

# Simulação Computacional de Líquidos

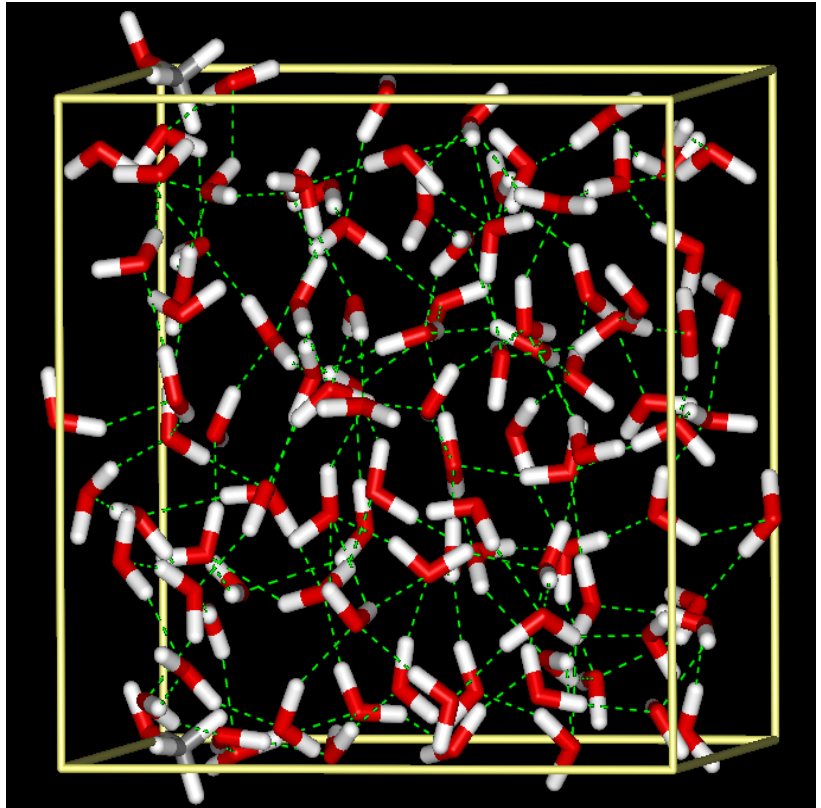
**Profa. Kaline Coutinho**

kaline@if.usp.br

Instituto de Física da USP

## **Aula 17:** Dinâmica Molecular:

- Ensemble: NVT e termostatos;
- Dinâmica de Langevin;
- Ensemble: NPT e barostatos.



# MD no ensemble NVT

Existem vários métodos que tentam adaptar a dinâmica molecular ao ensemble canônico, NVT. Um trabalho de revisão de 1984 por Andersen e co-autores apresenta os vários métodos propostos e ressalta as vantagens e desvantagens de cada um.

Os métodos mais usados são:

- Com vínculo;
- Estocástico;
- Sistema estendido; e
- Com acoplamento fraco.

# MD no ensemble NVT: Método com vínculo

Também é conhecido como método de Gaussian ou isocinético.

É um método simples que fixa a energia cinética a cada passo da simulação através de uma re-normalização das velocidades.

$$T \propto \sum_i m_i v_i^2 \quad \Rightarrow \quad v_i' = \sqrt{\left(\frac{T}{T_o}\right)} v_i$$

Esse método é interpretado como uma aplicação “a força bruta” de um sistema com amortecimento.

$$\vec{\dot{p}} = \vec{f} - \xi(\vec{r}, \vec{p})\vec{p} \quad \text{onde} \quad \xi = \frac{\sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{f}_i}{\sum_i p_i^2} = \text{coef. amortecimento}$$

**T= constante** (Esse método elimina as flutuações de T existentes no ensemble canônico).

# MD no ensemble NVT: Método estocástico

Também é conhecido como termostato de Anderson.

Em certos intervalos de tempo, uma ou mais moléculas são escolhidas aleatoriamente para ganhar uma nova velocidade, satisfazendo a distribuição de Maxwell-Boltzmann. O que é interpretado como o resultado de uma colisão com uma molécula imaginária de um banho térmico.

