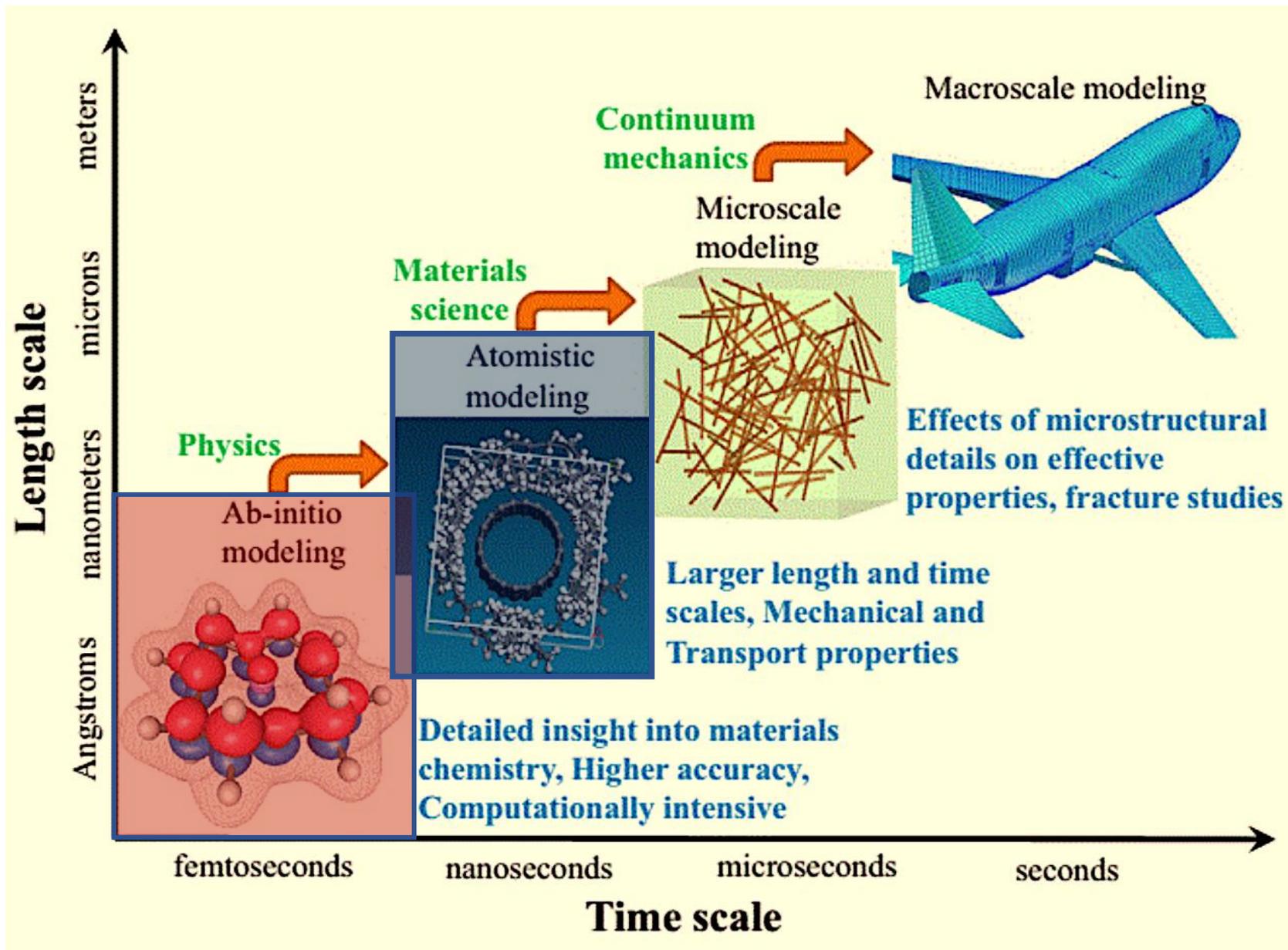


# **Dinâmica**

# **Molecular**



**AB INITIO → Física Quântica**

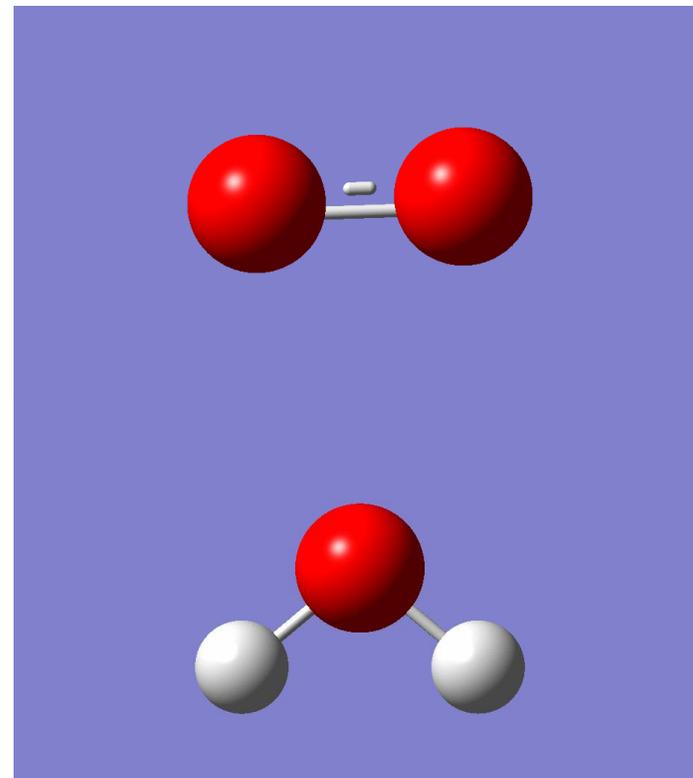
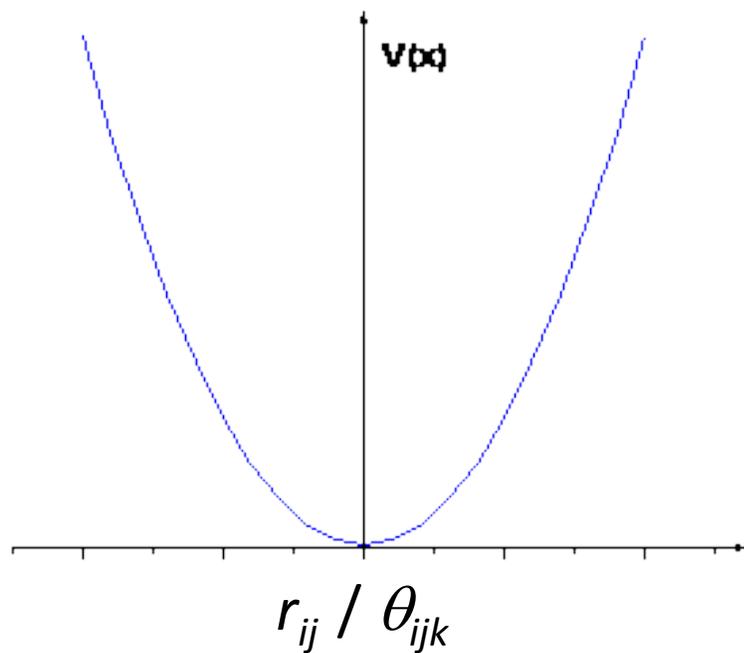
$$\hat{H}_{el}(R)\Psi_{el}(r;R) = E_{el}(R)\Psi_{el}(r;R)$$

