

Procedimientos 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

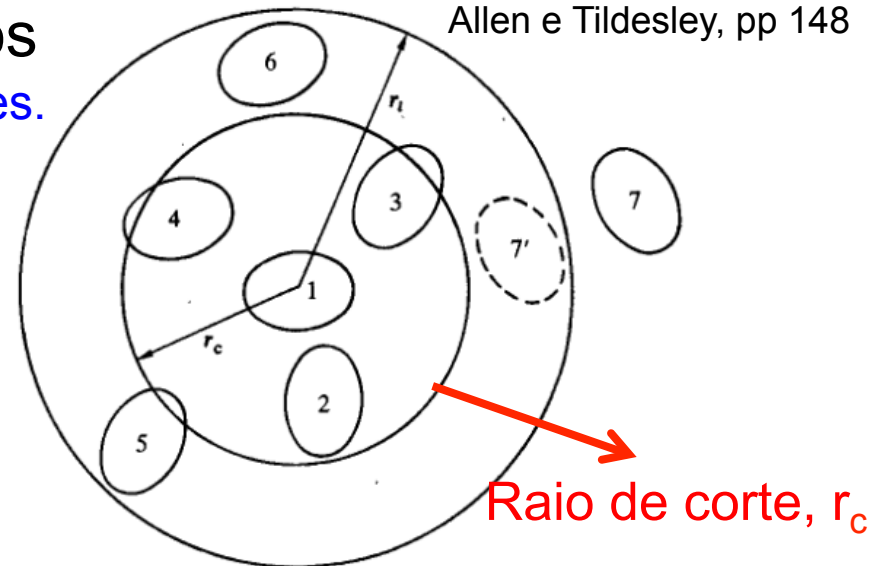
Ganha muito tempo, para sistemas grandes.

```
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
  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
```

A atualização da lista gasta muito tempo.

Quando pode/deve ser atualizada?

Quando o deslocamento médio ou máximo for $\sim r_2 - r_1$.



```
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
```

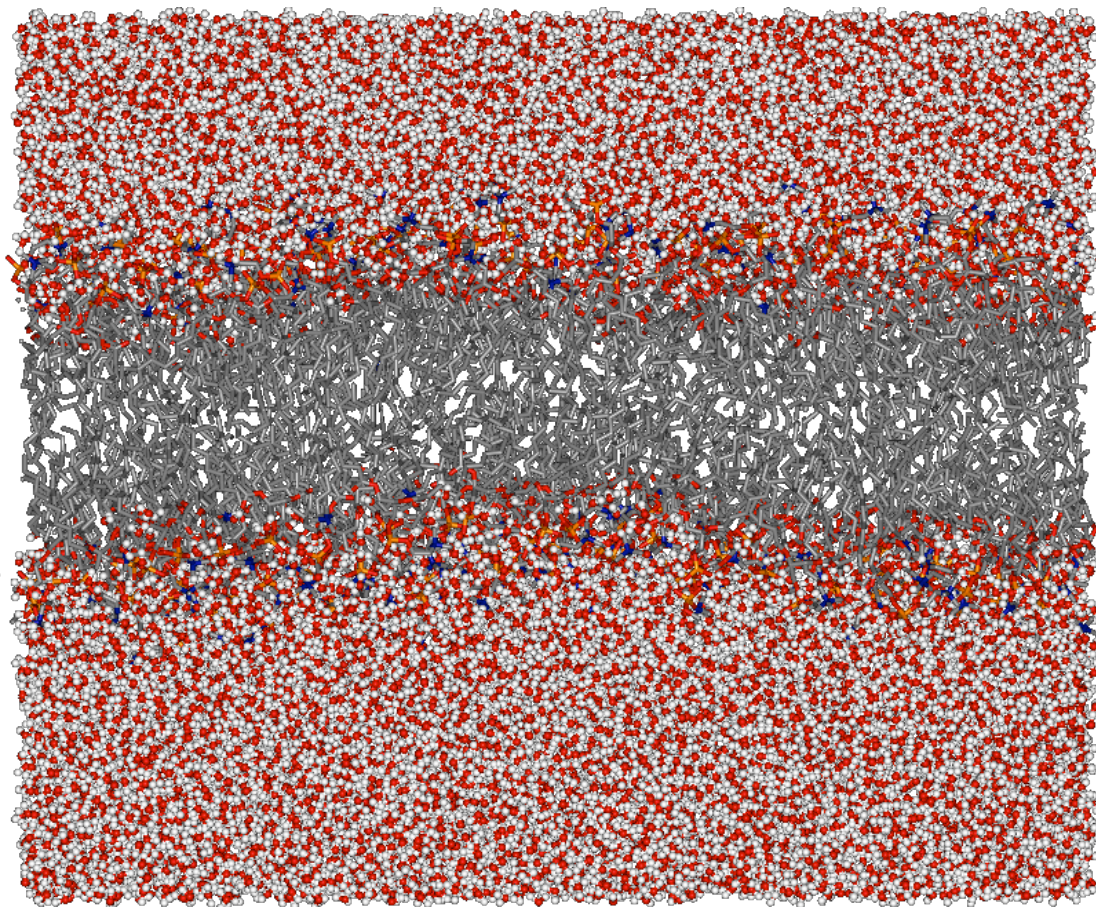
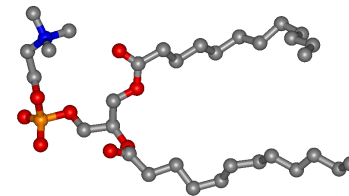
Exemplo:

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

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

Com um $r_c = 14\text{\AA}$ [17Å], $V_c =$
 $(4/3)\pi r_c^3 = 11.494\text{\AA}^3$ [20580Å³] 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%].

Fosfolipídio DLPC
(42 sítios)



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.

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

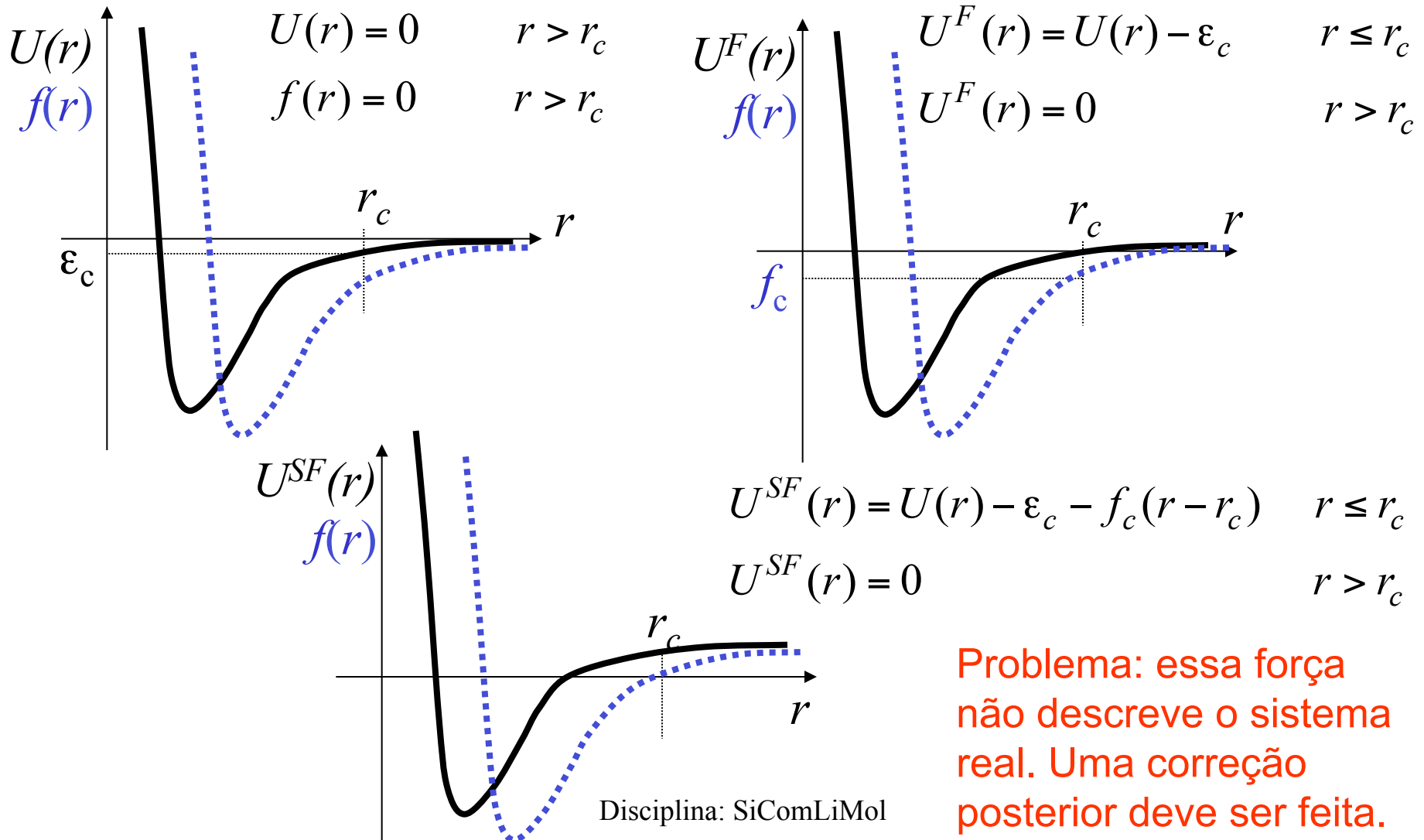
Porém, como a força é calculada analiticamente, a partir do potencial de interação:

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

a priori, 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*)



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 $S(r)$)*

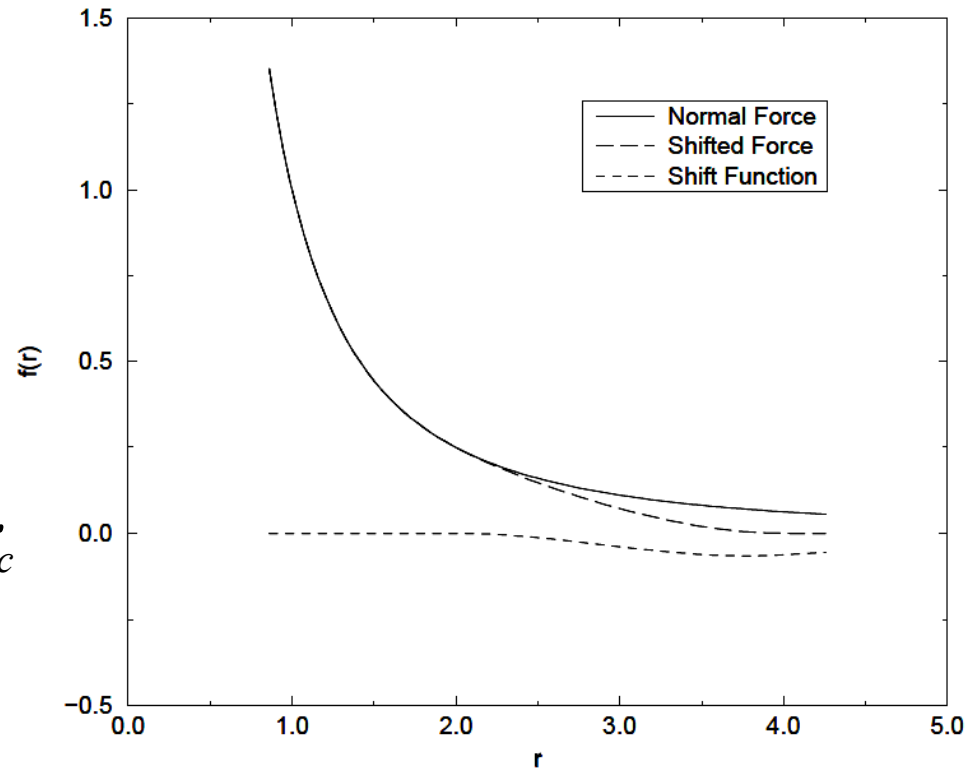
$$F(r) = F(r) \quad r < r_1$$

$$F(r) = F(r) + S(r) \quad r_1 \leq r < r_c$$

$$F(r) = 0 \quad r_c \leq r$$

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

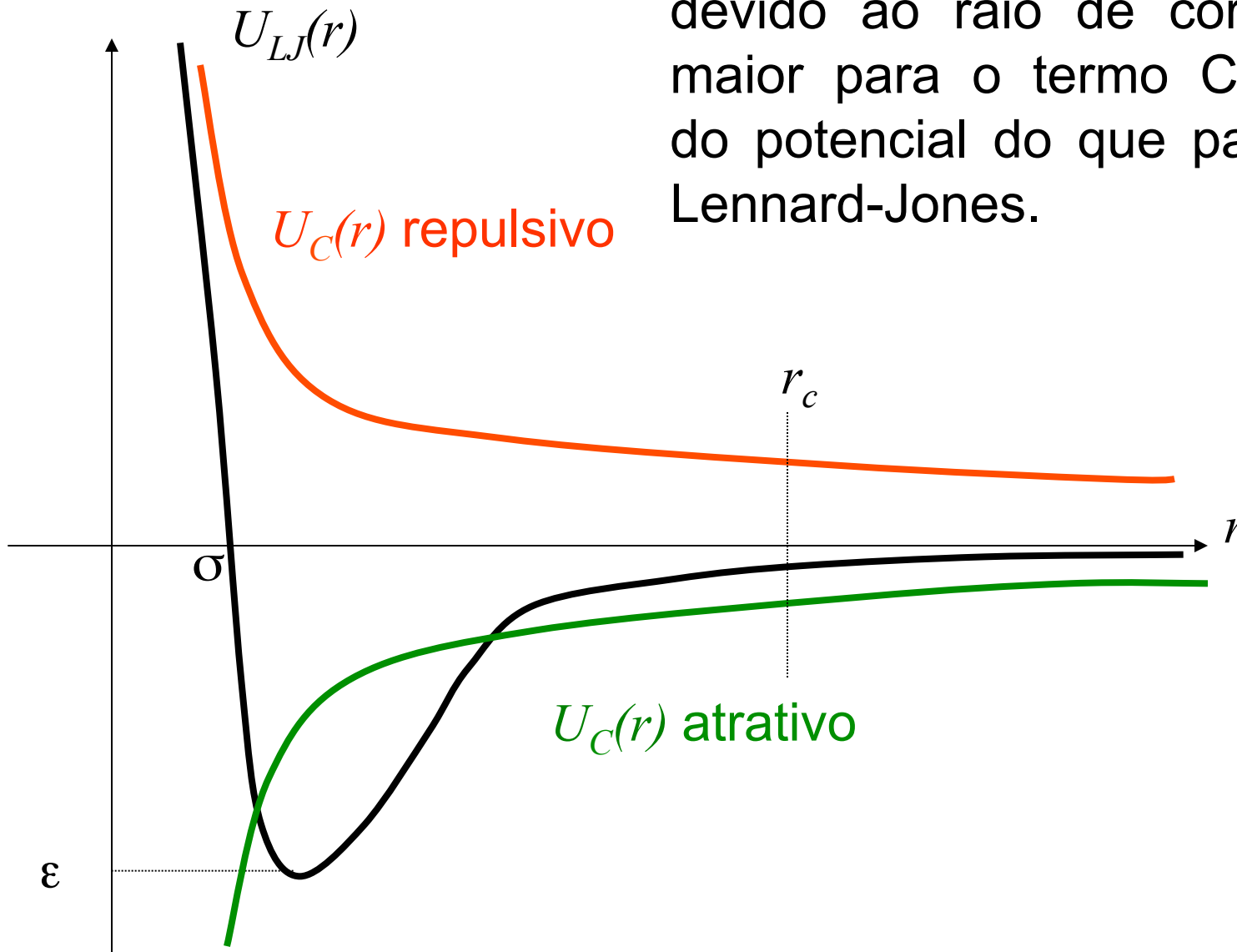
$$S(r_c) = -F(r_c) \quad \text{e} \quad S'(r_c) = -F'(r_c)$$



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:

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

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

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

Correções de longo alcance para o termo Coulombiano

Soma de Ewald (coulombtype = Ewald):

