

# Simulação Computacional de Líquidos

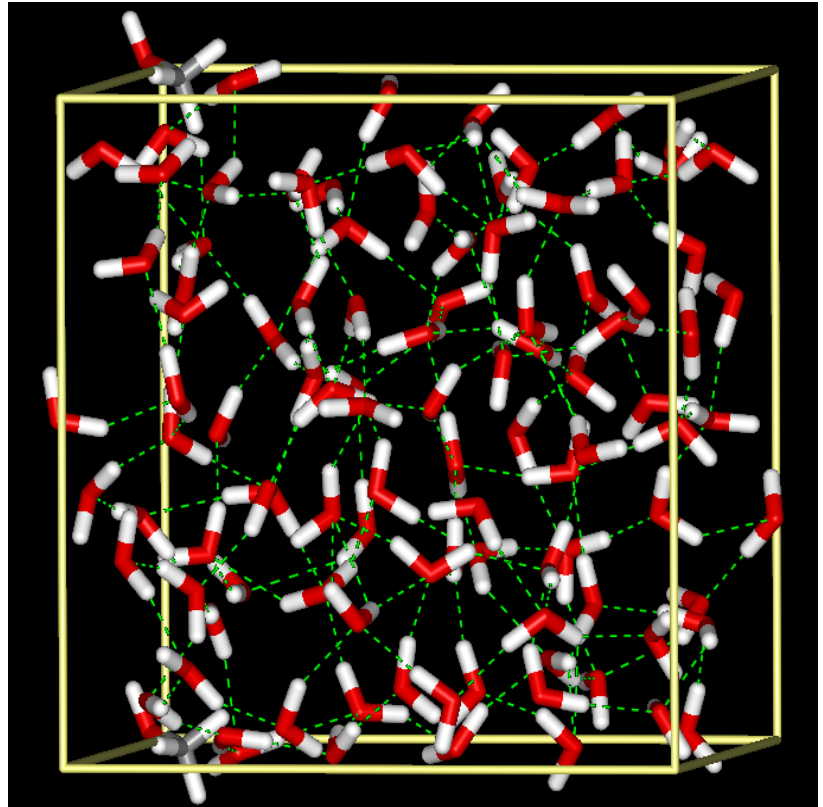
**Profa. Kaline Coutinho**

kaline@if.usp.br

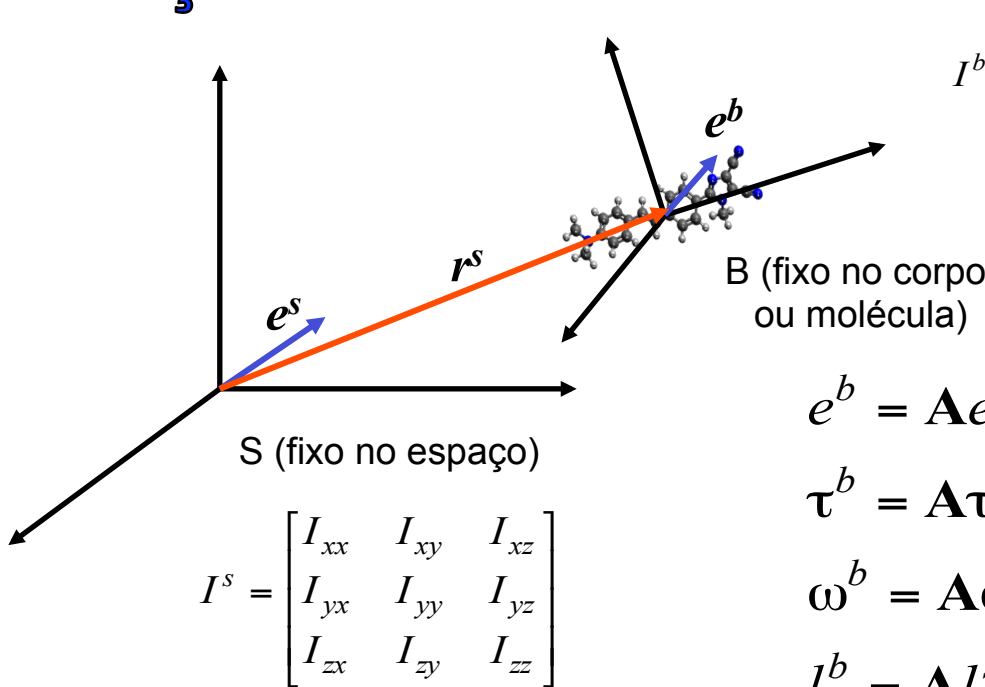
Instituto de Física da USP

**Aula 16:** Dinâmica Molecular para moléculas rígidas e semi-flexíveis:

- Rotação de corpos rígido; e
- Vínculos para fixar distâncias de ligações.



# Rotação:



$$I^b = \begin{bmatrix} I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz} \end{bmatrix}$$

$$e^b = \mathbf{A}e^s \quad \text{orientação}$$

$$\tau^b = \mathbf{A}\tau^s \quad \text{torque}$$

$$\omega^b = \mathbf{A}\omega^s \quad \text{vel. angular}$$

$$l^b = \mathbf{A}l^s \quad \text{mom. angular}$$

Onde  $\mathbf{A}$  é uma matriz de rotação que relaciona os dois sistemas de coordenadas.

# Ângulos de Euler:

Allen e Tildesley, pp 86

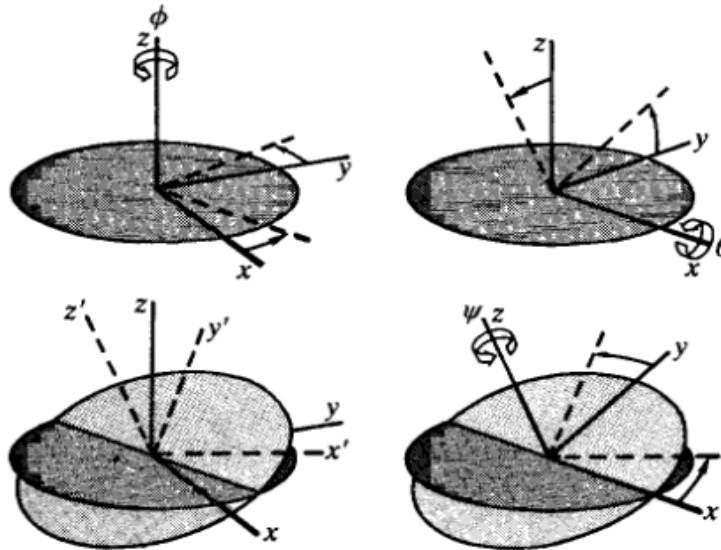


Fig. 3.4 Definition of Euler angles.

