

# Simulação Computacional de Líquidos

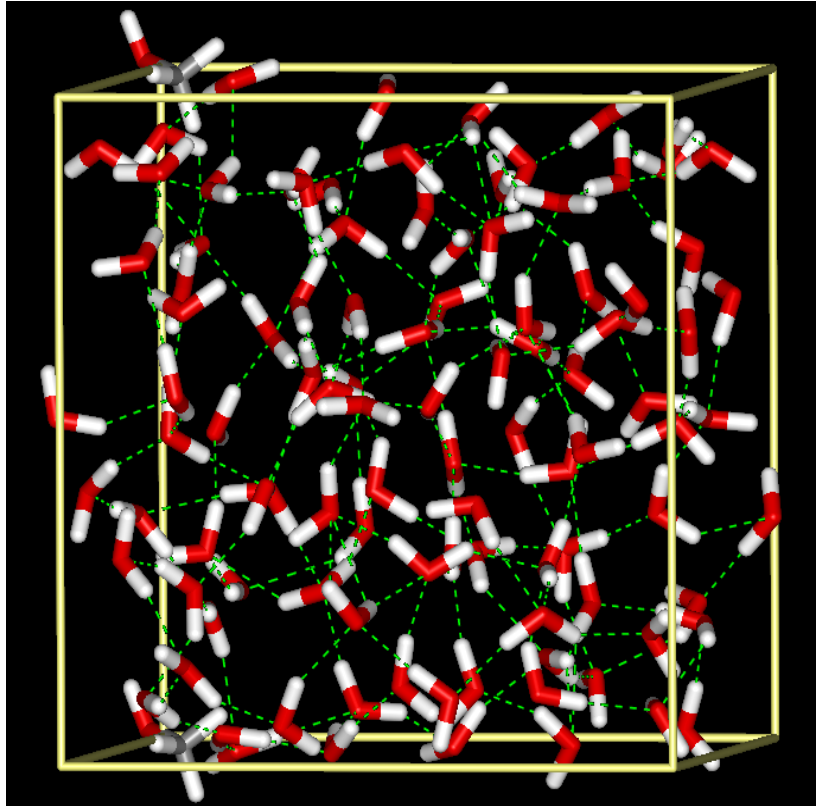
**Profa. Kaline Coutinho**

kaline@if.usp.br

Instituto de Física da USP

**Aula 11:** Método Monte Carlo:

- Amostragem de Metropolis;
- Detalhes de implementação: tamanho e formato da caixa, condição de contorno, raio de corte e correção de longo alcance.



# Amostragem de Metropolis no ensemble NVT:

Allen e Tildesley, pp 156

Procedimento para gerar uma configuração  $\Gamma_j$  a partir de uma  $\Gamma_i$ : escolhe-se aleatoriamente uma partícula  $i$  e tenta-se fazer um deslocamento aleatório  $(\delta x, \delta y, \delta z)$ , onde  $-\delta r_{\max} \leq \delta s < \delta r_{\max}$ . Então a probabilidade de gerar  $\Gamma_j$  a partir de  $\Gamma_i$  é:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \frac{1}{N} \frac{\delta V_{\max}}{V}$$

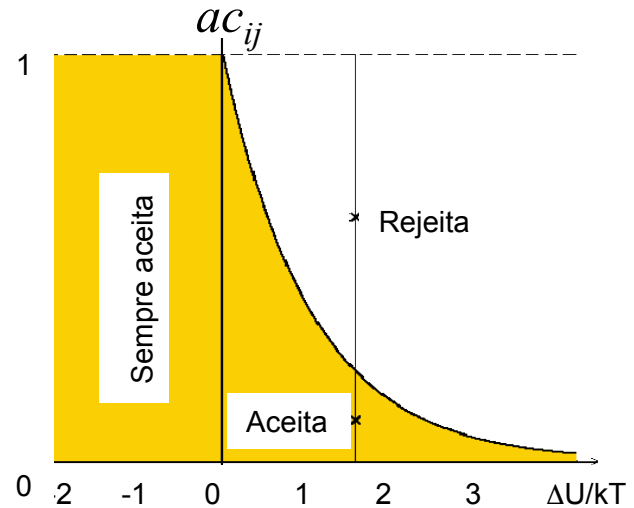
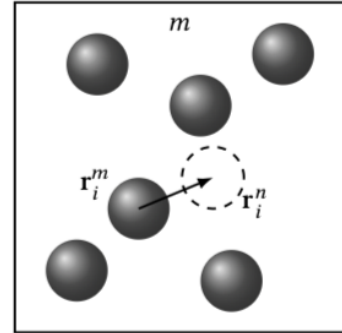
Assim,

$$\rho_i \pi_{ij} = \rho_j \pi_{ji} \Rightarrow \rho_i \alpha_{ij} ac_{ij} = \rho_j \alpha_{ji} ac_{ji}$$

$$ac_{ij} = 1 \quad \text{se} \quad U_j \leq U_i$$

$$ac_{ij} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = e^{-(U_j - U_i)/kT} = e^{-\Delta U/kT}$$

$$\text{se} \quad U_j > U_i$$



# Detalhes de implementação:

Na primeira configuração calcula-se a energia total  $U_{total}$

$$U_{total} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U_{ij}(r_{ij})$$

OU

$$U_{total} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i^N U_i$$

no total são  $(1/2)N(N-1)$  cálculos de  $U_{ij}$  e  $U_{ij}=U_{ji}$

Após mover  $i$  calcula-se a mudança da energia de  $i$ ,  $\Delta U_i$ , com todas as outras  $N$  partículas, são  $(N-1)$  cálculos de  $U_{ij}$ .

Caso a mudança na configuração seja aceita acumula-se esse  $\Delta U$  à energia da configuração,  $U_{total}(nova)=U_{total}(velha) + \Delta U_i$ .

