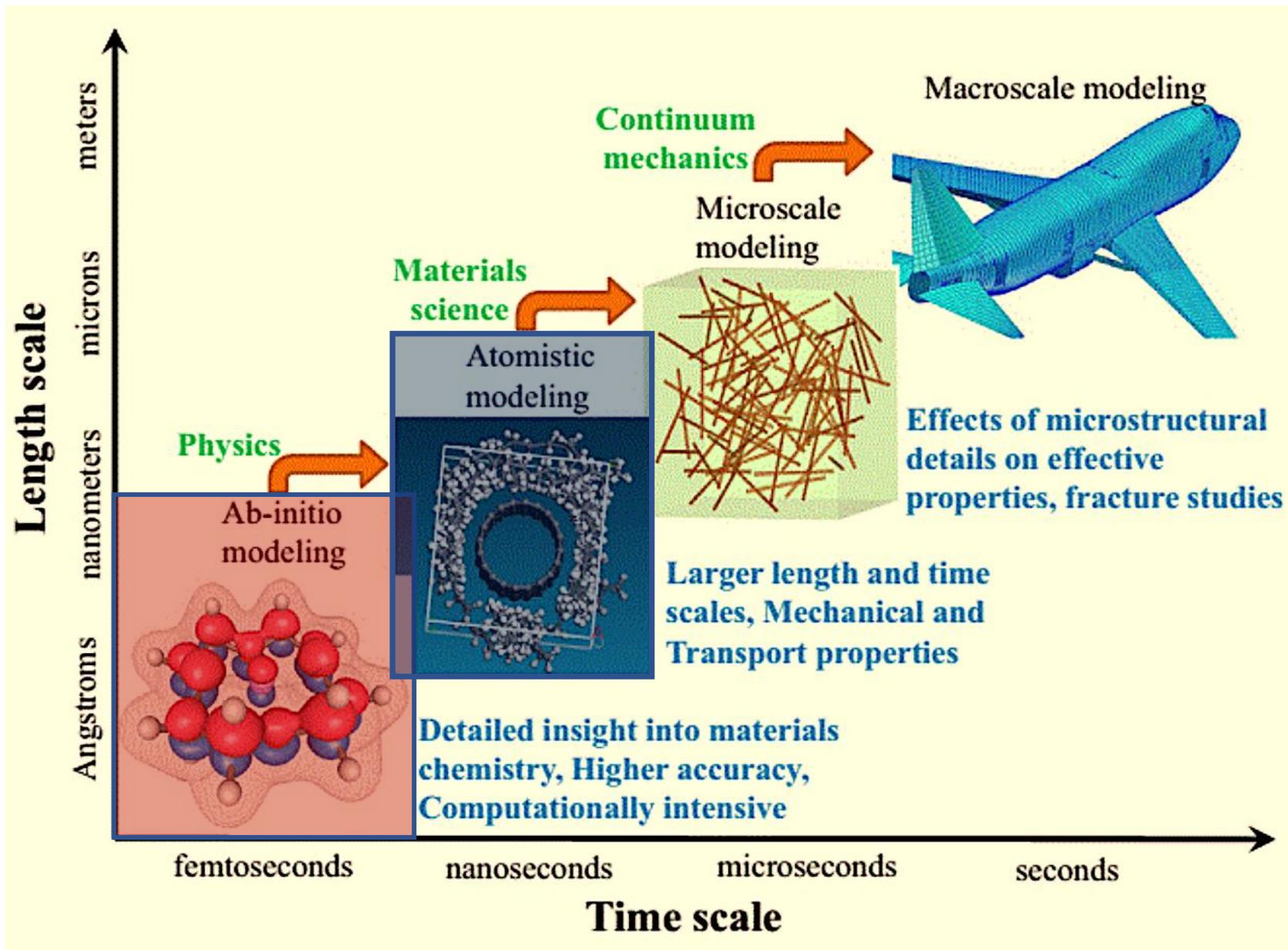


Dinâmica

Molecular



AB INITIO → Física Quântica

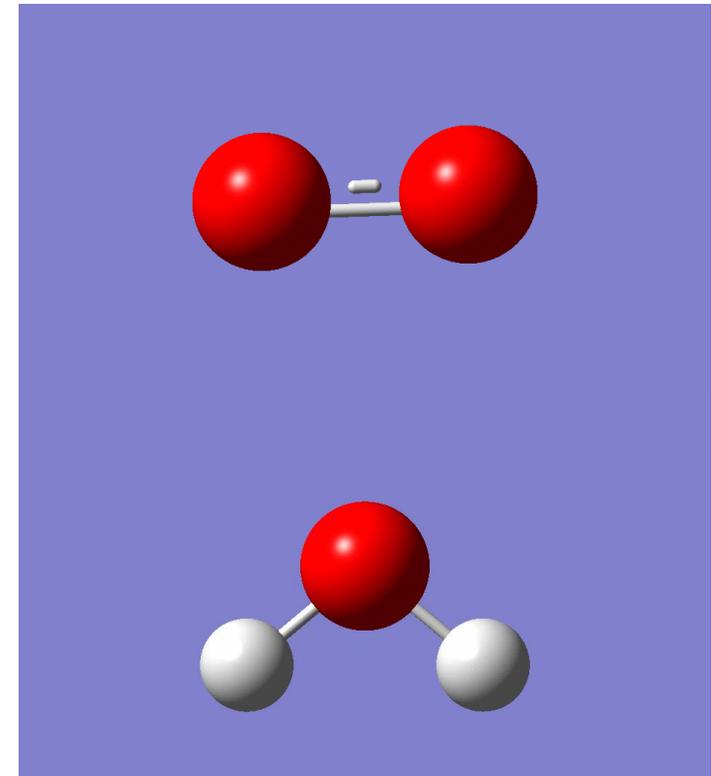
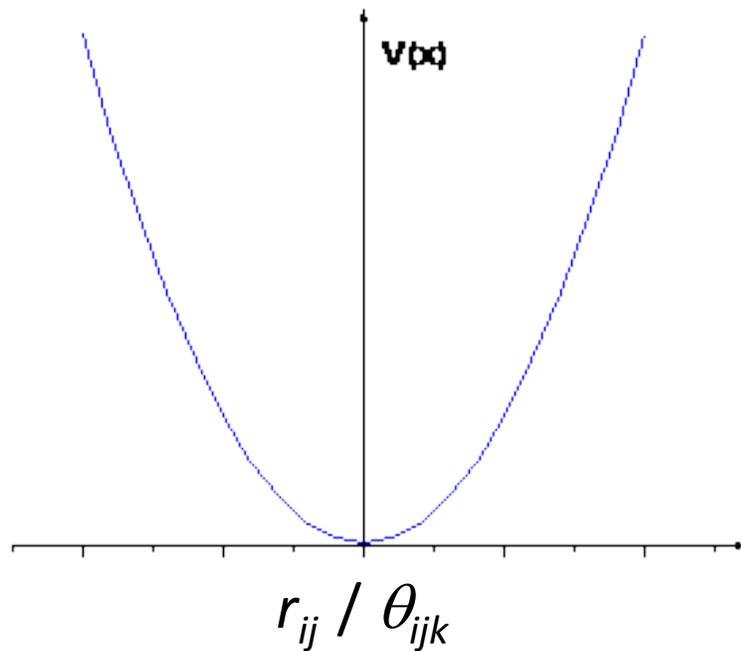
$$\hat{H}_{el}(R)\Psi_{el}(r;R) = E_{el}(R)\Psi_{el}(r;R)$$