**A =**

$$\begin{pmatrix} \cos \phi \cos \psi - \sin \phi \cos \theta \sin \psi & \sin \phi \cos \psi + \cos \phi \cos \theta \sin \psi & \sin \theta \sin \psi \\ -\cos \phi \sin \psi - \sin \phi \cos \theta \cos \psi & -\sin \phi \sin \psi + \cos \phi \cos \theta \cos \psi & \sin \theta \cos \psi \\ \sin \phi \sin \theta & -\cos \phi \sin \theta & \cos \theta. \end{pmatrix}$$

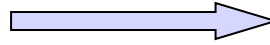
# Equações de movimento para rotação:

$$v^s = \omega^s \times r^s \quad \text{ou} \quad \dot{e}^s = \omega^s \times e^s$$

$$\tau^s = \dot{l}^s \quad \text{onde} \quad l^s = I^s \omega^s$$

$$\tau^b = \dot{l}^b + \underbrace{\omega^b \times l^b}$$

Força de Coriolis devido ao referencial B ser não inercial



aceleração angular no referencial B

$$\dot{\omega}_x^b = \frac{\tau_x^b}{I_{xx}} + \left( \frac{I_{yy} - I_{zz}}{I_{xx}} \right) \omega_y^b \omega_z^b$$

$$\dot{\omega}_y^b = \frac{\tau_y^b}{I_{yy}} + \left( \frac{I_{zz} - I_{xx}}{I_{yy}} \right) \omega_z^b \omega_x^b$$

$$\dot{\omega}_z^b = \frac{\tau_z^b}{I_{zz}} + \left( \frac{I_{xx} - I_{yy}}{I_{zz}} \right) \omega_x^b \omega_y^b$$