**Dinâmica Molecular (DM) → Física Clássica**

$$U = U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}}$$

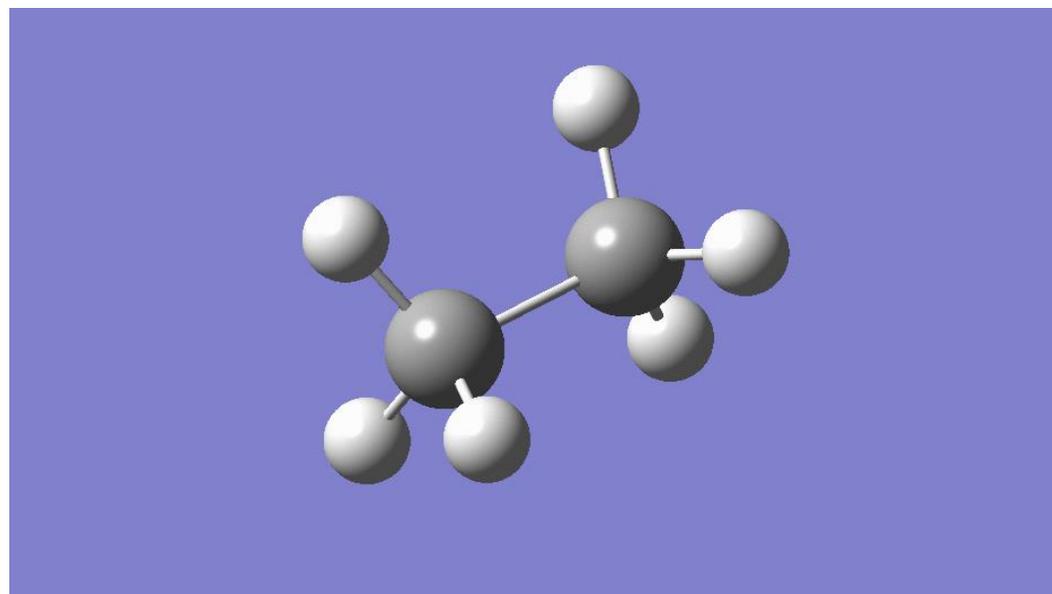
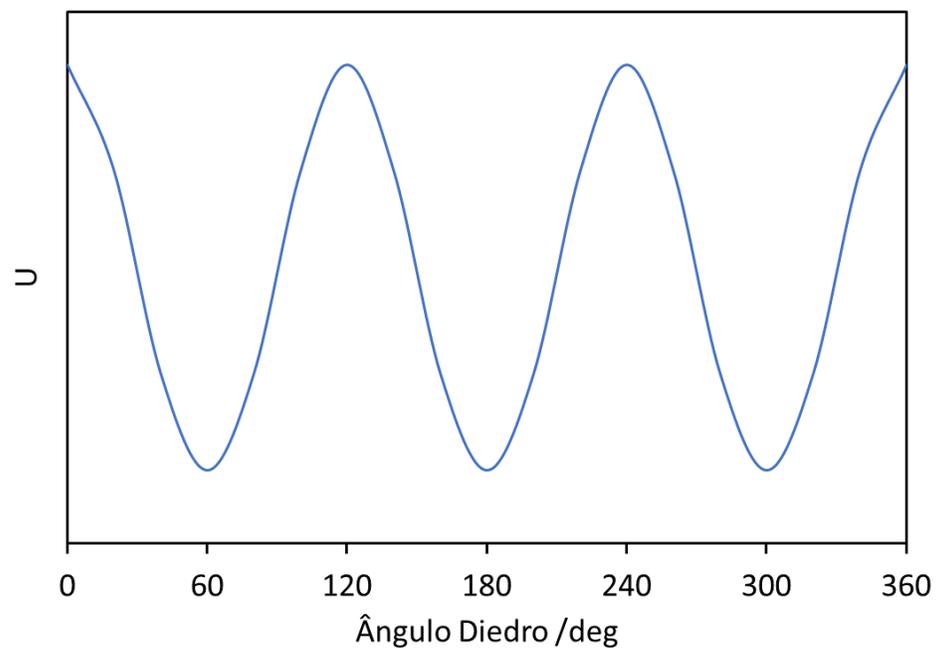
# Campo de Forças

$$U_{\text{intra}} = \sum_{ij}^{\text{bonds}} \frac{k_{r,ij}}{2} (r_{ij} - r_{o,ij})^2 + \sum_{ijk}^{\text{angles}} \frac{k_{\theta,ijk}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{o,ijk})^2 + \sum_{ijkl}^{\text{dihedrals}} \sum_{n=1}^4 \frac{V_{n,ijkl}}{2} \left[ 1 + (-1)^n \cos(n\varphi_{ijkl}) \right]$$



# Campo de Forças

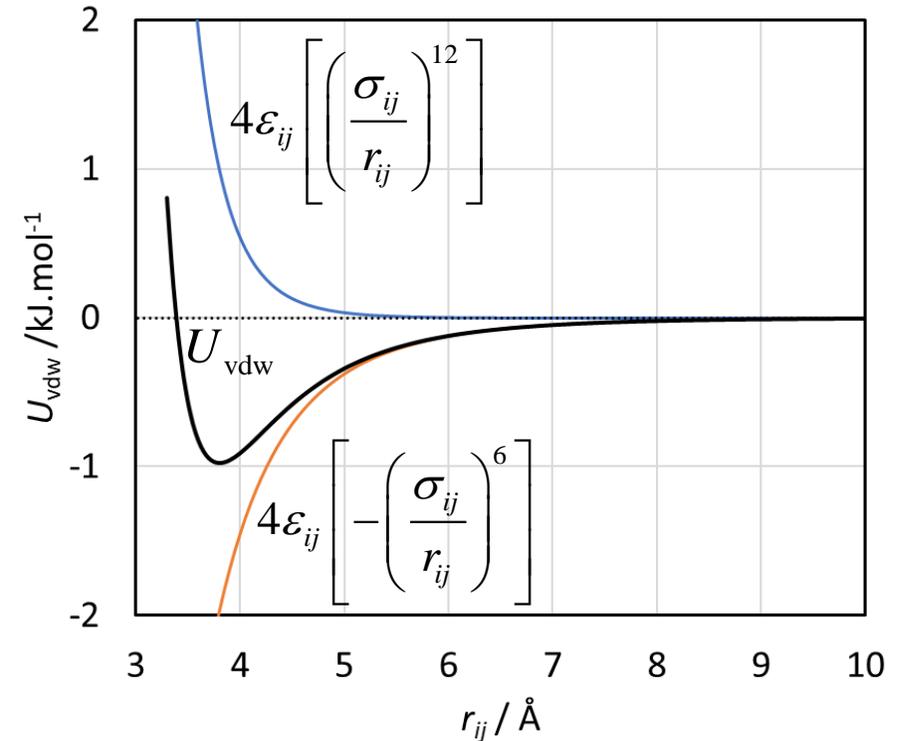
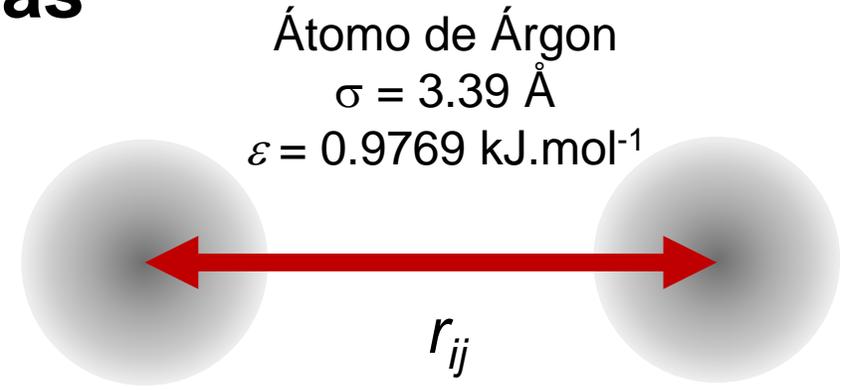
$$U_{\text{intra}} = \sum_{ij}^{\text{bonds}} \frac{k_{r,ij}}{2} (r_{ij} - r_{o,ij})^2 + \sum_{ijk}^{\text{angles}} \frac{k_{\theta,ijk}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{o,ijk})^2 + \sum_{ijkl}^{\text{dihedrals}} \sum_{n=1}^4 \frac{V_{n,ijkl}}{2} \left[ 1 + (-1)^n \cos(n\phi_{ijkl}) \right]$$



# Campo de Forças

$$U_{\text{inter}} = U_{\text{vdw}} + U_{\text{coul}}$$

$$U_{\text{vdw}} = \sum_i \sum_{j>i} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}$$

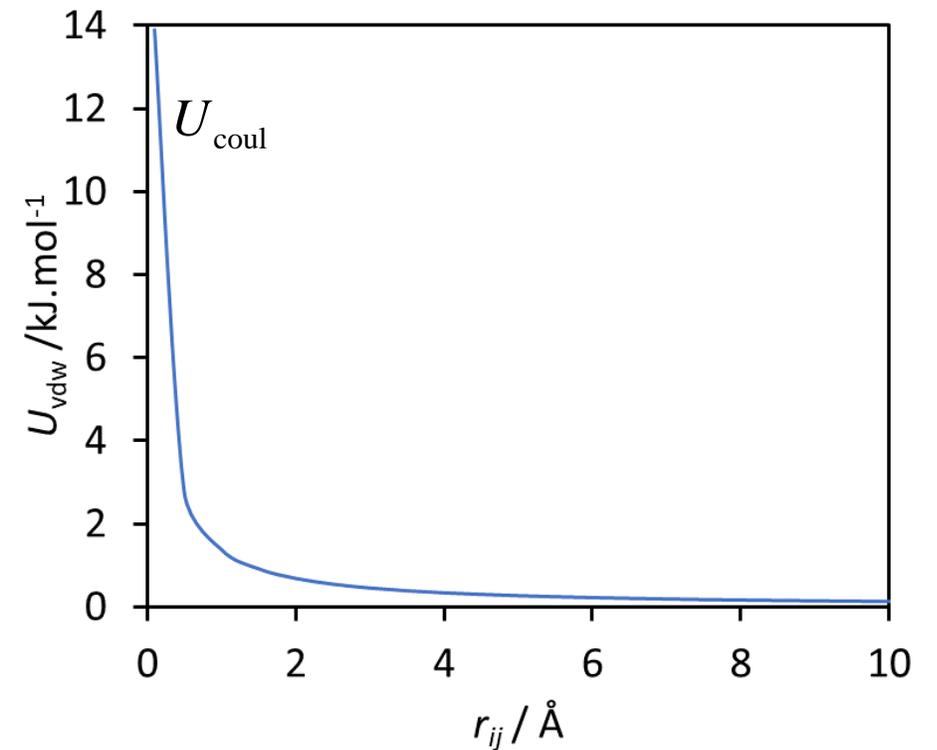
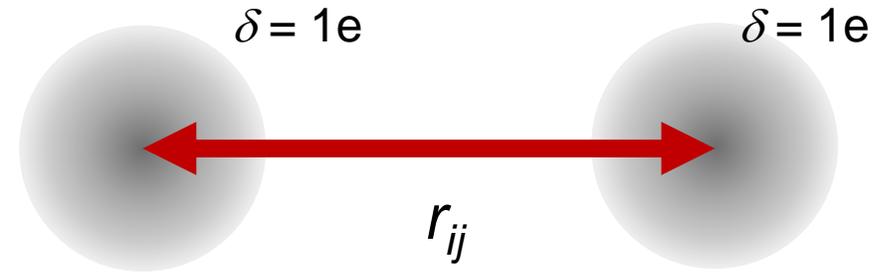


