(\alpha, r_c) = 2|q_i| \sqrt{\frac{\mathcal{Q}}{r_c L^3}} \exp(-\alpha^2 r_c^2) \quad (4.9)$$

$$\Delta |\vec{F}_i^{(FS)}|(\alpha, n_c) = |q_i| \frac{\alpha}{\pi L} \sqrt{\frac{8\mathcal{Q}}{n_c}} \exp\left(-\frac{\pi^2 n_c^2}{\alpha^2 L^2}\right) \quad (4.10)$$

Hierbei ist $\mathcal{Q} = \sum_{i=1}^N q_i^2$. Um eine simultane Optimierung bezüglich Fehler und Laufzeit zu erzielen, wird nun die Rechnung von Frenkel und Smit [4], die von einer näherungsweise gleichmäßigen Verteilung der geladenen Teilchen ausgeht, dargestellt: Als Ansatz für einen kleinen Fehler setze man die Argumente der Exponentialfunktion in Gln. 4.9 und 4.10 gleich und eliminiere dadurch einen freien Parameter, Einführung des Parameters $s = \alpha r_c =$

$\pi n_c/(L\alpha)$ ergibt

$$\Delta E^{(RS)} = \mathcal{Q} \sqrt{\frac{s}{\alpha L^3} \frac{e^{-s^2}}{s^2}} \quad (4.11)$$

$$\Delta E^{(FS)} = \mathcal{Q} \sqrt{\frac{s}{2\alpha L^3} \frac{e^{-s^2}}{s^2}} \quad (4.12)$$

Sei $\tau^{(RS)}$ die benötigte Rechenzeit, um den von einem einzigen Teilchenpaar erzeugten Realraumanteil der elektrostatischen Energie zu berechnen, und sei $\mathcal{N}^{(RS)}$ die Anzahl der Teilchenpaare, deren Abstand geringer als r_c ist, und seien $\tau^{(FS)}$ und $\mathcal{N}^{(FS)}$ die analogen Größen für den Fourierraumanteil, so erhält man für die Gesamtlaufzeit der Ewaldsummation in einem Zeitschritt den Ausdruck

$$\tau = \tau^{(RS)} \mathcal{N}^{(RS)} + \tau^{(FS)} \mathcal{N}^{(FS)} \quad (4.13)$$

Mit der erwähnten Annahme einer näherungsweise homogenen Verteilung der Teilchen ist die Anzahl der pro Teilchen zu berechnenden Wechselwirkungen gleich der Teilchendichte multipliziert mit dem Volumen einer Kugel mit dem Cutoff-Radius:

$$\mathcal{N}^{(RS)} = \frac{4}{3} \pi \frac{s^3 N^2}{\alpha^3 L^3} \quad \mathcal{N}^{(FS)} = \frac{4}{3} \pi \frac{s^3 \alpha^3 L^3 N}{\pi}$$

Einsetzen in 4.13 liefert $\tau(s, \alpha)$, wobei $\tau \propto s^3$ gilt. Folglich erreicht man die Laufzeitminimierung durch eine optimale Wahl von α , es ergibt sich ein Wert von

$$\alpha_{opt} = \left(\frac{\tau^{(RS)} \pi^3 N}{\tau^{(FS)} L^6} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (4.14)$$

Die Laufzeit selbst beträgt damit

$$\tau = \frac{8\sqrt{\tau^{(RS)}\tau^{(FS)}} N^{3/2} s^3}{3\sqrt{\pi}} = \mathcal{O}(N^{3/2}) \quad (4.15)$$

Der noch verbleibende Parameter s kann frei gewählt werden, allerdings sollte die *minimum image convention* $r_c \leq L/2$, die besagt, dass ein Teilchen nur mit dem nächstgelegenen Bild eines anderen Teilchens in Wechselwirkung stehen darf, dabei nicht verletzt werden.

Kapitel 5

Ewaldsummation auf einem Gitter

5.1 Motivation und Vorgehensweise

Für größere Systeme ist die Laufzeitskalierung $\tau = \mathcal{O}(N^{3/2})$ der Ewaldsummation nicht mehr günstig. Um sie zu verbessern, wird die Methode der schnellen Fouriertransformation (engl. *fast fourier transform*, z. B. [5]), die mit $\tau = \mathcal{O}(N \log N)$ skaliert, verwendet, um den Fourierraumanteil der Kraft zu berechnen; gleichzeitig werden durch geeignete Wahl des Realraumcutoffs r_c und des Parameters α die Rechenschritte im Realraum soweit reduziert, dass der gesamte Ewaldsummationsalgorithmus mit $\tau = \mathcal{O}(N \log N)$ skaliert.