O problema dessa abordagem, com os ângulos de Euler é quando escrevemos as equações de movimento para a orientação do corpo rígido, ou seja  $\mathbf{A}$ .

$$\dot{\phi} = -\omega_x^s \frac{\sin\phi \cos\theta}{\sin\theta} + \omega_y^s \frac{\cos\phi \cos\theta}{\sin\theta} + \omega_z^s$$

$$\dot{\theta} = \omega_x^s \cos\phi + \omega_y^s \sin\phi$$

$$\dot{\psi} = \omega_x^s \frac{\sin\phi}{\sin\theta} - \omega_y^s \frac{\cos\phi}{\sin\theta}$$

**Diverge em 0 e  $\pi$  !!!**

# Quartenário de Clayley-Klein:

Em 1977 Evans reconhece que equações livres de singularidade não poderiam ser obtidas das 3 variáveis independentes, que definem a orientação de um corpo rígido, e propõe usar os parâmetros quartenários de Clayley-Klein como coordenadas generalizadas ([implementação com Preditor-Corretor de Gear](#)).

$$\mathbf{Q} = (q_0, q_1, q_2, q_3) \quad \text{onde} \quad q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$$

E representa a orientação de um corpo rígido, relacionado com os ângulos de Euler através das definições:

$$q_0 = \cos \frac{1}{2}\theta \cos \frac{1}{2}(\phi + \psi)$$

$$q_1 = \sin \frac{1}{2}\theta \cos \frac{1}{2}(\phi - \psi)$$

$$q_2 = \sin \frac{1}{2}\theta \sin \frac{1}{2}(\phi - \psi)$$

$$q_3 = \cos \frac{1}{2}\theta \sin \frac{1}{2}(\phi + \psi)$$

Então pode-se escrever  $\mathbf{A}$  em função dos parâmetros quaternários:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix}$$

E a equação de movimento para  $\mathbf{Q}$  é:

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_x^b \\ \omega_y^b \\ \omega_z^b \end{pmatrix}$$

**Não apresenta singularidades.**

Assim, conhecendo as componentes da velocidade angular no referencial da molécula ( $\omega_x^b, \omega_y^b, \omega_z^b$ ) determinamos a evolução temporal da matrix de rotação  $d\mathbf{Q}/dt$  entre os dois sistemas de referência, do sistema e da molécula.

# Implementação com Leapfrog [Fincham, 1981]:

$$\begin{aligned}r(t + \partial t) &= r(t) + \partial t v(t + \partial t / 2) \\v(t + \partial t / 2) &= v(t - \partial t / 2) + \partial t a(t)\end{aligned}$$

Sabendo  $l^s(t - \partial t / 2)$ ,  $r^s(t)$  e  $\mathbf{Q}(t)$

$$l^s(t) = l^s(t - \partial t / 2) + (\partial t / 2)\tau^s(t)$$

$$l^b(t) = \mathbf{A}(t)l^s(t)$$

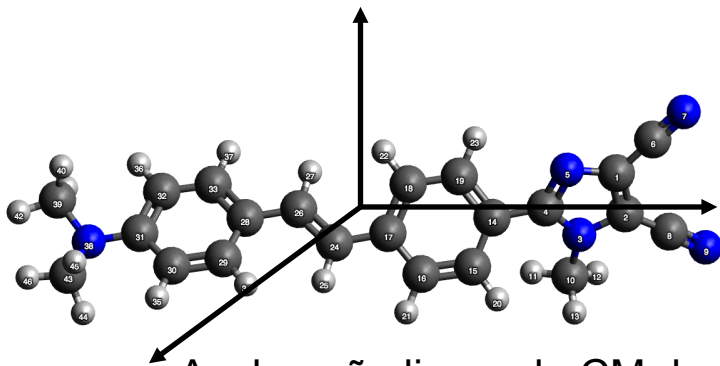
$$\omega_x^b(t) = \frac{l^b(t)}{I_{xx}^b}; \omega_y^b(t) = \frac{l^b(t)}{I_{yy}^b}; \omega_z^b(t) = \frac{l^b(t)}{I_{zz}^b} \Rightarrow \dot{\mathbf{Q}}(t)$$

$$\mathbf{Q}(t + \partial t / 2) = \mathbf{Q}(t) + (\partial t / 2)\dot{\mathbf{Q}}(t)$$

