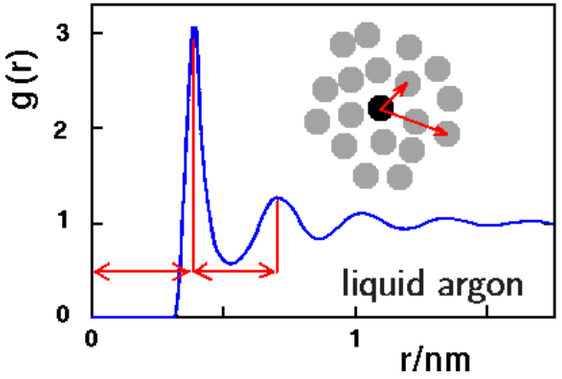
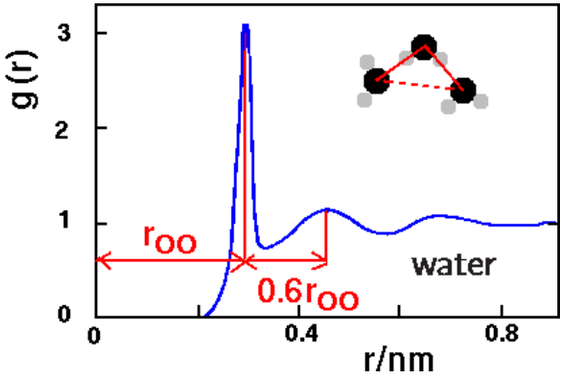
Velikost systému a dosah potenciálu

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

korelační časy i délky komplexních jevů jsou dlouhé

Typické škály:

- kapaliny: N = 100–1000, t = 10–100 ps, iontové kapaliny: t > 10 ns
- polymery/biomolekuly: N > 10 000
  $t \sim$ ns (struktura), μs (complexní 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: $\sim N^1$

Krátkodosahové síly

- Useknutí, ořez (*cutoff*)

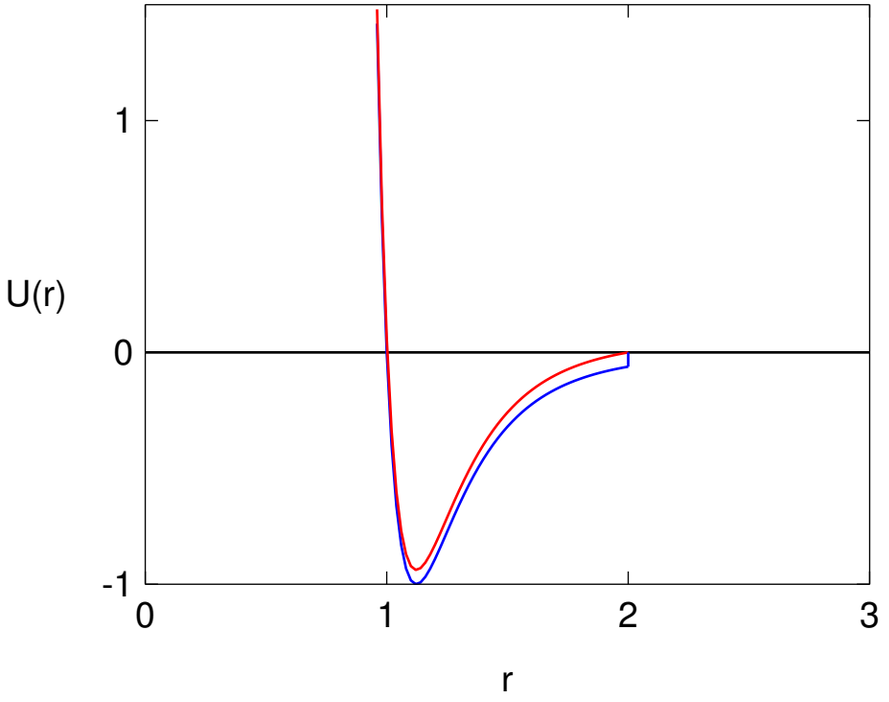
$$u_{\text{simul}}(r) = \begin{cases} u(r) & \text{pro } r \le r_c, \\ 0 & \text{pro } r > r_c, \end{cases}$$