# Campo de Forças

$$U_{\text{inter}} = U_{\text{vdw}} + U_{\text{coul}}$$

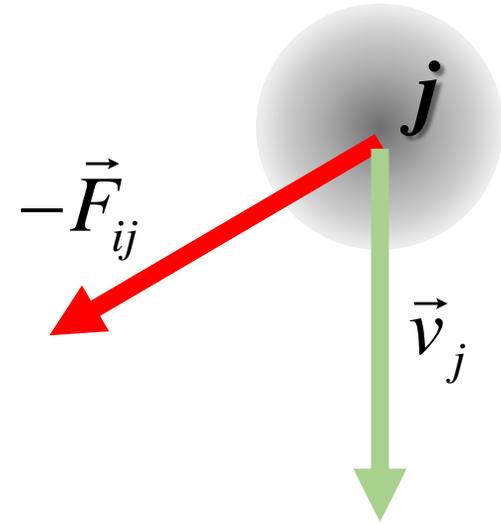
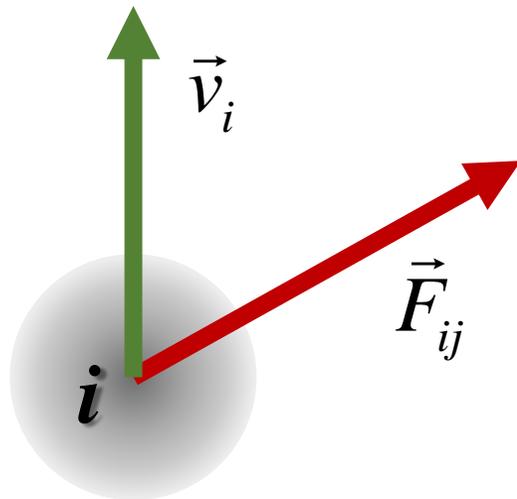
$$U_{\text{vdw}} = \sum_i \sum_{j>i} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}$$

$$U_{\text{coul}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$



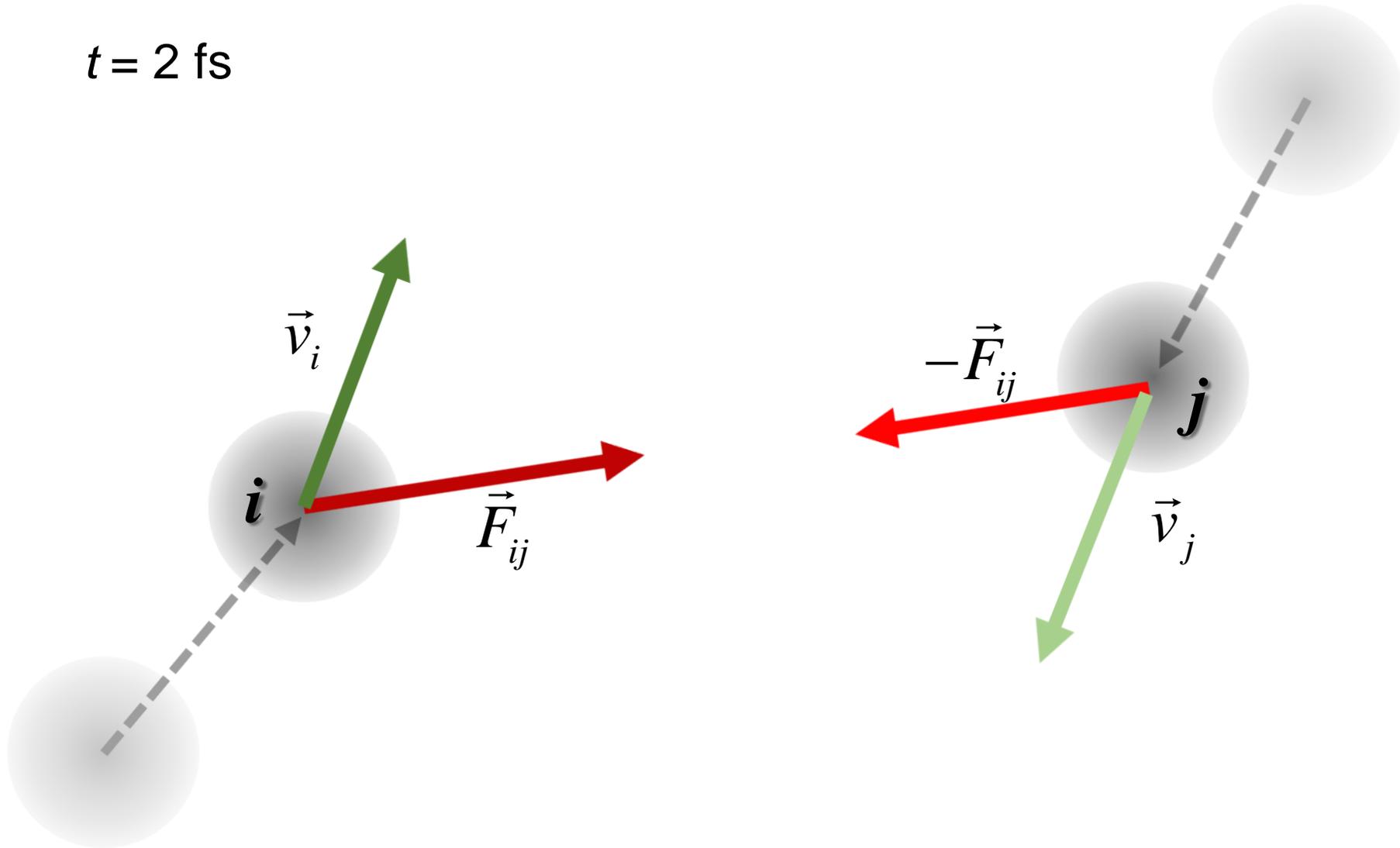
# Dinâmica!!!

$t = 0$  fs



# Dinâmica!!!

$t = 2 \text{ fs}$



# Dinâmica!!!

Integração do movimento das moléculas (e.g. algoritmo Velocity Verlet - VV)

Assume que as posições, velocidades e forças de todos os átomos/partículas do sistema são conhecidas em cada passo.

1. Determina-se a velocidade das partículas em metade do tempo do passo:

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) \leftarrow \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t \frac{\vec{F}(t)}{m}$$

2. Determina-se a posição após o tempo de passo:

$$\vec{r}(t + \Delta t) \leftarrow \vec{r}(t) + \Delta t \cdot \vec{v}\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right)$$

3. Determina-se a velocidade das partículas no final do passo:

$$\vec{v}(t + \Delta t) \leftarrow \vec{v}\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) + \frac{1}{2} \Delta t \frac{\vec{F}(t + \Delta t)}{m}$$

# Cálculo da Força

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{1}{r_{ij}} \left[ \frac{\partial}{\partial r_{ij}} U(r_{ij}) \right] \vec{r}_{ij}$$

$$U_{\text{vdw}} = \sum_i \sum_{j>i} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}$$