Com Leapfrog [Potter, 1972]  $r^s(t)$  e  $v^s(t - \partial t / 2) \Rightarrow r^s(t + \partial t / 2)$

Sabendo  $l^s(t)$ ,  $r^s(t + \partial t / 2)$  e  $\mathbf{Q}(t + \partial t / 2) \dots$

## No referencial da molécula (B)



Aceleração linear do CM da molécula com  $i$  átomos

$$\vec{\ddot{r}}_{CM}(t) = \frac{\vec{F}_i^R(r(t))}{M}$$

Aceleração angular

$$\dot{\omega}_x^b = \frac{\tau_x^b}{I_{xx}} + \left( \frac{I_{yy} - I_{zz}}{I_{xx}} \right) \omega_y^b \omega_z^b$$

$$\dot{\omega}_y^b = \frac{\tau_y^b}{I_{yy}} + \left( \frac{I_{zz} - I_{xx}}{I_{yy}} \right) \omega_z^b \omega_x^b$$

$$\dot{\omega}_z^b = \frac{\tau_z^b}{I_{zz}} + \left( \frac{I_{xx} - I_{yy}}{I_{zz}} \right) \omega_x^b \omega_y^b$$

$$\omega_x^b(t) = \frac{l^b(t)}{I_{xx}^b};$$

$$\omega_y^b(t) = \frac{l^b(t)}{I_{yy}^b}; \Rightarrow \dot{\mathbf{Q}}(t)$$

$$\omega_z^b(t) = \frac{l^b(t)}{I_{zz}^b}$$

$$\mathbf{Q}(t + \partial t / 2) = \mathbf{Q}(t) + (\partial t / 2) \dot{\mathbf{Q}}(t)$$

$$\mathbf{Q}(t) \Rightarrow \mathbf{A}(t)$$

No referencial da caixa de simulação (S)

$$l^s(t) = \mathbf{A}^{-1}(t) l^b(t)$$

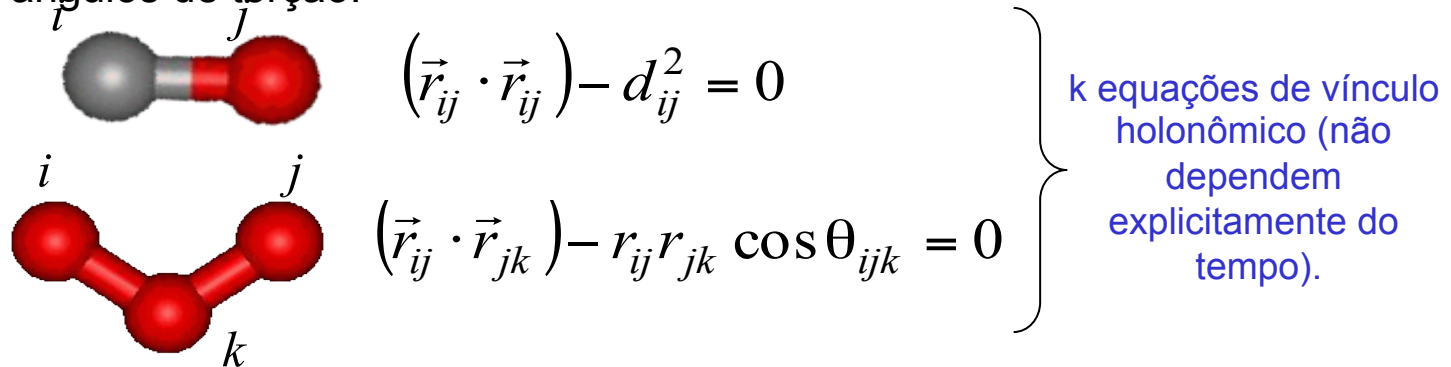
$$\tau^s(t) = \mathbf{A}^{-1}(t) \tau^b(t)$$