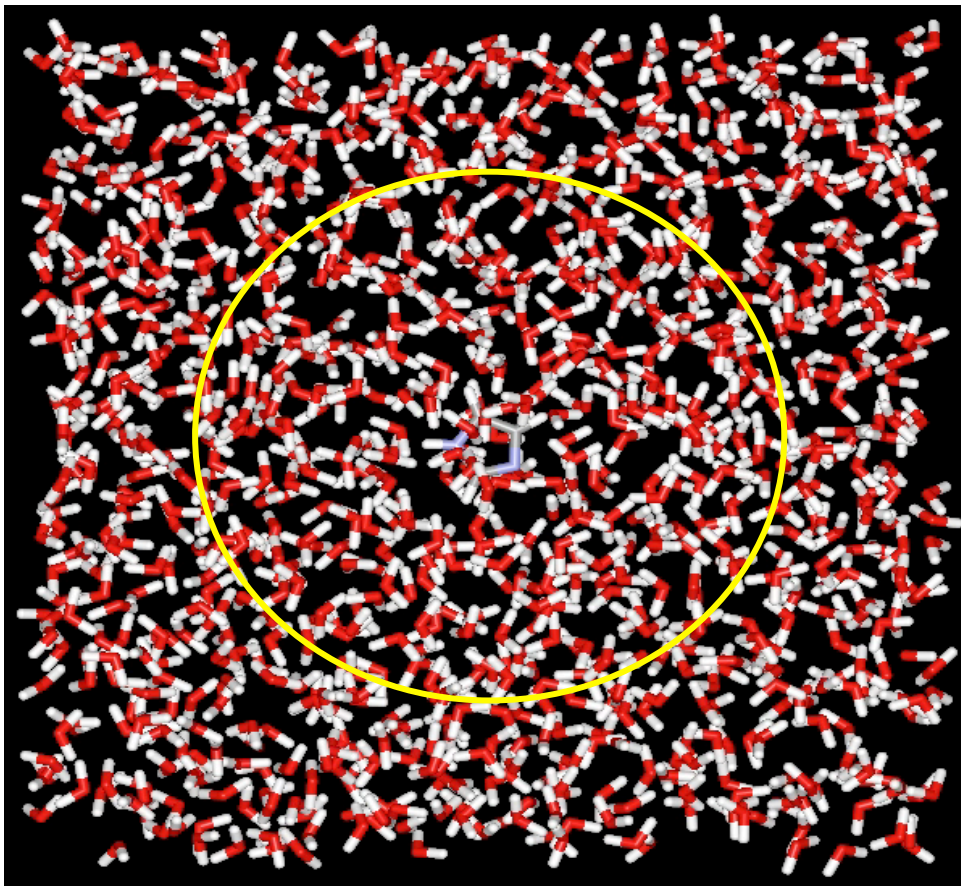
$$\begin{bmatrix} 0 & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & 0 & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & 0 \end{bmatrix} U_{total}$$

onde  $U_{ij} = U_{ji}$

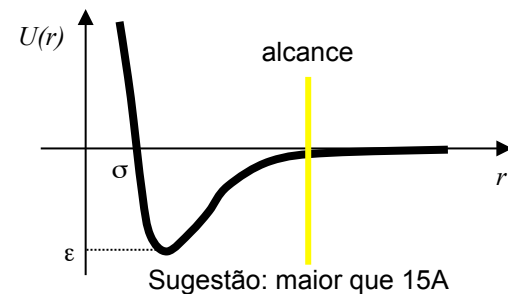
$$\begin{bmatrix} 0 & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & 0 & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} U_i \\ U_i \\ U_N \end{matrix}$$

**Mais CPU e menos RAM:** calcular  $U_i$  duas vezes e só guardar  $U_{total}$ .

**Menos CPU e mais RAM:** calcula  $U_i$  uma vez e guardar todos  $U_i$  e  $U_{total}$ .



Cálculo da energia será mais preciso se o tamanho da caixa de simulação for maior que o alcance do potencial de interação.

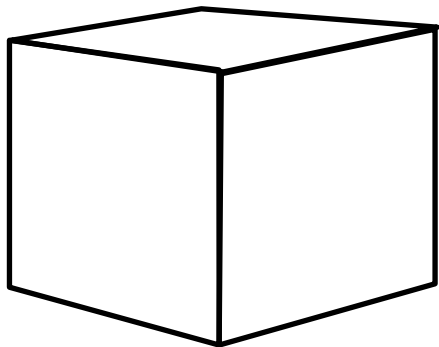


Exemplo: simulação da molécula de um imidazol solvatado em  $N_S = 1000$  moléculas de água (diluição infinita).

$U_{XS}$  (soluto-solvente)  $\rightarrow$  constante quanto  $N_S \rightarrow$  infinito

# Detalhes de implementação:

- Formato da caixa: qualquer forma que preencha todo o espaço (mais usado: cubo ou paralelogramo)



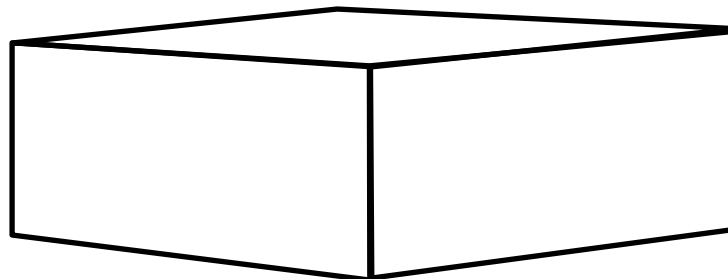
DICE:

Default: igeom = 0 (cubica)

nmol = 1 1000

dens = 1.00

Calcula o tamanho da caixa.



igeom = 1 (paralelogramica)

