Procedimentos eficientes

Procedimentos eficientes para DM ou MC:

Existem procedimentos para tornar os programas mais eficientes, independentemente, de serem DM ou MC.

Como:

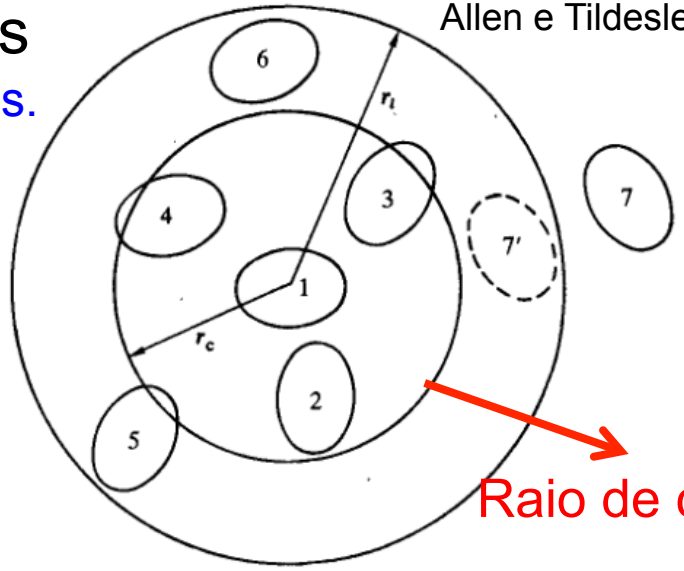
- Cálculo da interação
- Correções de longo alcance

Deixando o cálculo da interação mais rápido:

Método utilizado: lista de vizinhos

Ganha muito tempo, para sistemas grandes.

Allen e Tildesley, pp 148




```
IF ( UPDATE ) THEN
      NLIST = 0
      DO 100 I = 1, N - 1
        POINT(I) = NLIST + 1
        RXI      = RX(I)     ...
        DO 99 J = I + 1, N
          RXIJ  = RXI - RX(J)   ...
          RXIJ  = RXIJ - ANINT (RXIJ * BOXINV ) * BOX   ...
          RIJSQ = RXIJ * RXIJ + RYIJ * RYIJ + RZIJ * RZIJ
          IF ( RIJSQ .LT. RLSTSQ ) THEN
            NLIST = NLIST + 1
            LIST(NLIST) = J
            IF ( RIJSQ .LT. RCUTSQ ) THEN
              SR2   = SIGSQ / RIJSQ    ....
              ...
             ENDIF
          ENDIF
99       CONTINUE
        FX(I) = FXI    .....
100     CONTINUE
      POINT(N) = NLIST + 1
    ELSE
      DO 200 I = 1, N - 1
        JBEG = POINT(I)
        JEND = POINT(I+1) - 1
        IF( JBEG .LT. JEND ) THEN
          RXI  = RX(I)    ....
          DO 199 JNAB = JBEG, JEND
            J     = LIST(JNAB)
            RXIJ  = RXI - RX(J)   ...
            RXIJ  = RXIJ - ANINT(RXIJ * BOXINV ) * BOX    ....
            RIJSQ = RXIJ * RXIJ + RYIJ * RYIJ + RZIJ * RZIJ
            IF ( RIJSQ .LT. RCUTSQ ) THEN
              SR2   = SIGSQ / RIJSQ    ....
              ...
            ENDIF
199         CONTINUE
        ENDIF
200     CONTINUE
    ENDIF
```

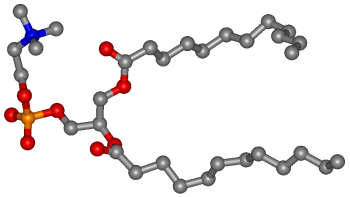
A atualização da lista gasta muito tempo.

Quando pode/deve ser atualizada?

Quando o deslocamento médio ou máximo for ~ r_2-r_1.

Exemplo:

