

Velikost systému a dosah potenciálu

1/9
s09/3

Velikost simulovaného vzorku závisí na:

- korelační délce (vlastnost systému)
kapaliny: několik nm →
- dosahu potenciálu (technický aspekt)

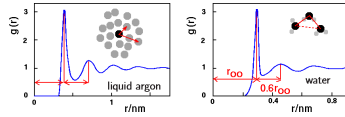
Simulační čas závisí na:

- korelačním čase (vlastnost systému): voda $t \sim$ ps, polymery: velmi dlouhé
- časovém kroku h a efektivitě kódu: "wall time" = doba, za kterou dostanu výsledek

Typické škály:

- kapaliny: $N = 100-1000$, $t = 10-100$ ps, iontové kapaliny: $t > 10$ ns
- polymery/biomolekuly: $N > 10000$
 $t \sim$ ns (struktura), μ s (complexní jevy, rovnováhy), ms (sbalování proteinů)
- nanostruktury, krystaly (dislokace): $N =$ miliardy, $t > ns$

korelační časy i délky komplexních jevů jsou dlouhé



Jak na párový potenciál:

počet operací potřebný na 1 MD krok nebo jeden pokus hýbnout každou částicí:

- procházení všech párů (nejbližších sousedů): $\sim N^2$
- optimální algoritmus pro krátkodosahový potenciál: $\sim N^1$

Ewaldova sumace II

+ 6/9
s09/3

Problém: nekonverguje absolutně

$$U = \lim_{s \rightarrow 0} \sum_{\vec{n}} \exp(-s\vec{n}^2) \sum_{1 \leq j \leq l \leq N} \frac{q_j q_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_j - \vec{r}_l + \vec{n}L|}$$

Triky použité při odvození:

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp(-t^2 r^2) dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha \exp(-t^2 r^2) dt + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\alpha^\infty \exp(-t^2 r^2) dt$$

1. člen: 3x Poissonův sumační vzorec

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} f(x+nL) = \frac{1}{L} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \hat{f}(k/L) e^{2\pi i k x / L}$$

kde

$$\hat{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2\pi i k x / L} dx$$

2. člen vede k funkci

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$$

Krátkodosahové síly

2/9
s09/3

- Useknutí, ořez (cutoff)

$$u_{\text{simul}}(r) = \begin{cases} u(r) & \text{pro } r \leq r_c \\ 0 & \text{pro } r > r_c \end{cases}$$

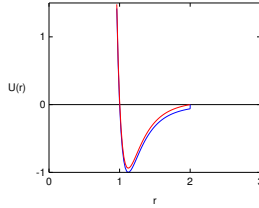
Zpravidla $r_c < L/2$ (L = velikost boxu, v periodických okr. podmínkách).

- MD: zespojité síly; alespoň cut-and-shift potenciál:

$$u_{\text{simul}}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) & \text{pro } r \leq r_c \\ 0 & \text{pro } r > r_c \end{cases}$$

⇒ nespojité (skok) v silách.

Lépe: vyhladit (závisí na řádu integrátoru)



- Okrajové podmínky nejbližšího obrazu (nearest image boundary conditions).

Ewaldova sumace III

+ 7/9
s09/3

$$4\pi\epsilon_0 U = \sum_{\vec{n}} \sum_{1 \leq j \leq l \leq N} \frac{q_j q_l \text{erfc}(\alpha |\vec{r}_j - \vec{r}_l + \vec{n}L|)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l + \vec{n}L|} + \sum_{\vec{k}, \vec{k} \neq \vec{0}} \frac{\exp(-\pi^2 k^2 / \alpha^2 L^2)}{2L\pi k^2} |Q(\vec{k})|^2 + \frac{2\pi}{2\epsilon_r + 1} \frac{\tilde{M}^2}{L^3} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^N q_j^2$$

$$Q(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N q_j \exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j / L)$$

$$\tilde{M} = \sum_{j=1}^N \vec{r}_j q_j \quad (\text{pozor na bodové náboje!})$$

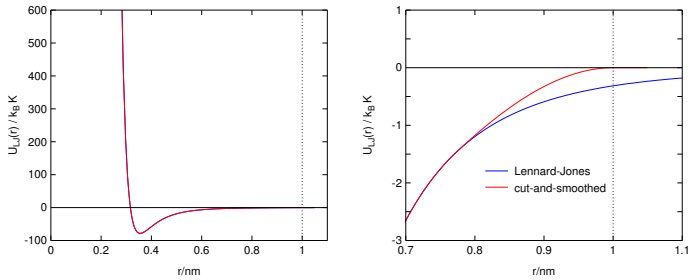
$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$$

s optimálně nastavenými parametry $\sim N^{3/2}$

particle mesh pro k -část: $\sim N \log N$

Useknout a vyhladit

simul/plotspcelj.sh 3/9
s09/3



Metoda reakčního pole I

+ 8/9
s09/3

Pro dipolární systémy bez bodových nábojů: dipóly za r_c nahrazeny odezvou spojitého dielektrika