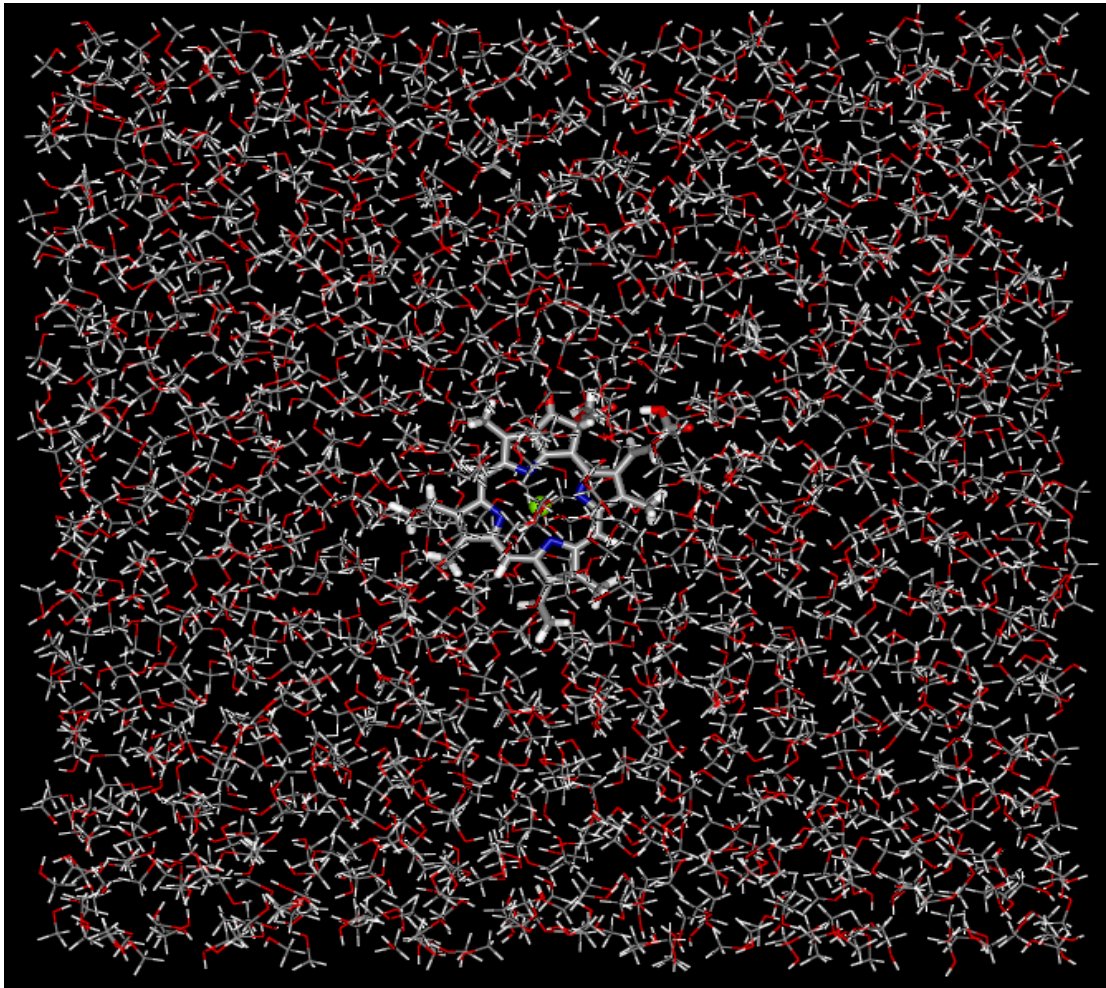
nmol = 1 1000

mstop = 1

box =  $L_x$   $L_y$   $L_z$   $L_{zeffective}$

O tamanho da caixa é fornecido e o soluto deve ficar parado se for longo.

$L_{zeffective} = L_z$  recomendado para líquidos e < recomendado p/ interfaces líquido-superfícies.



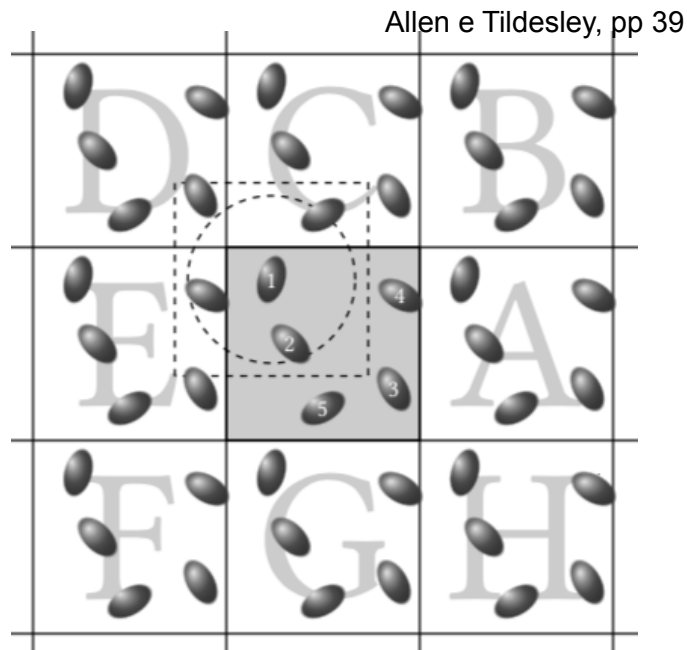
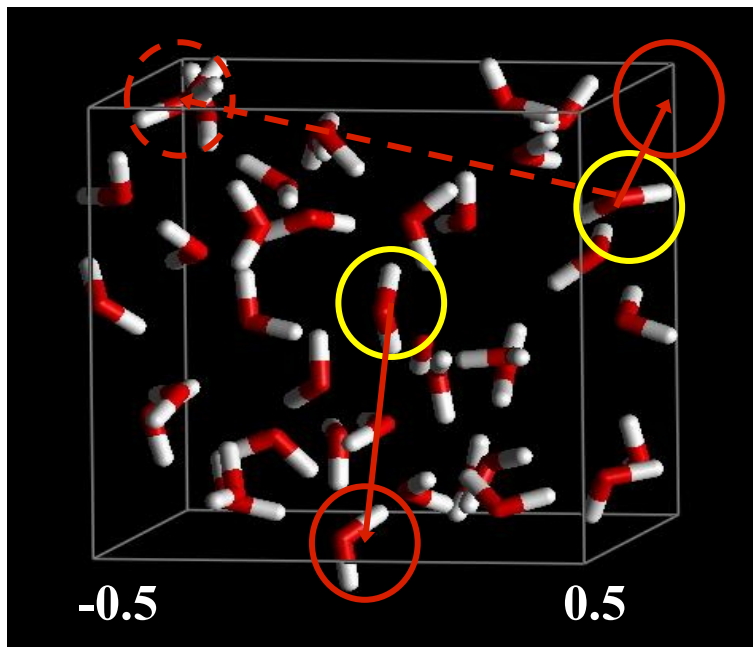
Sistema real:  
Clorofila C em  
solução de  
metanol

Sistema  
simulado:  
1 clorofila C +  
1500 moléculas  
de metanol

DICE:  
nmol = 1 1500  
geom = 1  
box = 54 54 37 37  
mstop = 1

# Detalhes de implementação:

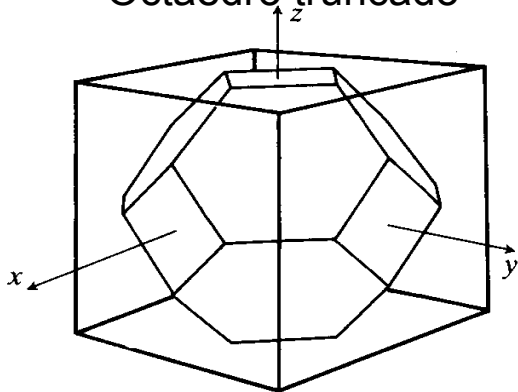
- Condição de contorno: vácuo, periódica (com método das imagens), estocástica, fixa