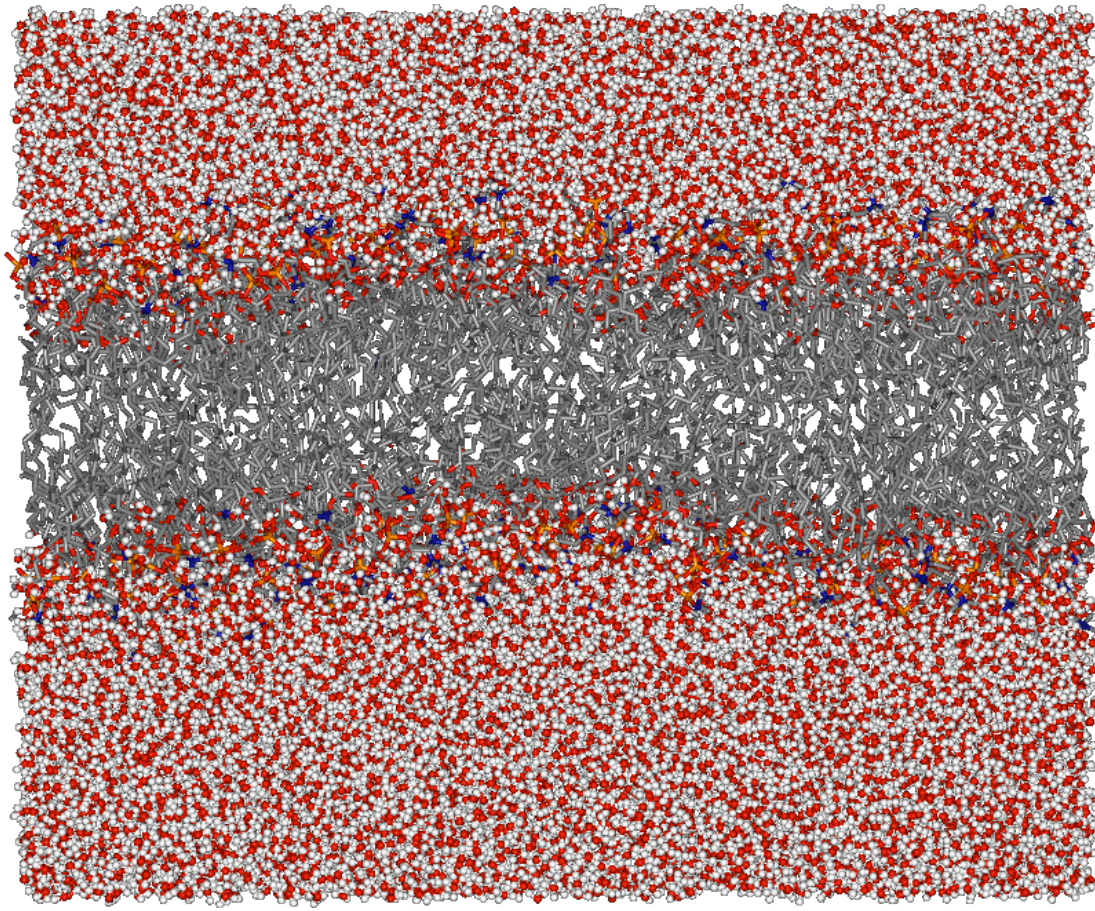
Fosfolipídio DLPC
(42 sítios)



Um sistema 100x100x60Å são 340 DLPC + 17529 águas. Portanto são N= 66.867 sítios interagentes num volume de 600.000Å^3.

Sem r_c são ($N^2/2–N$) = 2.235.530.977 cálculos de U_{ij} por passo de simulação.

Com um r_c = 14Å [17Å], V_c= $(4/3)\pi\ r_c^3$ = 11.494Å^3 [20580Å^3] e considerando uma densidade uniforme teremos N=1281 sítios [2294 sítios] interagentes e 819.200 [2.628.924] cálculos de U_{ij} por passo de simulação. Isso significa uma redução de 99.96% [99.88%].



Problema (DM) de descontinuidade no raio de corte:

A força é calculada como a derivada em *r* do potencial de interação, *U(r)* . Sendo assim, com uma descontinuidade em *U* devido a utilização de um raio de corte, r_c, o cálculo da força se torna indefinido neste ponto.

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} U$$

Porém, como a força é calculada analiticamente, a partir do potencial de interação:

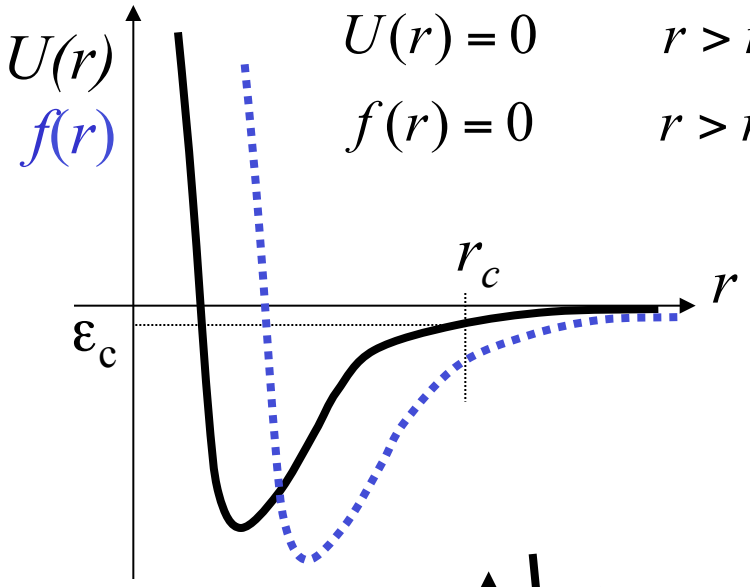
$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{e} \quad \vec{F}_{ij}(r) = \left\{\frac{24\varepsilon_{ij}}{r_{ij}^2}\left[2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}^3}\right\}\hat{r}_{ij}$$

a priore, a força pode ser calculada em r_c. Entretanto, existirá uma descontinuidade na força e isso provoca erros e instabilidades na trajetória, caso a lista de vizinhos não seja atualizada a cada passo. Como melhorar?

