ALGUNOS PROBLEMAS DE DINÁMICA MOLECULAR

M. A. López Marcos(1), J. M. Sanz Serna(1) y Robert D. Skeel(2)

(1) Departamento de Matemática Aplicada y Computación, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Valladolid, España.

(2) Department of Computer Science and Beckman Institute, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1304 West Springfield Avenue, Urbana, Illinois 61801-2987, U.S.A.

Introducción

Simular la dinámica de N partículas que interactúan entre sí es uno de los problemas computacionales más comunes e importantes dentro de la mecánica estadística [1]. Dichas simulaciones se realizan mediante la integración numérica de las ecuaciones de Newton que rigen el movimiento de las partículas. Sin embargo, el cálculo de tales aproximaciones es muy caro. Esto se debe principalmente al gran tamaño de N, a lo complejo que resulta evaluar la fuerza de interacción entre las partículas y al interés que tiene la experimentación en intervalos largos de tiempo.

En este trabajo, desarrollaremos y compararemos diferentes integradores numéricos para la simulación del argón líquido, suponiendo que los átomos interactúan mediante un potencial de Lennard-Jones.

Descripción del problema

El sistema de ecuaciones que rige el movimiento en un problema de dinámica molecular es un caso particular de sistema Hamiltoniano. Estos sistemas quedan caracterizados por una función $H(\mathbf{q},\mathbf{p})$ llamada Hamiltoniano que hace que las ecuaciones del movimiento se escriban como

$$\frac{d}{dt}\mathbf{q} = H_{\mathbf{p}}(\mathbf{q},\mathbf{p}), \qquad \frac{d}{dt}\mathbf{p} = -H_{\mathbf{q}}(\mathbf{q},\mathbf{p}),$$

donde $\mathbf{q},\mathbf{p} \in \mathcal{R}^d$ se denominan coordenadas generalizadas y momentos, respectivamente, y la notación de subíndices representa el gradiente de la función respecto a la variable.

Para describir las ecuaciones de Newton del movimiento de N partículas con masas m_i, $i = 1,\ldots,N$ en el espacio tridimensional, se utiliza la notación $\mathbf{r}_i$ y $\mathbf{v}_i$ para representar, respectivamente, los vectores de posición y de velocidad de la i-ésima partícula. En este caso, tanto el vector de coordenadas como el de momentos tienen dimensión $3N$ y están definidos por $\mathbf{q} = (\mathbf{r}_1^T,\ldots,\mathbf{r}_N^T)^T$ y $\mathbf{p} = (m_1\mathbf{v}_1^T,\ldots,m_N\mathbf{v}_N^T)^T$. El Hamiltoniano en este problema es de la forma

$$H(\mathbf{q},\mathbf{p}) = \frac{1}{2}\mathbf{p}^T M^{-1}\mathbf{p} + V(\mathbf{q}), \tag{1}$$

donde

$$M = \mathrm{diag}(m_1, m_1, m_1, \ldots, m_N, m_N, m_N),$$

el término cuadrático en $\mathbf{p}$ es la energía cinética y $V(\mathbf{q})$ es la energía potencial. Las ecuaciones del movimiento asociadas a este Hamiltoniano son entonces

$$\frac{d}{dt}\mathbf{q} = M^{-1}\mathbf{p}, \qquad \frac{d}{dt}\mathbf{p} = -V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}). \tag{2}$$

Si las fuerzas de interacción son entre pares de partículas, la energía potencial está dada por la suma

$$V(\mathbf{q}) = \sum_{1\leq i<j\leq N} \Phi(||\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j||^2).$$

Para el problema del argón que tratamos resulta adecuado considerar un potencial de Lennard-Jones

$$\Phi(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \tag{3}$$

con $\epsilon = 1.65324 \times 10^{-21}$ julios y $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$ metros. La masa de cada uno de los átomos de argón es 6.64×10^{-26} kilogramos [3].

Los métodos numéricos para resolver el problema (2) requieren la evaluación del vector $-V_{\mathbf{q}}$ que reúne las N fuerzas que actúan sobre los N átomos. Como cada átomo es atraido por todos los demás, esta evaluación tiene un costo $O(N^2)$. De hecho, en las simulaciones de dinámicas moleculares, el mayor gasto computacional se encuentra en la evaluación de la fuerza.