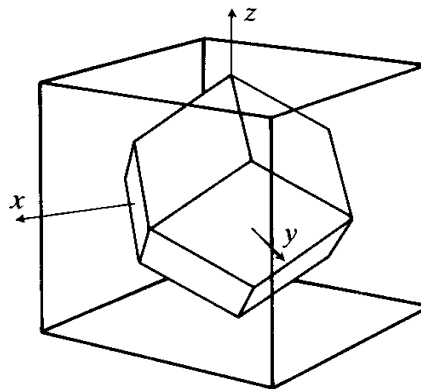
Método de imagens para cálculo da energia

# Detalhes de implementação:

Octaedro truncado

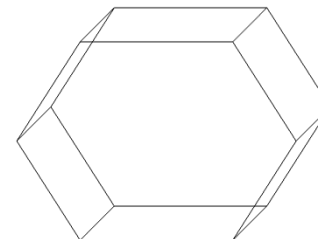


Dodecaedro rómbico



Qualquer figura 3D que preencha todo o espaço pod ser usada numa simulação computacional de sistemas moleculares.

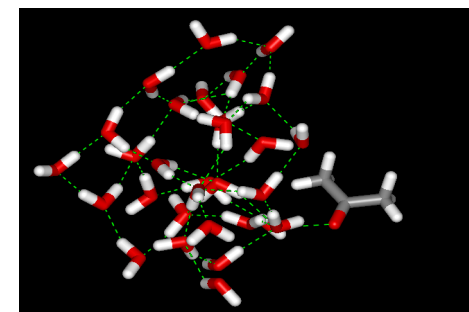
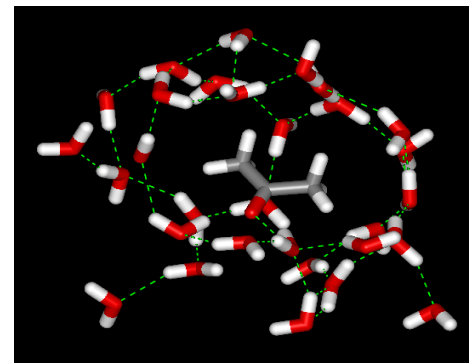
Prisma hexagonal





# Detalhes de implementação:

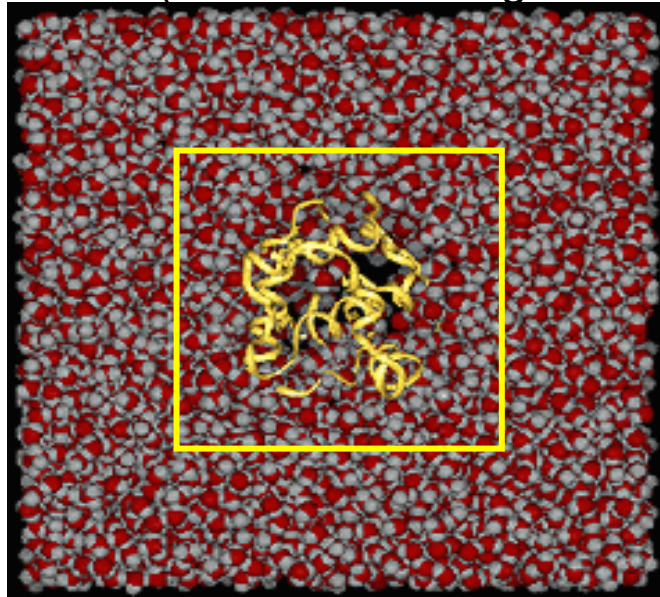
- Moléculas colocadas no vácuo



Micro solvatação não descreve a mesma situação de um líquido, mas pode ser interessante para estudar aglomerados.

# Detalhes de implementação:

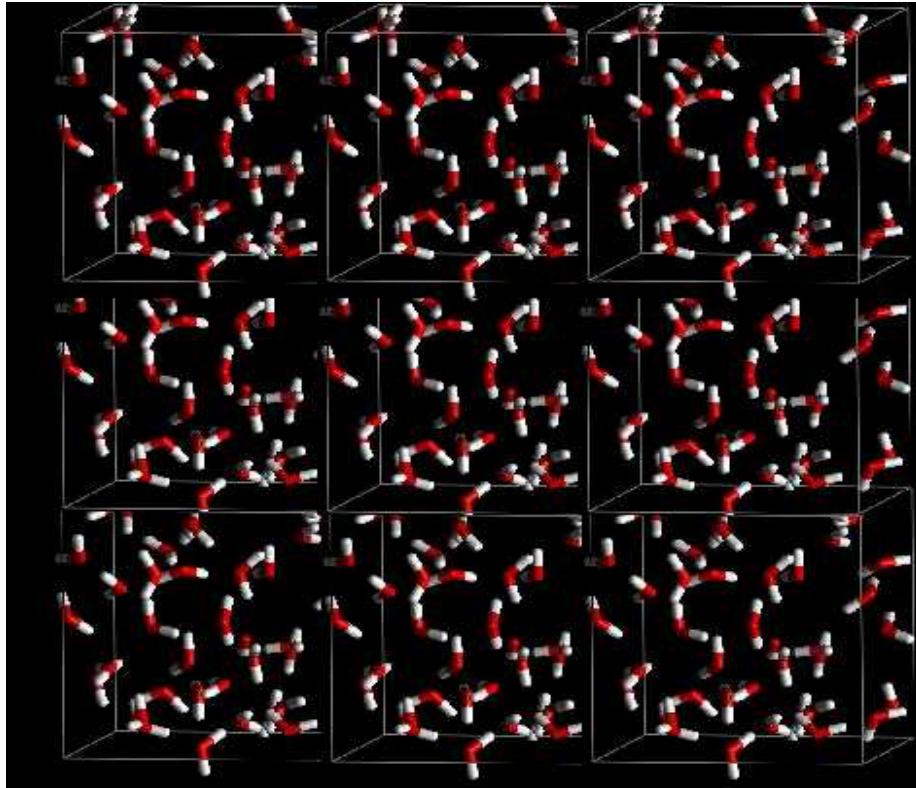
- Condição de contorno: vácuo, imagens, estocástica, **fixa**  
(mais usada: imagens moleculares)