Problema (DM) de descontinuidade no raio de corte:

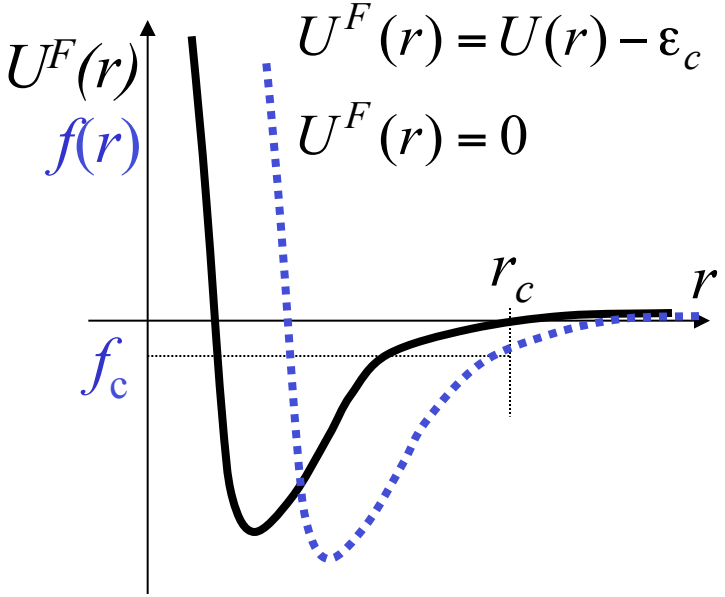
Método utilizado: potencial de força deslocada

(shifted-force potential)



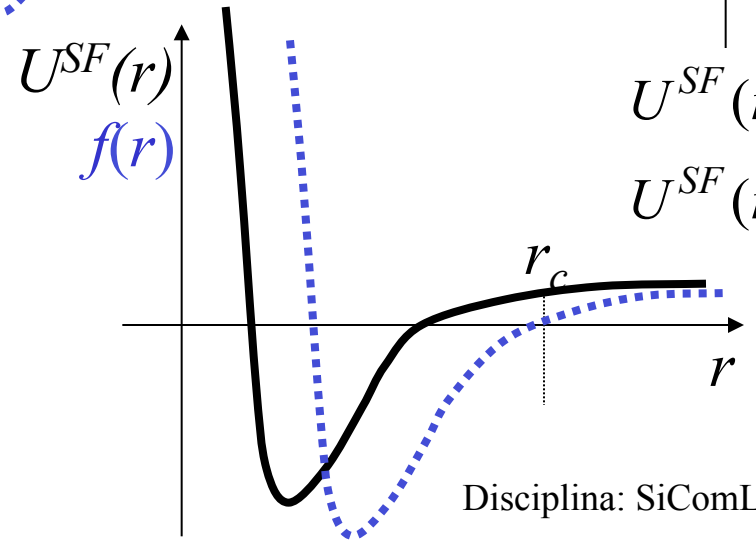
$$U(r) = 0 \qquad r > r_c$$

$$f(r) = 0 \qquad r > r_c$$



$$U^F(r) = U(r) - \varepsilon_c \qquad r \le r_c$$

$$U^F(r) = 0 \qquad r > r_c$$



$$U^{SF}(r) = U(r) - \varepsilon_c - f_c(r - r_c) \qquad r \le r_c$$

$$U^{SF}(r) = 0 \qquad r > r_c$$

Problema: essa força não descreve o sistema real. Uma correção posterior deve ser feita.

Problema (DM) de descontinuidade no raio de corte:

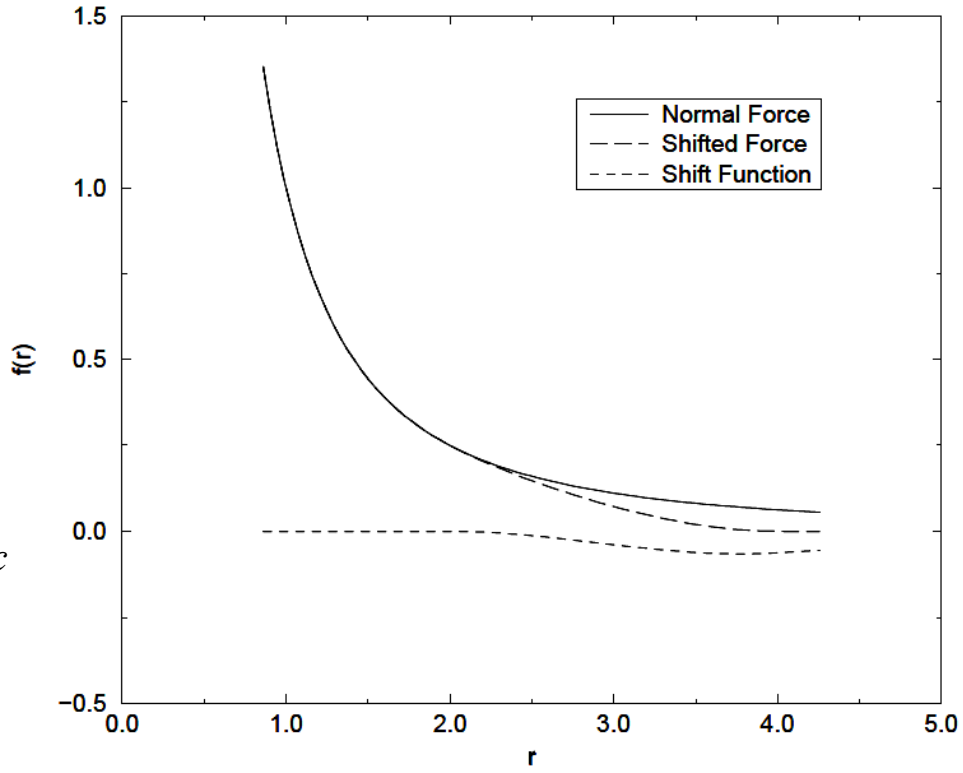
Método utilizado: força deslocada apenas próximo do raio de corte