Dinâmica Molecular (DM) → Física Clássica

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

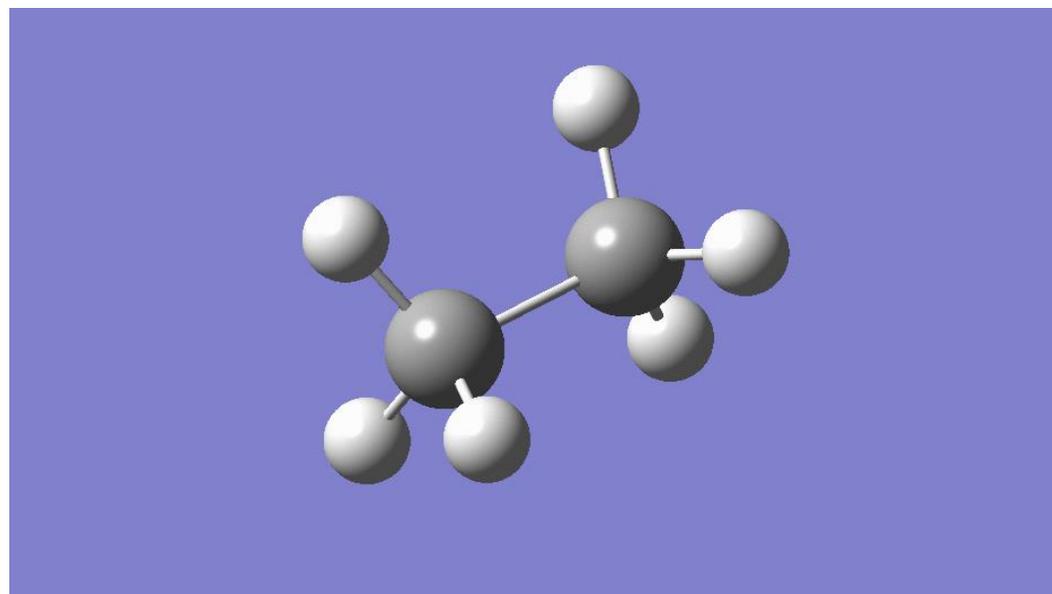
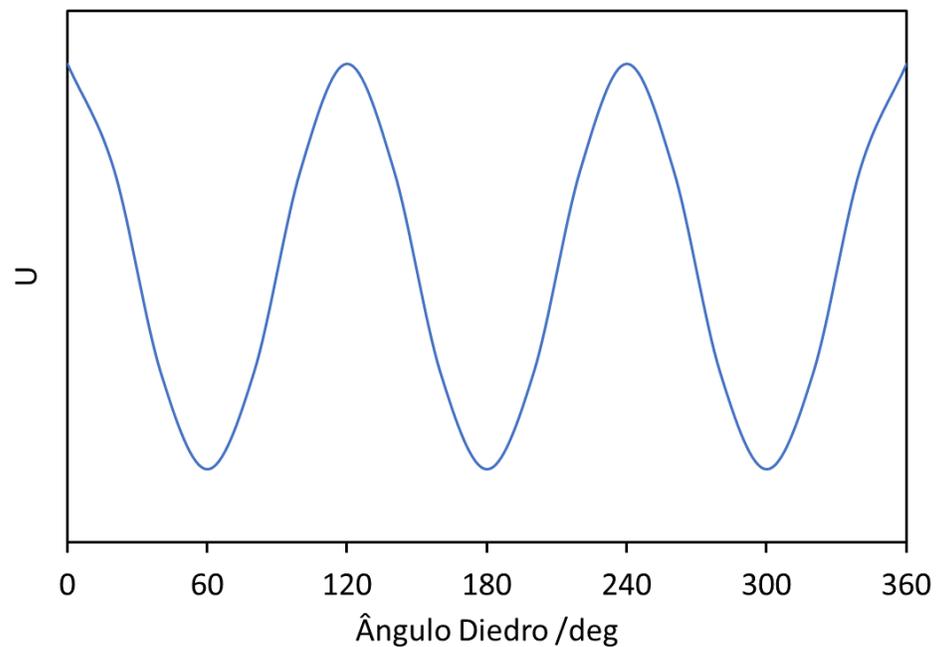
Campo de Forças

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



Campo de Forças

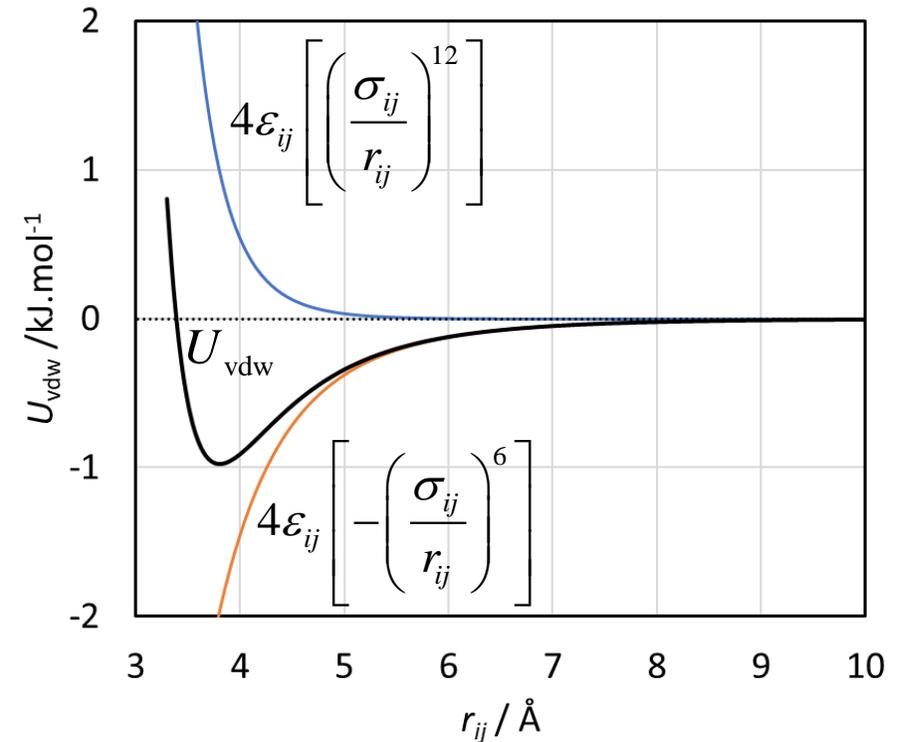
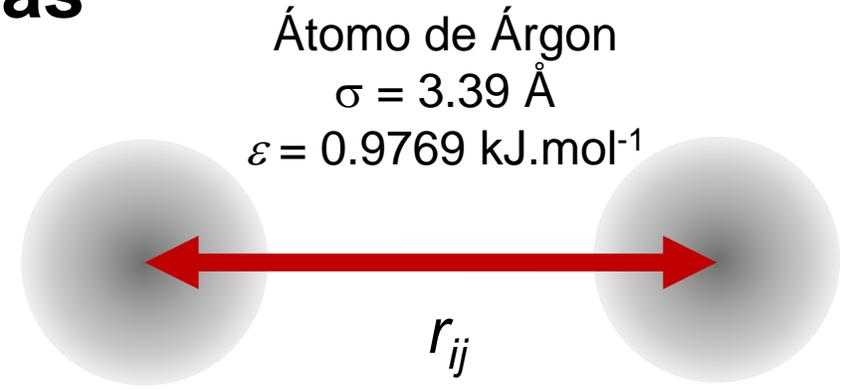
$$U_{\text{intra}} = \sum_{ij}^{\text{bonds}} \frac{k_{r,ij}}{2} (r_{ij} - r_{o,ij})^2 + \sum_{ijk}^{\text{angles}} \frac{k_{\theta,ijk}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{o,ijk})^2 + \sum_{ijkl}^{\text{dihedrals}} \sum_{n=1}^4 \frac{V_{n,ijkl}}{2} \left[1 + (-1)^n \cos(n\phi_{ijkl}) \right]$$



Campo de Forças

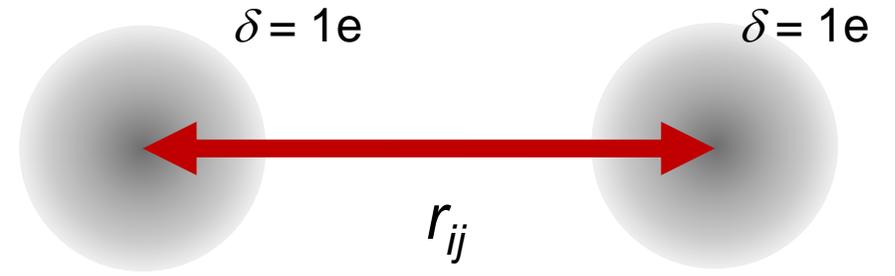
$$U_{\text{inter}} = U_{\text{vdw}} + U_{\text{coul}}$$