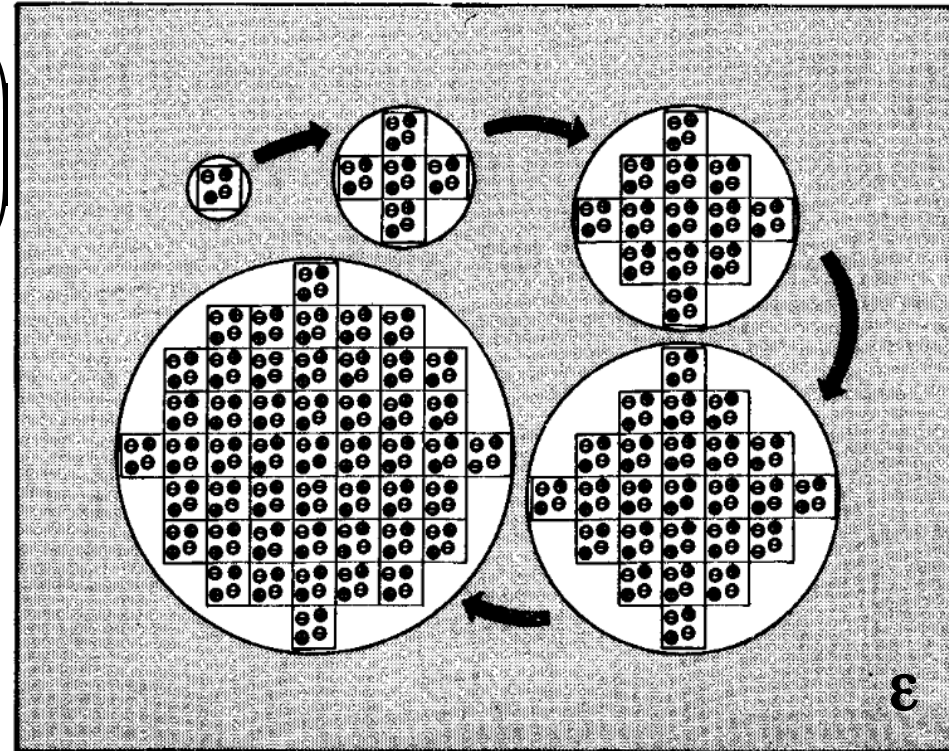
Allen&Tildesley pp.157

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

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

$$\vec{n} = (0,0,0) \quad 1^\circ \text{ termo}$$

$$\left. \begin{aligned} \vec{n} &= (\pm 1, 0, 0) \\ \vec{n} &= (0, \pm 1, 0) \\ \vec{n} &= (0, 0, \pm 1) \end{aligned} \right\} 2^\circ \text{ termo}$$