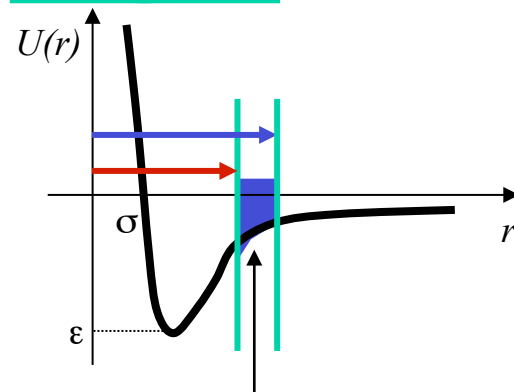
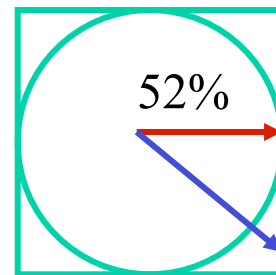
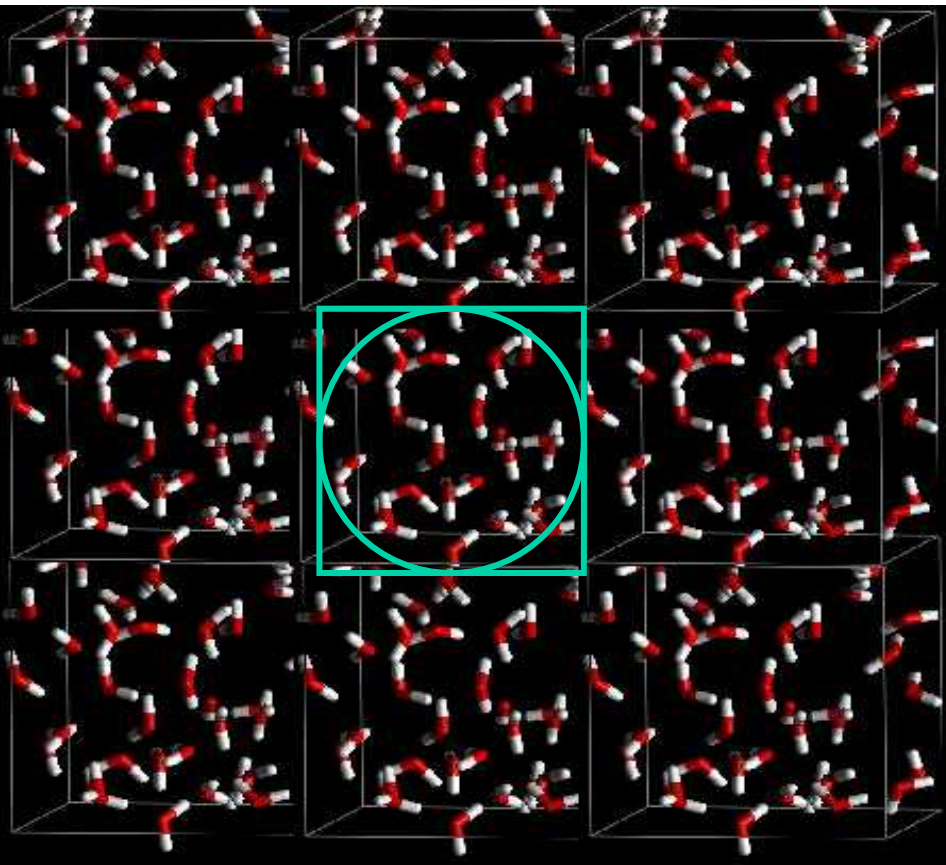
Após o equilíbrio de um sistema muito grande, apenas numa subparte do sistema a simulação é realizada, enquanto que a remanescente é mantida fixa.

# Detalhes de implementação:

- Condição de contorno: vácuo, periódica (com método das imagens), estocástica, fixa