(shifted force= soma S(r)
switch force = multiplica S(r))

$$F(r) = F(r) \qquad r < r_1$$

$$F(r) = F(r) + S(r) \qquad r_1 \le r < r_c$$

$$F(r) = 0 \qquad r_c \le r$$



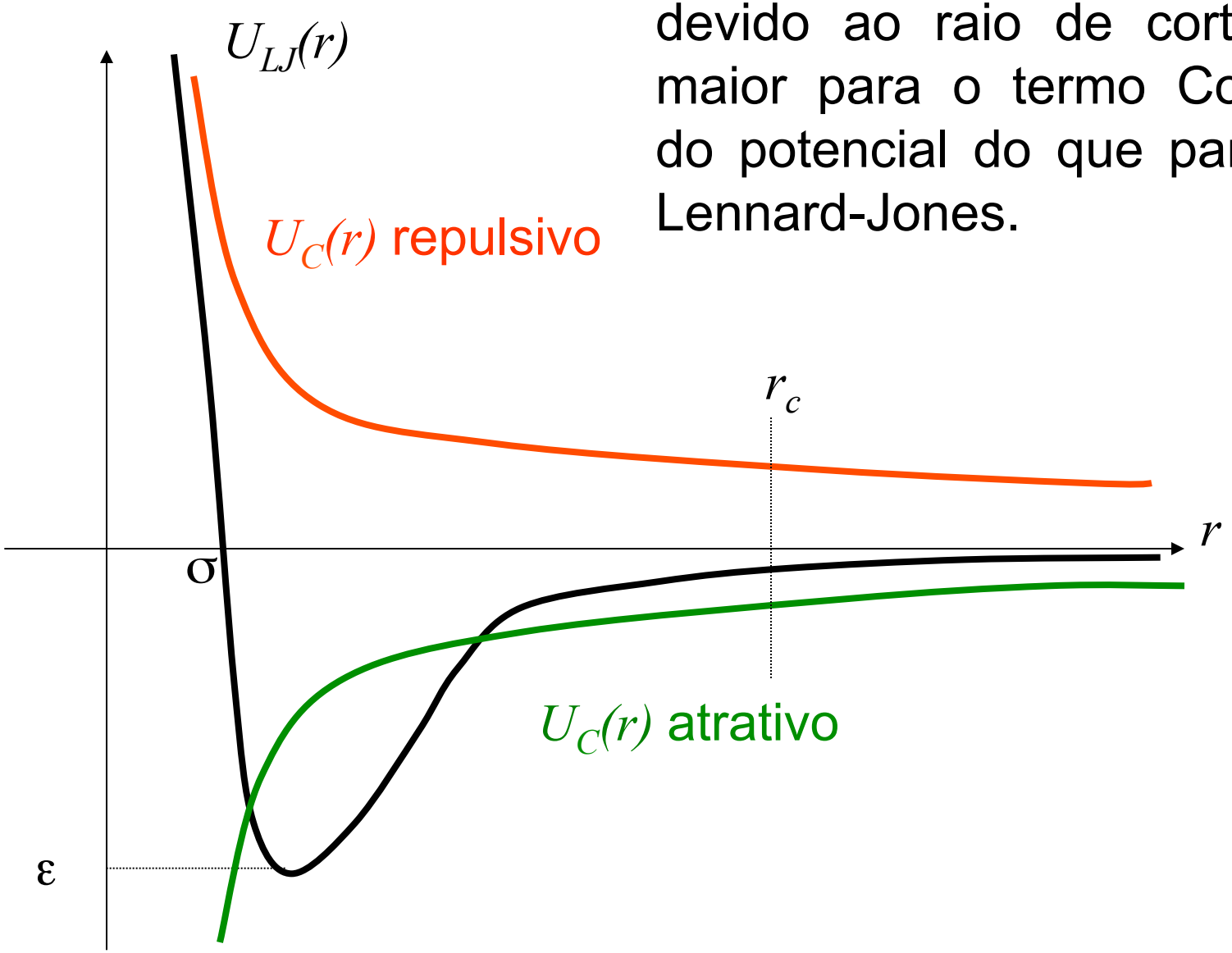
$$S(r_1) = 0 \quad \text{e} \quad S'(r_1) = 0$$

$$S(r_c) = -F(r_c) \quad \text{e} \quad S'(r_c) = -F'(r_c)$$

A segunda derivada também pode ser considerada.