Los métodos de Verlet y de Rowlands

El método más simple y más utilizado para la simulación de dinámicas moleculares es el método de Verlet [1]. Si denotamos por $\mathbf{q}_n$ y $\mathbf{p}_n$ la solución numérica de (2) en el instante de tiempo $t_n = nh$, con h el paso en tiempo, entonces un paso $(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) \mapsto (\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{p}_{n+1})$ del método de Verlet viene definido por

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{n+1/2} &= \mathbf{p}_n - \frac{h}{2}V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}_n), \\ \mathbf{q}_{n+1} &= \mathbf{q}_n + hM^{-1}\mathbf{p}_{n+1/2}, \\ \mathbf{p}_{n+1} &= \mathbf{p}_{n+1/2} - \frac{h}{2}V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}_{n+1}). \end{aligned} \tag{4}$$

La importancia de este método reside en su simplicidad, reversibilidad y mínimos requerimientos en cuanto a almacenamiento [7]. Sin embargo, la cualidad más atractiva para su uso es que dicho método es simpléctico, propiedad ésta de interés para la integración de sistemas Hamiltonianos [9], y en particular en la simulación de dinámicas moleculares. Por otro lado, el método de Verlet es sólo de segundo orden, lo que puede dar lugar a una excesiva restricción en el paso temporal para obtener una buena aproximación.

Como una corrección al método de Verlet para compensar el error que éste comete, surge el método de Rowlands [8], que consiste en aplicar el método de Verlet al Hamiltoniano con energía potencial

$$V_h := V - \frac{h^2}{24} V_{\mathbf{q}}^T M^{-1} V_{\mathbf{q}},$$

en lugar de V. El método se escribe entonces

$$\begin{aligned}
\mathbf{p}_{n+1/2} &= \mathbf{p}_n + \frac{h}{2}\left[-V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}_n) + \frac{h^2}{12} V_{\mathbf{qq}}(\mathbf{q}_n) M^{-1} V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}_n) \right], \\
\mathbf{q}_{n+1} &= \mathbf{q}_n + hM^{-1}\mathbf{p}_{n+1/2}, \\
\mathbf{p}_{n+1} &= \mathbf{p}_{n+1/2} + \frac{h}{2}\left[-V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}_{n+1}) + \frac{h^2}{12} V_{\mathbf{qq}}(\mathbf{q}_{n+1}) M^{-1} V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}_{n+1}) \right].
\end{aligned} \tag{5}$$

Este método también es simpléctico y reversible, sin embargo su implementación requiere la evaluación de $V_{\mathbf{qq}} M^{-1} V_{\mathbf{q}}$. Para el problema del argón líquido, el costo de evaluar $V_{\mathbf{q}}$ y $V_{\mathbf{qq}} M^{-1} V_{\mathbf{q}}$ en un determinado $\mathbf{q}$ es aproximadamente dos veces el costo de evaluar únicamente $V_{\mathbf{q}}$ [5]. Por tanto, para el problema que estamos tratanto, el costo por paso del método de Rowlands es el doble que el utilizado por el método de Verlet. Por otra parte el método de Rowlands también es de segundo orden pero, siguiendo el proceso que vamos a describir a continuación, su orden puede llegar a ser mayor.

Procesado

A continuación vamos a describir un proceso que supone una mejora en la precisión de los integradores simplécticos.

Denotamos por $\psi_{h,H}$ la transformación asociada a un método de un paso para la integración de (2), y que aplica la aproximación en un nivel de tiempo en el siguiente, es decir $(\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{p}_{n+1}) = \psi_{h,H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n)$. Supondremos fijado un método $\psi_{h,H}$ y nos referiremos a él como el método básico. Cuando usamos el procesado, deben considerarse dos conjuntos de variables. El primer conjunto, que representaremos con letras mayúsculas $(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$, corresponden a los valores obtenidos mediante el método básico, es decir, la sucesión obtenida por $(\mathbf{Q}_{n+1}, \mathbf{P}_{n+1}) = \psi_{h,H}(\mathbf{Q}_n, \mathbf{P}_n)$, $n = 0, 1, \ldots$, partiendo de $(\mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0)$. El segundo conjunto de variables $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ está relacionado con el primero por medio de una aplicación $(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \chi_{h,H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$. Estas variables deben entenderse como una aproximación numérica procesada a la solución de (2). Así pues, el algoritmo con procesado requiere de las tres etapas siguientes:

1. *Preproceso:* Encontrar, a partir de los valores iniciales $(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0))$, los valores de partida para la integración con el método básico $(\mathbf{Q}_0, \mathbf{P}_0) = \chi_{h,H}(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0))$.