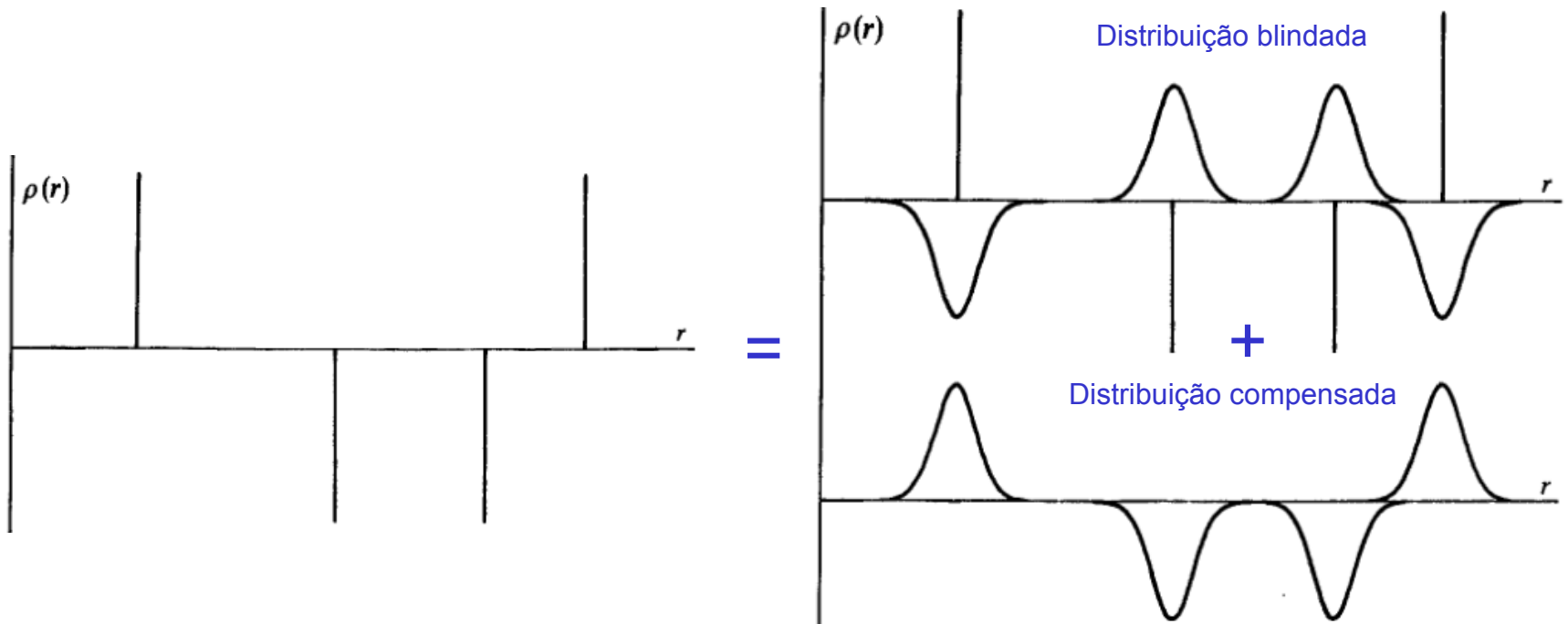
ϵ = constante dielétrica

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 $\sqrt{2} / \kappa$

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

$$\begin{aligned}
U^{LRC} &= \sum_n \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{\left(\vec{r}_{ij} + \vec{n}L \right)} \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{|n|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}\left(\kappa \left| \vec{r}_{ij} + \vec{n}L \right| \right)}{\left| \vec{r}_{ij} + \vec{n}L \right|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{k \neq 0} \frac{q_i q_j k^2 e^{(-k^2 / 4\kappa^2)}}{4\pi^2} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \right) \\
&\quad - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad \text{Auto-interação} \\
&\quad + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2 \quad \text{Valor do potencial eletrostático para } k = 0 \text{ no vácuo} \\
&\quad \quad \quad (\varepsilon = 1), \text{ se for num metal } (\varepsilon = \infty) \text{ esse valor é zero.}
\end{aligned}$$

Distribuição blindada
(soma no espaço real)

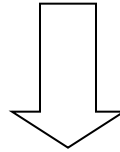
Distribuição compensada
(soma no espaço recíproco)

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

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