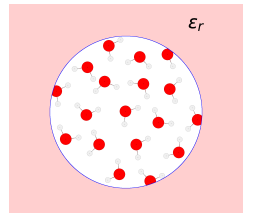
Neutrální molekuly s bodovými parciálními náboji:

$$u_{\text{RF}}(i, j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a \in \{i\}} \sum_{b \in \{j\}} \left[\frac{q_{i,a} q_{j,b}}{|\vec{r}_{i,a} - \vec{r}_{j,b}|} \left[1 + \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \left(\frac{|\vec{r}_{i,a} - \vec{r}_{j,b}|}{r_c} \right)^3 \right] \right], \quad r_{ij} < r_c$$

$$0, \quad r_{ij} > r_c$$

MD: nutno vyhladit!

Zrada: síly nejsou centrální



Korekce na useknutí

4/9
s09/3

Korekce energie vybraného atomu (předpoklad: $g(r) = 1$ pro $r > r_c$):

$$\Delta U = \int_{r_c}^{\infty} u(r) \rho 4\pi r^2 dr \quad \text{celý box : } NAU/2$$

Disperzní síly: $u(r) \propto 1/r^6$, $\Delta U \propto 1/r_c^3$; pro $r_c = L/2$ dostaneme chybu $\propto 1/N$

Typické hodnoty r_c : 2.5 až 4 LJ $\sigma \approx 8$ až 15 Å

Problém elektrostatických sil: dipól-dipól: $1/r^3$, náboj-náboj: $1/r$ - ΔU diverguje!

Metody:

- usekní-a-posuň + důkladně vyhladit - levné, nepřesné; $\mathcal{O}(N)$ operací ionty: OK pro $r_c \gg$ Debyeova stínící délka

- Ewaldova sumace - zlatý standard
standardní Ewald: $\mathcal{O}(N^{3/2})$ operací
particle-mesh (FFT): $\mathcal{O}(N \log N)$ operací

existuje podobná metoda pro korekce na useknutí Lennard-Jonese

- tree-code (Greengard-Rokhlin)

Jen pro dipolární systémy:

- metoda reakčního pole: dielektrická odezva za r_c , $\mathcal{O}(N)$ operací

Metoda reakčního pole II

+ 9/9
s09/3

Energie dipólu $\vec{\mu}_i$ s dielektrikem vně r_c -koule:

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \vec{\mu}_i \cdot \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \frac{1}{r_c^3} \vec{M}'_i$$

kde

$$\vec{M}'_i = \sum_{j, r_{ij} < r_c} \vec{\mu}_j, \quad \vec{\mu}_i = \sum_{a \in \{i\}} q_{i,a} \vec{r}_{i,a}, \quad \sum_{a \in \{i\}} q_{i,a} = 0$$

Triky:

$$-\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j = - \sum_{a \in \{i\}} q_{i,a} \vec{r}_{i,a} \cdot \sum_{b \in \{j\}} q_{j,b} \vec{r}_{j,b} + 0 + 0$$

$$= - \sum_{a \in \{i\}} q_{i,a} \vec{r}_{i,a} \cdot \sum_{b \in \{j\}} q_{j,b} \vec{r}_{j,b}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{a \in \{i\}} q_{i,a} \cdot \sum_{b \in \{j\}} q_{j,b} |\vec{r}_{j,b}|^2 + \frac{1}{2} \sum_{a \in \{i\}} q_{i,a} |\vec{r}_{i,a}|^2 \cdot \sum_{b \in \{j\}} q_{j,b}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{a \in \{i\}} \sum_{b \in \{j\}} q_{i,a} q_{j,b} |\vec{r}_{i,a} - \vec{r}_{j,b}|^2$$

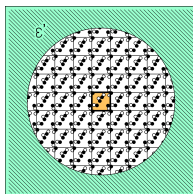
Ewaldova sumace I

5/9
s09/3

- Periodické okrajové podmínky obklopené „v nekonečnu“ dielektrikem či kovem ($\epsilon' = \infty$, tin-foil)

- sečteme všechny periodické obrazy:

$$U = \sum_{\vec{n}} \sum_{1 \leq j \leq l \leq N} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_j - \vec{r}_l + \vec{n}L|}$$



Sčítací trik: bodové náboje odstíníme Gaussovsky rozmytým nábojem opačného znaménka

- stíněná interakce náboj-náboj je krátkodosahová

- Gaussovské náboje sečteme v k -prostoru