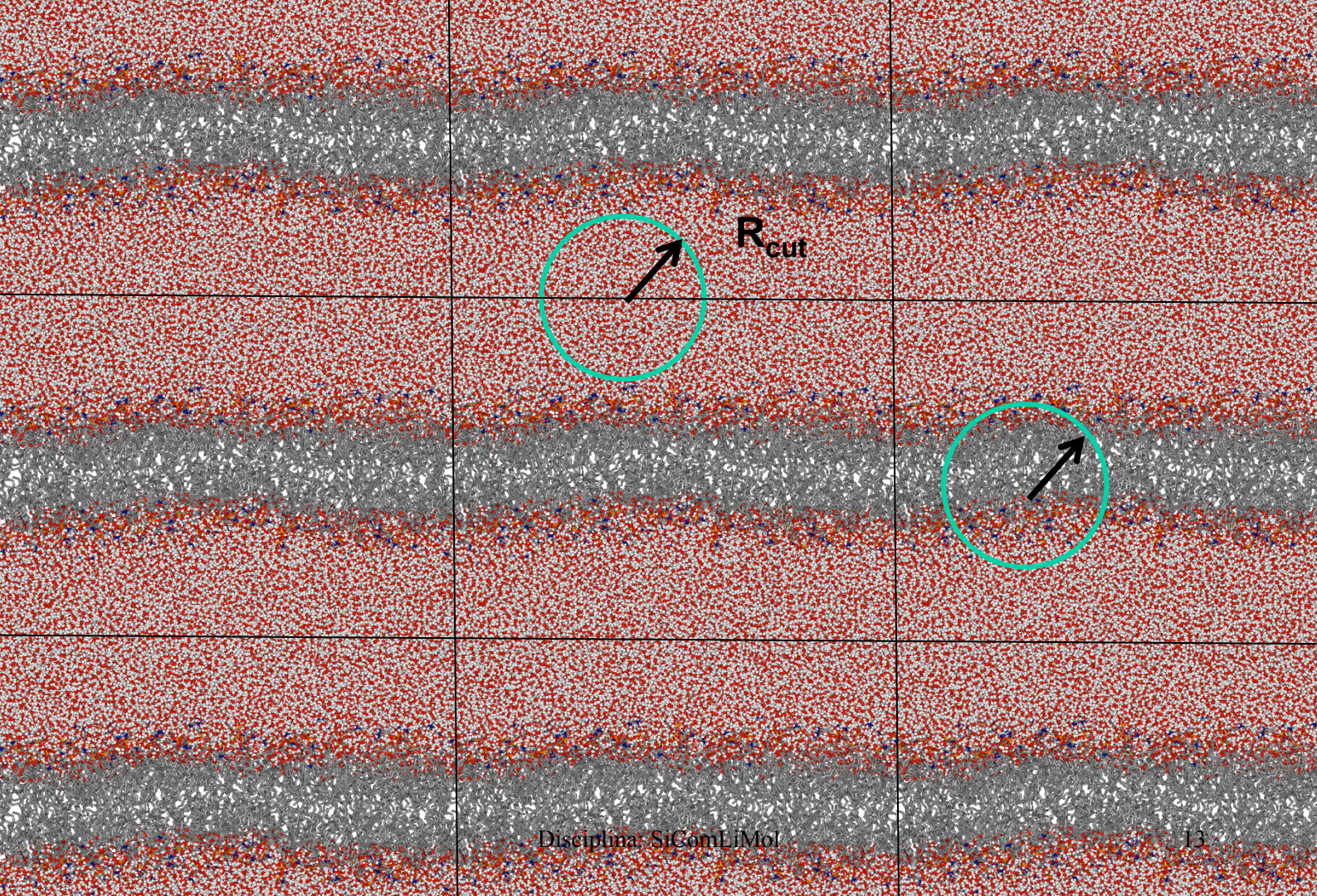
# Raio de corte



incompleto

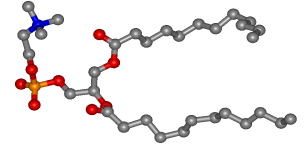
Incluir o raio de corte nas interações economiza muito tempo de cálculo.

Cálculo de correção de longo alcance. 12



# Exemplo:

Lipid DLPC (42 sitios)



Um sistema com  $100 \times 100 \times 60 \text{ \AA}$  tem  
340 DLPC + 17529 águas.

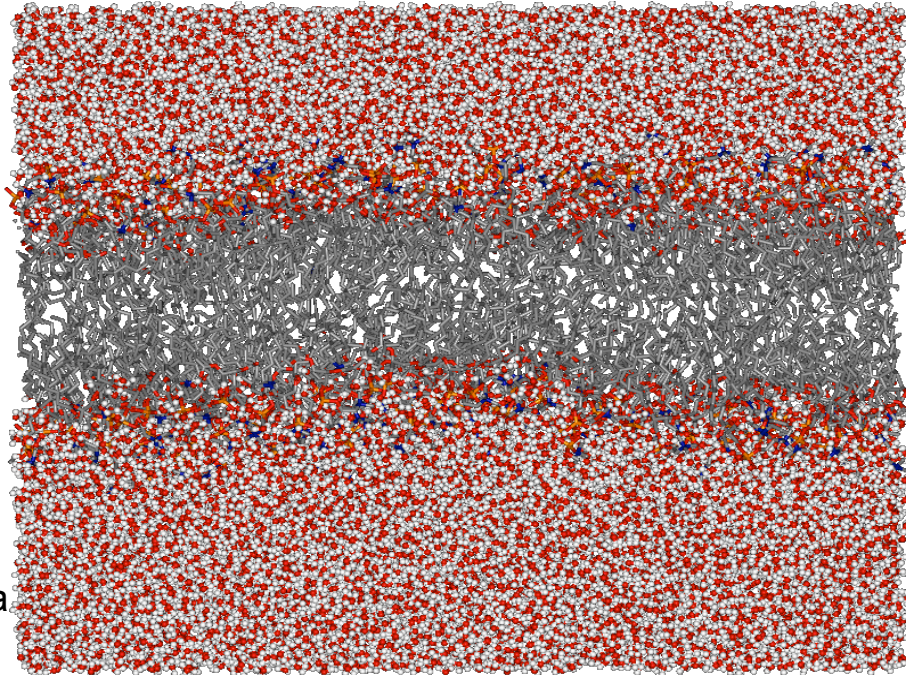
$N_i = 66867$  sitios interagentes em um  
volume de  $600000 \text{ \AA}^3$ .

Sem  $R_{\text{cut}}$ , existem  $(N_i^2/2) - N_i =$   
 $2\,235\,530\,977$  (~2 bilhões) de cálculos  
de  $U_{ij}$  por passo de simulação.

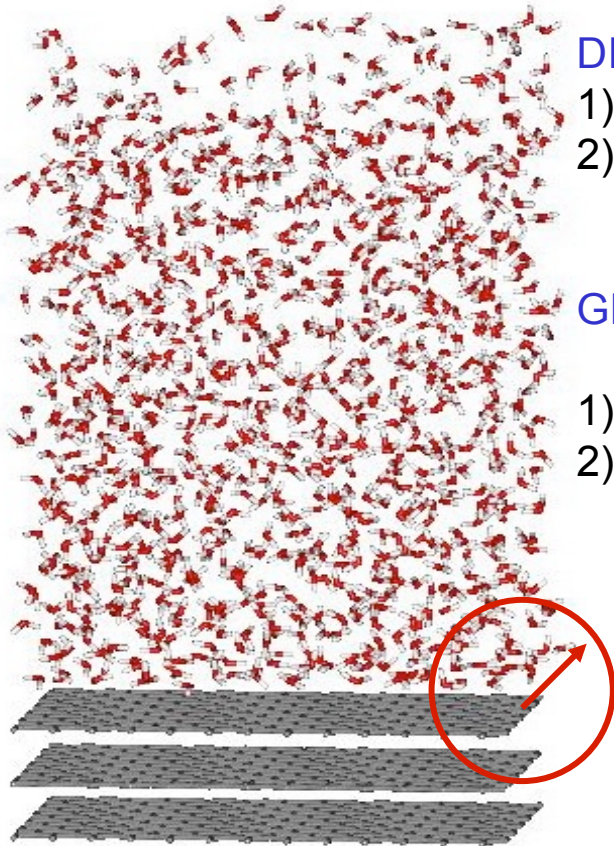
Com um  $R_{\text{cut}} = 14 \text{ \AA}$ ,

$$V_{\text{esf}} = (4/3)\pi R_{\text{cut}}^3 = 11494 \text{ \AA}^3$$

considerando uma densidade  
uniforme, teremos cerca de  $N = 1280$   
sitios interagentes e 819 200 (menos  
que 1 milhão) cálculos de  $U_{ij}$  por  
passo de simulação. Isto significa uma  
redução de 99.96% [99.88%].