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



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

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

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.

$$\begin{aligned}
 U^{LRC} &= \sum_n \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{\left(\vec{r}_{ij} + \vec{n}L \right)} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{|n|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\kappa |\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{q_i q_j k^2 e^{(-k^2 / 4\kappa^2)}}{4\pi^2} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \right) \\
 &\quad - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \\
 &\quad + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right|^2
 \end{aligned}$$

1 termo considerado como curto alcance

100 a 200 termos considerado como longo alcance

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 performance 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.

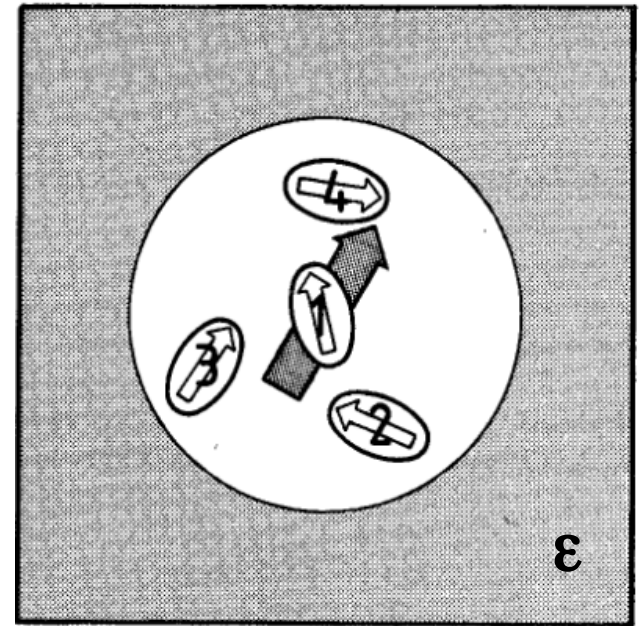
Allen&Tildesley pp.162

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

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

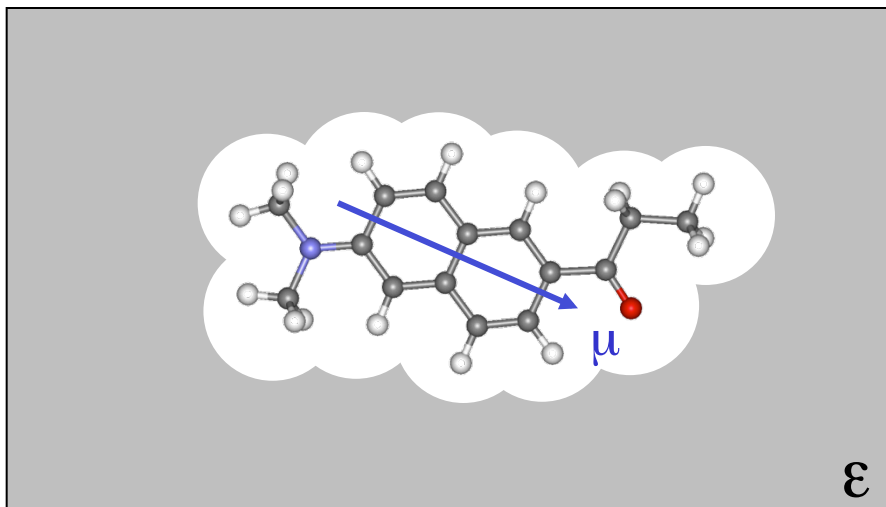
$$\text{onde} \quad \vec{\mu}_{\text{cav}}^{\text{total}} = \sum_{j \in \text{cav}} \vec{\mu}_j$$