$$U_{\text{coul}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

# Caixa de Simulação

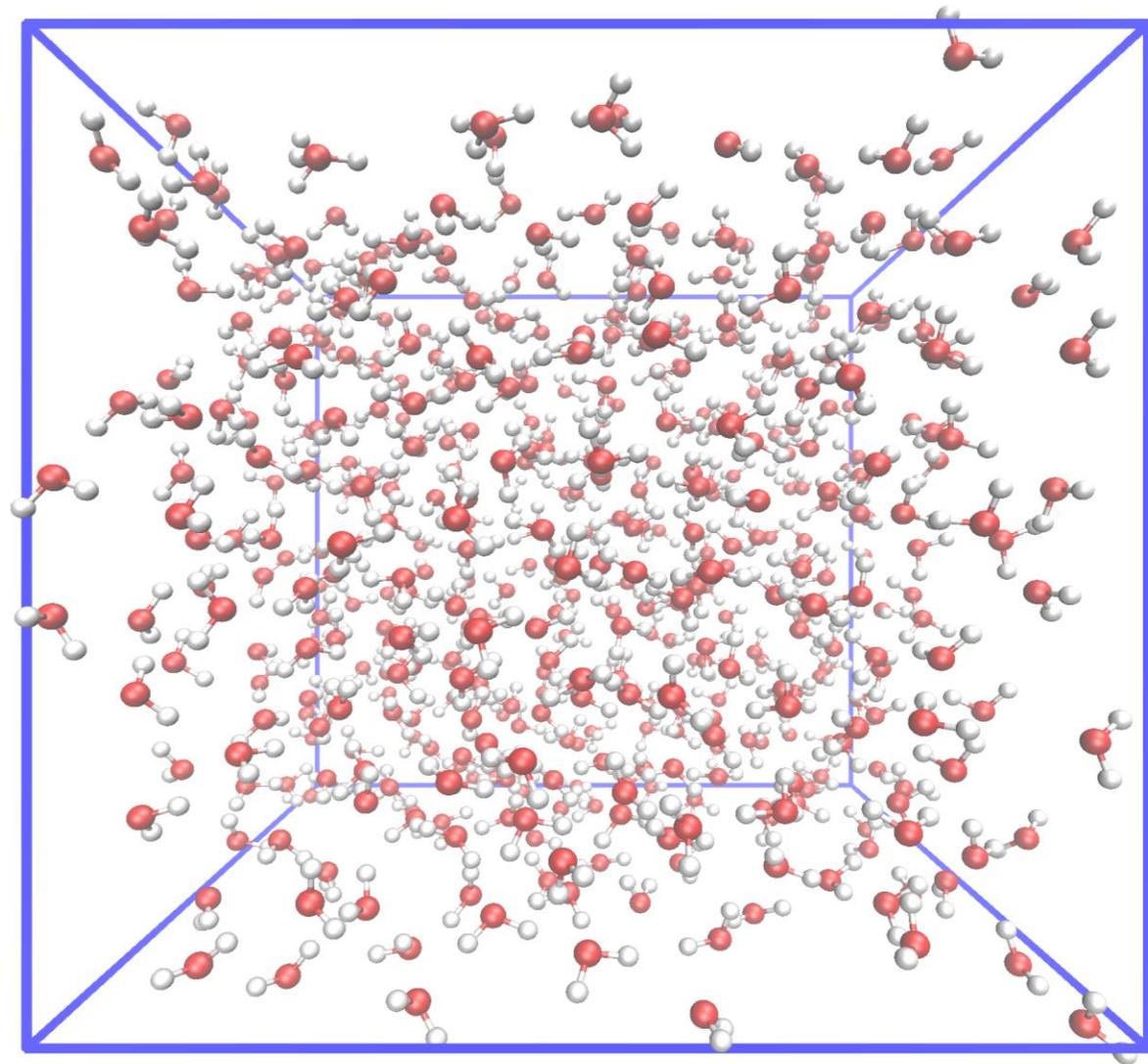


É impossível estudar um sistema molecular infinito.

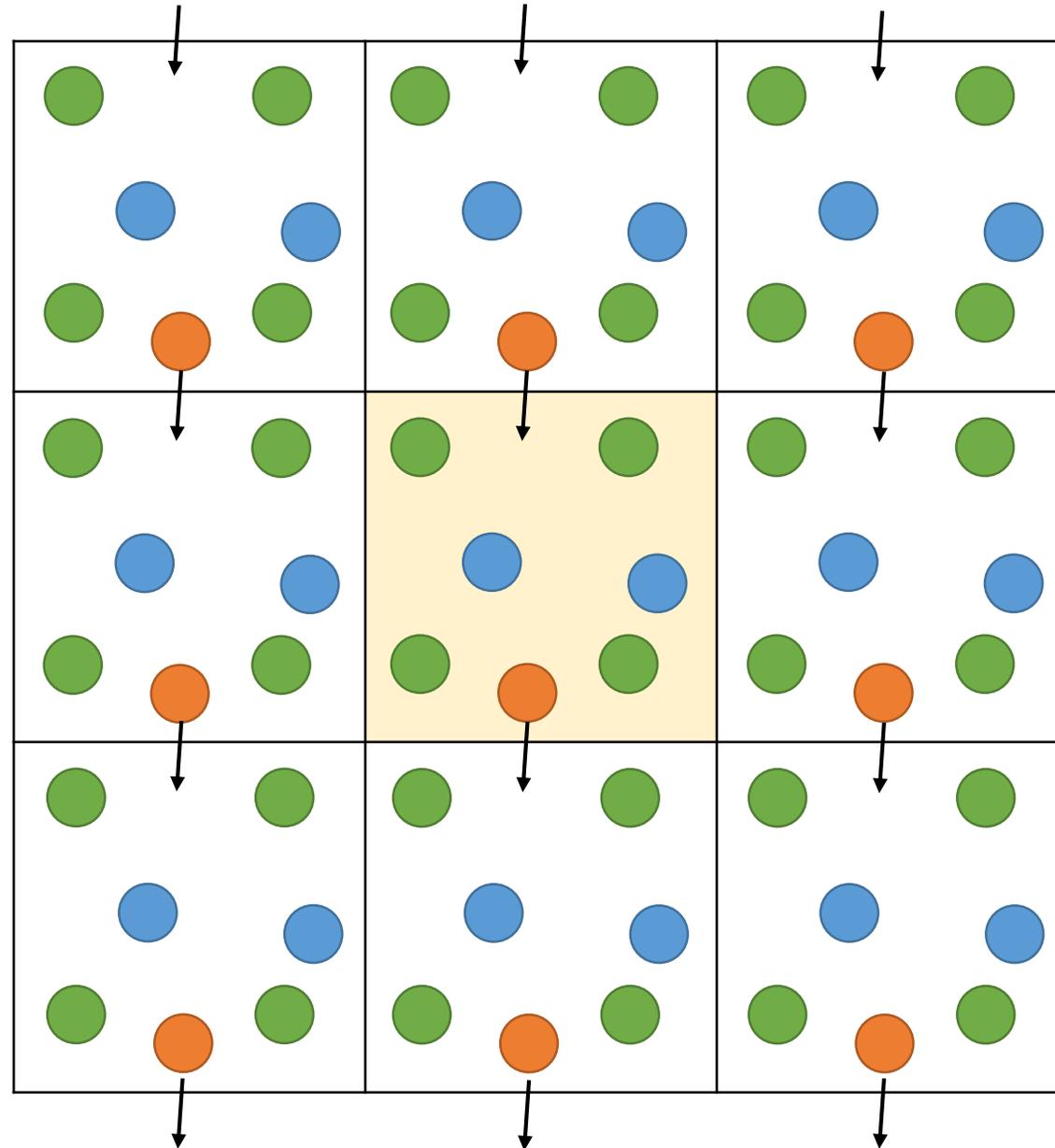


Este deve ser ajustado às propriedades que se pretendem estudar.