Die Schnelle Fouriertransformation basiert auf der diskreten Fouriertransformation $\hat{\mathcal{F}}$, es wird also nötig sein, das Problem auf ein Gitter zu diskretisieren. Folgende Schritte werden durchgeführt:

1. Definition eines Gitters $\vec{s} \in \mathbb{G}$ in der Simulationsbox.
2. Zuweisung einer diskretisierten Ladungsdichte an jeden Gitterpunkt: $\varrho(\vec{r}) \mapsto \varrho_M(\vec{s})$. Dieser Schritt wird durch die *Ladungszuweisungsfunktion* W (Abs. 5.2) charakterisiert.
3. Aufstellen eines Analogons zur Poissongleichung $\tilde{\phi} = \tilde{g}\tilde{\varrho}$ für den diskretisierten Fall, charakterisiert durch die *Einflussfunktion* G (Abs. 5.3).
4. Berechnung der Kraft unter Verwendung der Schnellen Fouriertransformation aus einem der diskretisierten Poissongleichung abgeleiteten Ausdruck, man spricht von der *Differentiationsmethode* (Abs. 5.4).

Es existieren drei Standardmethoden zur Ewaldsummation auf einem Gitter, die im Folgenden betrachtet werden:

- die Particle Mesh Ewald (PME)-Methode von Darden et al. [6]
- die Smooth Particle Mesh Ewald (SPME)-Methode von Essmann et al. [7]
- die Particle-Particle Particle-Mesh (P³M)-Methode von Hockney und Eastwood [8]

5.2 Die Ladungszuweisung

Im kubischen Volumen $V = L^3$ wird ein Gitter definiert als:

$$\mathbb{G} = \{ \vec{s} \in [0, L]^3 \subset \mathbb{R}^3 \mid \vec{s} = (s_x h, s_y h, s_z h) \mid s_\alpha \in \{0, 1, \dots, N_M^{1/3} - 1\} \mid h = L^3/N_M \} \quad (5.1)$$

$N_M = |\mathbb{G}|$ ist die Gesamtzahl der Gitterpunkte, h der minimale Abstand zweier Gitterpunkte zueinander.

Um Funktionen wie die Ladungsdichte oder das Potential auf dem Gitter zu definieren, wird ein Operator \mathcal{W} eingeführt, der einer Funktion $f(\vec{r})$ eine auf dem Gitter definierte Funktion $f_M(\vec{s})$ zuordnet; der Index M steht hierbei für *Mesh* (engl. für Gitter). Dies geschieht durch folgende Faltungsvorschrift:

$$\mathcal{W}[f]_{\vec{s}} = f_M(\vec{s}) = \frac{1}{h^3} \int_{[0, L]^3} W(\vec{s} - \vec{r}) f(\vec{r}) d^3 r \quad (5.2)$$

Im speziellen Fall der Ladungsdichte $\varrho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{n}L)$ vereinfacht sich dies zu

$$\varrho_M(\vec{s}) = \frac{1}{h^3} \sum_{i=1}^N q_i W(\vec{s} - \vec{r}_i) \quad (5.3)$$

Die skalare Funktion $W(\vec{x})$ wird als *Ladungszuweisungsfunktion* bezeichnet. Allgemeine, an W zu stellende Forderungen sind in [9] zusammengefasst:

- Ladungserhaltung: Wird für ϱ in die Zuweisungsvorschrift (Gl. 5.3) eine Punktladung $q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ eingesetzt, so sollen die zugewiesenen Teilladungen sich auf exakt q_i aufsummieren, d. h. $\sum_{\vec{s} \in \mathbb{G}} \varrho_M(\vec{s}) = q_i$.
- Endliche und möglichst kleine Trägermenge, da die Laufzeit mit der Anzahl der für eine Punktladung zu berücksichtigenden Gitterpunkten ansteigt.

- Der durch die Einführung des Gitters entstehende Fehler in der Berechnung der Kräfte zwischen zwei geladenen Teilchen soll mit wachsendem Abstand der Teilchen abnehmen, man spricht von Lokalisierung des Fehlers.
- Glattheit der Ladungszuweisungsfunktion in der Variablen \vec{r}_i ; für die Anwendung bestimmter Differentiationsmethoden ist die Glattheit sogar notwendige Voraussetzung, siehe Kapitel 6.
- Schnelles Abfallen der Fouriertransformierten $\tilde{W}(\vec{k})$, da die Berechnung auf einem endlichen Gitter eine endliche Menge von \vec{k} -Vektoren nach sich zieht.
- Einfache Implementierung in einer Computersimulation.