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

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

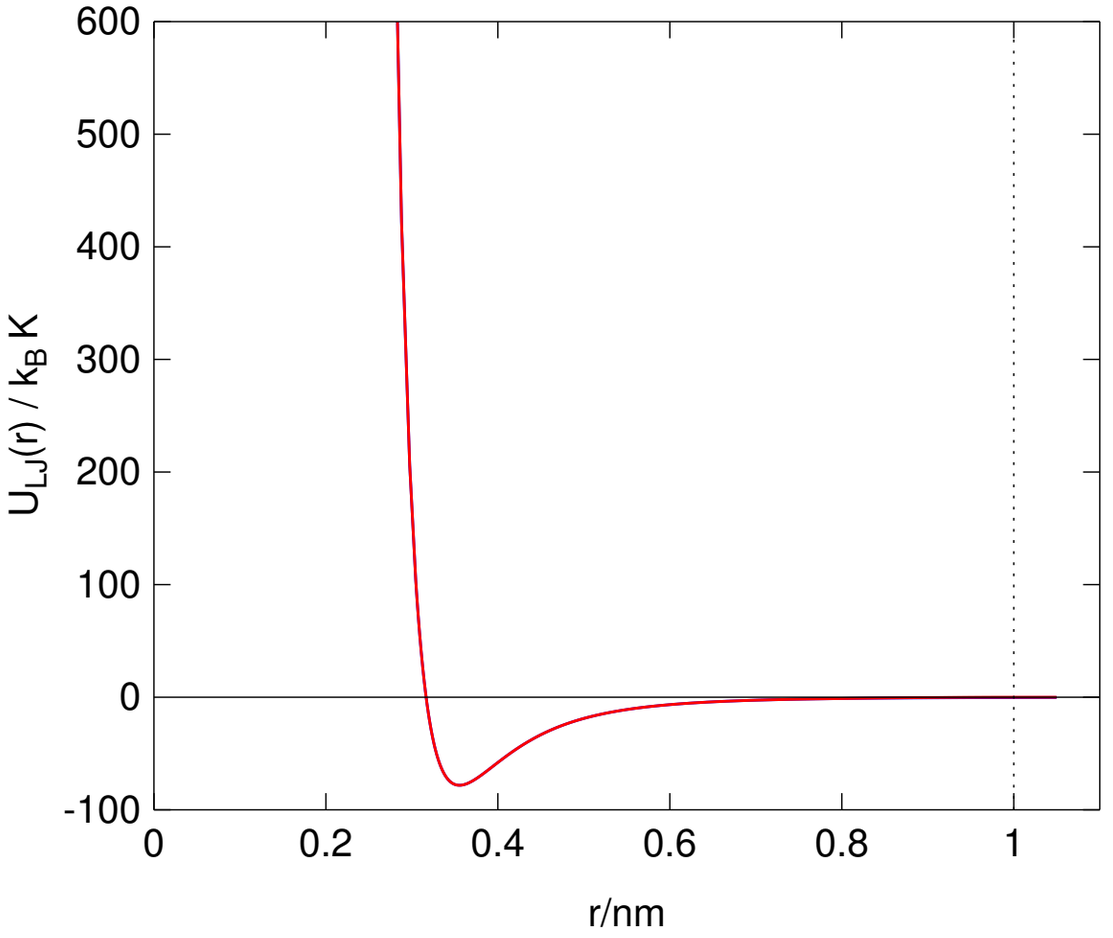
$$u_{\text{simul}}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) & \text{pro } r \le r_c, \\ 0 & \text{pro } r > r_c, \end{cases}$$