Muitas variações desse método consistem na escolha do intervalo em que as colisões ocorrem e quantas moléculas são escolhidas simultaneamente.

$$\langle T \rangle = \text{constante}$$

# MD no ensemble NVT: Método sistema estendido

Também é conhecido como termostato de Nosé-Hoover.

Adiciona-se às equações de movimento uma nova variável  $s$  e seu momento conjugado que através da energia potencial,  $U_s$ , e cinética,  $K_s$ , representam um reservatório térmico com inércia térmica que controla sua taxa de fluxo de temperatura. As velocidades de todas as partículas dependem dessa nova variável e é através desse acoplamento que o sistema original realiza uma troca dinâmica de energia com o reservatório.

$$\vec{v} = s\vec{r} \quad U_s = \underbrace{(3N - 2)}_{\text{Graus de liberdade} - 1} kT \ln s \quad K_s = Q\dot{s}^2 / 2$$

Graus de liberdade – 1

$$\langle T \rangle = \text{constante}$$

# MD no ensemble NVT: Método com acoplamento fraco

Também é conhecido como termostato de Berendsen.

Utiliza-se um termostato para aplicar uma renormalização das velocidades em cada passo da simulação.

Um termostato de primeira ordem é definido através da equação diferencial:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_o - T)$$

$\tau \approx 0.01\text{ps}$  na  
termalização

$\tau \approx 0.5\text{ps}$  no  
equilíbrio

$\langle T \rangle = \text{constante}$

$$v_i' = \lambda v_i \rightarrow \Delta K = (\lambda^2 - 1) \frac{3N_{gl}kT}{2}$$

Que leva ao fator de renormalização,  $\lambda$ :

$$(\lambda^2 - 1) = \frac{\Delta t}{\tau} \frac{2C_V}{3N_{gl}k} \frac{T_o - T}{T}$$

$N_{gl}$  = no. de graus de liberdade

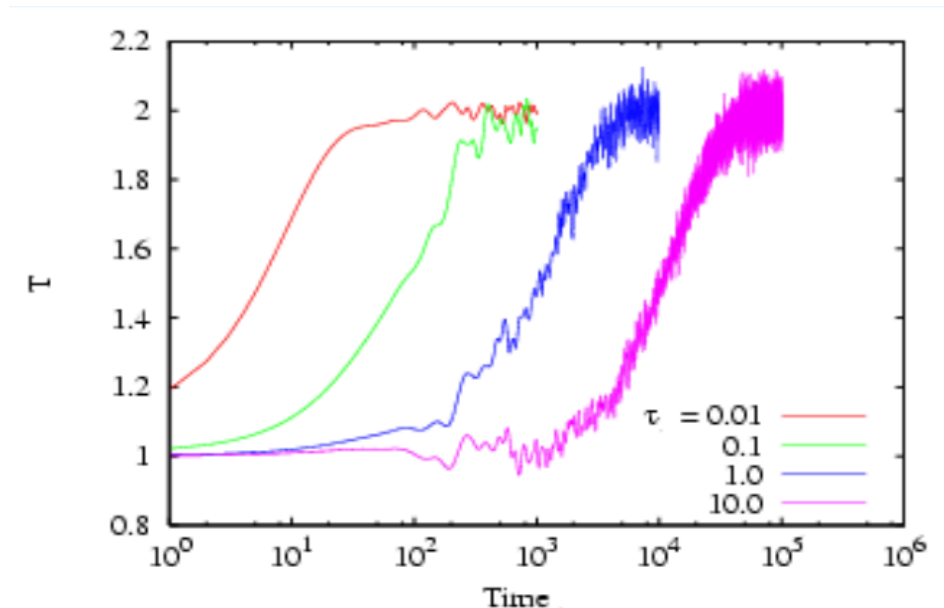
$C_V$  = capacidade calorífica

Disciplina: SiComLiMol

$\tau_p$

Fator de acoplamento  
efetivo

- T tende exponencialmente a  $T_0$ .
- Uma vez  $T_0$  seja atingida, as flutuações não satisfazem ao ensemble canônico.
- Quanto maior  $\tau_p$  mais fraco é o acoplamento. Note que  $C_V$  não precisa ser o valor correto do sistemas, pois qualquer diferença nele pode ser atribuído ao  $\tau_p$ .