$$l^s(t) = l^s(t - \partial t / 2) + (\partial t / 2) \tau^s(t)$$

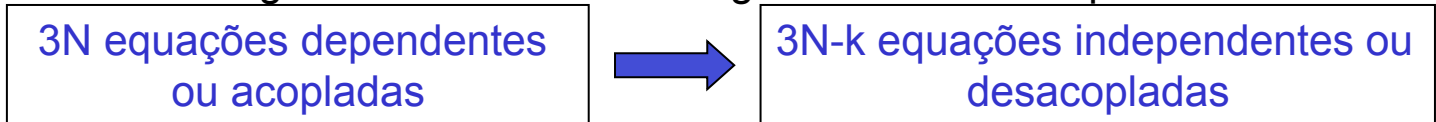


# Moléculas semi-flexíveis:

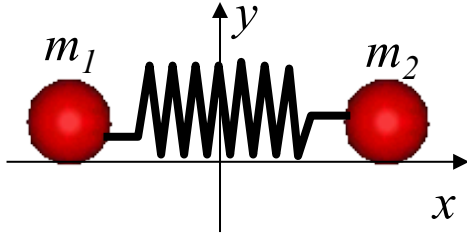
Para muitas moléculas não é razoável fazer simulações delas com geometria rígida. Em particular o movimento dos ângulos de torção são muito importantes para vários tipos de moléculas. Por isso esses graus de liberdade não devem ser mantidos fixos. Nesse caso, pode-se manter fixos alguns graus (distâncias e ângulos de ligações) e deixar livres os ângulos de torção.



Pode-se gerar  $3N-k$  coordenadas generalizadas independentes:



# Exemplo: Duas massas e uma mola



$$m_1 \ddot{x}_1 = -k(\Delta x_1 + \Delta x_2)$$

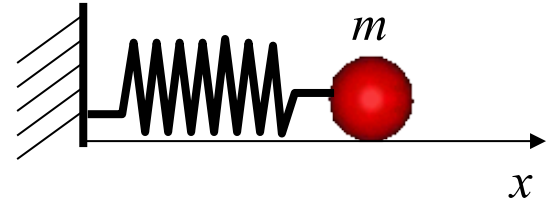
$$m_2 \ddot{x}_2 = -k(\Delta x_1 + \Delta x_2)$$

$$\text{onde } x_2 - x_1 = l + \Delta x_2 - \Delta x_1$$

$$\chi = x_2 + x_1; \dot{\chi} = \dot{x}_2 + \dot{x}_1; \ddot{\chi} = \ddot{x}_2 + \ddot{x}_1;$$

$$m \Delta \ddot{\chi} = -k \Delta \chi \Rightarrow \Delta \chi = A \cos(\omega t + \phi)$$

$$\text{onde } \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad e \quad \mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$



$$m \ddot{x} = -k \Delta x \quad \text{onde } x = l + \Delta x$$

$$m \Delta \ddot{x} = -k \Delta x \Rightarrow \Delta x = A \cos(\omega t + \phi)$$

$$\text{onde } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

# Moléculas semi-flexíveis:

Mas fazer esse tipo de transformação para uma molécula de média complexidade é  **muito complicado**.

Uma técnica especial foi desenvolvida para resolver esse problema:

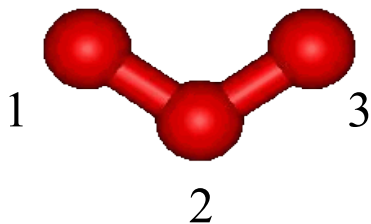
## APROXIMAÇÃO DINÂMICA DOS VÍNCULOS

Consiste em calcular a cada passo a força que mantém o vínculo, utilizando duas etapas:

- 1) Resolver as equações sem vínculo num  $\delta t$ ;
- 2) Determinar os multiplicadores de Lagrange referente aos vínculos e corrigir as posições atômicas.