Um von den Gitterfunktionen wieder zu kontinuierlichen Funktionen zurückzukehren wird der Operator \mathcal{W}^{-1} analog definiert:

$$\mathcal{W}^{-1}[f_M]_{\vec{r}} = f(\vec{r}) \quad (5.4)$$

$$\forall \vec{n} \in \mathbb{Z}^3 : f(\vec{r} + \vec{n}L) = h^3 \sum_{\vec{s} \in \mathbb{G}} f_M(\vec{s}) \bar{W}(\vec{r} - \vec{s}) \quad (5.5)$$

mit einer Rückinterpolationsfunktion \bar{W} , die nicht notwendigerweise identisch der Ladungszuweisungsfunktion W sein muss. Hockney und Eastwood [8] zeigten jedoch, dass die Wahl $\bar{W} = W$ zweckmäßig ist, da auf diese Weise die Impulserhaltung gewährleistet wird.

Im folgenden werden die vom PME-Algorithmus verwendete Lagrange-sche Interpolationsmethode und die von den SPME- und P³M-Algorithmen verwendete Spline-Interpolationsmethode dargestellt.

5.2.1 PME-Methode der lagrangeschen Interpolation

Die Lagrangesche Interpolation gibt eine Methode an, eine Funktion $f(x)$ mit p Stützstellen $(x_1, f(x_1)), \dots, (x_p, f(x_p))$ durch ein Polynom anzunähern. Hierzu werden die Lagrangepolynome

$$\kappa_\alpha(x) = \prod_{\beta=0, \beta \neq \alpha}^p \frac{x - x_\beta}{x_\alpha - x_\beta} \quad (5.6)$$

definiert. Diese Polynome erfüllen die Eigenschaft $\kappa_\alpha(x_\beta) = \delta_{\alpha\beta}$ und ermöglichen eine kompakte Darstellung für die Lösung des Interpolationsproblems p -ten Grades:

$$f(x) \approx \sum_{\alpha=1}^p f(x_\alpha) \kappa_\alpha(x) \quad (5.7)$$

Um nun die Ladungsdichte auf das Gitter zu übertragen, wird wie folgt vorgegangen (zur Vereinfachung ist der eindimensionale Fall dargestellt):

1. Für jede Punktladung an der Stelle x_i wird die Menge $\{s_1, \dots, s_p\} =: \mathcal{S}^{[i,p]} \subset \mathbb{G}$ der p nächstliegenden Gitterpunkte bestimmt
2. Die Lagrange-Basis $\kappa_1^{[i,p]}(x), \dots, \kappa_p^{[i,p]}(x)$ wird aus Gleichung 5.6 mit der Eigenschaft $\kappa_\alpha^{[i,p]}(s_\beta) = \delta_{\alpha\beta}$ bestimmt.
3. Die Funktion e^{ikx_i} wird angenähert durch

$$e^{ikx_i} = \sum_{\alpha=1}^p e^{ikx_\alpha} \kappa_\alpha^{[i,p]}(x_i) \quad (5.8)$$

4. Durch subsequente Anwendung auf alle Punktladungen in der Simulationsbox erhält man einen Ausdruck für die Fouriertransformierte der Ladungsdichte:

$$\tilde{\varrho}(k) = \sum_{i=1}^N q_i e^{ikx_i} \approx \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^p q_i e^{ikx_\alpha} \kappa_\alpha^{[i,p]}(x_i) \quad (5.9)$$

$$=: \hat{\varrho}_M(k) = \sum_{s \in \mathbb{G}} \sum_{i=1}^N q_i \begin{cases} \kappa_s^{[i,p]}(x_i) e^{iks} & , s \in \mathcal{S}^{[i,p]} \\ 0 & , s \notin \mathcal{S}^{[i,p]} \end{cases} \quad (5.10)$$

$$\Rightarrow \varrho_M(s) = \frac{1}{h^3} \sum_{i=1}^N q_i \begin{cases} \kappa_s^{[i,p]}(x_i) & , s \in \mathcal{S}^{[i,p]} \\ 0 & , s \notin \mathcal{S}^{[i,p]} \end{cases} \quad (5.11)$$

Vergleich mit Gl. 5.3 liefert den Zusammenhang:

$$W^{[p]}(s - x_i) = \begin{cases} \kappa_s^{[i,p]}(x_i) & , s \in \mathcal{S}^{[i,p]} \\ 0 & , s \notin \mathcal{S}^{[i,p]} \end{cases} \quad (5.12)$$

Die Ladungszuweisungsfunktion entspricht also gerade den lagrangeschen Polynomen. Eine übersichtliche Darstellung der Verallgemeinerung auf den dreidimensionalen Fall findet man in [10]. Es ist zu beachten, dass diese Ladungszuweisungsfunktion für die in Abschnitt 5.4.2 dargestellte Differentiationsmethode nicht geeignet ist, da sie die notwendigen Glattheitsbedingungen nicht erfüllt.