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



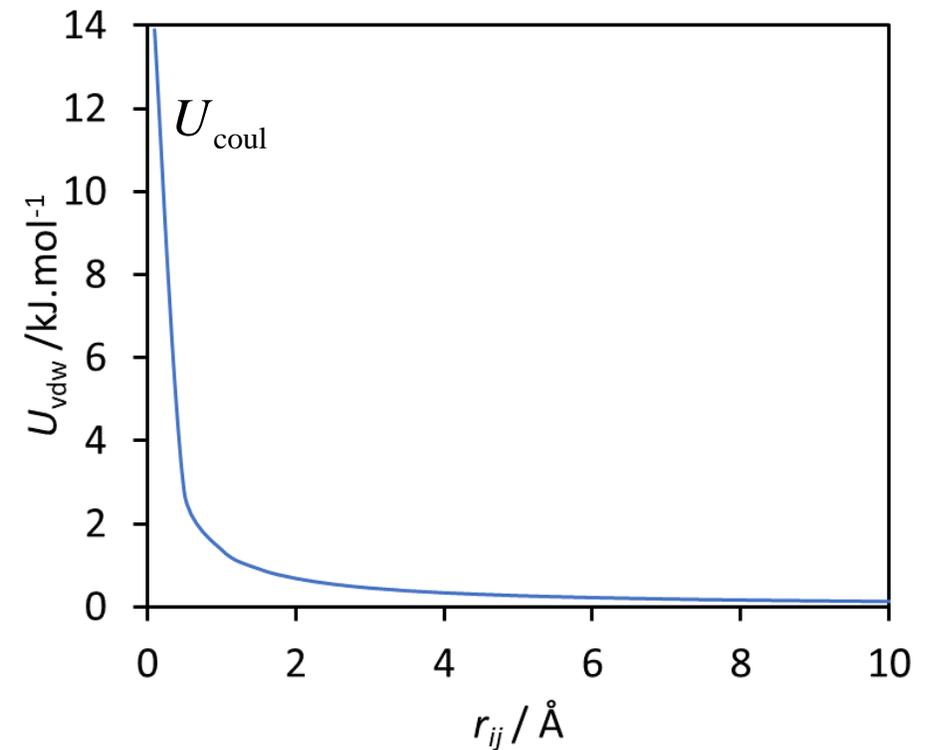
Campo de Forças

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



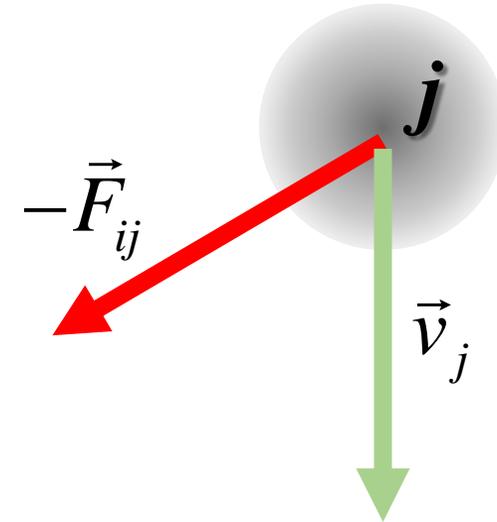
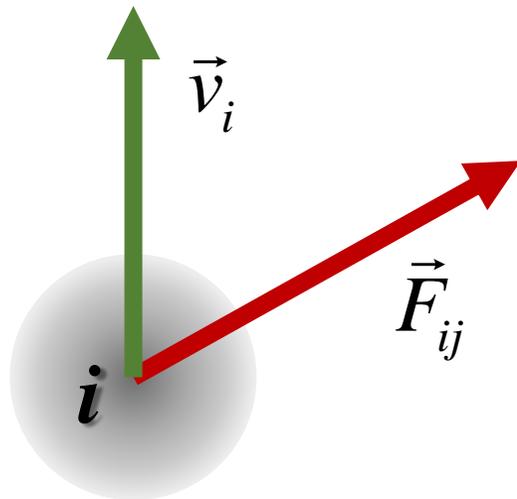
$$U_{\text{vdw}} = \sum_i \sum_{j>i} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}$$

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



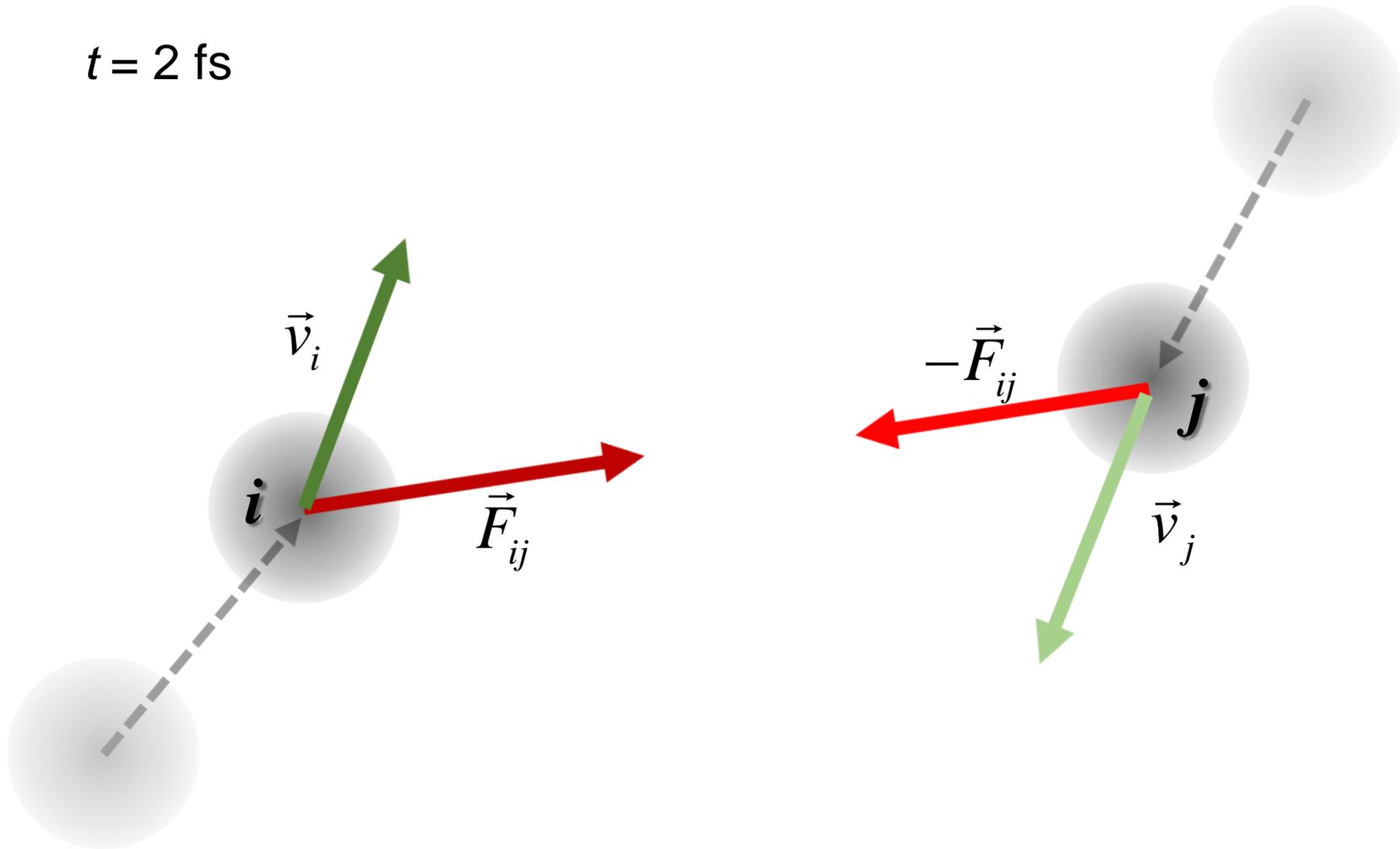
Dinâmica!!!

$t = 0$ 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:

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

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

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

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

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

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

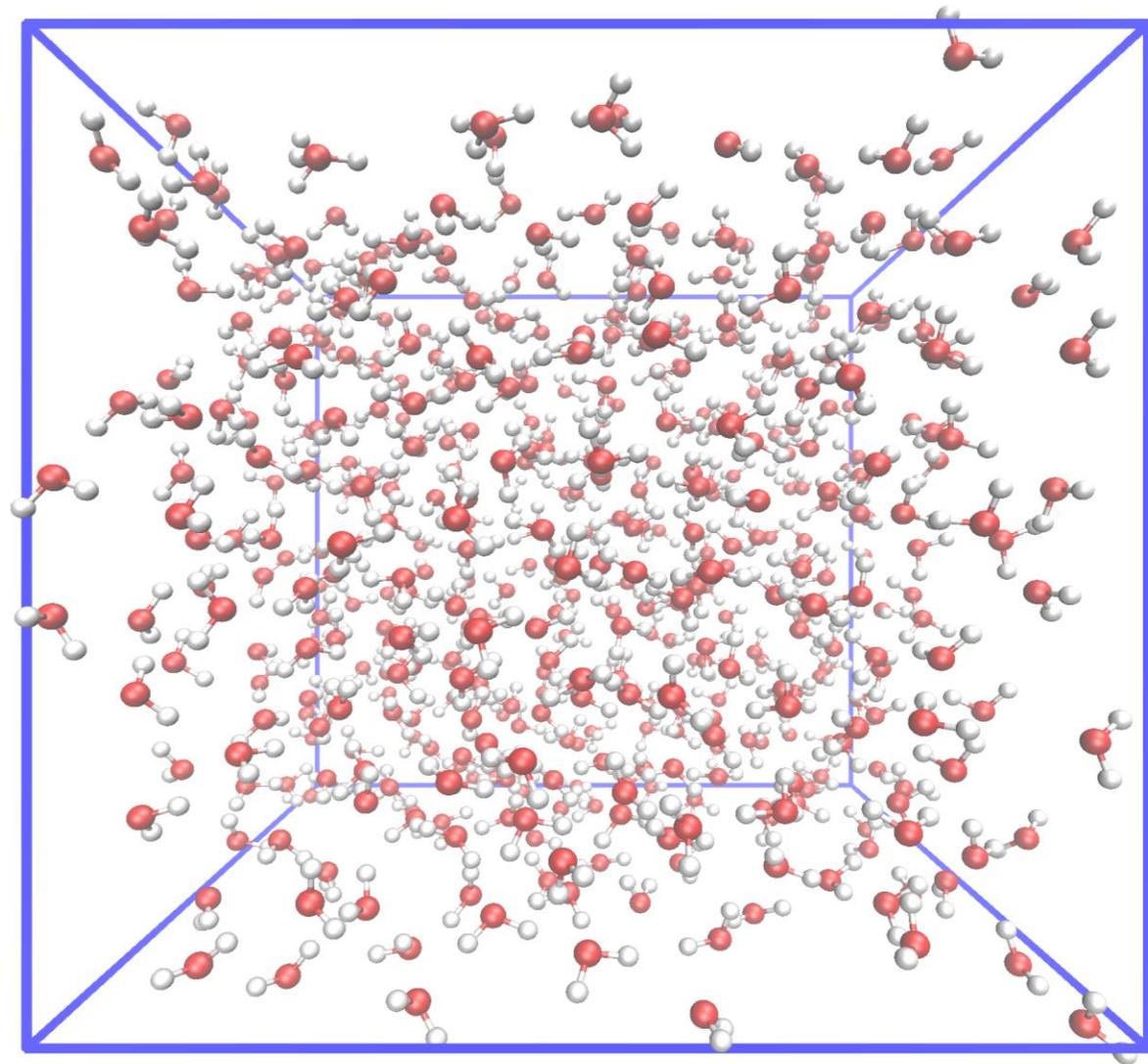


É impossível estudar um sistema molecular infinito.

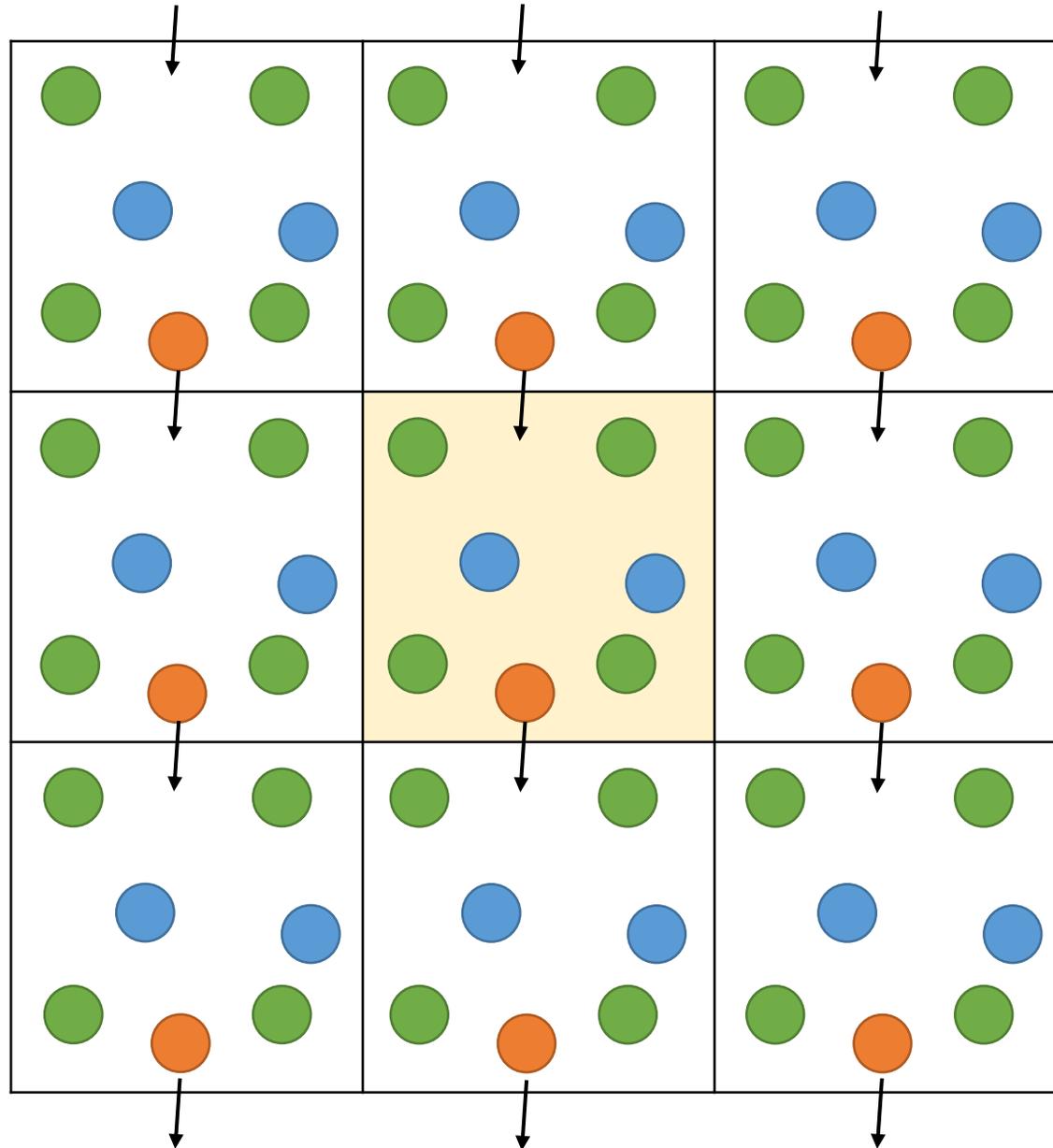


Este deve ser ajustado às propriedades que se pretendem estudar.