2. *Pasos en tiempo:* Iterar el método básico, es decir, calcular la sucesión definida por $(\mathbf{Q}_{n+1}, \mathbf{P}_{n+1}) = \psi_{h,H}(\mathbf{Q}_n, \mathbf{P}_n)$, $n = 0, 1, \ldots$.

3. *Postproceso:* Si se requiere output en el instante de tiempo $t_n = nh$, entonces calcular $(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) = \chi_{h,H}^{-1}(\mathbf{Q}_n, \mathbf{P}_n)$, lo que proporciona la aproximación numérica a $(\mathbf{q}(t_n), \mathbf{p}(t_n))$.

El costo del preproceso puede ignorarse pues sólo se realiza una vez en la integración. Nótese que un paso de este algoritmo puede escribirse como

$$(\mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{p}_{n+1}) = \chi_{h,H}^{-1}(\psi_{h,H}(\chi_{h,H}(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n))),$$

y como consecuencia, la solución procesada puede interpretarse como la solución sin procesar obtenida con el método

$$\hat{\psi}_{h,H} = \chi_{h,H}^{-1} \circ \psi_{h,H} \circ \chi_{h,H}. \tag{6}$$

El procesado es de interés si $\hat{\psi}_{h,H}$ es un método más preciso que $\psi_{h,H}$, pero si el costo de ambos es similar, o bien porque el output no se realiza con frecuencia, o bien porque la evaluación de $\chi_{h,H}^{-1}$ es barata. La idea del procesado se remonta a Butcher [2]. Más referencias se puede encontrar en [5].

Si el método básico $\psi_{h,H}$ es simpléctico entonces las soluciones que proporciona son soluciones exactas de un sistema Hamiltoniano, cuyo Hamiltoniano $\tilde{H}_h$ es una perturbación del Hamiltoniano H del sistema que se desea integrar [9]. Si además el preprocesador $\chi_{h,H}$ es una transformación simpléctica, entonces el método procesado (6) es también simpléctico y, por tanto, las soluciones que proporciona resuelven también exactamente un sistema Hamiltoniano perturbado. En este caso, el Hamiltoniano modificado asociado al método procesado es [5]

$$\widetilde{\widetilde{H}}_h(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \tilde{H}_h(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \tilde{H}_h(\chi_{h,H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})). \tag{7}$$

El propósito del procesado reside en que, dado el método básico $\psi_{h,H}$ (es decir, dado $\tilde{H}_h$), encontrar una transformación simpléctica $\chi_{h,H}$ de modo que el Hamiltoniano (7) que aporta la solución procesada esté lo más próximo posible del Hamiltoniano (1) que aporta la solución exacta.

A continuación nos restringiremos al caso en el que el método básico sea reversible. Para éste, el correspondiente Hamiltoniano modificado toma la forma [6]

$$\begin{aligned} \tilde{H}_h(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) &= H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) \\ &+ h^2 \frac{A}{2} \left[\mathbf{P}^T M^{-1} V_{\mathbf{QQ}}(\mathbf{Q}) M^{-1} \mathbf{P}\right] \\ &+ h^2 \frac{B}{2} \left[V_{\mathbf{Q}}(\mathbf{Q})^T M^{-1} V_{\mathbf{Q}}(\mathbf{Q})\right] + O(h^4), \end{aligned} \tag{8}$$

Aquí A y B son constantes que dependen del método y $V_{\mathbf{QQ}}$ es la matriz Hessiana de V. Los términos entre corchetes se denominan Hamiltonianos elementales. En el caso en que $A = B = 0$, entonces $\tilde{H}_h$ y H difieren en términos $O(h^4)$ y el método básico es de cuarto orden; en otro caso, el orden es dos.