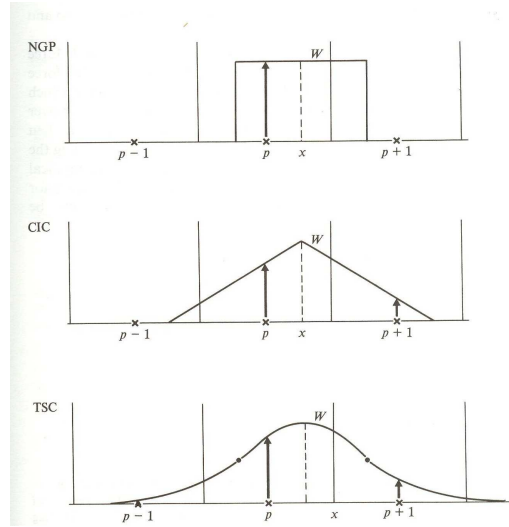


Abbildung 5.1: Ladungszuweisung mit Spline-Interpolation, aus [8]

5.2.2 P³M-Methode der Spline-Interpolation

Eine andere Ladungszuweisungsfunktion erhält man durch Anwendung der Spline-Interpolation. In Abb. 5.1 ist das Spline-Interpolationsverfahren erster Ordnung (NGP: nearest grid point), zweiter Ordnung (CIC: cloud in cell) und dritter Ordnung (TSC: triangular shaped cloud) schemenhaft dargestellt. Um eine Punktladung bei x wird ein Spline $p - 1$. Grades zentriert, jedem Gitterpunkt der Funktionswert an seiner Stelle als Ladung zugeordnet. Die Ladungszuweisungsfunktion kann als p -fache Faltung von charakteristischen Funktionen dargestellt werden, ihre Fouriertransformierte ist

$$\tilde{W}^{[p]}(\vec{k}) = h \left(\frac{8 \sin(k_x h/2) \sin(k_y h/2) \sin(k_z h/2)}{k_x k_y k_z h^3} \right)^p \quad (5.13)$$

5.3 Die diskretisierte Poissongleichung

Das Potential für den Fourierraumanteil wird bei der Standard-Ewaldsummation aus der fouriertransformierten Poissongleichung

$$\tilde{\phi}^{(FS)}(\vec{k}) = \tilde{g}(\vec{k}) \tilde{\gamma}(\vec{k}) \tilde{\rho}(\vec{k}) \quad (5.14)$$

berechnet. Der Übergang zu Funktionen auf diskreten Mengen legt nahe, dass die kontinuierliche Greenfunktion $\tilde{g}(\vec{k}) = 4\pi k^{-2}$ nicht ohne weiteres übernommen werden kann. Ein allgemeinerer Ansatz sieht die Einführung

einer *Einflussfunktion* $G_M(\vec{s})$ vor, die die Faltung der Ladungsdichte mit γ bereits enthält. Die zu lösende Poissongleichung lautet damit

$$\hat{\phi}_M^{(FS)}(\vec{k}) = \hat{G}_M(\vec{k})\hat{\rho}_M(\vec{k}) \quad (5.15)$$

Die optimale Einflussfunktion für eine gewählte Diskretisierung und Ladungszuweisung lässt sich im Allgemeinen nicht mathematisch bestimmen, für einige Ladungszuweisungsfunktionen sind optimierte Einflussfunktionen bereits bekannt. Für die in Abschnitt 5.2.1 vorgestellte Lagrangesche Interpolationsmethode ist sie gerade gleich der Einflussfunktion für das kontinuierliche Problem, also

$$\hat{G}_M(\vec{k}) = \tilde{g}(\vec{k})\tilde{\gamma}(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \exp\left(\frac{-k^2}{4\alpha^2}\right) \quad (5.16)$$

