

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

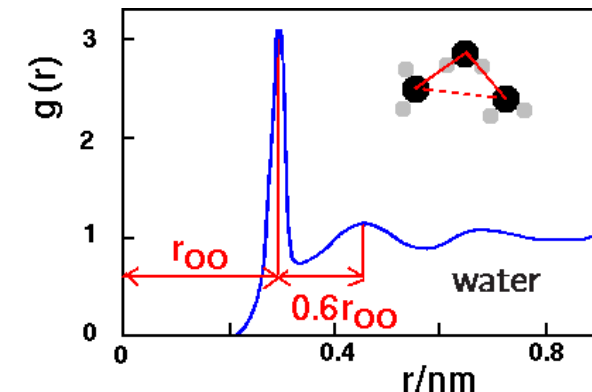
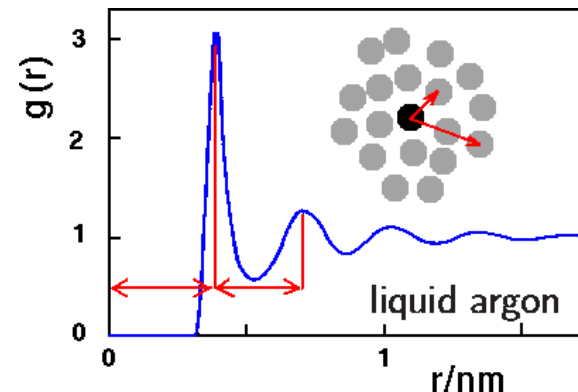
Typické škály:

- kapaliny: $N = 100\text{--}1000$, $t = 10\text{--}100$ ps, iontové kapaliny: $t > 10$ ns
- polymery/biomolekuly: $N > 10\,000$
 $t \sim$ ns (struktura), μ s (komplexní jevy, rovnováhy), ms (sbalování proteinů)
- nanostruktury, krystaly (dislokace): $N =$ miliardy, $t > ns$

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: $\sim N^1$



korelační časy i délky komplexních jevů jsou dlouhé

- Useknutí, ořez (*cutoff*)

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

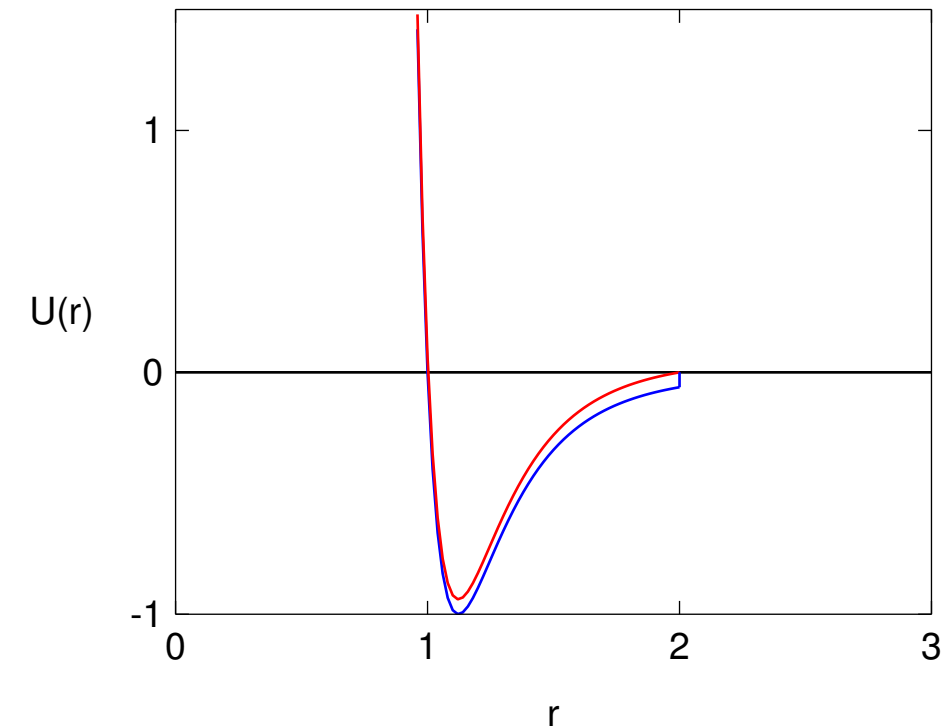
Zpravidla $r_c < L/2$ (L = velikost boxu, v periodických okr. podmínkách).