# MD no ensemble NVT: Método com acoplamento fraco e com flutuações estocástica

Também é conhecido como método velocity scale (v-scale).

É o termostato de Berendsen corrigido para ter os flutuações do ensemble canônico através de flutuações estocásticas [J. Chem. Phys. 126 (2007) 014101].

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau} + 2 \sqrt{\frac{KK_0}{N_{gl}}} \frac{dW}{\sqrt{\tau}}$$

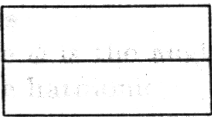
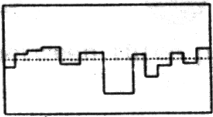
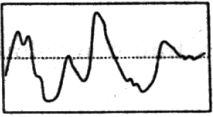
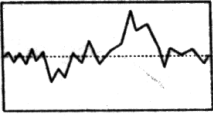
onde  $dW$  é um processo de Wiener, ou seja uma distribuição de movimento Browniano.

$$\langle T \rangle = \text{constante}$$



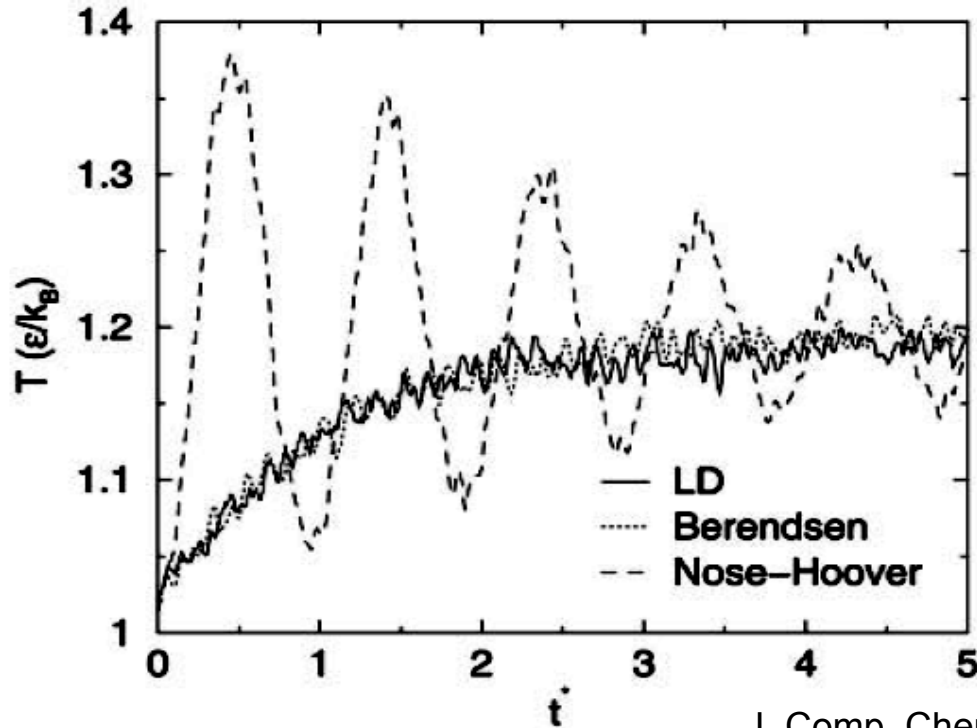
# Sumário dos Termostatos

F. Müller-Plathe, Notas de aula: "Molecular Simulation - a crash course (1997), pp 19.

	constraint	stochastic	extended system	weak coupling
aliases	Gaussian, isokinetic	Anderson	Nosé	Berendsen
speed of respond	instantaneous	frequency of stochastic collisions	"mass" Q	coupling time $\tau$
characteristics	 $T = \text{const}$	 $\langle T \rangle = \text{const}$	 $\langle T \rangle = \text{const}$	 $\langle T \rangle = \text{const}$
canonicity	-	+	+	- (?)
self-correcting	-	+	+	+
instabilities	+	+	-	++
continuity of trajectory, dynamical quantities	--	-	+	+

Esse problema é corrigido com o método v-scale.