Der SPME-Algorithmus von Essmann et al. [7], der auf der Spline-Interpolationsmethode basiert, verwendet folgende Einflussfunktion:

$$\hat{G}_M(\vec{k}) = B(\vec{k}) \sum_{\vec{m} \in \mathbb{Z}^3} \frac{4\pi}{(\vec{k} + 2\pi\vec{m}/h)^2} \tilde{\gamma}(\vec{k} + 2\pi\vec{m}/h) \quad (5.17)$$

mit $B(\vec{k}) = |b(k_x)b(k_y)b(k_z)|^2$ und

$$b(k) = \frac{e^{ikph}}{\sum_{l=1}^{p-1} M^{(p)}(lh)e^{iklh}} \quad (5.18)$$

Hierbei ist $M^{(p)}$ ein *Cardinal-B-Spline*, der von Essmann et al. [7] rekursiv definiert wird. Noch einen Schritt weiter gehen Hockney und Eastwood [8], die die Einflussfunktion durch ein Variationsproblem so optimieren, dass das Fehlerfunktional

$$Q = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} d^3r_1 \int_{V_c'} d^3r_{12} (\vec{F}(\vec{r}_{12}, \vec{r}_1) - \vec{R}(\vec{r}_{12}))^2 \quad (5.19)$$

minimal wird, wobei $\vec{R}(\vec{r}_{12})$ die durch eine Standardwaldsummutation berechnete Referenzkraft entlang des Verbindungsvektors $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ und $\vec{F}(\vec{r}_{12}, \vec{r}_1)$ die durch die Gittersummutation berechnete Kraft, die jetzt nicht nur vom Verbindungsvektor, sondern auch von der Position eines Teilchens abhängt, darstellt; V_c ist das Volumen einer Gitterzelle. Die optimierte Einflussfunktion unter Berücksichtigung des verwendeten Differentialoperators zur Kraftbestimmung $\tilde{\tilde{D}}(\vec{k})$ ist

$$\hat{G}_{opt}(\vec{k}) = \frac{\tilde{\tilde{D}}(\vec{k}) \sum_{\vec{m} \in \mathbb{Z}^3} \tilde{W}^2(\vec{k} + 2\pi\vec{m}/h) \tilde{\tilde{R}}(\vec{k} + 2\pi\vec{m}/h) / V_c^2}{|\tilde{\tilde{D}}(\vec{k})|^2 \left(\sum_{\vec{m} \in \mathbb{Z}^3} \tilde{W}^2(\vec{k} + 2\pi\vec{m}/h) / V_c^2 \right)^2} \quad (5.20)$$

Setzt man die Fouriertransformierte der Referenzkraft

$$\tilde{R}(\vec{k}) = -i\vec{k}\tilde{g}(\vec{k})\tilde{\gamma}(\vec{k}), \quad (5.21)$$

so ist es ersichtlich, dass in Gleichung 5.20 nur die einfach berechenbaren Funktionen \tilde{g} , $\tilde{\gamma}$, \tilde{W} eingehen. Da die Einflussfunktion nicht zu jedem Simulationszeitschritt aktualisiert werden muss, reicht es aus, sie einmal vor der Simulation zu berechnen, durch die Komplexität des Ausdrucks entsteht also keine maßgebliche Laufzeitvergrößerung.

5.4 Berechnung der Kraft

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Vorschrift zur Berechnung der diskreten Fouriertransformierten des Potentials $\hat{\phi}_M^{(FS)}(\vec{k})$ diskutiert. Es stellt sich nun die Frage, wie die Kraft \vec{F}_i auf ein Teilchen aus $\hat{\phi}_M$ gewonnen werden kann. Hierzu sollen die zwei gebräuchlichsten Möglichkeiten vorgestellt werden:

5.4.1 Die $i\vec{k}$ -Differentiation

Die $i\vec{k}$ -Differentiation überträgt die auszuführende Differentiation in den Fourierraum: Man berechnet die Kraft aus dem elektrischen Feld gemäß $\vec{F} = q\vec{E} = -q\nabla\phi$, das auf dem Gitter definiert wird als:

$$\vec{E}_M(\vec{s}) = -\vec{D}(\vec{s})\phi_M^{(FS)}(\vec{s}) \Leftrightarrow \hat{E}_M(\vec{k}) = -\hat{D}(\vec{k})\hat{\phi}_M^{(FS)}(\vec{k}) \quad (5.22)$$