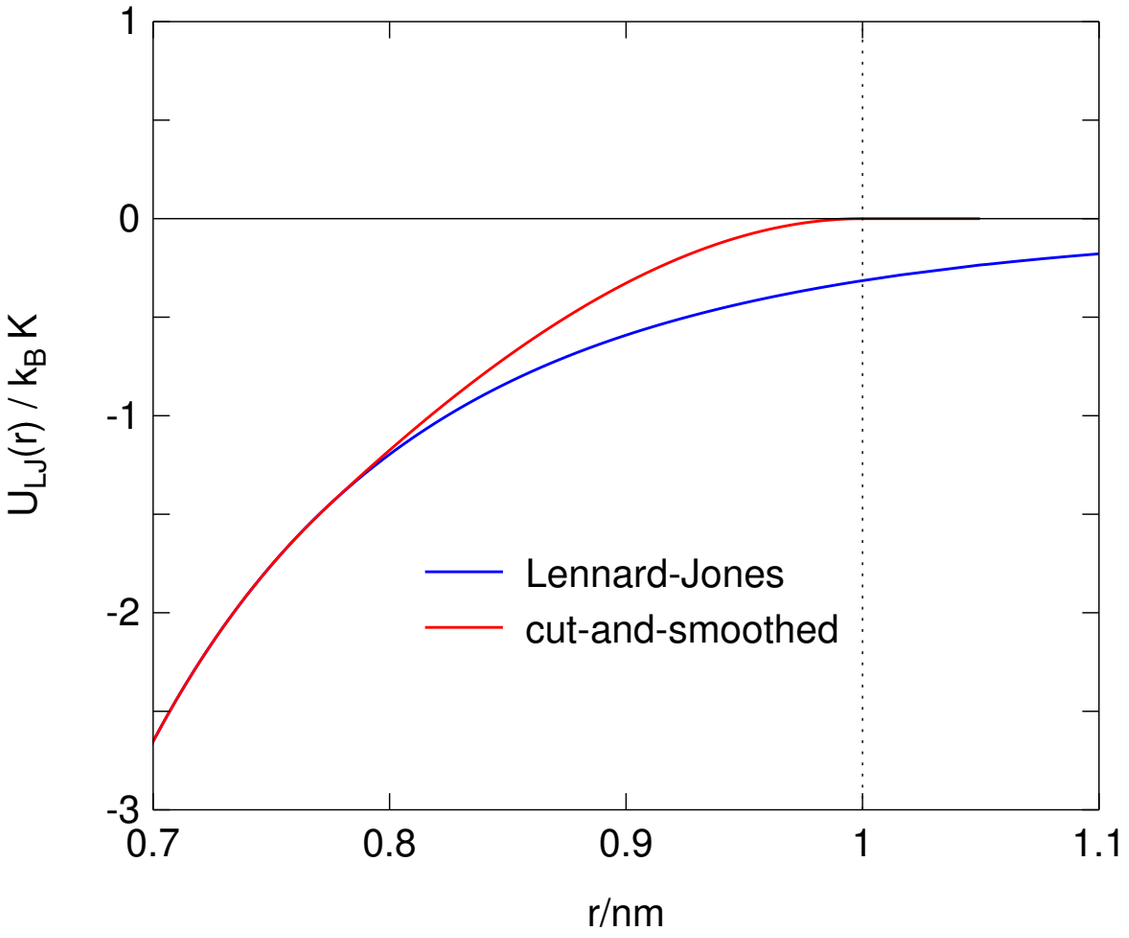
  ⇒ nespojitost (skok) v silách.
  Lépe: vyhladit (závisí na řádu integrátoru)



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

Useknout a vyhladit





Korekce na useknutí

Korekce energie vybraného atomu (předpoklad: $g(r) = 1$ pro $r > r_c$), $\rho = N/V$:

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

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 vyhlaď – 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): astronomie

existuje podobná metoda pro korekce na useknutí Lennard-Jonese

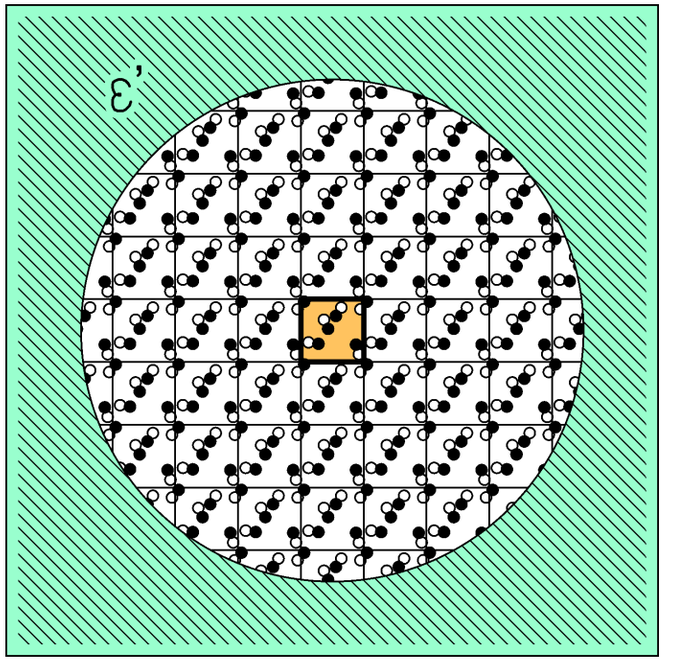
Jen pro dipolární systémy:

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

Ewaldova sumace I

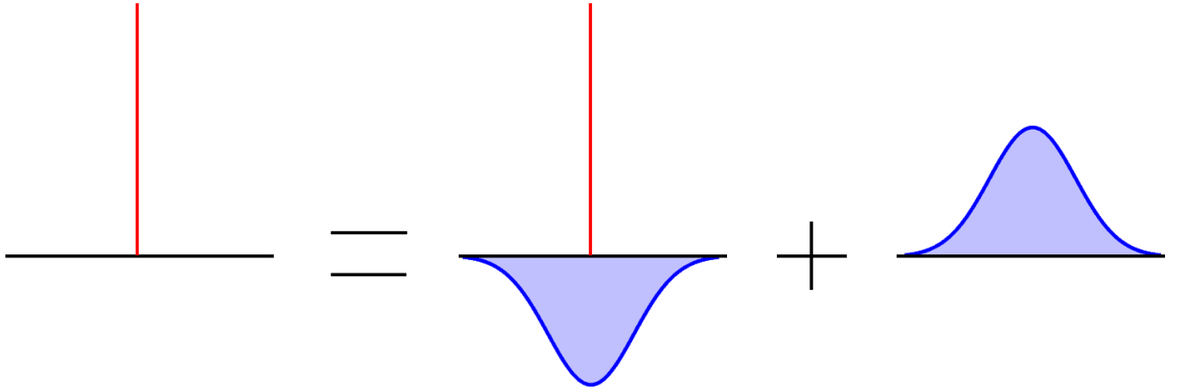
- Periodické okrajové podmínky obklopené „v nekonečnu“ dielektrikem či kovem ($\varepsilon' = \infty$, *tin-foil*)
- sečteme **všechny** periodické obrazy:

$$U = \sum_{\vec{n}}{}' \sum_{1 \le j \le l \le N} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_j q_l}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l + \vec{n}L|}$$



Sčítací trik: bodové náboje odstíníme Gaussovsky rozmytým nábojem opačného znaménka

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



Ewaldova sumace II

Problém: nekonverguje absolutně

$$U = \lim_{s\to 0} {\sum_{\vec{n}}}' \exp(-s\vec{n}^2) \sum_{1\le j\le l\le N} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_j q_l}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l + \vec{n}L|}$$

Triky použité při odvození:

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

1. člen: 3× Poissonův sumační vzorec

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

kde

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

2. člen vede k funkci

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

Ewaldova sumace III

$$4\pi\varepsilon_0 U = \sum_{\vec{n}}{}' \sum_{1\le j\le l\le N} \frac{q_j q_l \operatorname{erfc}(\alpha|\vec{r}_j - \vec{r}_l + \vec{n}L|)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l + \mathrm{n}L|}$$

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

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

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

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

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

state-of-the-art = *particle mesh* + FFT pro k-část: cena výpočtu $\sim N \log N$ (pro > tisíce nábojů)

Metoda reakčního pole I

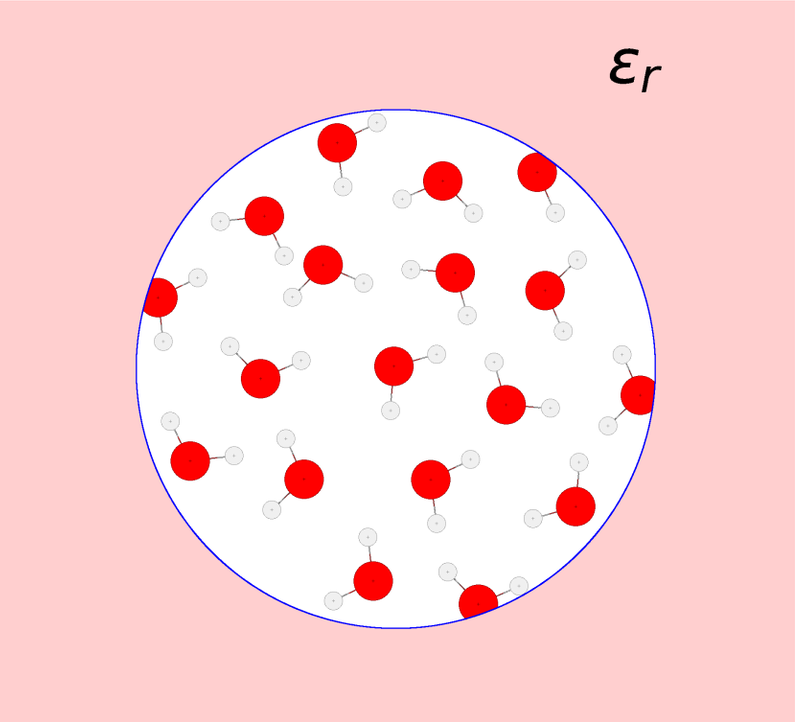
Pro dipolární systémy bez bodových nábojů: dipóly za r_c nahrazeny odezvou spojitého dielektrika

Neutrální molekuly s bodovými parciálními náboji:

$$u_{RF}(i,j) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{a\in\{i\}} \sum_{b\in\{j\}} \begin{cases} \dfrac{q_{i,a}q_{j,b}}{|\vec{r}_{i,a}-\vec{r}_{j,b}|}\left[1+\dfrac{\varepsilon_r-1}{2\varepsilon_r+1}\left(\dfrac{|\vec{r}_{i,a}-\vec{r}_{j,b}|}{r_c}\right)^3\right], & r_{ij}<r_c \\ 0, & r_{ij}>r_c \end{cases}$$

MD: nutno vyhladit!

Zrada: síly nejsou centrální



Metoda reakčního pole II

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

$$-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\vec{\mu}_i \cdot \frac{\varepsilon'_r - 1}{2\varepsilon'_r + 1}\frac{1}{r_c^3}\vec{M}'_i$$

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:

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