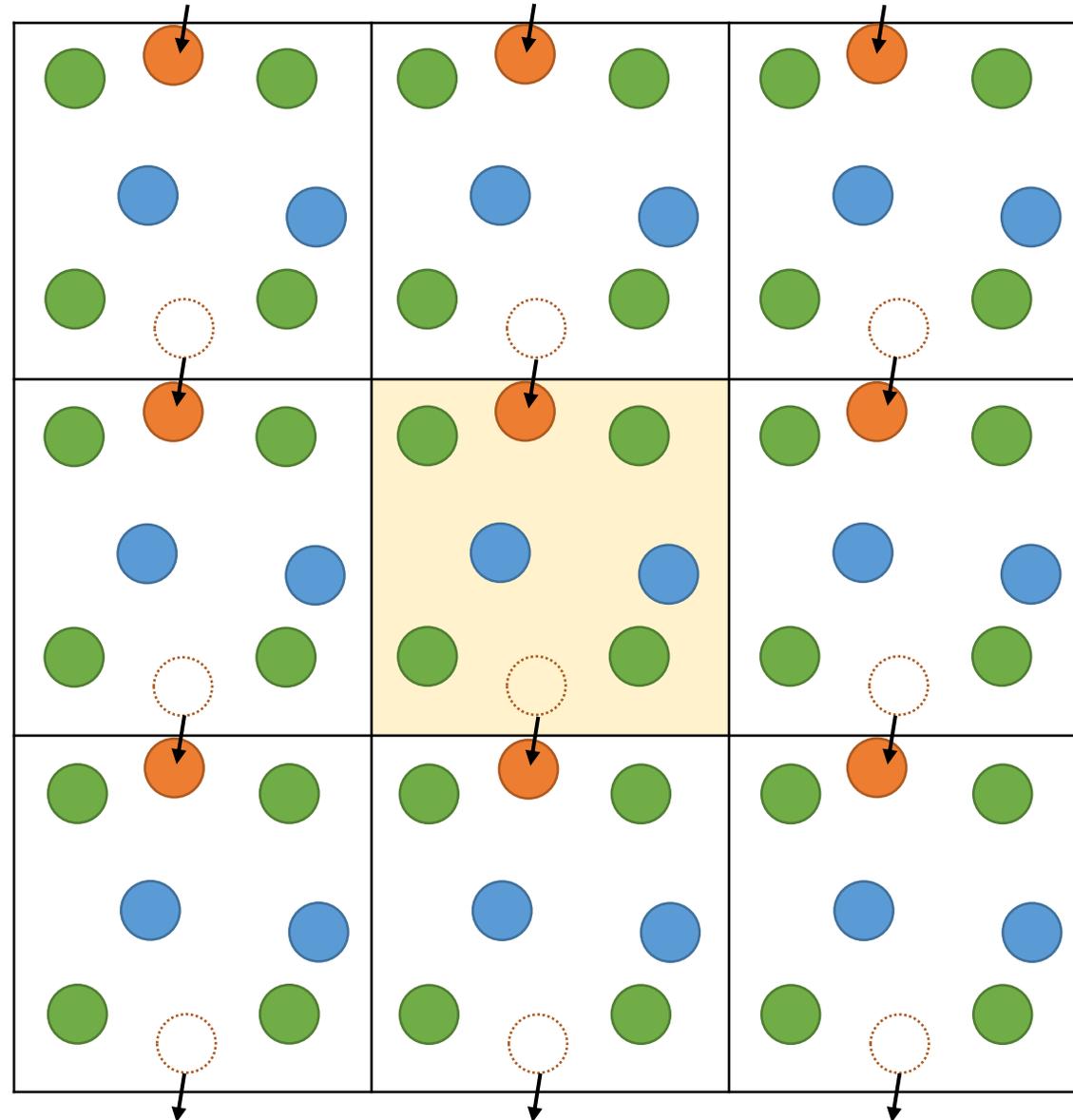
Caixa de Simulação



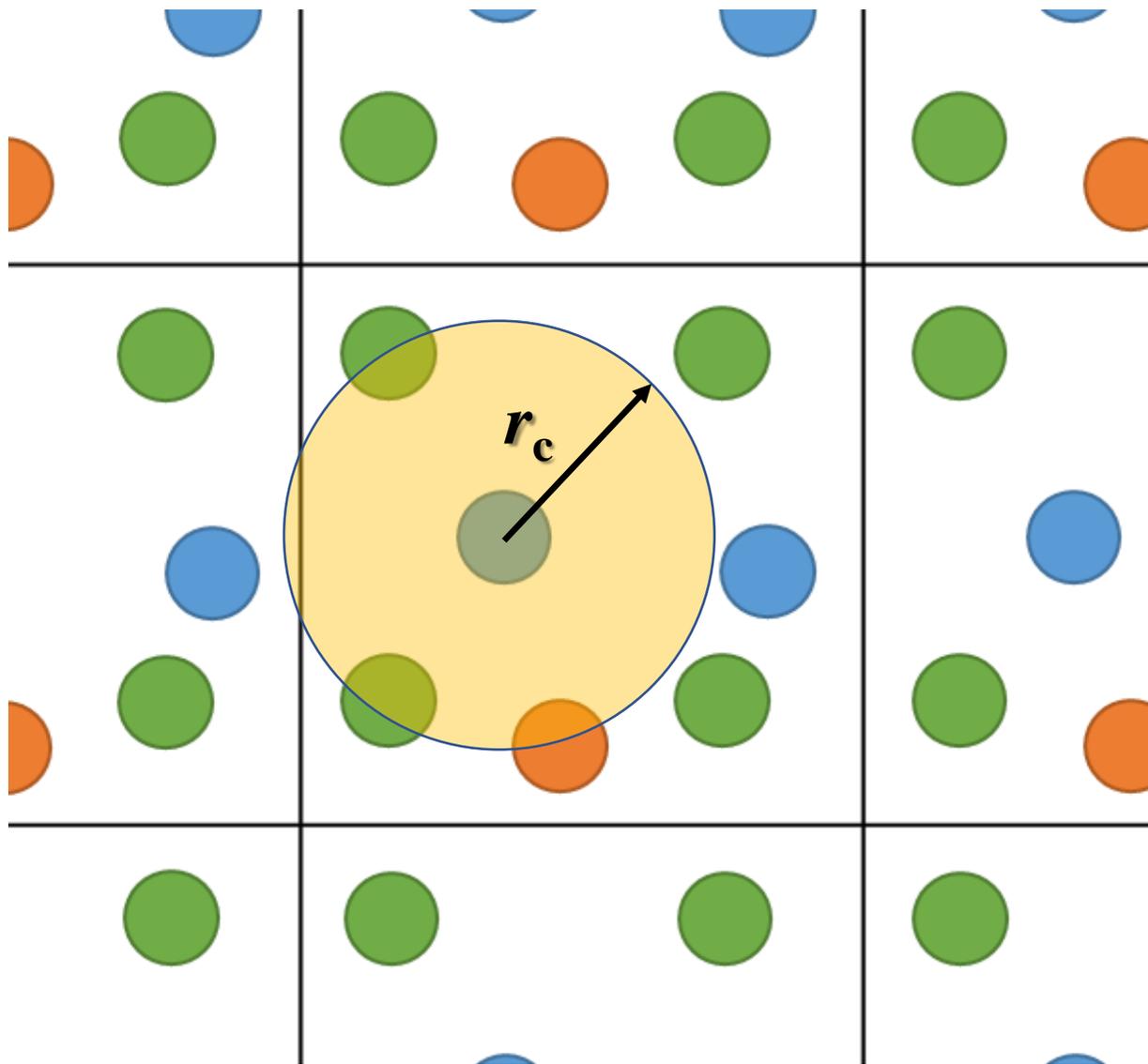
Condições Fronteira



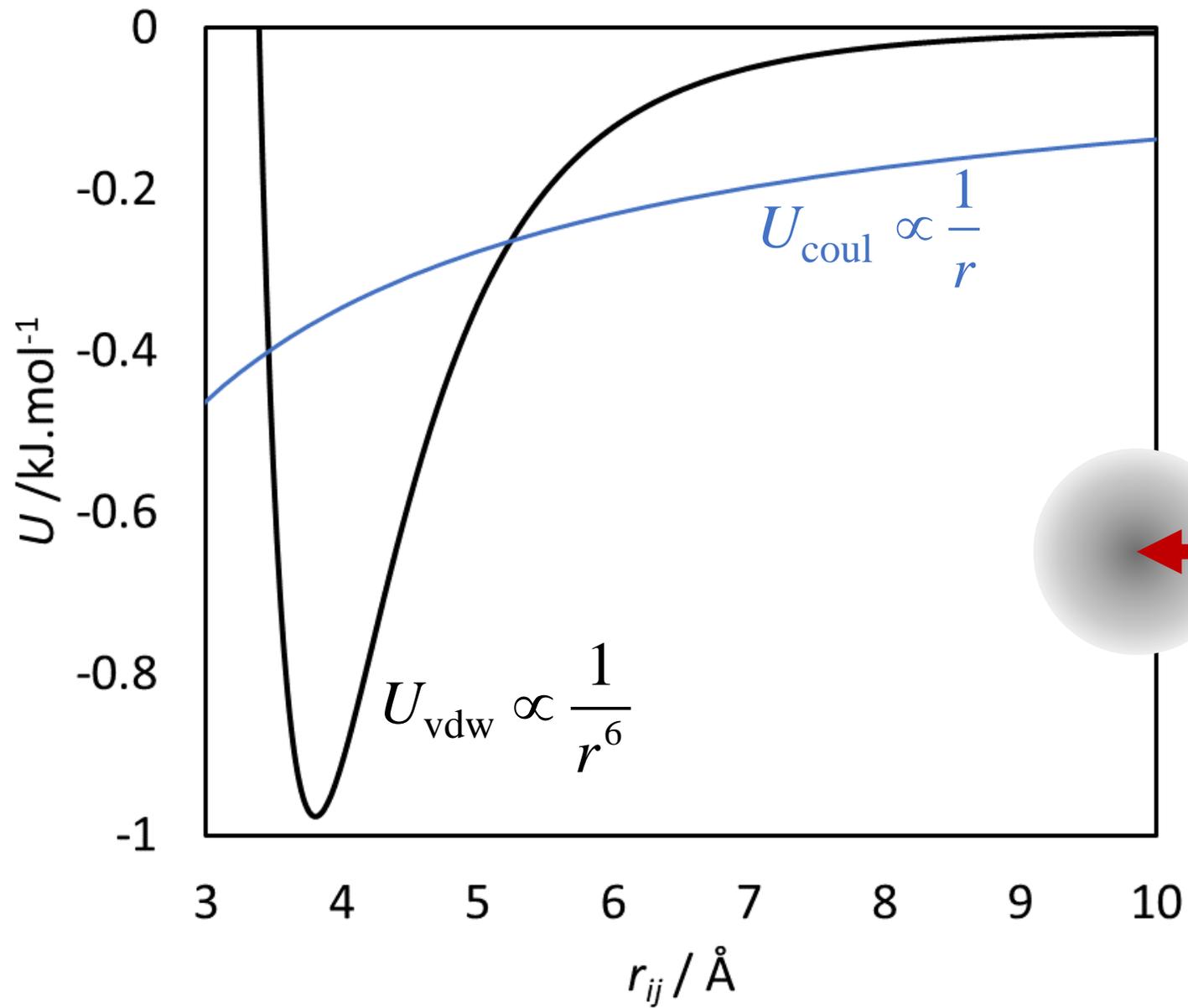
Condições Fronteira



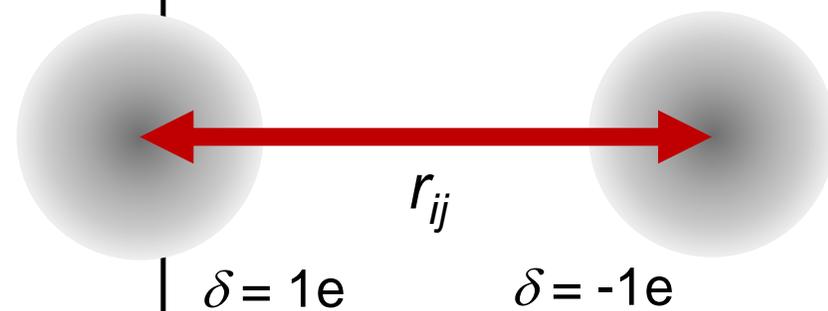
Raio de Corte



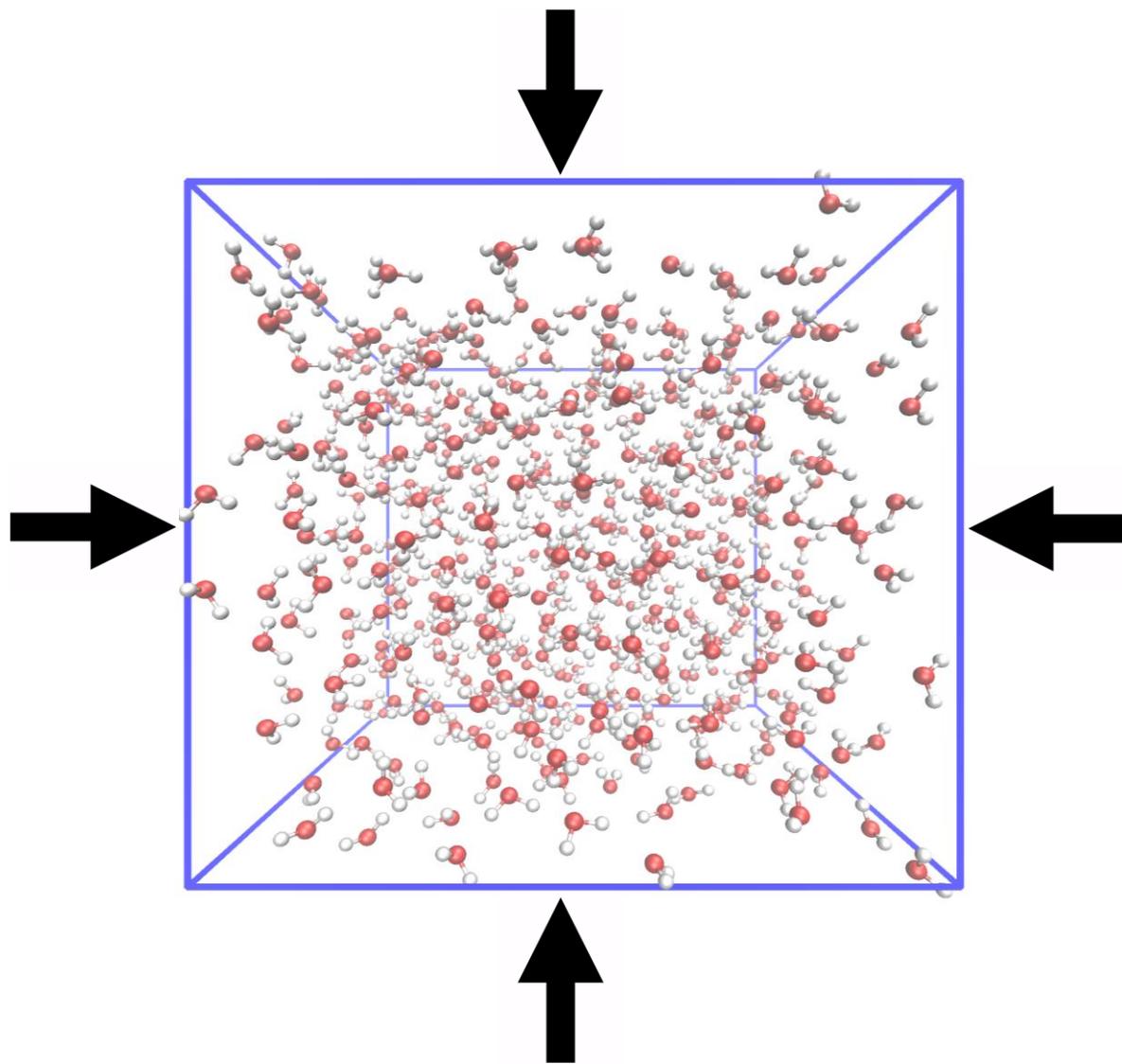
$$r_c < \frac{l_{caixa}}{2}$$



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