Como la transformación $(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \chi_{h,H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ se supone simpléctica y próxima a la identidad, entonces será el h-flujo de algún sistema Hamiltoniano. Es decir, existe una función Hamiltoniana H_χ de modo que $(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ es el valor en el instante de tiempo h de la solución del sistema Hamiltoniano asociado a H_χ y con dato inicial $(\mathbf{q},\mathbf{p})$. El desarrollo de la función H_χ se busca de la forma

$$H_\chi = h\lambda\left[\mathbf{p}^T M^{-1} V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q})\right] + O(h^3)$$

con λ un parámetro por determinar. Nótese que en el desarrollo no aparecen potencias pares de h pues en (8) no aparecen potencias impares de h. Por medio de desarrollos de Taylor podemos reescribir el preprocesador como

$$\begin{aligned}\mathbf{Q} &= \mathbf{q} + h^2\lambda\left[M^{-1}V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q})\right] + O(h^4),\\ \mathbf{P} &= \mathbf{p} - h^2\lambda\left[V_{\mathbf{qq}}(\mathbf{q})M^{-1}\mathbf{p}\right] + O(h^4).\end{aligned} \tag{9}$$

Los términos entre corchetes reciben el nombre de diferenciales elementales. La sustitución de (9) en (8) nos conduce al Hamiltoniano modificado del método procesado, esto es

$$\begin{aligned}\widetilde{\widetilde{H}}_h(\mathbf{q},\mathbf{p}) &= H(\mathbf{q},\mathbf{p})\\ &+ h^2\left(\frac{A}{2}-\lambda\right)\left[\mathbf{p}^T M^{-1}V_{\mathbf{qq}}(\mathbf{q})M^{-1}\mathbf{p}\right]\\ &+ h^2\left(\frac{B}{2}+\lambda\right)\left[V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q})^T M^{-1}V_{\mathbf{q}}(\mathbf{q})\right] + O(h^4).\end{aligned} \tag{10}$$

A continuación determinamos el valor de parámetro λ del preprocesador de forma que (10) sea lo más parecido posible a H, para lo cual lo tomamos de modo que minimice la cantidad $(A/2-\lambda)^2+(B/2+\lambda)^2$ que mide el tamaño de los términos $O(h^2)$ en (10). Esto nos lleva a elegir

$$\lambda = \frac{A-B}{4}, \tag{11}$$

lo que implica que

$$\frac{A}{2}-\lambda = \frac{B}{2}+\lambda. \tag{12}$$

Nótese que para esta elección de λ, en el caso particular de que el método básico verifique la relación

$$A = -B, \tag{13}$$

ambos miembros de (12) son 0, y por tanto, los términos $O(h^2)$ en (10) se anulan resultando que el orden del método procesado es 4. Diremos entonces que el orden efectivo del método básico es 4 (sin embargo, por (8) el orden convencional es 2 salvo que $A=-B=0$).

En lo que se refiere al postproceso, para generar la transformación $\chi_{h,H}^{-1}$ basta con cambiar el signo del Hamiltoniano H_χ utilizado en el desarrollo de $\chi_{h,H}$, lo que se traduce en cambiar el signo de λ en (9) de modo que $(\mathbf{q},\mathbf{p}) = \chi_{h,H}^{-1}(\mathbf{Q},\mathbf{P})$ está dada por

$$\begin{aligned}\mathbf{q} &= \mathbf{Q} - h^2\lambda\left[M^{-1}V_{\mathbf{Q}}(\mathbf{Q})\right] + O(h^4),\\ \mathbf{p} &= \mathbf{P} + h^2\lambda\left[V_{\mathbf{QQ}}(\mathbf{Q})M^{-1}\mathbf{P}\right] + O(h^4).\end{aligned} \tag{14}$$

En el desarrollo del preprocesador (9) pueden considerarse más términos, cuyos coeficientes se elegirían para minimizar los siguientes términos del desarrollo (10).