$$\epsilon_r = 1, \quad \epsilon_{rf} = \epsilon \quad \text{e} \quad f = 1 / 4\pi\epsilon_o$$



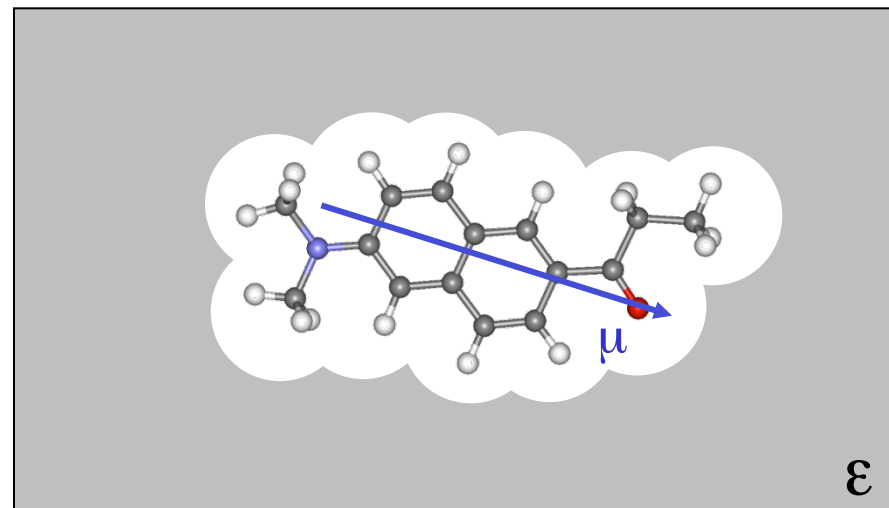
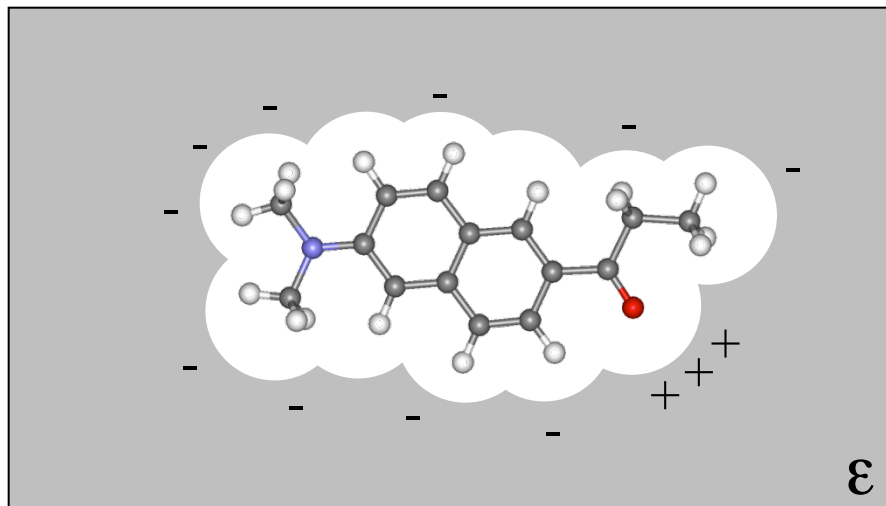
$$U_{crf} = f \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \left[1 + \frac{\epsilon_{rf} - \epsilon_r}{2\epsilon_{rf} + \epsilon_r} \frac{r_{ij}^3}{r_c^3} \right] - f \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_c} \left[\frac{3\epsilon_{rf}}{2\epsilon_{rf} + \epsilon_r} \right]$$

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.

Disciplina: SiComLiMol