No GROMACS: $S(r) = A(r - r_1)^2 + B(r - r_1)^3$

A quantidade de energia perdida devido ao raio de corte é muito maior para o termo Coulombiano do potencial do que para o termo Lennard-Jones.



Correções de longo alcance para o potencial

$$U_{ij}^{LRC} = 2\pi N\rho\int_{r_c}^{\infty} r^2 U(r)dr \quad \text{onde} \quad G_{ij}(r) \approx 1$$

Considerando o potencial de interação intermolecular como LJ+C:

$$U(r_{ij}) = \varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Só pode ser usado para o termo LJ, pois para Coulomb diverge.

$$U_{ij}^{LRC} = 2\pi N\rho\frac{4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^3}{9}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c}\right)^{9} - 3\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c}\right)^{3}\right]$$

Correções de longo alcance para o termo Coulombiano

Soma de Ewald (coulombtype = Ewald):

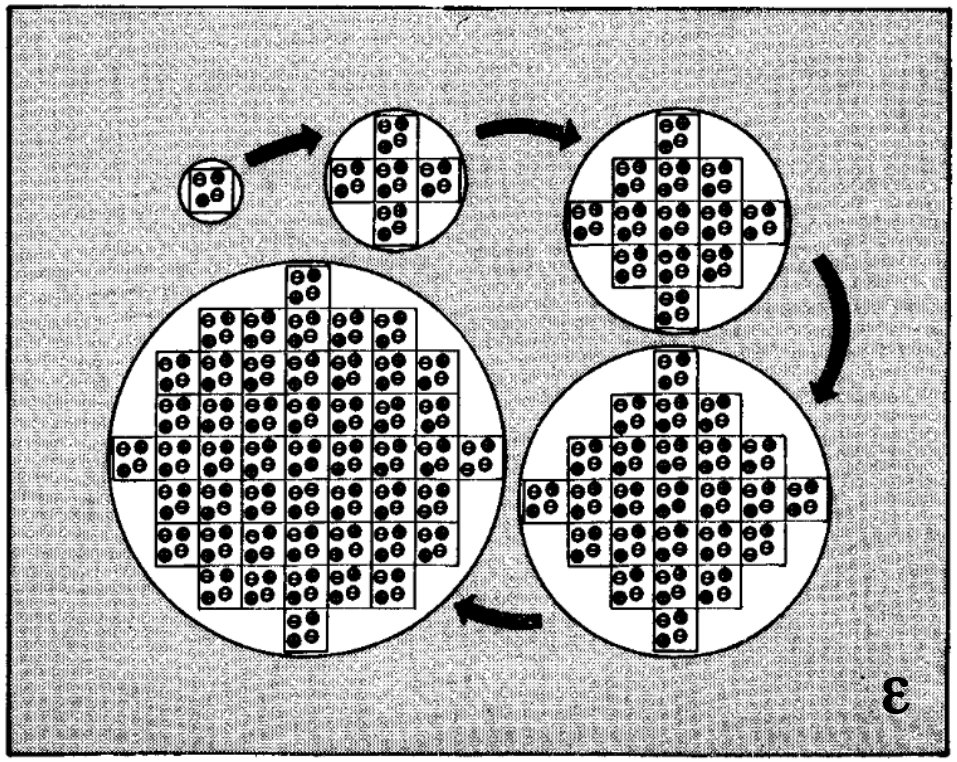
Allen&Tildesley pp.157

$$U^{LRC} = \sum_{n}' \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{(\vec{r}_{ij} + \vec{n}L)} \right)$$

$$\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$$

$\vec{n} = (0,0,0)$ 1º termo

$\vec{n} = (\pm 1,0,0)$
$\vec{n} = (0,\pm 1,0)$
$\vec{n} = (0,0,\pm 1)$
} 2º termo