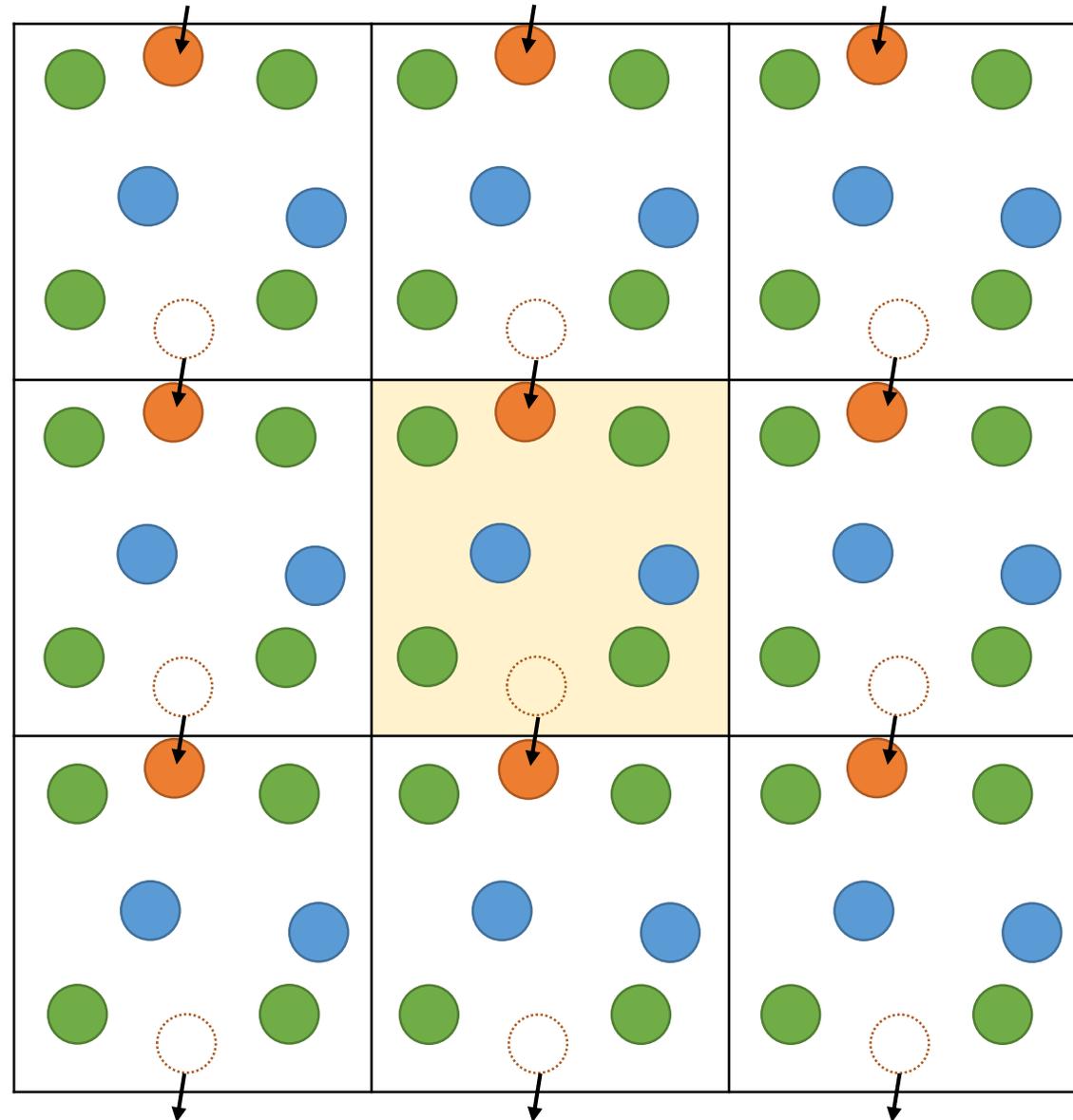
# Caixa de Simulação



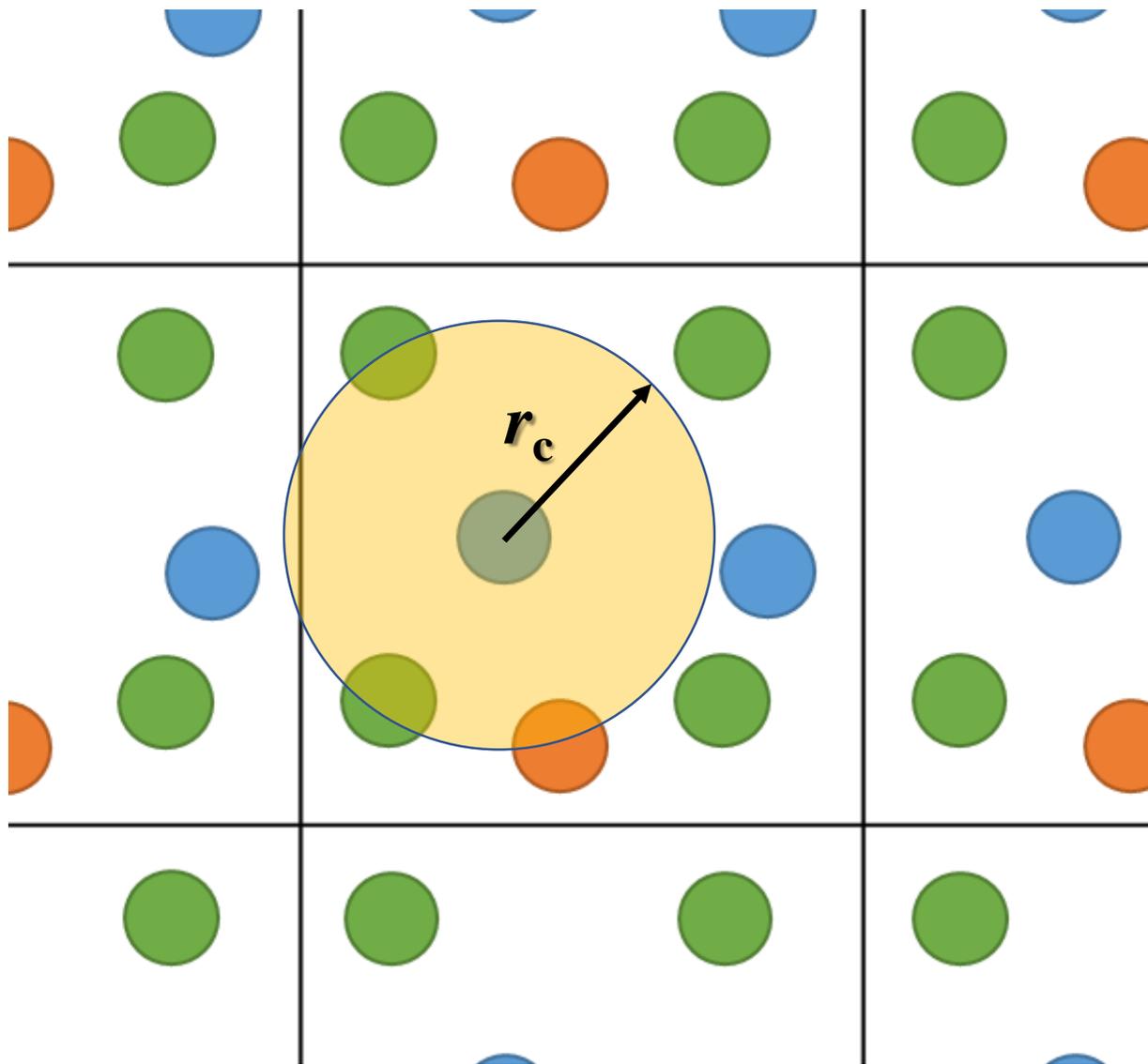
# Condições Fronteira



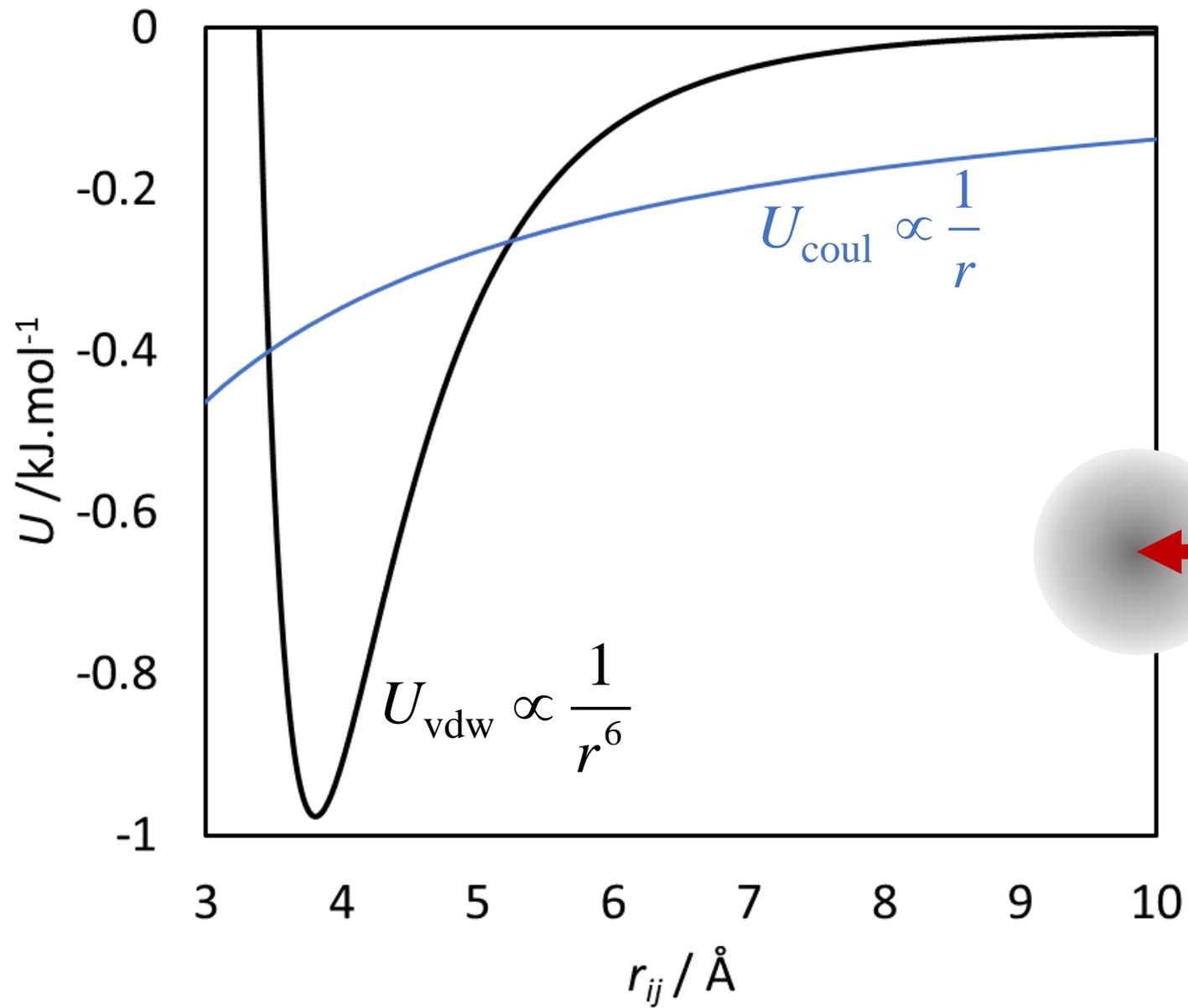
# Condições Fronteira



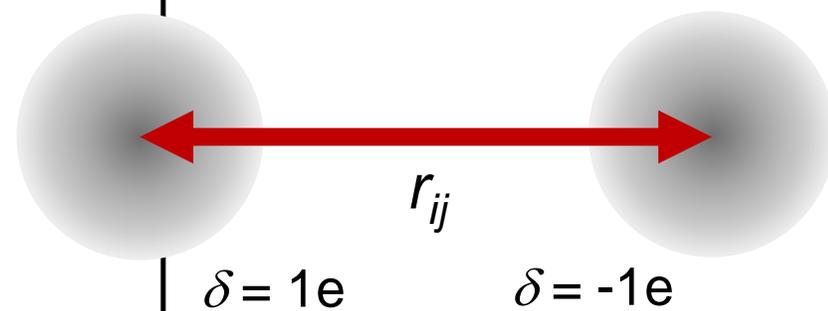
# Raio de Corte



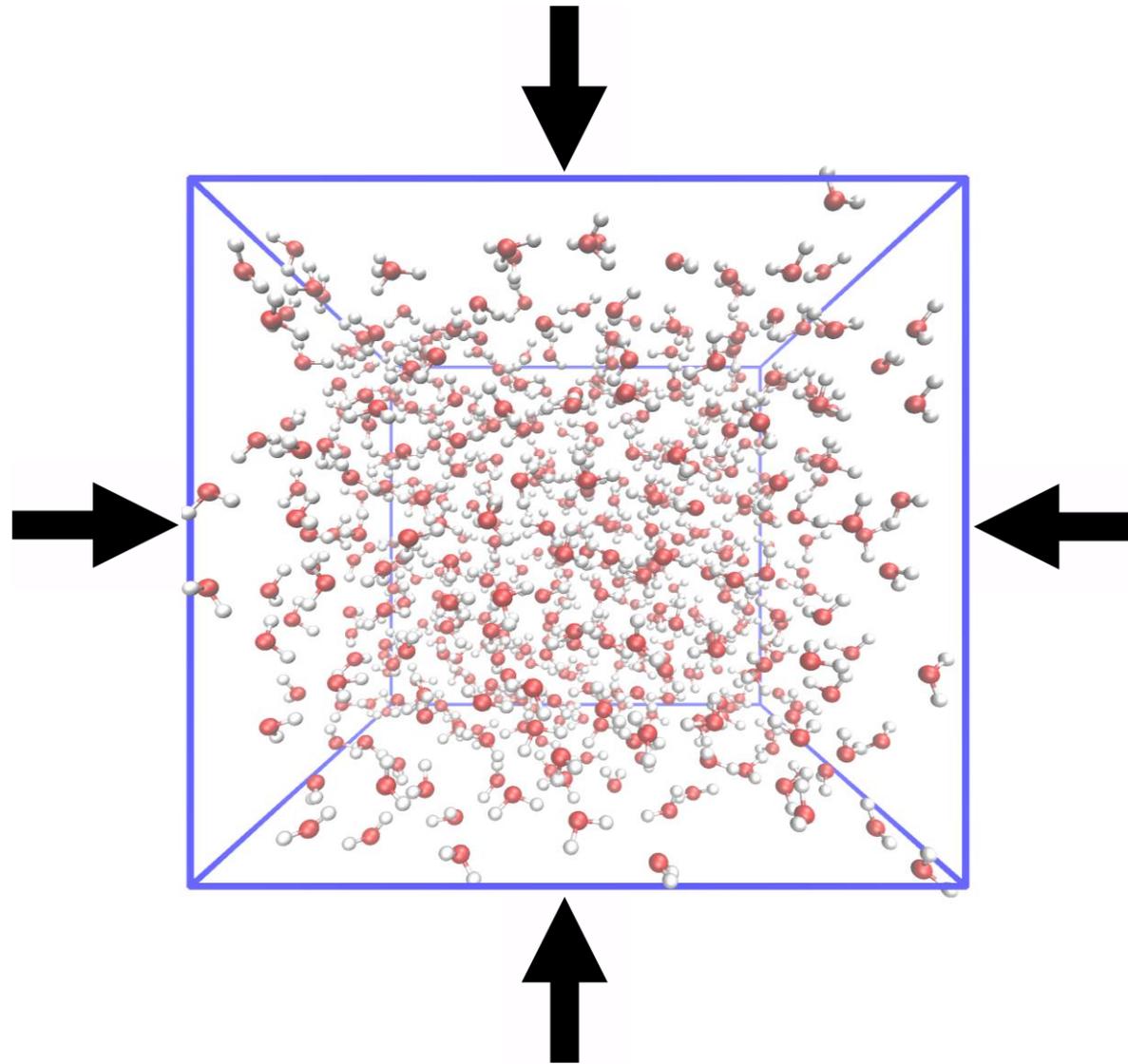
$$r_c < \frac{l_{caixa}}{2}$$