Para descrição detalhada ver [J. Comput. Phys. 23 \(1977\) 327](#).

# Exemplo: Molécula de 3 átomos



Vínculos

$$\chi_{12} = r_{12}^2 - d_{12}^2 = 0$$

$$\chi_{23} = r_{23}^2 - d_{23}^2 = 0$$

$$g_1 = \lambda_{12} r_{12}$$

$$g_2 = \lambda_{23} r_{23} - \lambda_{12} r_{12}$$

$$g_3 = -\lambda_{23} r_{23}$$

Aproximação  $\Rightarrow$  deve ser  
satisfeita a cada  $\delta t$ .

Equações Lagrangeana

$$m_i \ddot{r}_i = f_i + g_i$$

$$f_i = -\nabla_i U$$

$$g_i = \frac{1}{2} \lambda_{12} \nabla_{r_i} \chi_{12} - \frac{1}{2} \lambda_{23} \nabla_{r_i} \chi_{23}$$

onde  $\lambda$  são multiplicadores de  
Lagrange desconhecidos.

Implementado no Verlet:

$$r_i(t + \delta t) = r_i^{free}(t + \delta t) + (\delta t^2 / m_i) g_i(t)$$

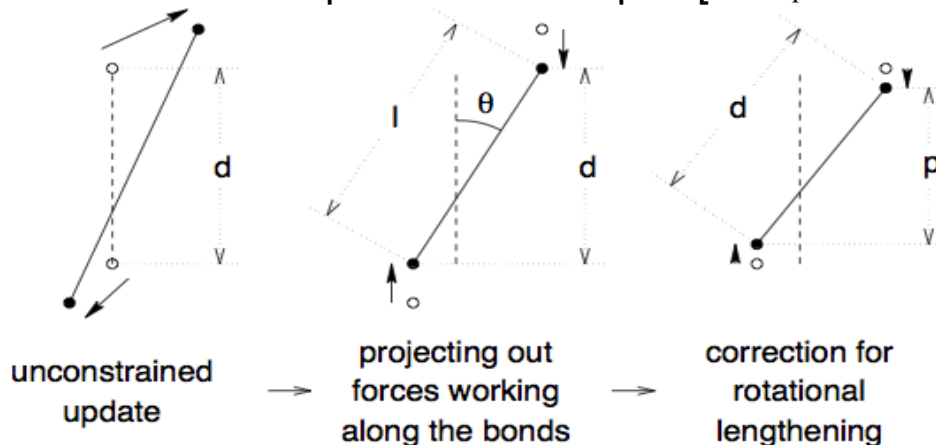
$$r_{12}(t + \delta t) = r_{12}^{free}(t + \delta t) + \delta t^2 \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \lambda_{12} r_{12}(t) - \delta t^2 \left( \frac{1}{m_2} \right) \lambda_{23} r_{23}(t)$$

$$r_{23}(t + \delta t) = r_{23}^{free}(t + \delta t) + \delta t^2 \left( \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right) \lambda_{23} r_{23}(t) - \delta t^2 \left( \frac{1}{m_2} \right) \lambda_{12} r_{12}(t)$$

Elevando ao quadrado e usando os vínculos, chega-se a duas equação em  $\lambda_{12}$  e  $\lambda_{23}$  que podem ser resolvidos:

1) De forma iterativa pois  $\lambda_{12}$  e  $\lambda_{23}$  são proporcionais a  $\delta t^2$  e  $\lambda_{12}^2$  e  $\lambda_{23}^2$  são proporcionais a  $\delta t^4$ .

2) LINCS = Linearizar e resolver através da inversão de uma matriz 2x2 ( $n_c \times n_c$ ) em cada  $\delta t$ . Utiliza apenas duas etapas [J. Comp. Chem. 18 (1997) 1463].



Manual do GROMACS

Figure 3.9: The three position updates needed for one time step. The dashed line is the old bond of length  $d$ , the solid lines are the new bonds.  $l = d \cos \theta$  and  $p = (2d^2 - l^2)^{\frac{1}{2}}$ .