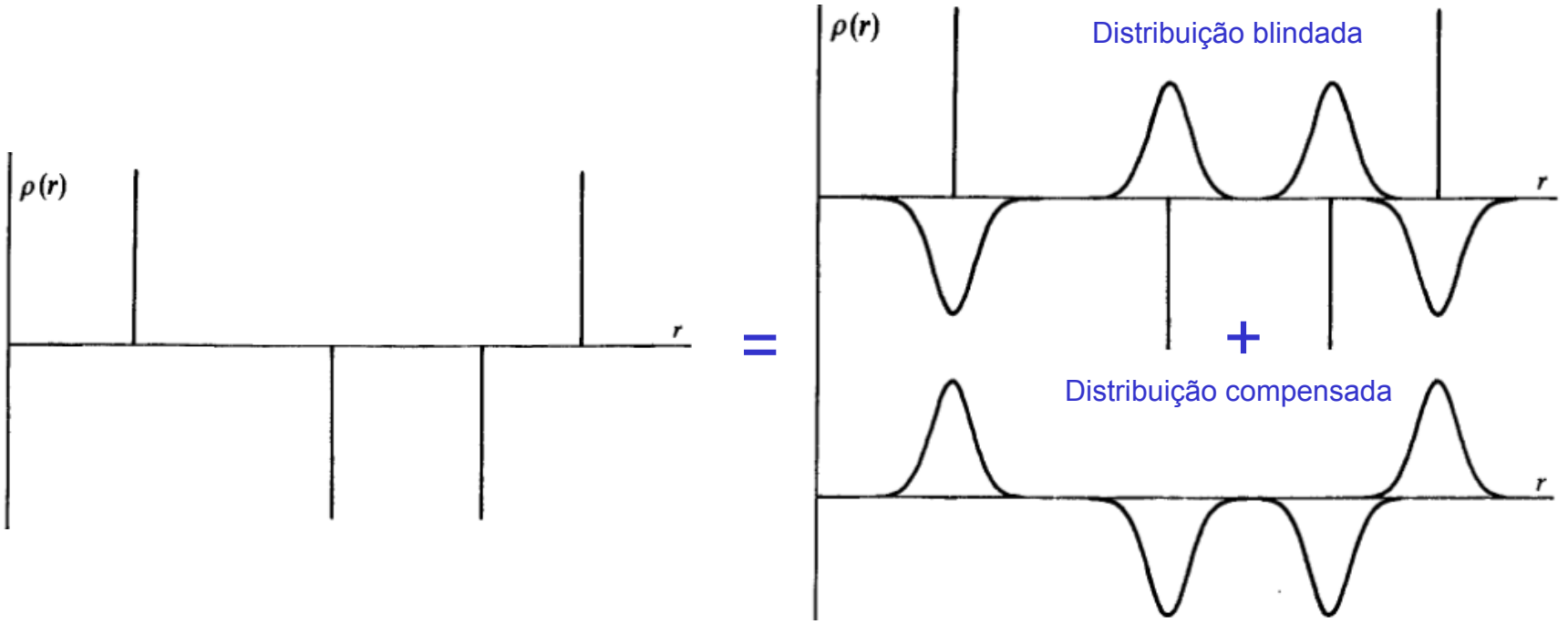
ε = constante dielétrica

Essa soma é só condicionalmente convergente.

$$U^{LRC} = \sum_{n}\left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{\left(\vec{r}_{ij}+\vec{n}L\right)}\right) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} q_i \varphi(r_i) \quad \text{onde} \quad \varphi(r_i) = \sum_{j,\vec{n}}\frac{q_j}{\left|\vec{r}_{ij}+\vec{n}L\right|}$$

- Nessa expressão a densidade de carga é representada por um somatório de funções delta que contribui para o potencial eletrostático com um decaimento de 1/r.
- Considere que cada carga q esteja envolvida por uma distribuição de carga -q, portanto a contribuição para o potencial eletrostático depende apenas da fração de q que não for blindada pela distribuição e consequentemente vai para zero muito mais rapidamente que a carga q não blindada.
- Mas, no final, deseja-se calcular o potencial eletrostático devido as cargas q e não as cargas blindadas, assim é necessário subtrair, ou compensar, a distribuição de cargas -q incluída anteriormente.

Ou seja, estamos somando e subtraindo uma distribuição de cargas suave que facilita a convergência da soma.



A distribuição suave será uma Gaussiana com largura $\sqrt{2}/\kappa$

$$\rho_i(r) = \left(q_i \kappa^3 / \pi^{3/2}\right) \exp(-\kappa^2 r^2)$$

$$U^{LRC} = \sum_{n}\left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{\left(\vec{r}_{ij}+\vec{n}L\right)}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\begin{array}{l}\displaystyle\sum_{|n|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{erfc\left(\kappa\left|\vec{r}_{ij}+\vec{n}L\right|\right)}{\left|\vec{r}_{ij}+\vec{n}L\right|} \\ \displaystyle+\frac{1}{\pi L^3}\sum_{k\neq 0}\frac{q_i q_j k^2 e^{\left(-k^2/4\kappa^2\right)}}{4\pi^2}\cos\left(\vec{k}\cdot\vec{r}_{ij}\right)\end{array}\right)$$

Distribuição blindada (soma no espaço real)

Distribuição compensada (soma no espaço recíproco)

$$-\frac{\kappa}{\sqrt{\pi}}\sum_{i=1}^{N} q_i^2$$

Auto-interação

$$+\frac{2\pi}{3L^3}\left|\sum_{i=1}^{N} q_i \vec{r}_i\right|^2$$

Valor do potencial eletrostático para k = 0 no vácuo (ε =1), se for num metal (ε =∞) esse valor é zero.

onde $erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{x}^{\infty}\exp(-t^2)dt$ e $\vec{k} = \frac{2\pi\vec{n}}{L}$

O aparecimento da soma no espaço recíproco vem da simplificação da solução da equação de Poisson:

$$-\nabla^2\varphi(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}_i) = \sum_{j=1}^{N}\sum_{\vec{n}}\left(\frac{q_j\kappa^3}{\pi^{3/2}}\right)\exp(-\kappa^2\left|\vec{r}_i - (\vec{r}_j + \vec{n}L)\right|^2)$$

$$-k^2\varphi(\vec{k}) = 4\pi\rho(\vec{k})$$

$$\rho(\vec{k}) = \sum_{j=1}^{N} q_j \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j)\exp(-k^2/4\kappa^2)$$