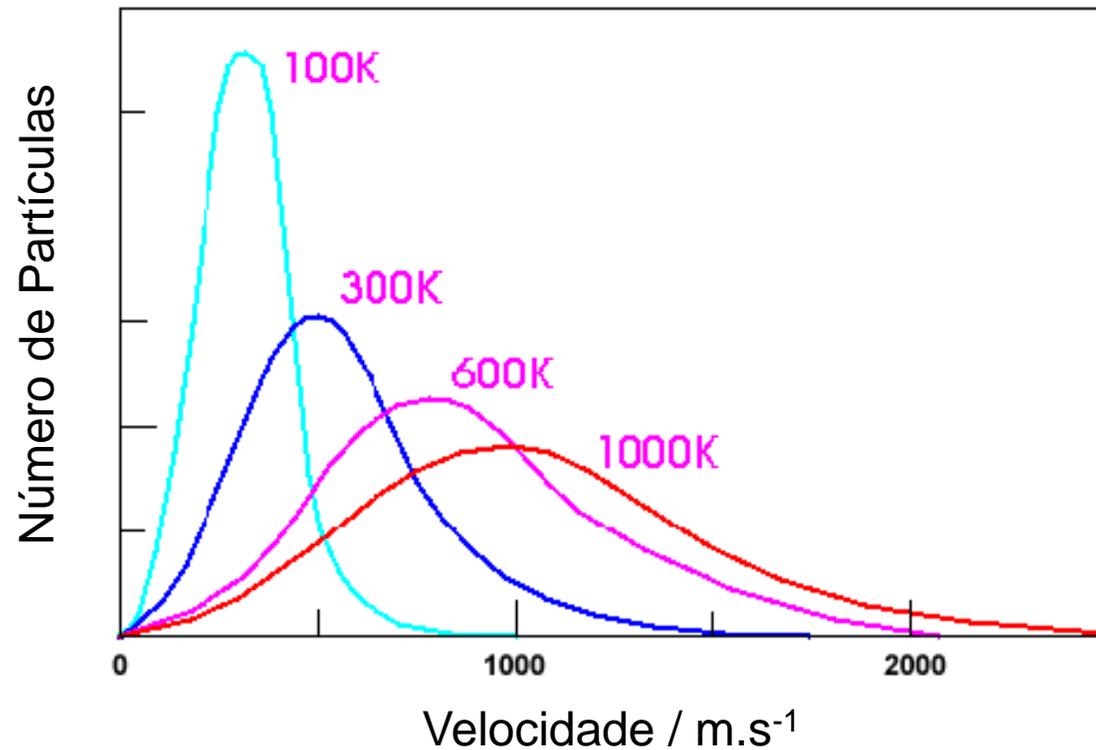


Baróstatos e Termostatos

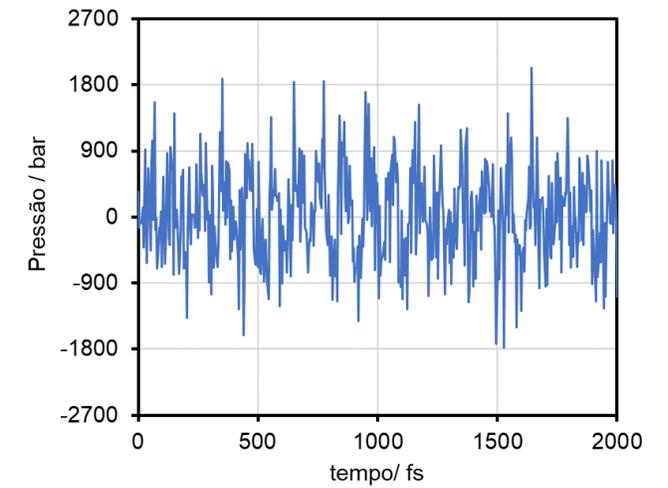
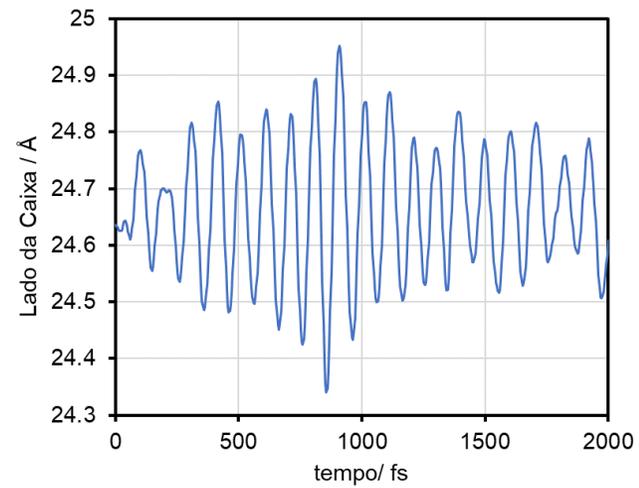
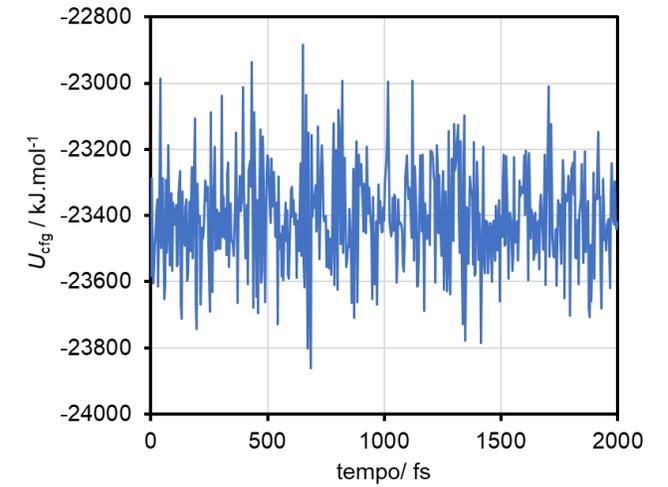
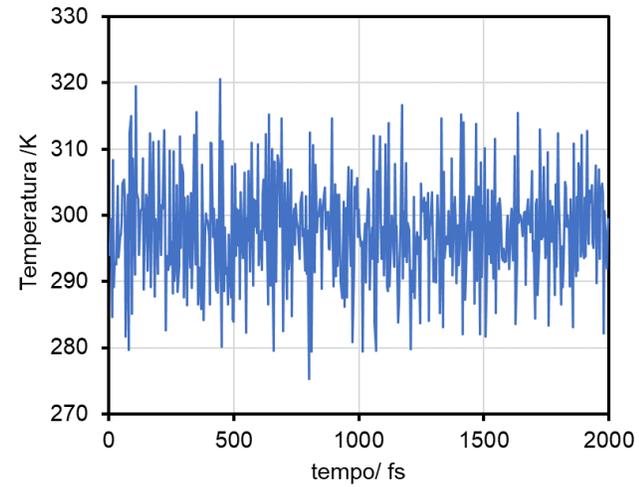


Baróstatos e Termostatos

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



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)