Una vez elegido el parametro del procesado λ, es importante calcular el preproceso y el postproceso con un bajo costo. Esto es posible sustituyendo las diferenciales elementales que aparecen en (9) y (14) por diferencias divididas centradas que introduzcan un error de orden superior al del método [5]. El costo que supone este procesado es prácticamente nulo pues no requiere evaluaciones de la función fuerza.

A continuación aplicaremos el proceso anteriormente descrito a los métodos de Verlet (4) y de Rowlands (5). Para el primero de ellos, los coeficientes del Hamiltoniano modificado (8) son $A = 1/6$ y $B = -1/12$, y el valor del parámetro del preprocesador elegido en (11) es $\lambda = 1/16$. Para el segundo, los coeficientes de (8) son $A = 1/6$ y $B = -1/6$, y para el preproceso tomamos $\lambda = 1/12$. Nótese que los coeficientes del Hamiltoniano modificado asociado al método de Rowlands verifican la relación (13) y, por tanto, su orden efectivo es 4.

Resultados numéricos

Hemos aplicado los métodos anteriormente descritos junto con sus versiones procesadas a la simulación del movimiento de $N = 256$ átomos de argón líquido. Se ha realizado la integración numérica de (2) en su forma adimensional tal y como se presenta en [4].

Para evitar fronteras, supondremos que el líquido ocupa completamente el espacio tridimensional, pero con el fin de tener un sistema con un número finito de grados de libertad, consideraremos los 256 átomos dentro de un cubo con arista $L = 6.75$ que se repetirá periódicamente en las tres direcciones. Debido a que el potencial de Lennard-Jones (3) decae rápidamente, consideraremos que cada átomo interactúa únicamente con todos aquellos que se encuentran en el cubo centrado en dicho átomo y con arista L.

La integración se ha realizado para $0 \leq t \leq 65.536$ y se ha producido output en intervalos de longitud 1.024, donde se ha medido el error en la energía total. Se ha calculado la desviación estándar de los errores $\langle \Delta H \rangle$, lo cual es un test habitual para las simulaciones de dinámicas moleculares donde es más importante obtener estimativos de magnitudes macroscópicas en lugar de detallar el movimiento individual de los átomos.

Presentamos nuestros resultados en gráficas de eficiencia en escala logarítmica, donde el eje vertical corresponde al error relativo en la energía $\langle \Delta H \rangle / H$ y el eje horizontal representa el costo medido por el número de evaluaciones de la fuerza $V_{\mathbf{q}}$.

La primera gráfica corresponde al método de Verlet. Los círculos unidos por la linea continua provienen del método sin procesar para los valores $h = 0.128, 0.064, \ldots, 0.008$ (para $h = 0.256$ es inestable). Los asteriscos unidos por la linea discontinua son los resultados obtenidos con el procesado y $h = 0.128, 0.064, \ldots, 0.016$. Se puede observar como el método procesado reduce el error de modo que éste con paso h da una aproximación parecida a la del método sin procesar con paso $h/2$.

La segunda gráfica corresponde al método de Rowlands. Los círculos unidos por la linea continua corresponden al método sin procesar para $h = 0.128, 0.064, \ldots, 0.016$ (para $h = 0.256$ es inestable). La pendiente de la recta nos muestra que el método es de segundo orden. Los asteriscos unidos por la linea discontinua se obtienen con el método procesado para $h = 0.128, 0.064$ y claramente muestra un comportamiento de cuarto orden. Hay que subrayar la reducción del error que se obtiene con el procesado.

Agradecimientos
MALM y JMSS han sido financiados parcialmente por DGICYT PB92-254. Este trabajo ha sido realizado mientras RDS fue Profesor Visitante de Iberdrola en la Universidad de Valladolid, con financiación adicional de DOE/NSF DE-FG02-91ER25099/DMS-9304268, NIH P41RR05969 y NSF/ARPA ASC-9318159.

Bibliografía

[1] Allen, M. P. and Tildesley, D. J.: Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, Oxford (1987).

[2] Butcher, J.: The effective order of Runge-Kutta methods. In: Conference on the numerical solution of differential equations, Lecture Notes in Math., Vol. 109, Springer, Berlin, 133-139 (1969).