- MD: zespojitění sil; alespoň *cut-and-shift* potenciál:

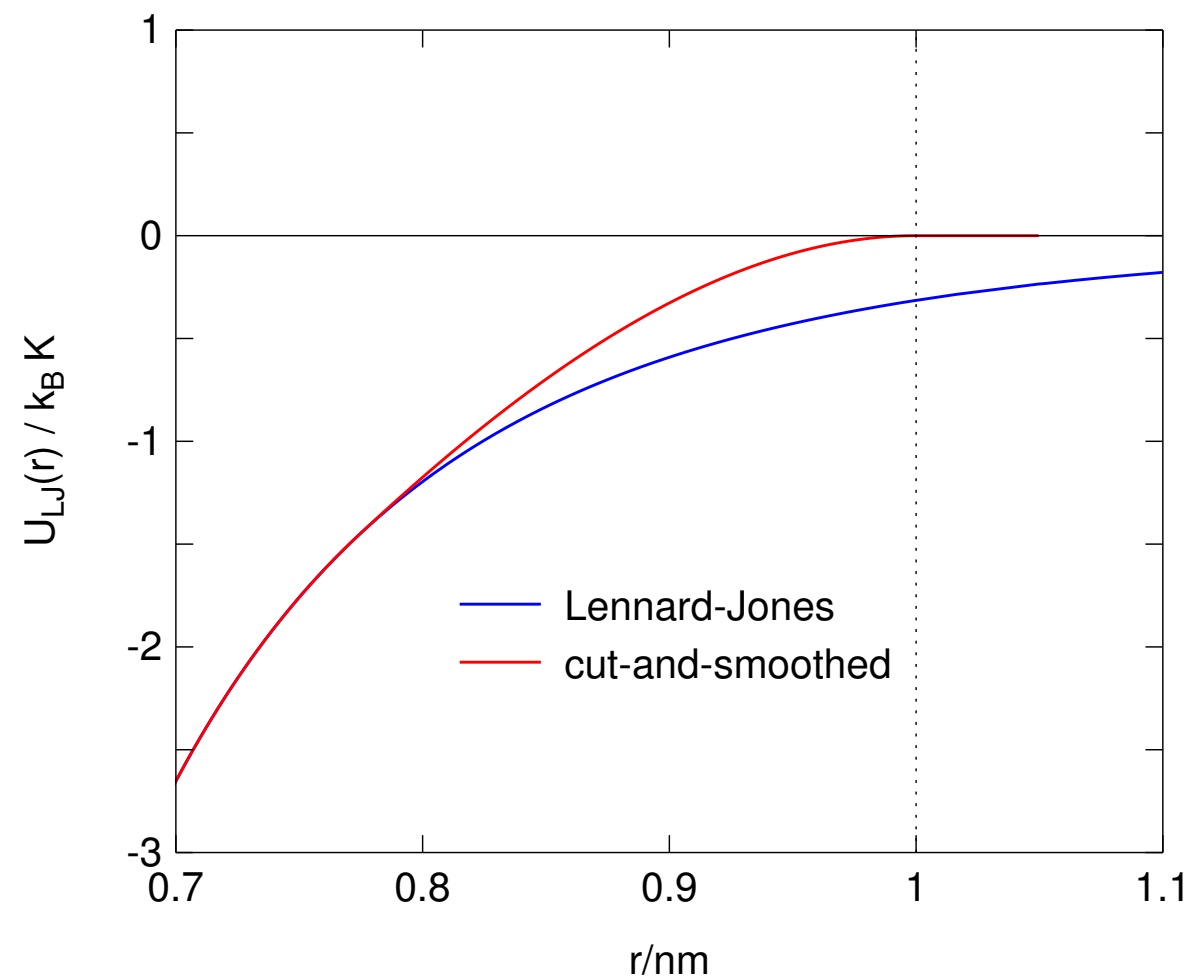
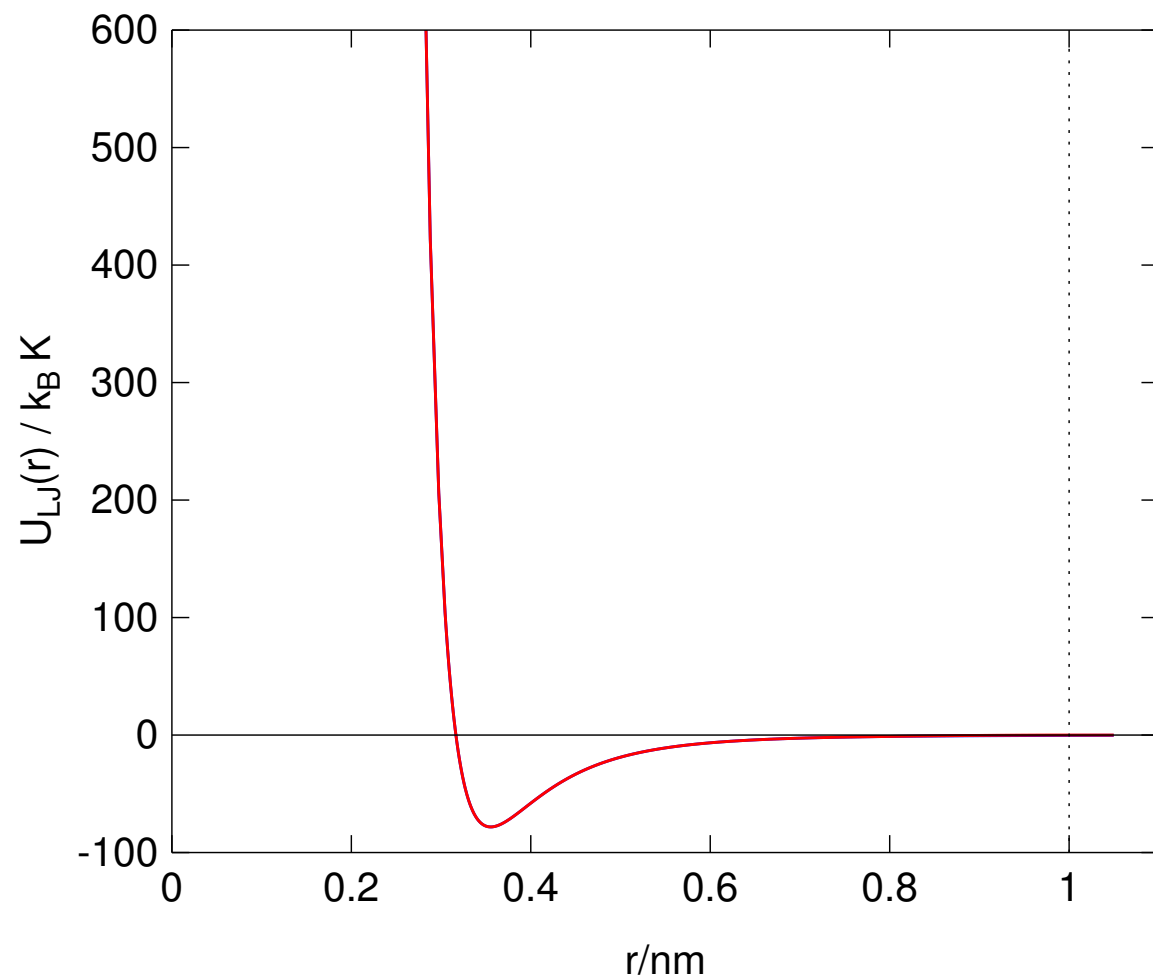
$$u_{\text{simul}}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) & \text{pro } r \leq r_c, \\ 0 & \text{pro } r > r_c, \end{cases}$$

⇒ nespojitost (skok) v silách.