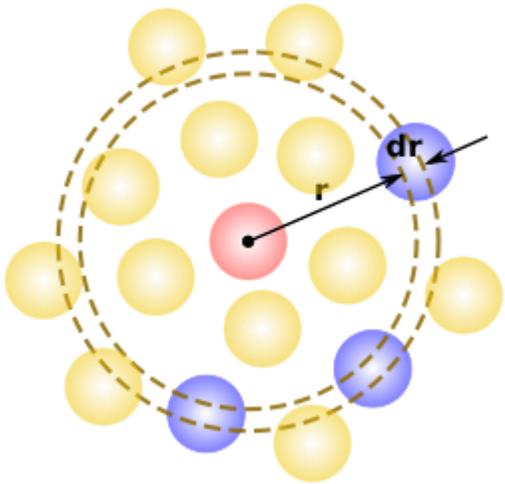
$$A(\text{cr/l}) \rightarrow A(\text{g})$$
$$\Delta_{\text{sub/vap}} U = U(\text{g}) - U(\text{cr/l})$$

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

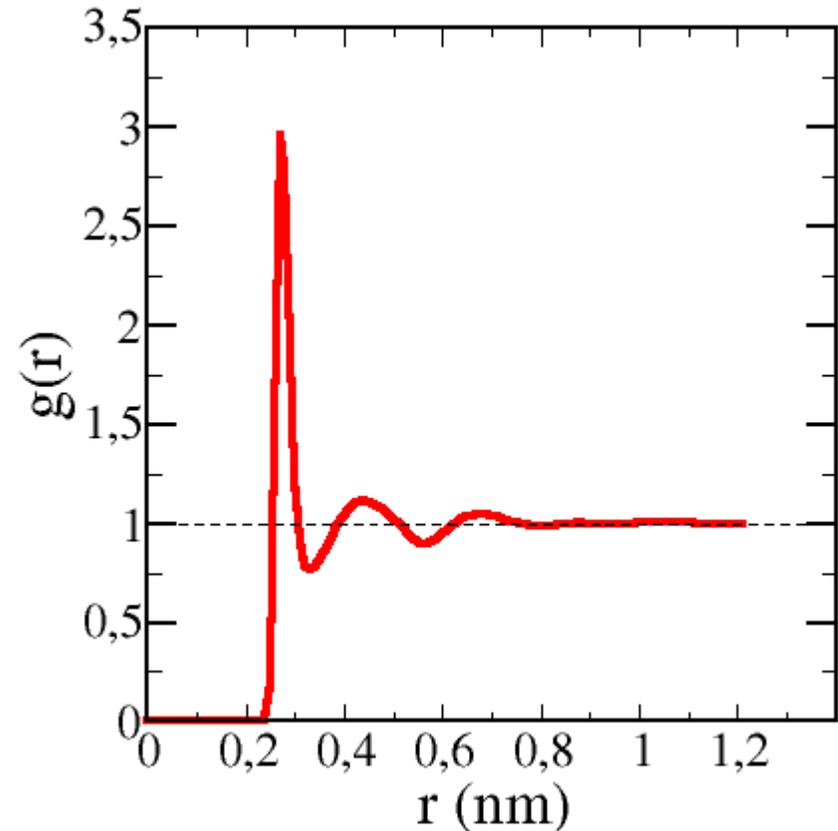
Analise conformacional de Moléculas

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)