[3] Janežič, D. and Orel, B.: Implicit Runge-Kutta method for molecular dynamics integration. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 33, 252-257 (1993).

[4] López-Marcos, M. A., Sanz-Serna, J. M. and Díaz, J. C.: Are Gauss-Legendre methods useful in molecular dynamics? J. Comput. Appl. Math. (to appear).

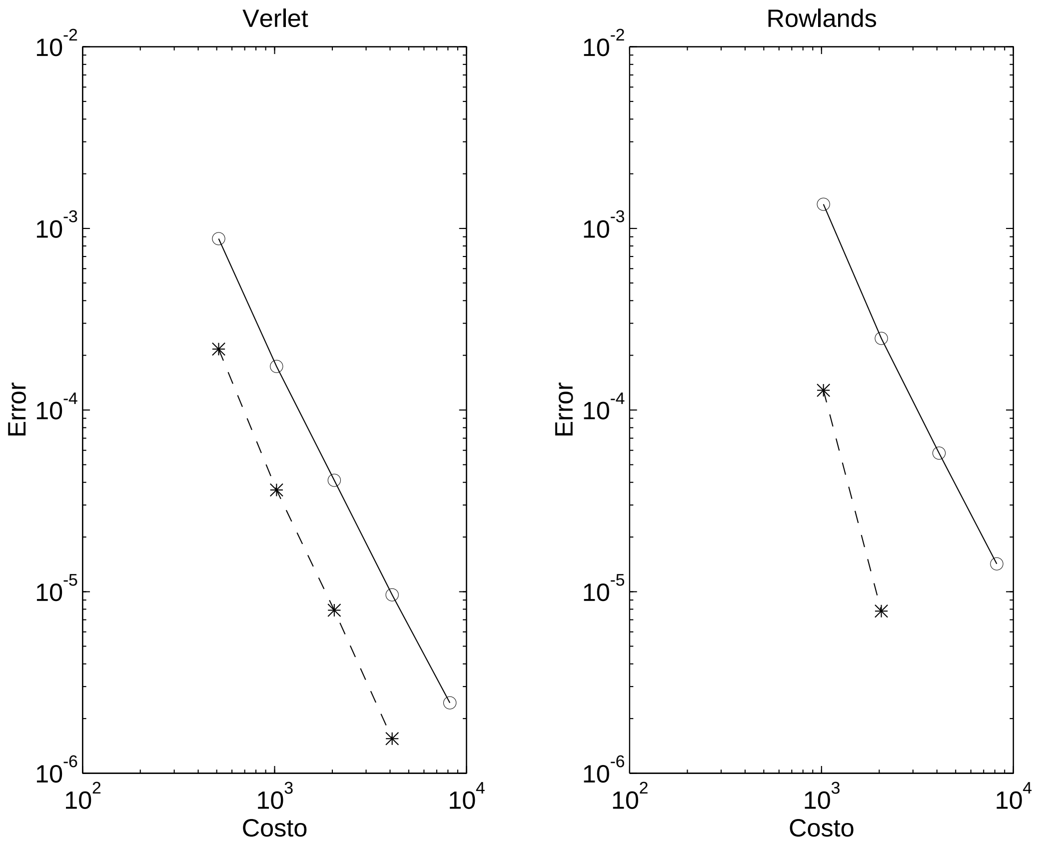
[5] López-Marcos, M. A., Sanz-Serna, J. M. and Skeel, R. D.: Cheap enhancement of symplectic integrators. Proceedings, 1995 Dundee Conference on Numerical Analysis (to appear).

[6] Murua, A.: Métodos Simplécticos Desarrollables en P-series. Ph. D. Thesis, Universidad de Valladolid (1995).

[7] Okunbor, D. I. and Skeel, R. D.: Canonical numerical methods for molecular dynamics simulations. J. Comput. Chem. 15, 72-79 (1994).

[8] Rowlands, G.: A numerical algorithm for Hamiltonian systems. J. Comput. Phys. 97, 235-239 (1991).

[9] Sanz-Serna, J. M. and Calvo, M. P.: Numerical Hamiltonian Problems. Chapman & Hall, London (1994).



Verlet
Rowlands
Error
Costo
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{2}
10^{3}
10^{4}