mit einem Differentialoperator $\vec{D}(\vec{s})$, der die Eigenschaften des Gradienten auf das Gitter übertragen soll. Von Hockney und Eastwood [8] wurden ursprünglich diskrete Differenzenoperatoren für \vec{D} verwendet, praktische Anwendungen lassen es allerdings zweckmäßig erscheinen, den kontinuierlichen Differentialoperator $\hat{D}(\vec{k}) : \phi \mapsto i\vec{k}\phi$ zu wählen, daher der Name $i\vec{k}$ -Differentiation. Insgesamt lässt sich Gl. 4.5 also ersetzen durch

$$\vec{F}_i^{(FS)} = q_i\vec{E}(\vec{r}_i) = -q_i\mathcal{W}^{-1} \left[\vec{E}_M(\vec{s}) \right]_{\vec{r}_i} \quad (5.23)$$

$$= -q_i\mathcal{W}^{-1} \left[\hat{\mathcal{F}}^{-1} \left[i\vec{k} \cdot \hat{G}_M(\vec{k}) \cdot \hat{\rho}_M(\vec{k}) \right]_{\vec{s}} \right]_{\vec{r}_i} \quad (5.24)$$

Ein Vorteil der $i\vec{k}$ -Differentiation ist, dass sie keine Anforderungen an das Interpolationsschema stellt. Allerdings ist sie mit drei inversen Fouriertransformationen pro Rechenschritt, da jeweils drei Einträge eines Vektors transformiert werden müssen, sehr rechenintensiv.

5.4.2 Die $\nabla_i W$ -Differentiation

Die Methode der analytischen Differentiation der Ladungszuweisungsfunktion (auch $\nabla_i W$ -Differentiation) nutzt den Vorteil einer glatten Ladungszuweisungsfunktion aus. Es gilt:

$$E^{(FS)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi^{(FS)}(\vec{r}_i) \quad (5.25)$$

$$\approx \frac{1}{2} h^3 \sum_{\vec{s} \in \mathbb{G}} \varrho_M(\vec{s}) \hat{\mathcal{F}}^{-1} \left[\hat{\phi}_M^{(FS)} \right]_{\vec{s}} \quad (5.26)$$

und damit

$$\vec{F}_i^{(FS)} \approx -h^3 \sum_{\vec{s} \in \mathbb{G}} \frac{\partial \varrho_M}{\partial \vec{r}_i}(\vec{s}) \hat{\mathcal{F}}^{-1} \left[\hat{G}_M(\vec{k}) \hat{\varrho}_M(\vec{k}) \right]_{\vec{s}} \quad (5.27)$$

Der hierbei auftretende Term $\partial_{\vec{r}_i} \varrho_M$ wird aus Gleichung 5.3 bestimmt:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \varrho_M(\vec{s}) = \frac{1}{h^3} \sum_{i=1}^N q_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} W(\vec{s} - \vec{r}_i) \quad (5.28)$$

Hierbei wird auch deutlich, warum diese Differentiationsmethode weitere Anforderung an Differenzierbarkeit und Glattheit der Ladungszuweisungsfunktion W stellt: ihr Gradient geht direkt in den Ausdruck für die Kraft ein. Der große Vorteil dieser Differentiationsmethode liegt in ihrer Rechenzeit: pro Zeitschritt wird nur eine inverse Fouriertransformation durchgeführt, die Gradienten der Ladungszuweisungsfunktion können simultan zu ihr selbst berechnet werden. Ein entscheidender Nachteil ist jedoch, dass durch diese Methode die Impulserhaltung verletzt wird.

Kapitel 6

Vergleich der Gittersummationsmethoden

In der folgenden Tabelle sind nochmals die drei charakteristischen Bestandteile der PME-, SPME- und P³M-Algorithmen zusammengefasst:

	PME	SPME	P ³ M
Ladungszuweisung:	Lagrangesch (Gl. 5.12)	Spline-I. (Gl. 5.13)	Spline-I. (Gl. 5.13)
Einflussfunktion	unverändert (Gl. 5.16)	abgestimmt auf Spline-I. (Gl. 5.17)	Nach Q optimiert (Gl. 5.20)
Differentiation	\vec{ik} -Diff.	$\nabla_i W$ - oder \vec{ik} -Diff.	$\nabla_i W$ - oder \vec{ik} -Diff.

Eine Kenngröße für den durch die Diskretisierung entstandenen Fehler ist der RMS (*root mean square*)-Fehler:

$$\Delta F^{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{F}_i - \vec{R}_i)^2} \quad (6.1)$$

mit der aus einer Standardewaldsummation gewonnenen Referenzkraft \vec{R}_i . Eine Fehlerabschätzung für die PME-Methode liefert Petersen [10], für die P³M-Methode Deserno und Holm [11].