Lépe: vyhladit (závisí na řádu integrátoru)



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



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

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

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:

- usekni-a-posuň + důkladně vyhlad' – 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
- tree-code (Greengard-Rokhlin)

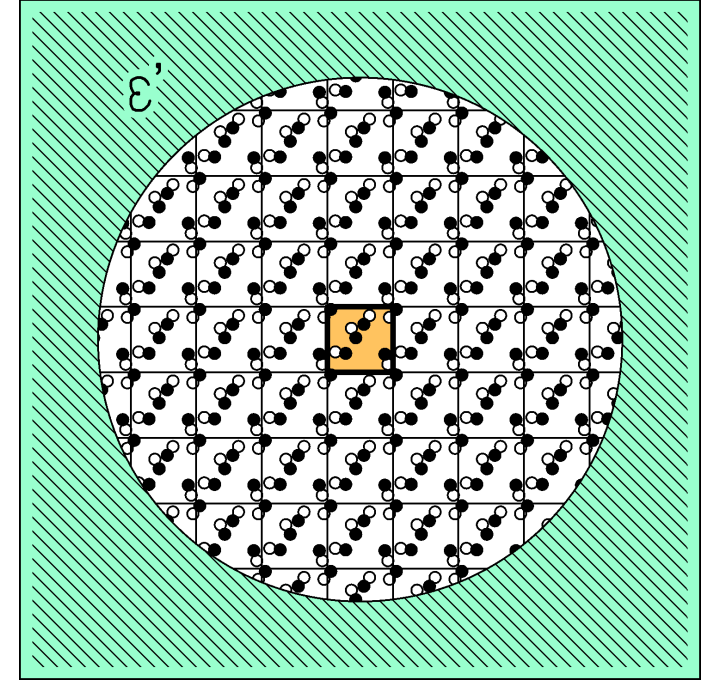
existuje podobná metoda
pro korekce na useknutí
Lennard-Jonese

Jen pro dipolární systémy:

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

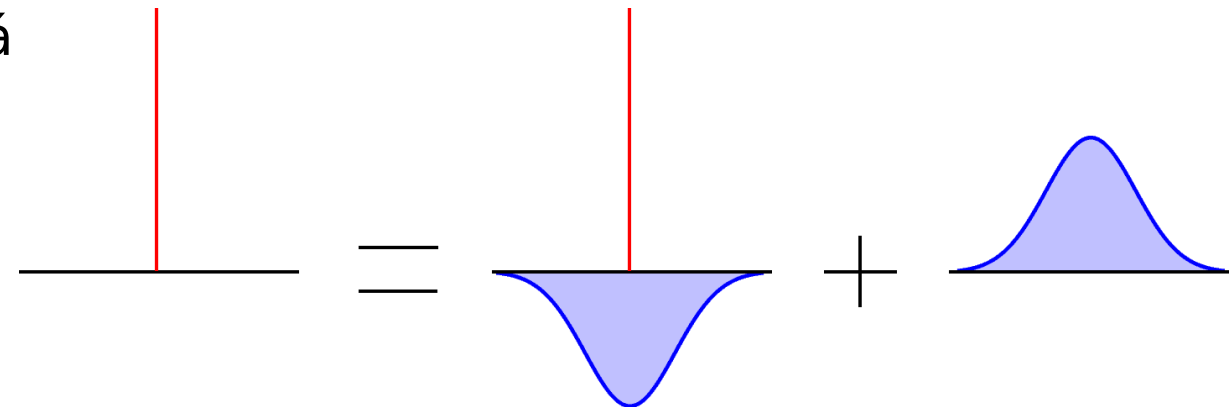
- Periodické okrajové podmínky obklopené „v nekonečnu“ dielektrikem či kovem ($\epsilon' = \infty$, *tin-foil*)
- sečteme **všechny** periodické obrazy:

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



Sčítací trik: bodové náboje odstíníme Gaussovsky rozmytým nábojem opačného znaménka

- stíněná interakce náboj–náboj je krátkodosahová
- Gaussovské náboje sečteme v k -prostoru