$\sigma = 3.39 \text{\AA}$   
 $\varepsilon = 0.9769 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

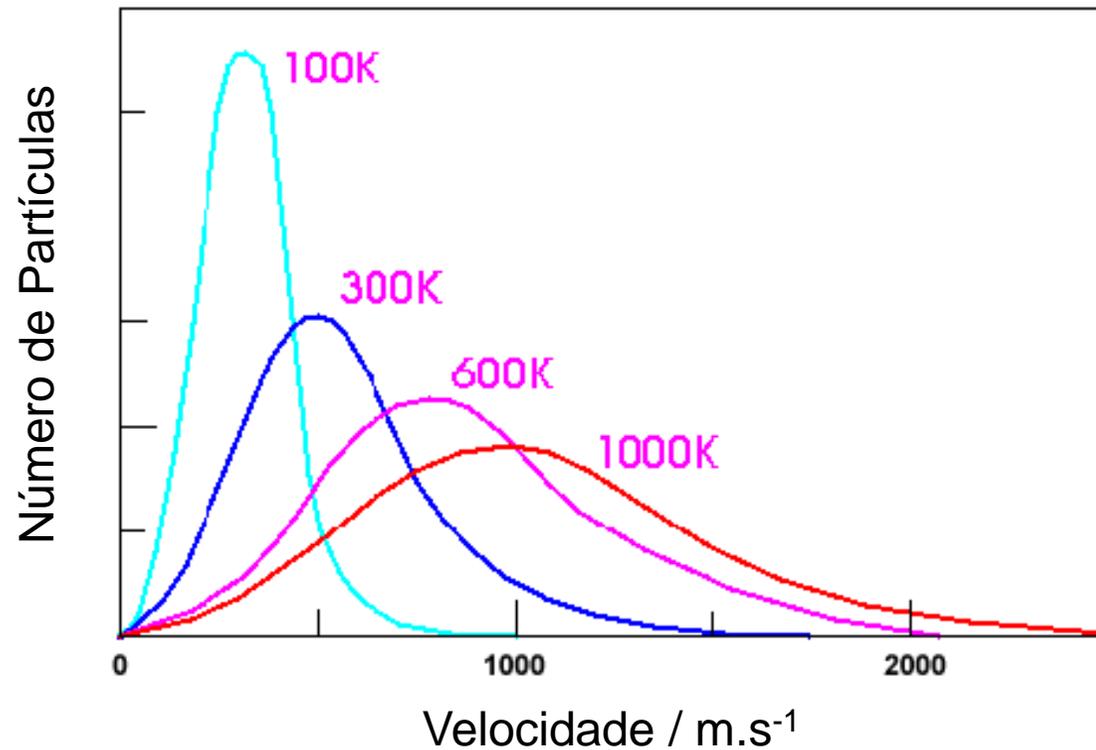


# Baróstatos e Termostatos

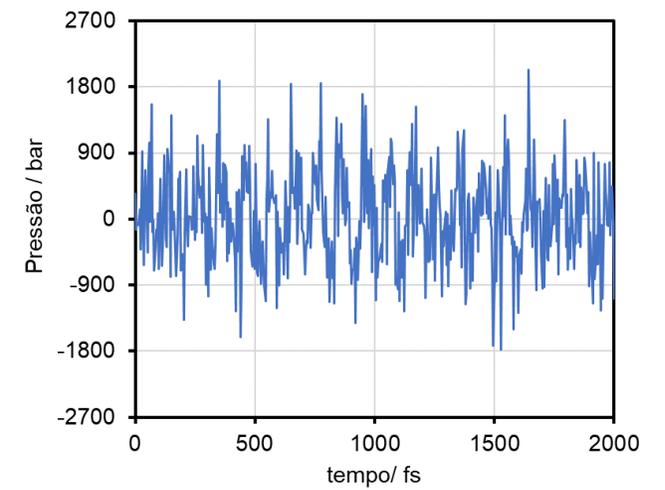
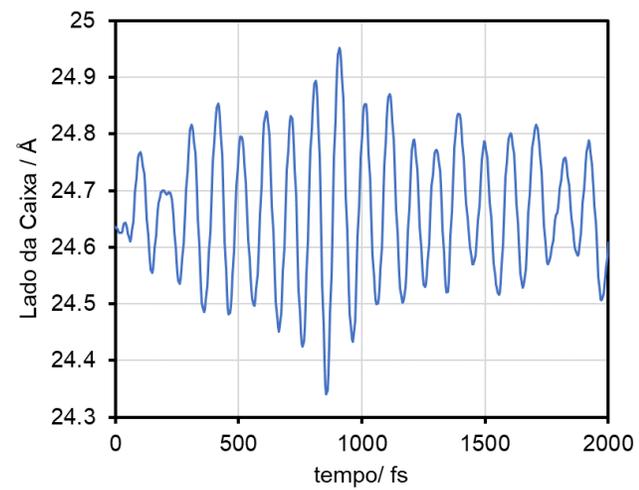
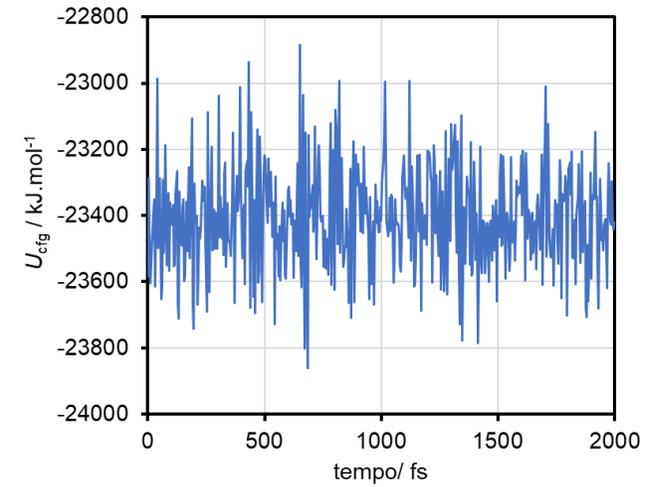
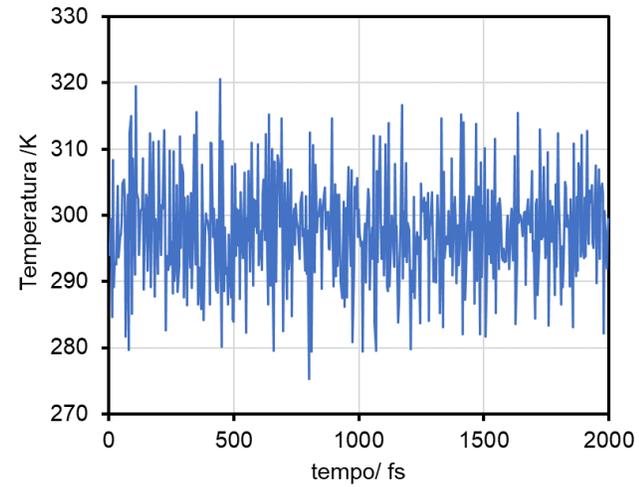