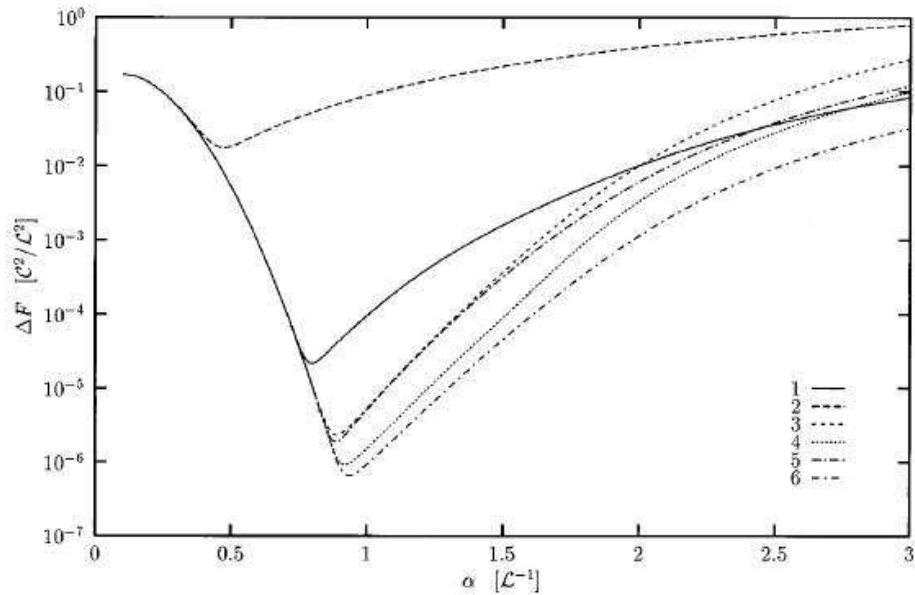


Abbildung 6.1: Vergleich der RMS-Fehler der Gittersummationsmethoden, aus [9]

Abbildung 6.1 zeigt den RMS-Fehler von verschiedenen Gittersummationsmethoden in Abhängigkeit des Parameters α :

1. PME
2. Spline-Interpolation mit PME-Einflussfunktion
3. $\nabla_i W$ -differenzierter SPME
4. $i\vec{k}$ -differenzierter SPME
5. $\nabla_i W$ -differenzierter P³M
6. $i\vec{k}$ -differenzierter P³M

Offenbar existiert für jeden Gittersummationsalgorithmus ein idealer, fehlerminimierender Wert für α . Die Kurve 2 zeigt die Konsequenzen einer unpassend gewählten Einflussfunktion: der minimale Fehler liegt deutlich höher als der der anderen Kurven. Der Algorithmus mit dem geringsten Fehler ist offenbar Kurve 6, der $i\vec{k}$ -differenzierte P³M-Algorithmus.