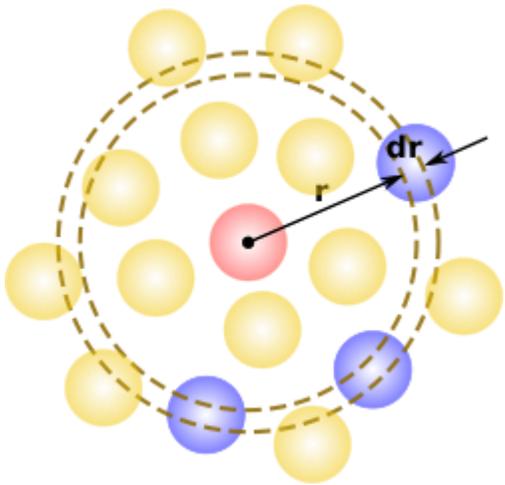


$$g(r) = \frac{1}{N} \frac{dn(r)}{4\pi^2 dr \rho}$$

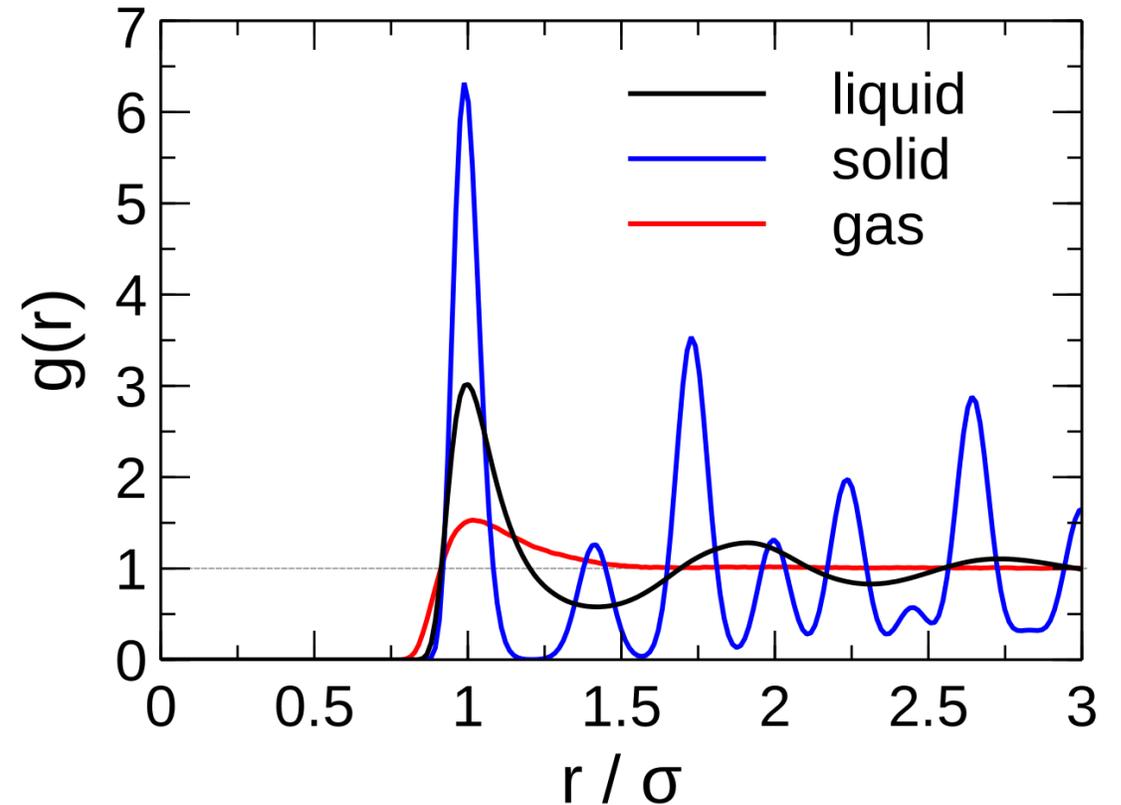


Que tipo de Estudos se Podem Fazer com DM

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



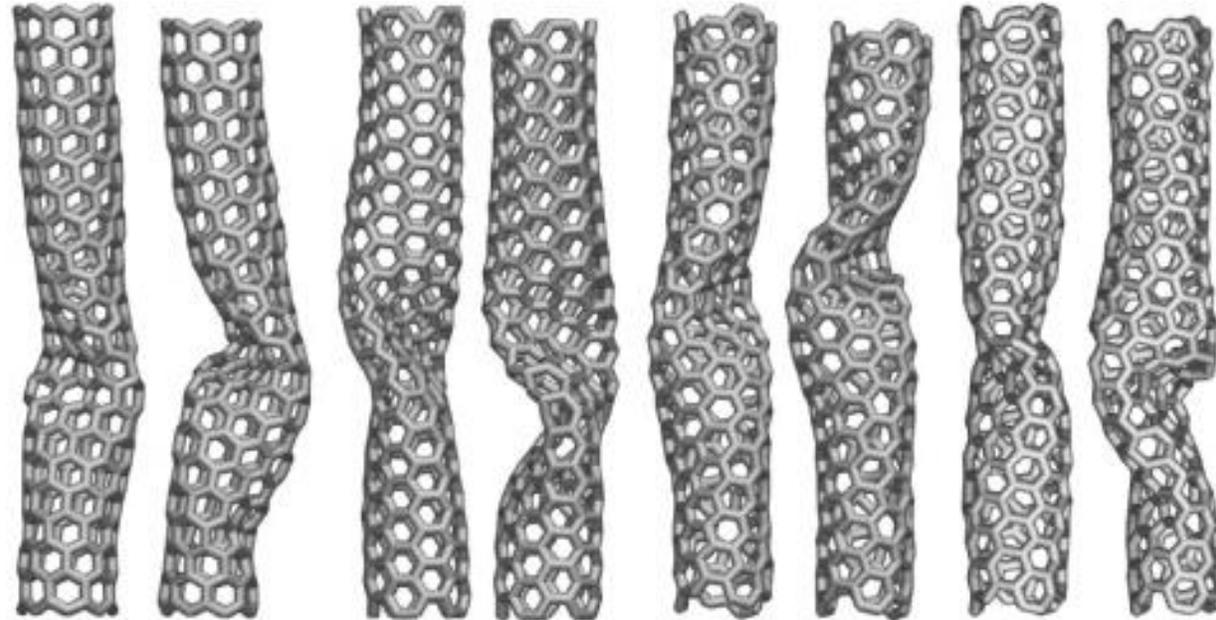
$$g(r) = \frac{1}{N} \frac{dn(r)}{4\pi^2 dr \rho}$$



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 usando funções de autocorrelação, como por exemplo, de velocidades (coeficientes de difusão) e de tensão (viscosidades).
3. Estudar o comportamento da matéria.

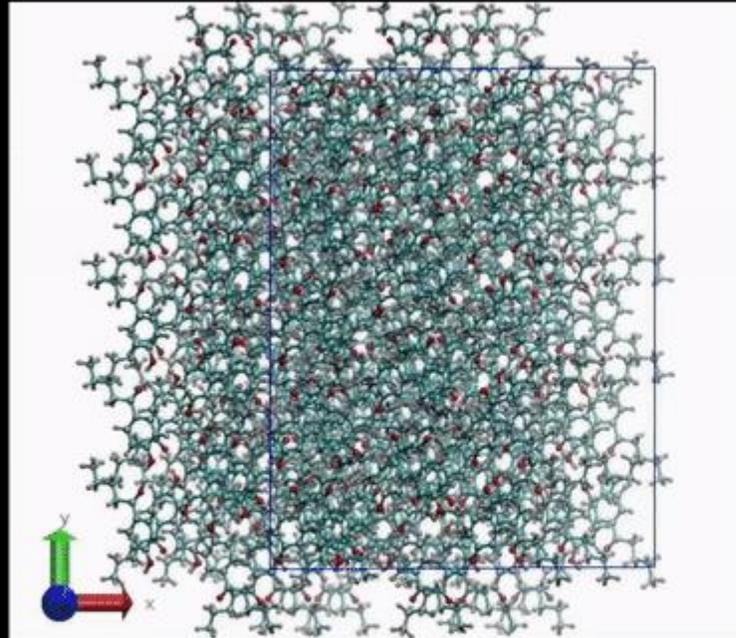
Que tipo de Estudos se Podem Fazer com DM



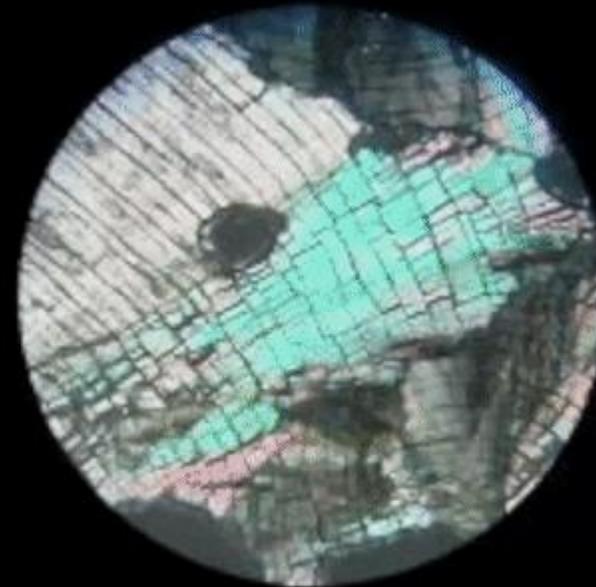
Que tipo de Estudos se Podem Fazer com DM



Que tipo de Estudos se Podem Fazer com DM



THEORY



244.630 K

EXPERIMENT

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_{O} / e	q_{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				

^a comprimento da ligação O–H da molécula de água. ^b 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°.