3) SHAKE = procedimento de ir em cada conjunto (par) de átomos e ajustá-los para re-estabelecer o vínculo ( $d_{ij}$ ) de forma cíclica até atingir uma convergência. [J. Comp. Phys. 23, (1977) 327]

$$\Delta r_{ij} = r_{ij}^{free} - r_{ij}^g \quad \text{ou} \quad r_{ij}^g = r_{ij}^{free} + \Delta r_{ij}$$

$$(1) \Delta r_{ij} = \lambda d_{ij}$$

$$(2) \left( r_{ij}^{free} + \Delta r_{ij} \right) \left( r_{ij}^{free} + \Delta r_{ij} \right) - d_{ij} = 0$$

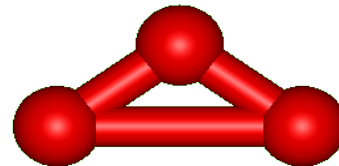
$$\Delta r_{ij} \ll r_{ij} \quad \text{ou} \quad \lambda \ll 1$$

$$\lambda = \frac{d_{ij}^2 - \left( r_{ij}^{free} \right)^2}{2d_{ij}r_{ij}^{free}}$$

4) RATTLE = equivalente ao SHAKE onde implementa adicionalmente o vínculo na velocidade. Necessário no integrador Verlet velocidade.

$$v_i(t + \partial t) = v_i^{free}(t + \partial t) + (\partial t / 2m_i)g_i(t)$$

## SHAKE e RATTLE



- **MUITO LENTO PARA TRIANGULAÇÃO.**
- **EFICIENTE PARA APENAS DISTÂNCIAS DE LIGAÇÃO.**
- Em simulações com solvente (água rígida) o algoritmo SHAKE gasta 80% do tempo de simulação. Para isso foi implementado especialmente o algoritmo otimizado para triangulação SETTLE [J. Comp. Chem. 13 (1992) 952].

## LINCS (default do GROMACS)

- **MAIS RÁPIDO, EFICIENTE E ESTÁVEL.** Mas só pode ser usado em distâncias e não para ângulos, a menos que seja um ângulo isolado.

# Para potenciais de interação suaves e contínuos:

- **Corpo rígido:**

Translação do centro de massa ⇒

Algoritmo Velocidade de Verlet ou Leapfrog

Rotação ⇒ Quartenário

- **Molécula semi-flexível:**

Translação nos átomos ⇒

Algoritmo Velocidade de Verlet ou Leapfrog

Vínculo ⇒ Algoritmo **LINCS**, SHAKE, RATTLE

- **Molécula flexível:**

Translação nos átomos ⇒

Algoritmo Velocidade de Verlet ou Leapfrog



# Algoritmos usam Método de Diferenças Finitas:

- Escolha do  $\Delta t$ :

É aconselhável que  $\Delta t$  seja menor que 1/10 do tempo característico do movimento mais rápido. Esse tempo pode ser estimado pelo período de Einstein:

$$t_E = \frac{2\pi}{\langle \omega_E \rangle} \quad \text{e} \quad \omega_E = \sqrt{\frac{1}{3m_i} \langle \nabla_{r_i}^2 U \rangle}$$

onde  $\omega_E$  é a frequência de vibração de um átomo num campo médio de vizinhos e pode ser calculada para uma configuração inicial razoável do líquido ou uma configuração cristalina (ordenada) de mesma densidade.

# Algoritmos usam Método de Diferenças Finitas:

- Valores recomendados, na literatura, para  $\Delta t$ :

- Para átomos

  - ⇒ Translação ⇒  $10^{-14}$  s =  $0.01 \times 10^{-12}$ s = 0.01 ps

- Para moléculas rígidas

  - ⇒ Translação e rotação ⇒ 0.005 ps

- Para moléculas semi-flexíveis (ligações rígidas)

  - ⇒ Translação, rotação e torção ⇒ 0.002 ps

- Para moléculas flexíveis

  - ⇒ Translação, rotação, torção e vibração

  - ⇒ 0.0005ps (sem Hs) ou 0.0001ps (com Hs)