Comparação da variação de temperatura produzida por alguns termostatos e dinâmica de Langevin (LD) para um sistema de 8000 partículas de Lennard-Jones.



J. Comp. Chem. 26, (2005) 1701.

# Dinâmica de Langevin

É uma dinâmica que introduz forças aleatórias e para compensar os efeitos de aquecimento devido a transferência de momentos dessa força para o sistema, também se introduz forças de fricção (dissipativas proporcional a velocidade):

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} - \gamma \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\mathbf{A}_i(t)}{m_i} \quad \text{Equação de Langevin}$$

onde  $\mathbf{A}_i(t)$  é uma função aleatória do tempo que flutua muito rápido comparativamente ao  $\Delta t$  e  $1/\gamma$ , e não depende da posição nem velocidade da partícula.

$$\langle A_{i,\alpha}(t_1) A_{i,\alpha}(t_2) \rangle = 2m_i \gamma k_B T \delta(t_1 - t_2); \quad \alpha = x, y, z$$

- Essa dinâmica é muito utilizada para descrever o solvente implicitamente ou para cálculo de energia livre.
- A origem física da força aleatória  $\mathbf{A}_i(t)$  são as colisões do átomo  $i$  com as moléculas de solvente.
- Consideração: para uma colisão que ocorre no tempo  $\tau$  e dura  $d\tau$ , o átomo ganha uma velocidade aleatória

$$d\mathbf{v}_i(\tau) = \mathbf{A}_i(\tau)d\tau / m_i$$

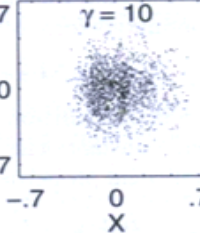
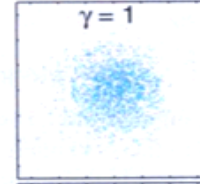
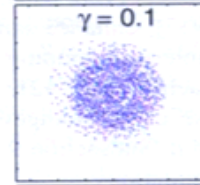
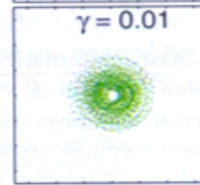
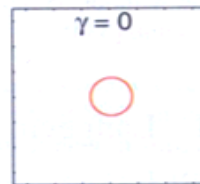
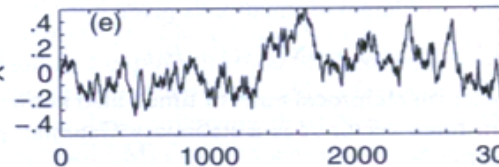
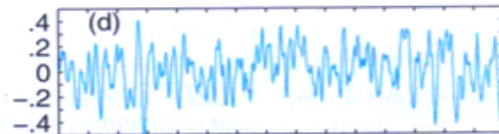
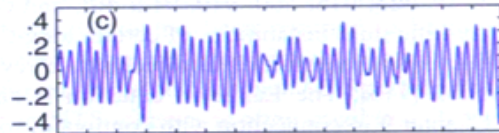
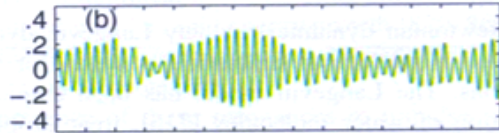
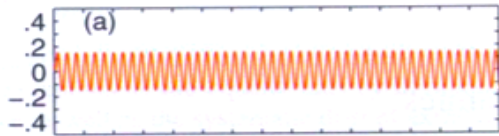
e após a colisão a velocidade decai exponencialmente