# Cuidado: condição aplicada ao CM.



**DICE:** Duas opções para condição de contorno:

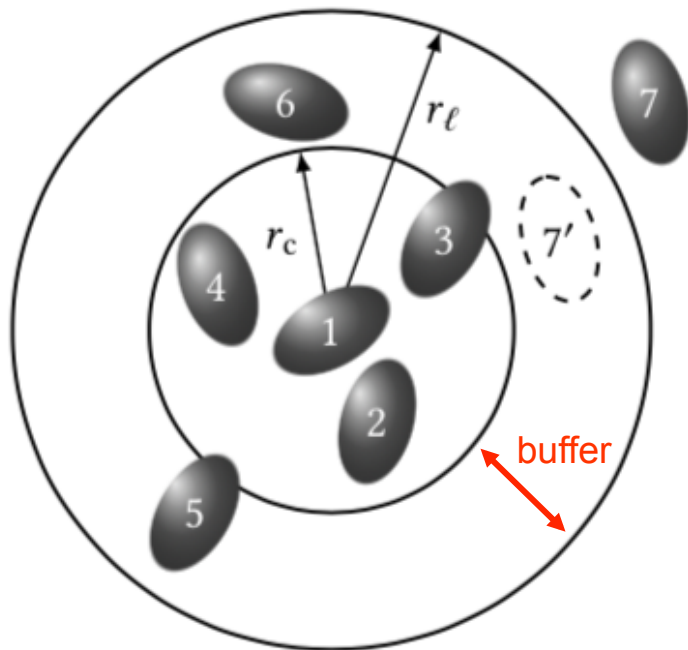
- 1) Molecular:  $d_{\text{CM-CM}}$  (default);
- 2) Atômica para Mol1:  $d_{\text{at(mol1)-CM}}$  onde a Mol1 fica parada (mstop = -1)

**GROMACS:** Duas opções para condição de contorno:

- 1) Grupos de cargas:  $d_{\text{CM(gci)-CM(gcj)}}$ ;
- 2) Atômica:  $d_{\text{ati-atj}}$



# Implementação do raio de corte com a lista de vizinhos:



Para saber se uma molécula está ou não dentro do raio de corte for necessário calcular a distância entre todas as moléculas, não haverá muito ganho computacional.

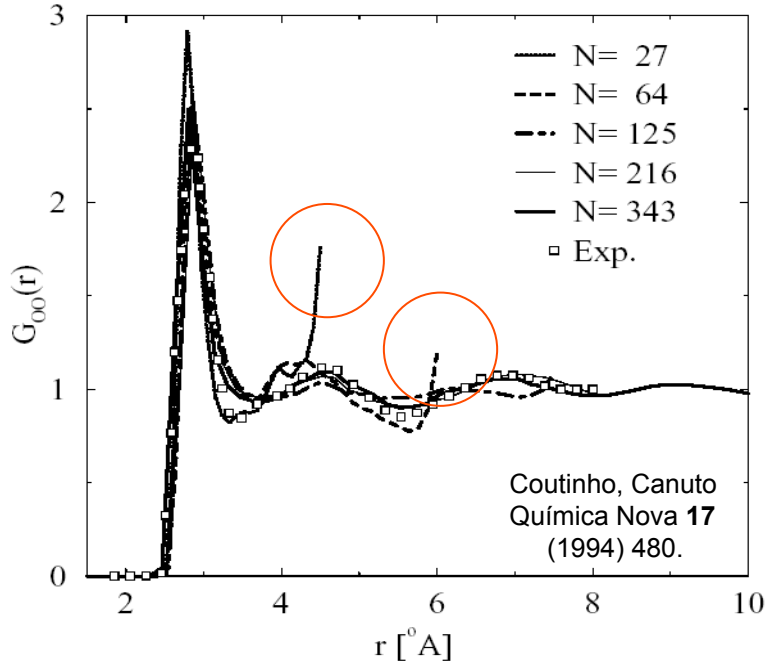
O ideal é conhecer a lista de vizinhos de cada molécula num raio maior que o raio de corte e fazer o teste de distância e os cálculos energia de pares.

Assim, a separação entre o raio da lista de vizinhos e o raio de corte (conhecido como buffer) vai influenciar na frequência de atualização da lista.



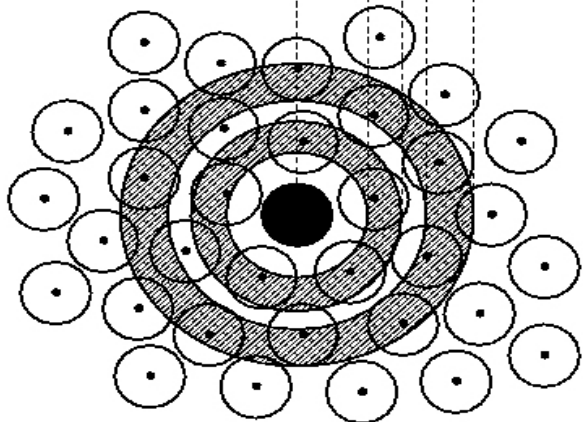
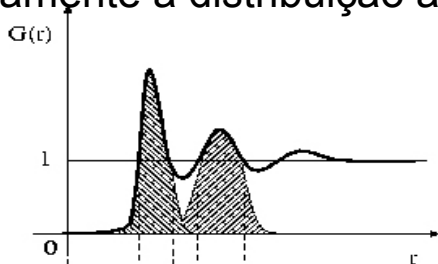
# Efeito do raio de corte

- Na energia total: erro acumulativo na simulação.
- Na estrutura (função de distribuição radial - RDF ou  $G(r)$ , que define as camadas de solvatação): pode provocar efeitos anômalos na região de  $r_c$ .