Escolha de κ, grande o suficiente para ter só um termo no espaço real (n=0), tipicamente $\kappa = L/5$ e de 100 a 200 termos no espaço recíproco.

$$U^{LRC} = \sum_{n}\left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{\left(\vec{r}_{ij}+\vec{n}L\right)}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\begin{array}{l}\displaystyle\sum_{|n|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{erfc\left(\kappa\left|\vec{r}_{ij}+\vec{n}L\right|\right)}{\left|\vec{r}_{ij}+\vec{n}L\right|} \\ \displaystyle+\frac{1}{\pi L^3}\sum_{k\neq 0}\frac{q_i q_j k^2 e^{\left(-k^2/4\kappa^2\right)}}{4\pi^2}\cos\left(\vec{k}\cdot\vec{r}_{ij}\right)\end{array}\right)$$

1 termo considerado como curto alcance

100 a 200 termos considerado como longo alcance

$$-\frac{\kappa}{\sqrt{\pi}}\sum_{i=1}^{N} q_i^2$$

$$+\frac{2\pi}{3L^3}\left|\sum_{i=1}^{N} q_i \vec{r}_i\right|^2$$

Este algoritmo ter ordem $N^{3/2}$ portanto é impeditivo para sistemas grandes.

Correções de longo alcance para o termo Coulombiano

Particle-mesh Ewald (coulombtype = PME):

Na Soma de Ewald a parte mais custosa computacionalmente é a soma no espaço recíproco, por isso existem métodos que tentam tornar esta parte mais rápida. Um exemplo é o método PME e PPPM.

É um método que melhora a performace da soma no espaço recíproco. Ao invés de soma o vetor de onda, as cargas são alocadas numa rede (grade) usando uma interpolação B-spline. Essa rede sofre uma transformada de Fourier com o algoritmo 3D FFT e esse termo da energia é obtido como uma soma simples sobre a rede no espaço k.

Esse algoritmo escala com N log(N).

Correções de longo alcance para o termo Coulombiano

Método Particle-particle/particle-mesh (coulombtype = PPPM):

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1 - f(r)}{r}$$

onde $f(r)$ de controle que separa o potencial eletrostático em curto e longo alcance.

No caso de $f(r)$ ser Gaussiana o método PPPM fica muito similar a Soma de Ewald (Particle Mesh Ewald-PME). A diferença é que o termo de longo alcance sofre uma discretização do espaço. Fazendo com que as cargas dos íons (ou átomos ou moléculas) pertençam a uma rede discreta e assim tornando a soma no espaço recíproco muito mais rápida.

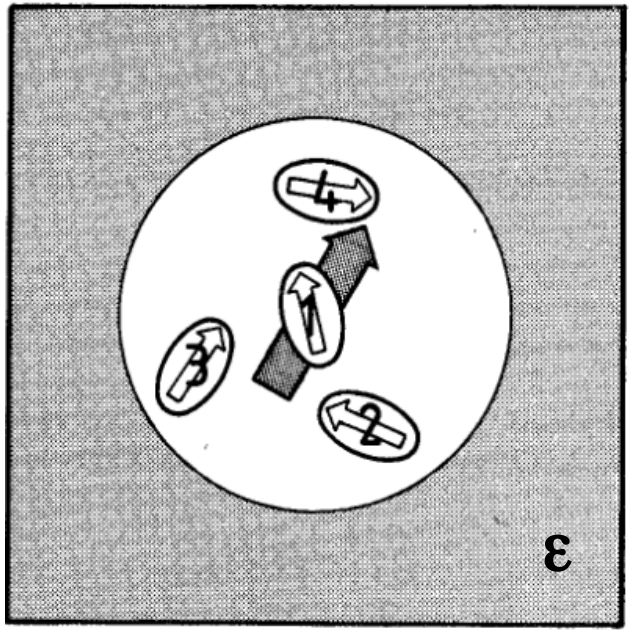
Referências: CPC 19 (1980) 215, JCP 98 (1993) 10089, JCP 109 (1998) 7678, Frenkel&Smit "Understanding Molecular Simulation"(2002)

Correções de longo alcance para o termo Coulombiano

Método de Campo de Reação, RF (coulombtype = reaction-field):

A molécula i sente a interação devido ao campo de reação das moléculas que estão dentro de uma cavidade.

Allen&Tildesley pp.162



$$U_i = -\frac{1}{2}\vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i \quad \text{e} \quad \vec{\tau} = \vec{\mu}_i \times \vec{E}_i$$