$$d\mathbf{v}_i(\tau) e^{-\gamma(t-\tau)}$$

- Assim, determina-se os deslocamentos,  $\mathbf{r}_{\text{coll}}(\Delta t)$ , e ganhos de velocidade,  $\mathbf{v}_{\text{coll}}(\Delta t)$ , aleatórios associado as colisões num intervalo  $\Delta t$  e escrever as equações da integração da dinâmica de Langevin:

$$\mathbf{r}(\Delta t) = \mathbf{r}(0) + \frac{\dot{\mathbf{r}}(0)}{\gamma} (1 - e^{-\gamma\Delta t}) + \frac{\mathbf{f}(0)}{m\gamma^2} [\gamma\Delta t - (1 - e^{-\gamma\Delta t})] + \mathbf{r}_{\text{coll}}(\Delta t)$$

$$\dot{\mathbf{r}}(\Delta t) = \dot{\mathbf{r}}(0) e^{-\gamma\Delta t} + \frac{1}{m\gamma} [\mathbf{f}(0) e^{-\frac{1}{2}\gamma\Delta t} + \mathbf{f}(\Delta t)] (1 - e^{-\frac{1}{2}\gamma\Delta t}) + \mathbf{v}_{\text{coll}}(\Delta t)$$



Efeito do parâmetro  $\gamma$  (coeficiente de fricção) no movimento harmônico simples (ver  $\gamma = 0$ ).

Quando  $\gamma$  aumenta o movimento se torna um movimento Browniano (ver  $\gamma = 10$ ).

No GROMACS, além dos integradores leap-frog e velocity-Verlet, existe o Stochastic dynamic (sd) que é a dinâmica de Langevin, que pode ser usado como termostato se  $\gamma$  for pequeno ( $0.5 \text{ ps}^{-1}$  ou  $\tau = 2 \text{ ps} =$  inverso da constante de fricção).

Para  $\gamma$  grande a dinâmica é diferente da Newtoniana, mas ainda assim amostra o ensemble NVT, de uma forma mais probabilística, se aproximando do método Monte Carlo.

- O valor de  $\gamma$  pode ser calculado usando a Lei de Stoke para a hidrodinâmica:

$$\gamma = \frac{6\pi\eta a}{m}$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do solvente,  $a$  é o raio e  $m$  é a massa das moléculas do solvente.

- A partir dessa equação, estima-se o valor para água a temperatura ambiente de  $\gamma = 54.9 \text{ ps}^{-1}$ .
- Para simulações com dinâmica de Langevin com solvente implícito, ou seja sem moléculas de solvente, usa-se tipicamente  $\gamma = 5$  a  $20 \text{ ps}^{-1}$ .

# MD no ensemble NPT

Existem vários métodos que tentam adaptar a dinâmica molecular ao ensemble isotérmico-isobárico, NPT. Esses métodos, conhecidos como barostatos, em geral utilizam as mesmas idéias dos termostatos.

Os métodos são:

- Barostato de Berendsen;
- Barostato de Pistão ou de Andersen (equivalente ao de Nosé-Hoover e ao de Martyna-Tuckerman-Klein);
- Barostato de Parrinello-Rahman.

# Definição de pressão:

A expressão para a pressão pode ser deduzida a partir da Mecânica Estatística no ensemble canônico, descrito pela energia livre de Helmholtz  $F(N, V, T)$ . Nesse ensemble:

$$F = -k_B T \ln Z \quad \langle E \rangle = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} \quad p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V}$$

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\langle W \rangle}{V} \quad \text{onde } \langle W \rangle = -\frac{1}{3} \left\langle r \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle \quad \begin{array}{l} \text{é o Primeiro Virial} \\ \text{na forma escalar} \end{array}$$

$$\langle W \rangle = -\frac{1}{3} \left\langle \sum_{j>i} r_{ij} \cdot f_{ij} \right\rangle \quad \begin{array}{l} \text{Primeiro Virial na forma vetorial} \\ \text{(} i \text{ e } j \text{ são moléculas, pois forças} \\ \text{intramoleculares não contribuem para pressão)} \end{array}$$