# Baróstatos e Termostatos

$$T = \frac{E_k}{k_b} \quad E_k = \frac{1}{2}mv^2$$



# Propriedades Médias



# Validação de Campos de Força

1. Comparação de dados volumétricos (por exemplo, densidade de líquidos ou de sólidos)

$$\rho = \frac{m}{V}$$

2. Dados de energia de rede ou coesão (por exemplo, energia de sublimação ou vaporização)

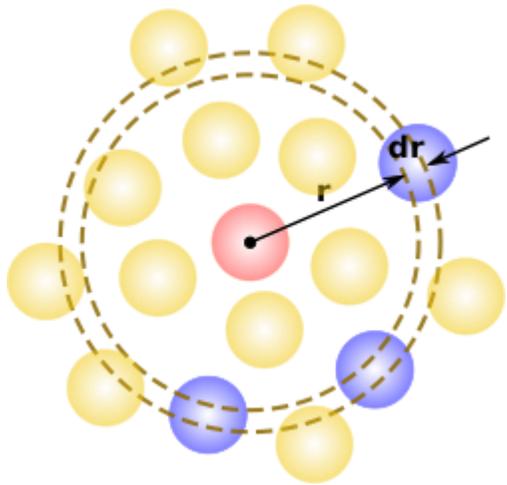
$$A(\text{cr/l}) \rightarrow A(\text{g})$$
$$\Delta_{\text{sub/vap}} U = U(\text{g}) - U(\text{cr/l})$$

3. Dados espectroscópicos (por exemplo, espectros de infravermelhos e de NMR)

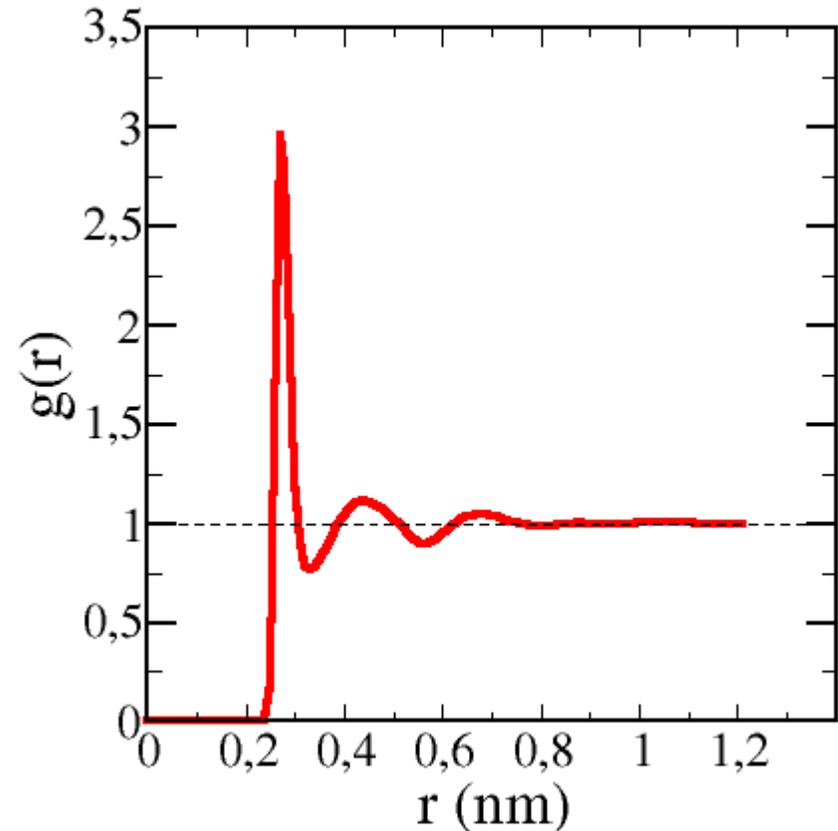
Analise conformacional de Moléculas

# Que tipo de Estudos se Podem Fazer com DM

1. Determinação de propriedades estáticas: estrutura de substâncias e matérias, previsão de propriedades energéticas (Funções de Distribuição Radiais)

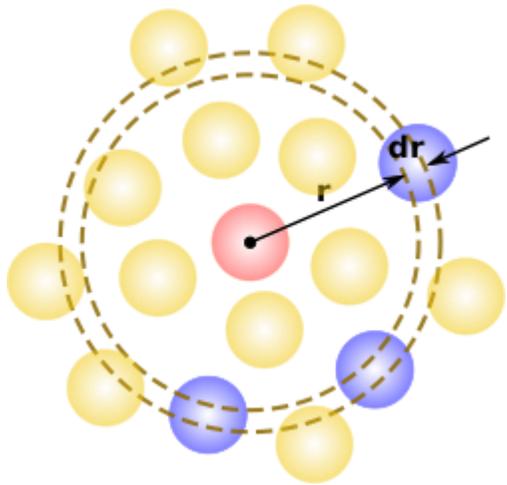


$$g(r) = \frac{1}{N} \frac{dn(r)}{4\pi^2 dr \rho}$$

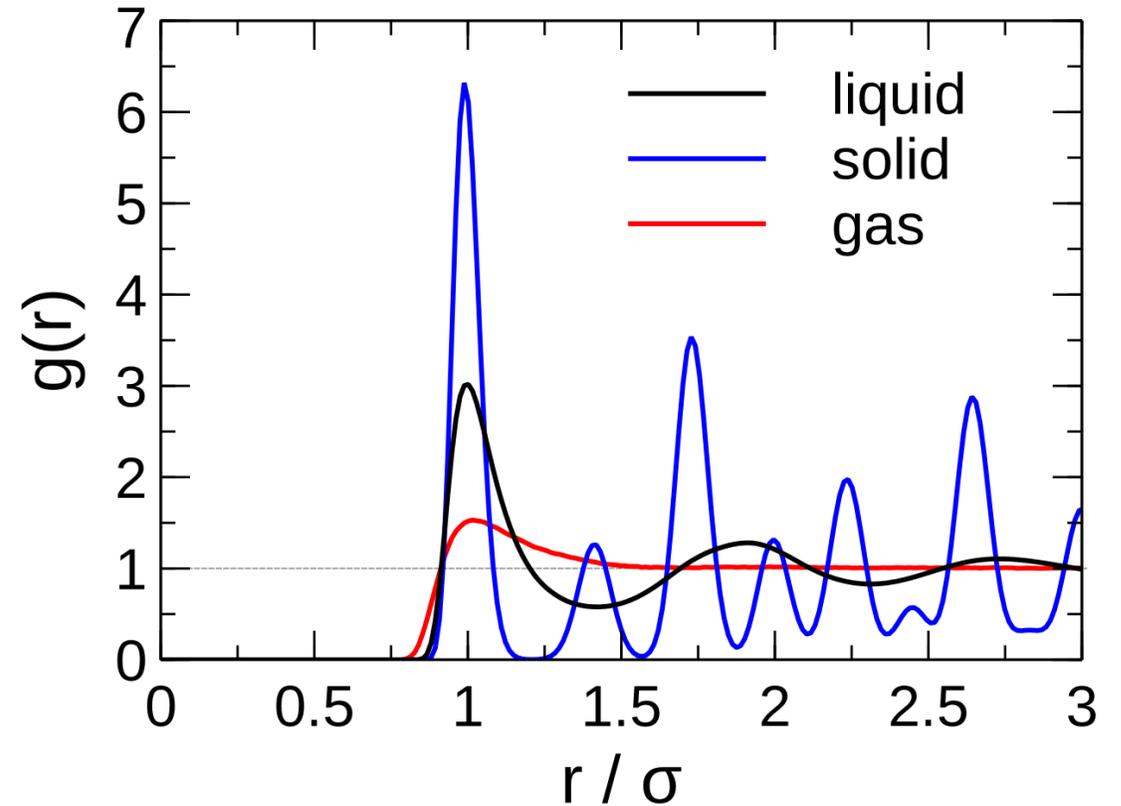


# Que tipo de Estudos se Podem Fazer com DM

1. Determinação de propriedades estáticas: estrutura de substâncias e matérias, previsão de propriedades energéticas (Funções de Distribuição Radiais)