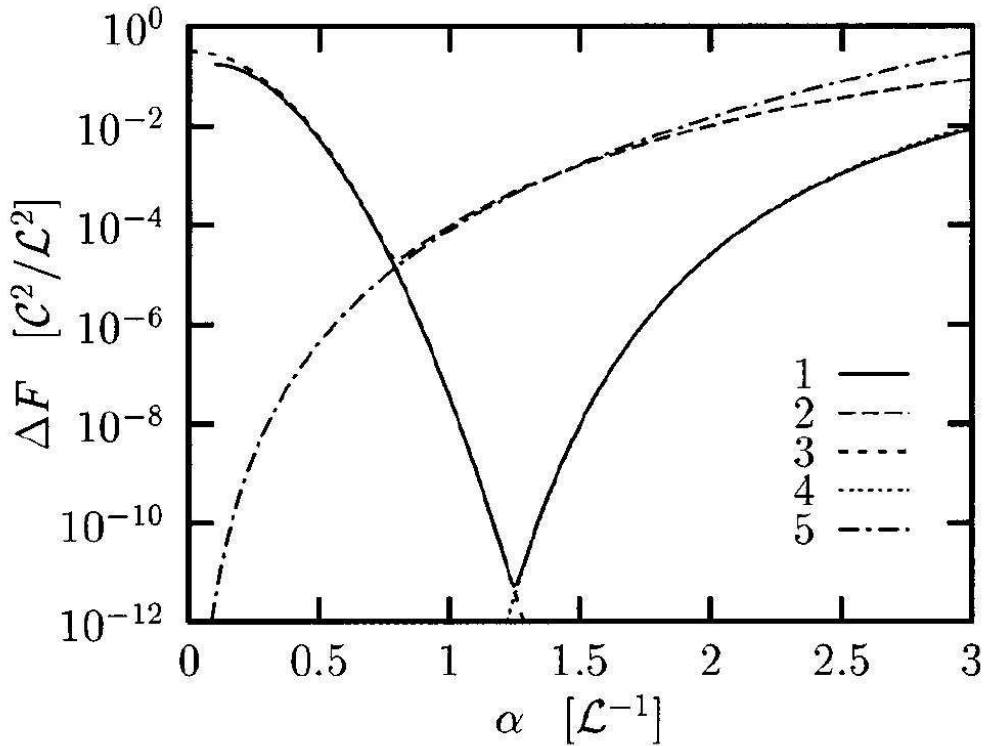


Abbildung 6.2: Realraum- und Fourierraumanteil der RMS-Fehler, aus [9]

Abbildung 6.2 zeigt die Auswirkung des Übergangs von Standardewaldsummation zu Gitterewaldsummation auf den RMS-Fehler in Abhängigkeit von α :

1. RMS-Fehler der Standardewaldsummation
2. RMS-Fehler der PME-Summation
3. RMS-Fehler des Realraumanteils für beide Summationsmethoden
4. RMS-Fehler des Fourierraumanteils für die Standardewaldsummation
5. RMS-Fehler des Fourierraumanteils für die PME-Summation

Für das von Deserno und Holm [9] betrachtete Modellsystem erhöht sich der minimale Fehler durch die Diskretisierung um einige Größenordnungen. Da für eine praktische Molekulardynamiksimulation jedoch auch zahlreiche andere Fehlerquellen beachtet werden müssen, kann es durchaus von Nutzen sein, die Diskretisierung zur Verringerung der Rechenzeit anzuwenden, da die langreichweitigen Wechselwirkungen nicht mit einer Genauigkeit von $\Delta F^{rms} < 10^{-10}$ berechnet werden müssen.

Kapitel 7

Fazit

Durch Anwendung der Ewaldsummation ist das Problem der Berechnung langreichweitiger Wechselwirkungen in periodischen Geometrien lösbar, es existieren Abschätzungen für die entstehenden Fehler und die optimale Wahl der freien Parameter. Durch die Summation auf einem Gitter kann unter Verwendung der Schnellen Fouriertransformation das Laufzeitverhalten von $\mathcal{O}(N^{3/2})$ auf $\mathcal{O}(N \log N)$ verbessert werden. Die in Kapitel 6 diskutierten Ergebnisse von Deserno und Holm legen nahe, dass der von Hockney und Eastwood entwickelte P³M-Algorithmus den geringsten Fehler nach sich zieht, wenn man ihn mit der $i\vec{k}$ -Differentiation verknüpft, wobei die $\nabla_i W$ -Differentiation den Vorteil einer geringeren Rechenzeit mit sich bringt. Quantitative Fehlerabschätzungen sind für den P³M- und den PME-Algorithmus bekannt.

Literaturverzeichnis

- [1] EWALD: *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*; Ann. Phys. **64**, 253 (1921)
- [2] DE LEEUW, PERRAM, SMITH: *Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions*; Proc. R. Soc. London, Ser. A **373**, 27 (1980)
- [3] KOLAFA, PERRAM: *Cutoff errors in the Ewald summation formulae for point charge systems*; Mol. Simul. **9**, 351 (1992)
- [4] FRENKEL, SMIT: *Understanding Molecular Simulation*; Academic Press, 2. Aufl. (2002)
- [5] BRIGHAM: *The Fast Fourier Transform*; Prentice-Hall (2002)
- [6] DARDEN, YORK, PEDERSEN: *Particle Mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems*; J. Chem. Phys. **98**, 10089 (1993)
- [7] ESSMANN, PERERA, BERKOWITZ, DARDEN, LEE, PEDERSEN: *A Smooth Particle Mesh Ewald method*; J. Chem. Phys. **103**, 8577 (1995)
- [8] HOCKNEY, EASTWOOD: *Computer Simulation using Particles*; IOP Bristol (1988)
- [9] DESERNO, HOLM: *How to mesh up Ewald sums. I. A theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines*; J. Chem. Phys. **109**, 7678 (1998)
- [10] PETERSEN: *Accuracy and efficiency of the Particle Mesh Ewald method*; J. Chem. Phys. **103**, 3668 (1995)
- [11] DESERNO, HOLM: *How to mesh up Ewald sums. II. An accurate error estimate for the particle-particle-particle-mesh algorithm*; J. Chem. Phys. **109**, 7694 (1998)