# Definição de pressão:

Na prática a pressão não é um escalar, mas um tensor de segunda ordem:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix}$$

onde o elemento  $xy$  representa a força na direção  $y$  atuando num elemento de área com vetor normal na direção  $x$ . Então só para sistemas isotrópicos  $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz}$  e a pressão pode ser expressa como um escalar

$$P = \frac{\text{Tr}(\mathbf{P})}{3} = \frac{P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}}{3}$$

# MD no ensemble NPT: Método com acoplamento fraco

Também é conhecido como barostato de Berendsen.


Utiliza-se um barostato para aplicar uma renormalização em todas as coordenadas cartesianas das partículas (**CM das moléculas**) e dimensões da caixa em cada passo da simulação ou num intervalo  $\Delta t$ .

O Barostato é definido através da equação diferencial:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_0 - P) \quad \langle P \rangle = \text{constante}$$

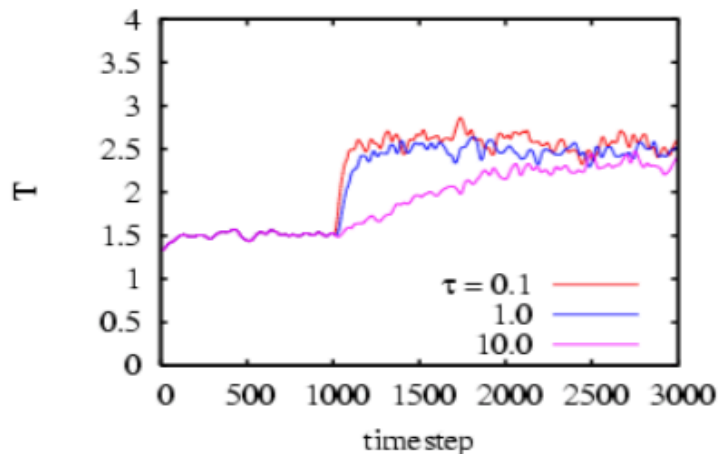
Que leva ao fator de renormalização, para sistemas isotrópicos, em cada direção é:

$$\eta = \left( 1 - \frac{\Delta t}{\tau} \gamma (P_0 - P) \right)^{1/3} \quad \text{onde } \gamma \text{ é a compressibilidade isotérmica do sistema.}$$

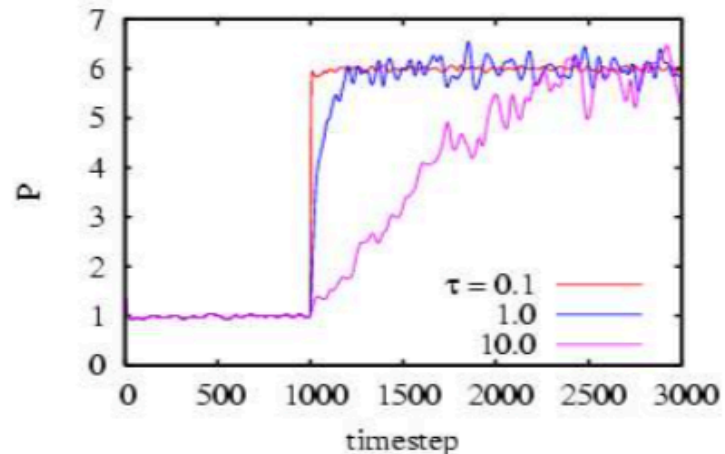
  $\tau_p$  **Fator de acoplamento efetivo**

- O termostato e barostato de Berendsen são completamente independentes.
- Novamente, quanto maior  $\tau_p$  mais fraco é o acoplamento. Note que  $\gamma$  não precisa ser o valor correto do sistemas, pois qualquer diferença nele pode ser atribuído ao  $\tau_p$ .
- O escalonamento isotrópico usa  $\eta$  igual em todas as direção. Assim o formato da caixa é mantido.
- O escalonamento anisotrópico usa  $\eta$  diferentes em cada direção. Assim o formato da caixa pode ser mudado entre cúbico e retangular. Esse tipo é muito usado para simulações de bicamadas lipídicas.