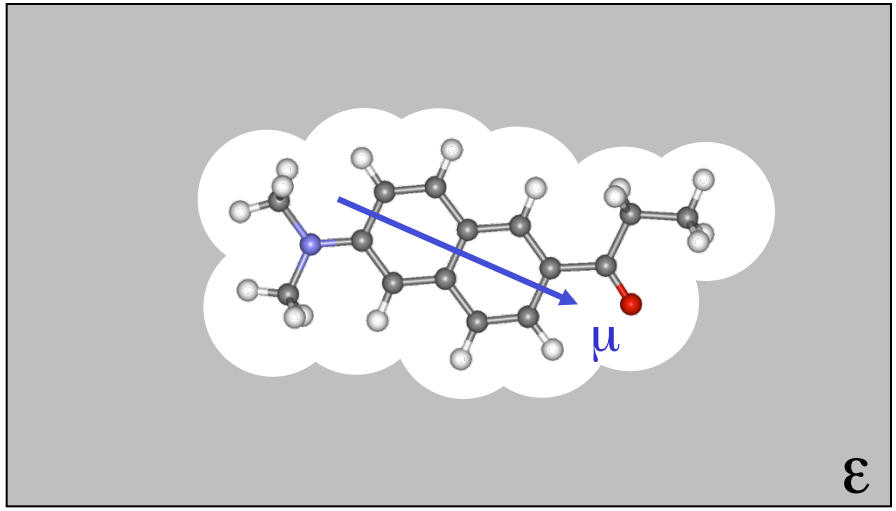
$$\vec{E}_i = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}\frac{1}{r_{\text{cav}}^3}\vec{\mu}_{\text{cav}}^{\text{total}}$$

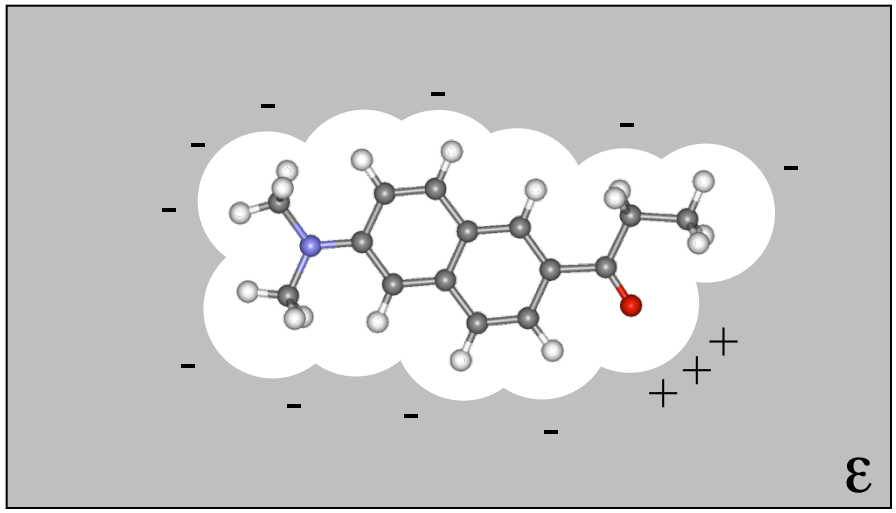
onde $\vec{\mu}_{\text{cav}}^{\text{total}} = \sum_{j \in \text{cav}} \vec{\mu}_j$

$\varepsilon_r = 1, \quad \varepsilon_{rf} = \varepsilon \quad$ e $\quad f = 1/4\pi\varepsilon_o$

$$U_{crf} = f\frac{q_i q_j}{\varepsilon_r r_{ij}}\left[1 + \frac{\varepsilon_{rf} - \varepsilon_r}{2\varepsilon_{rf} + \varepsilon_r}\frac{r_{ij}^3}{r_c^3}\right] - f\frac{q_i q_j}{\varepsilon_r r_c}\left[\frac{3\varepsilon_{rf}}{2\varepsilon_{rf} + \varepsilon_r}\right]$$

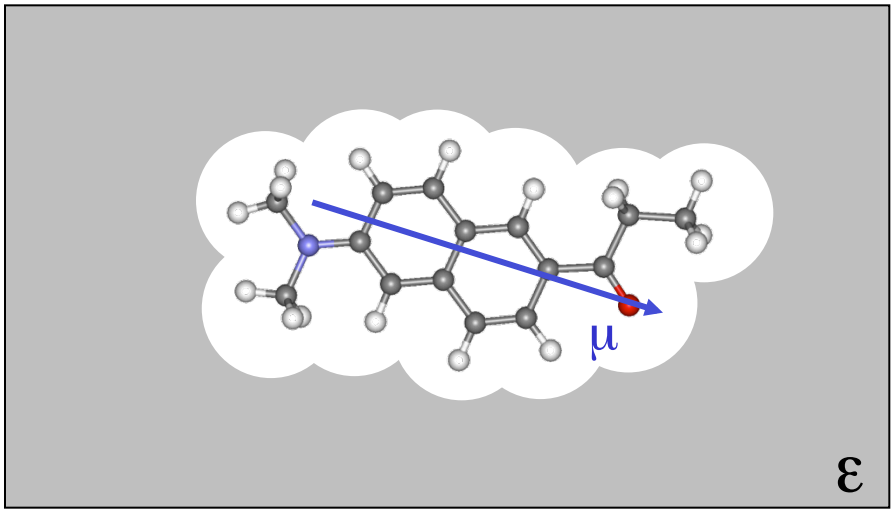
Campo de Reação Auto-consistente (QM)





DIFERENTE RF do MM:

A molécula polariza o ambiente que re-polariza a molécula de forma auto consistente (SCRF = *Self Consistent Reaction Field)*.



Boa referência em português:

J. R. Pliego, Quim. Nova, 29 (2006) 535-542.