# Função distribuição radial de pares (medida experimentalmente por espalhamento de neutrões ou difração de raio-x)

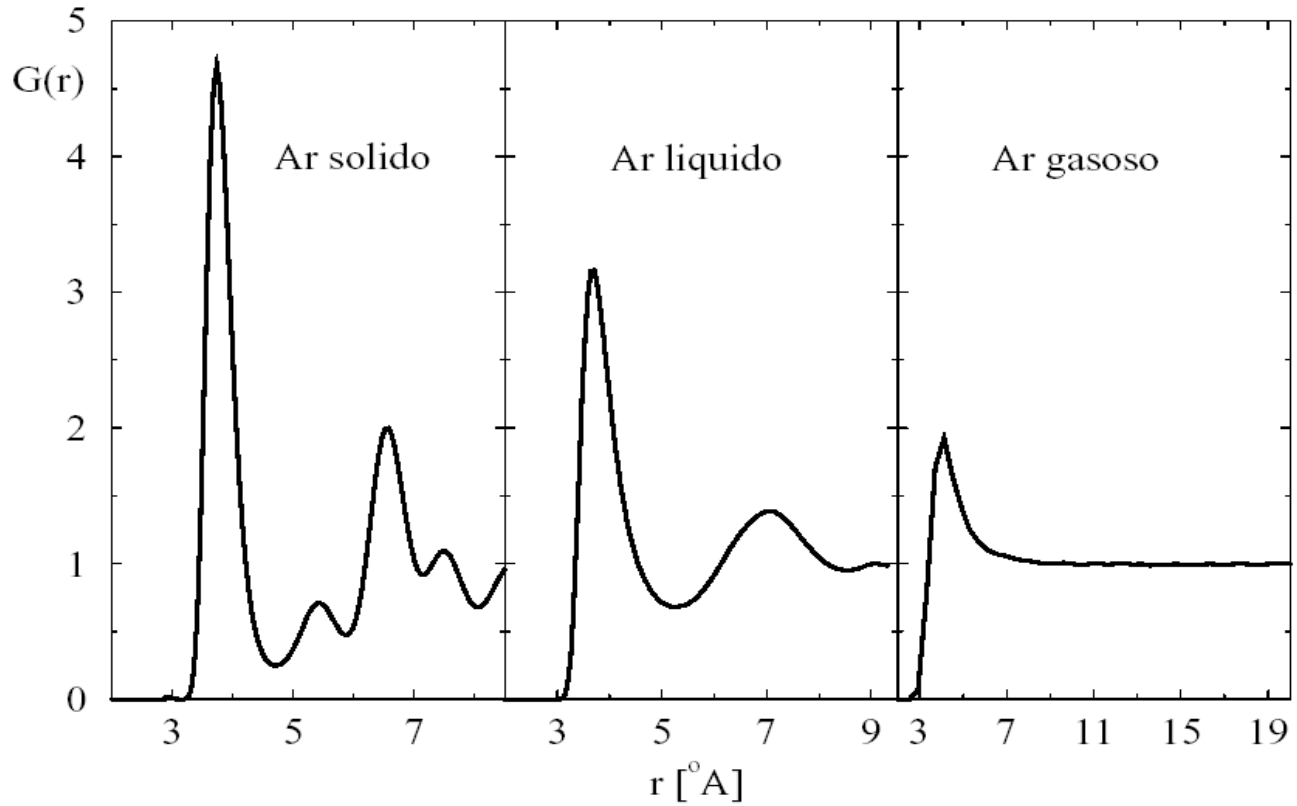
Probabilidade de achar um par de átomos  $ij$  separados por uma distância  $r$ , comparativamente à distribuição aleatória.



Implementação:

$$G_{ij}(r) = \frac{n_{ij}(r - dr/2, r + dr/2)}{n_{ij}^{\text{ideal}}(r - dr/2, r + dr/2)}$$

$$n_{ij}^{\text{ideal}} = \rho \frac{4\pi}{3} \left[ (r + dr/2)^3 - (r - dr/2)^3 \right]$$



# Calculando propriedades com $G(r)$

$$G_{12}(r) = G(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int e^{(-U(r)/kT)} dr_3 dr_4 \cdots dr_N$$

$$\langle a(r_{ij}) \rangle = \frac{1}{V^2} \int G(r_{ij}) a(r_{ij}) dr_i dr_j$$

$$\langle A \rangle = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} a_{ij} \right\rangle = \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 a(r) G(r) dr$$

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty r^2 U(r) G(r) dr$$

# Correção de longo alcance

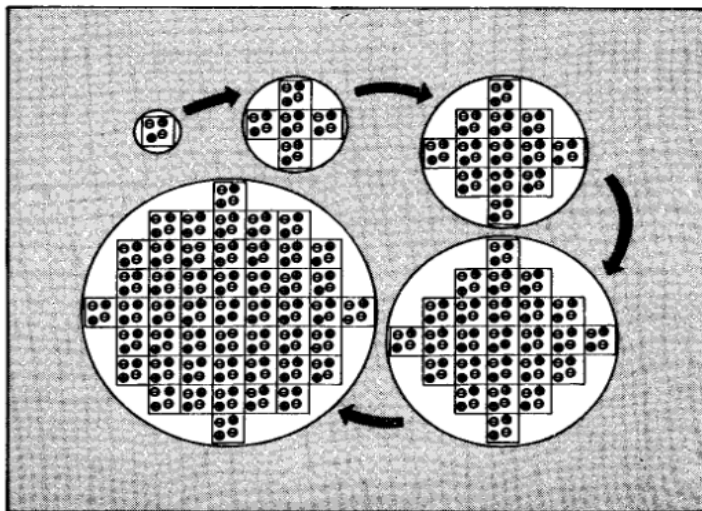
$$U_{ij}^{LRC} = 2\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 U(r) dr \quad \text{onde} \quad G_{ij}(r) \approx 1$$

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

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

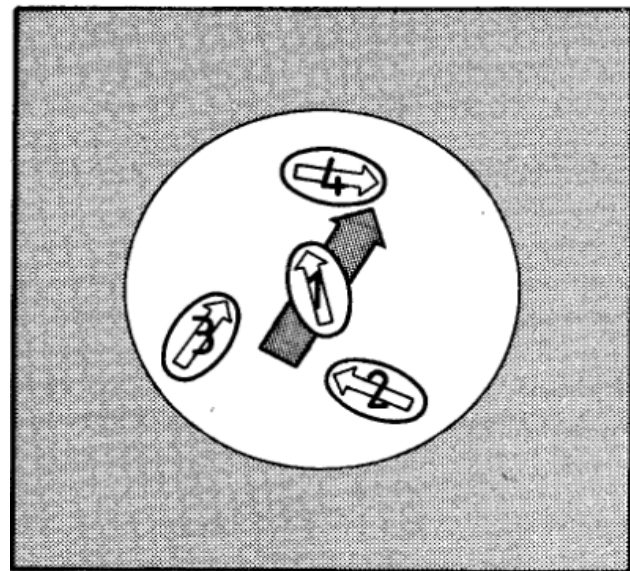
$$U^{LRC} = \sum U_{ij}^{LRC} = 2\pi N\rho \frac{4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^3}{9} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^3 \right]$$

# Correção de longo alcance



**Fig. 5.7** Building up the sphere of simulation boxes. We illustrate a very small system of two ion pairs for simplicity. The shaded region represents the external dielectric continuum of relative permittivity  $\epsilon_s$ .

Soma de Ewald e Campo de  
Reação: discutiremos depois



Figuras do livro: Allen&Tildesley