Problém: nekonverguje absolutně

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

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

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

$$4\pi\epsilon_0 U = \sum_{\vec{n}}' \sum_{1 \leq j \leq l \leq N} \frac{q_j q_l \operatorname{erfc}(\alpha |\vec{r}_j - \vec{r}_l + \vec{n}L|)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l + \vec{n}L|}$$

$$+ \sum_{\vec{k}, \vec{k} \neq \vec{0}} \frac{\exp(-\pi^2 k^2 / \alpha^2 L^2)}{2L\pi k^2} |Q(\vec{k})|^2 + \frac{2\pi}{2\epsilon_r' + 1} \frac{\vec{M}^2}{L^3} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^N q_j^2$$

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

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

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

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

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

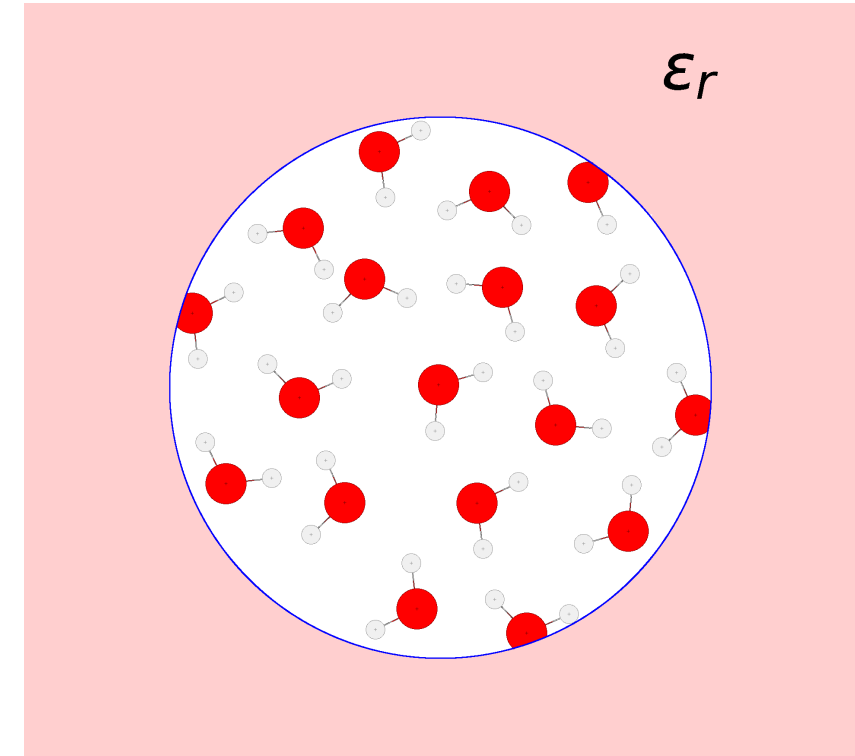
Pro dipolární systémy bez bodových nábojů: dipóly za r_c nahrazeny odezvou spojitého dielektrika

Neutrální molekuly s bodovými parciálními náboji:

$$u_{\text{RF}}(i, j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a \in \{i\}} \sum_{b \in \{j\}} \begin{cases} \frac{q_{i,a} q_{j,b}}{|\vec{r}_{i,a} - \vec{r}_{j,b}|} \left[1 + \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \left(\frac{|\vec{r}_{i,a} - \vec{r}_{j,b}|}{r_c} \right)^3 \right], & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases}$$

MD: nutno vyhladit!

Zrada: síly nejsou centrální



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

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

Trik:

$$\begin{aligned} -\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j &= - \sum_{a \in \{i\}} q_{i,a} \vec{r}_{i,a} \cdot \sum_{b \in \{j\}} q_{j,b} \vec{r}_{j,b} + 0 + 0 \\ &= - \sum_{a \in \{i\}} q_{i,a} \vec{r}_{i,a} \cdot \sum_{b \in \{j\}} q_{j,b} \vec{r}_{j,b} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{a \in \{i\}} q_{i,a} \cdot \sum_{b \in \{j\}} q_{j,b} |\vec{r}_{j,b}|^2 + \frac{1}{2} \sum_{a \in \{i\}} q_{i,a} |\vec{r}_{i,a}|^2 \cdot \sum_{b \in \{j\}} q_{j,b} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a \in \{i\}} \sum_{b \in \{j\}} q_{i,a} q_{j,b} |\vec{r}_{i,a} - \vec{r}_{j,b}|^2 \end{aligned}$$