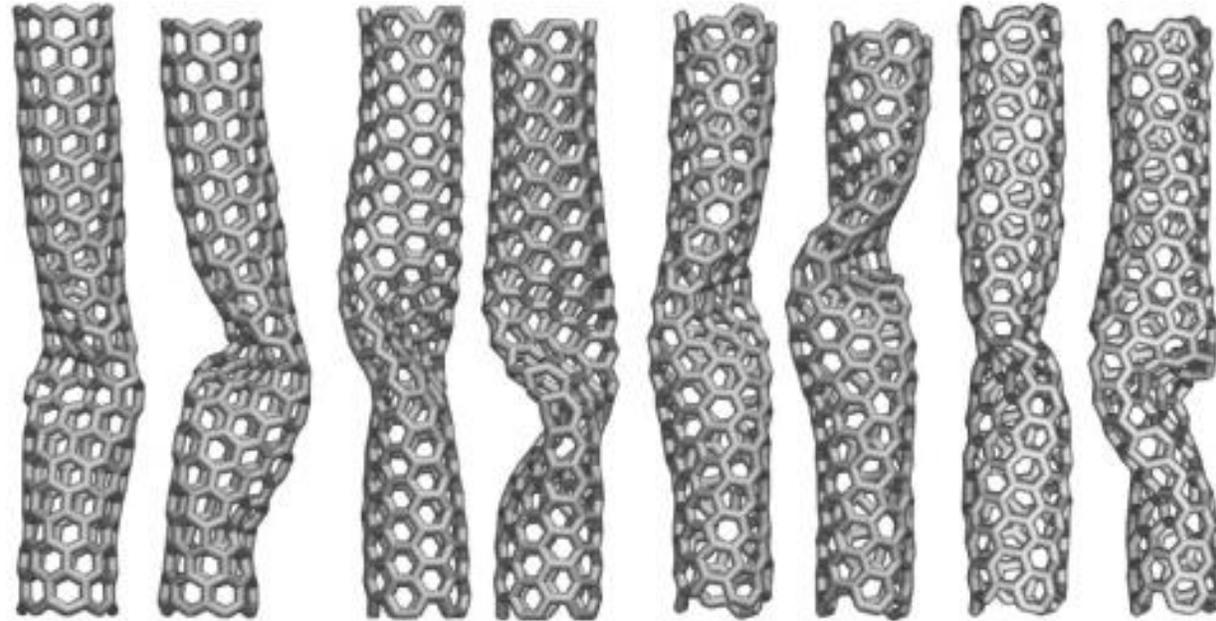
$$g(r) = \frac{1}{N} \frac{dn(r)}{4\pi^2 dr \rho}$$



# Que tipo de Estudos se Podem Fazer com MD

1. Determinação de propriedades estáticas: estrutura de substâncias e matérias, previsão de propriedades energéticas.
2. Determinação de propriedades dinâmicas determinadas a partir de funções de autocorrelação, como por exemplo, de velocidades (coeficientes de difusão) e de tensão (viscosidades).
3. Estudar o comportamento da matéria.

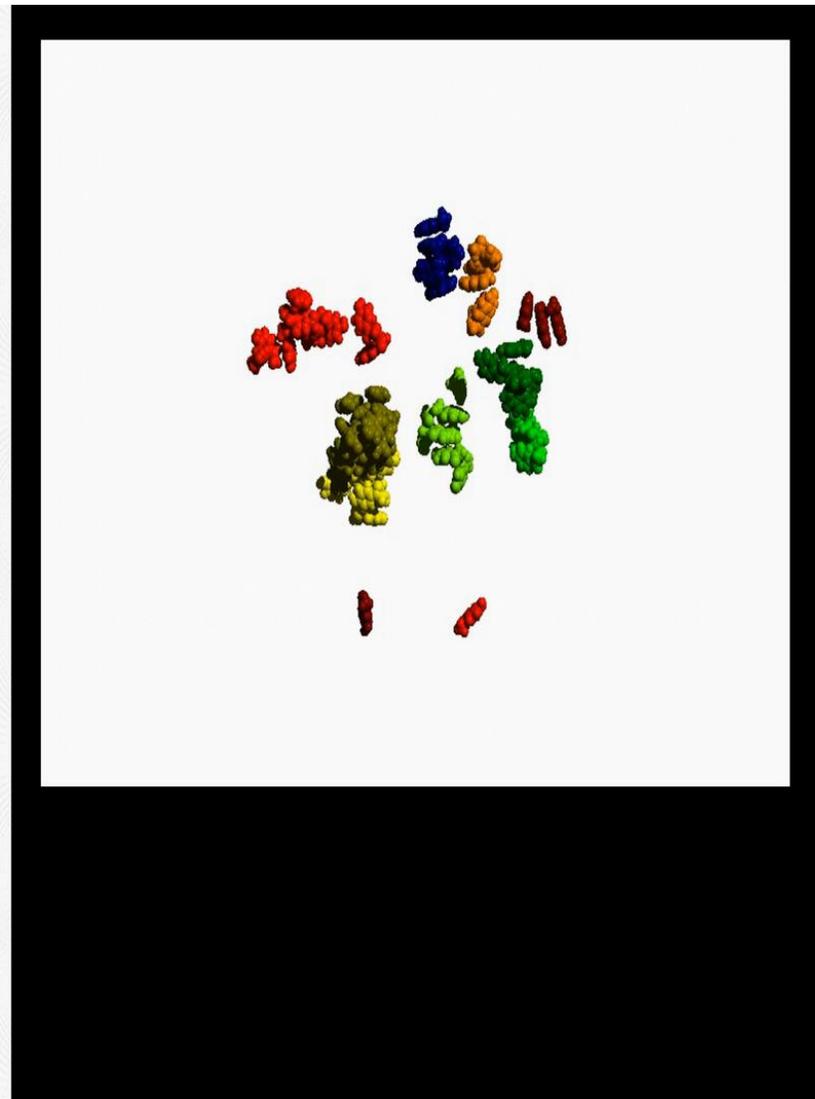
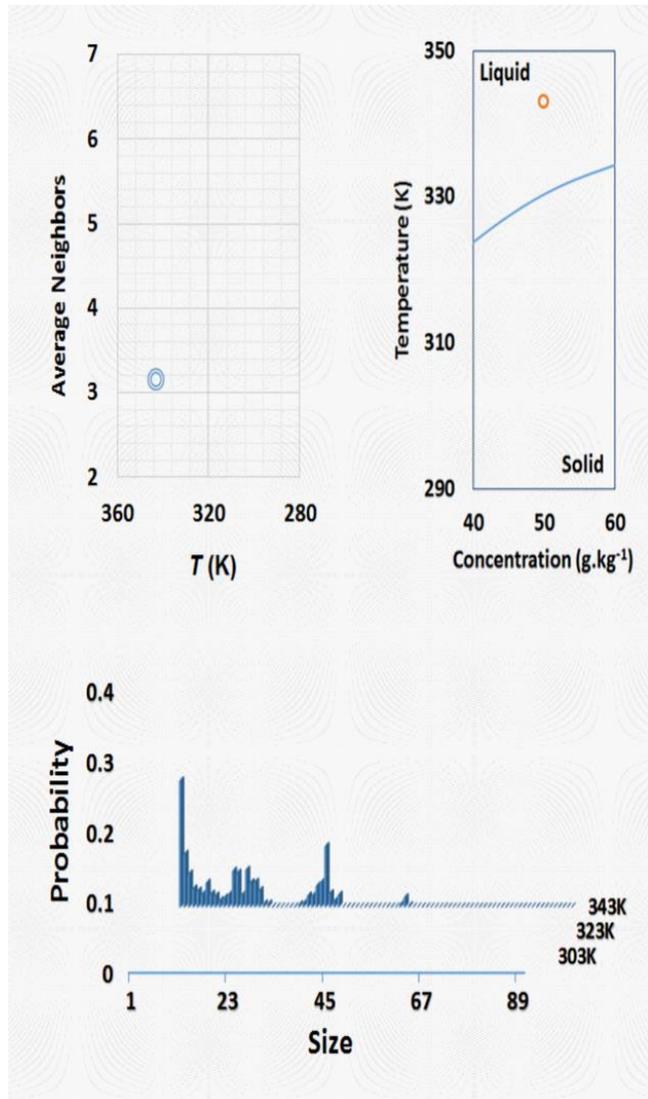
# Que tipo de Estudos se Podem Fazer com DM



# Que tipo de Estudos se Podem Fazer com DM



# Que tipo de Estudos se Podem Fazer com DM



**Tabela 1.** Parâmetros dos modelos SPC/E (“Simple Point Charge/Extended”) e TIP3P (“Transferable Intermolecular Potentials with 3 Points”) para a água.

Interação	$\sigma_{\text{OO}} / \text{Å}$	$\epsilon_{\text{OO}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$r_{\text{OH}} / \text{Å}^a$	$\theta_{\text{HOH}} / \text{deg}^b$	$q_{\text{O}} / e$	$q_{\text{H}} / e$
SPC/E						
O–O	3.166	0.650	1.00	109.47	–0.8476	+0.4238
O–H	0.0	0.0				
H–H	0.0	0.0				
TIP3P						
O–O	3.1507	0.6364	0.9572	104.52	–0.834	+0.417
O–H	0.0	0.0				
H–H	0.0	0.0				

<sup>a</sup> comprimento da ligação O–H da molécula de água. <sup>b</sup> ângulo H–O–H da molécula de água. Para comparação, os valores experimentais do comprimento de ligação O–H e do ângulo H–O–H da molécula isolada (monómero no gás) são, respetivamente, 0.9572 Å e 104.52°.