Berendsen thermostat



Berendsen barostat



# MD no ensemble NPT: Método sistema estendido

Também é conhecido como barostato de Andersen, similar ao termostato de Nosé-Hoover.

Adiciona-se às equações de movimento uma nova variável  $V$  e seu momento conjugado que através da energia potencial,  $U_V$ , e cinética,  $K_V$ , representam um pistão com inércia de pressão que controla sua taxa de fluxo de pressão. As posições de todas as partículas dependem dessa nova variável e é através desse acoplamento que o sistema original realiza uma troca dinâmica de energia com o reservatório de pressão.

$$\vec{s} = V^{1/3} \vec{r} \quad \text{e} \quad \vec{v} = V^{1/3} \dot{\vec{r}} \quad U_V = PV \quad K_V = Q\dot{V}^2 / 2$$

$$\langle P \rangle = \text{constante}$$

**Os barostatos de Nosé-Hoover e de Martyna-Tuckerman-Klein são ambos baseados no barostato de Andersen.**

Referências:

H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 72 (1980), 2384.

W. G. Hoover, Phys. Rev. A 31 (1986), 1695.

G. J. Martyna, D. J. Tobias and M. L. Klein, J. Chem. Phys. 101 (1994), 4177.

**O barostato de Parrinello-Rahman é uma variação do barostato de Andersen que permite a mudança de tamanho e formato da caixa de simulação.**  $V = \det \mathbf{H} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$

Não é muito utilizado em simulações de líquidos, mas é muito útil para simulação de sólidos, permitindo a mudança de simetria (fase).

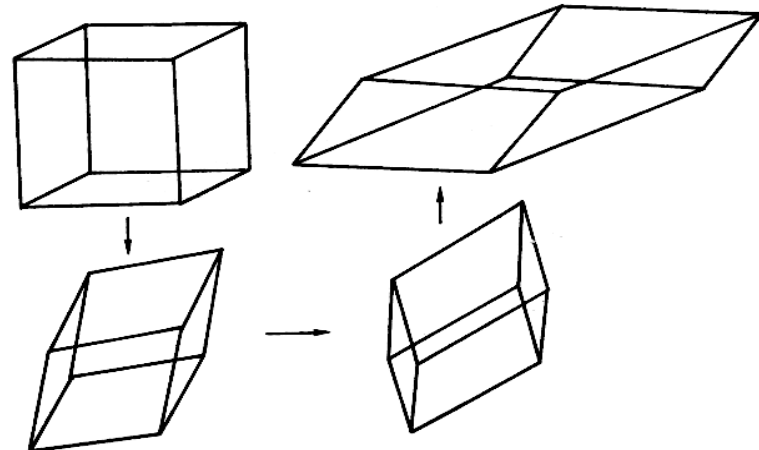
Referências:

M. Parrinello and A. Rahman:

(i) Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1196

(ii) J. Appl. Phys. 52 (1981) 7182

(iii) J. Chem. Phys. 76 (1982) 2662



# Sumário de MD nos ensembles NVT e NPT:

Para fazer uma dinâmica molecular no ensemble NVT, optar por: (i) integradores leap-frog ou velocity-Verlet juntamente com termostatos indicando a temperatura alvo e o coeficiente de acoplamento. Os termostatos mais indicados são v-scale e Nóse-Hoover. O Berendsen é muito popular, porém não apresenta flutuação correta de  $T$  para o ensemble NVT mas depende do coeficiente de acoplamento; (ii) integrador da dinâmica de Langevin com coeficiente de ficção pequeno.

Para fazer simulação no ensemble NPT, optar por: (i) barostato Berendsen ou Nóse-Hoover (isotrópico, semi-isoprópico xy acoplado ou anisotrópico) indicando a pressão alvo e o coeficiente de acoplamento. Se desejar mudar a simetria da caixa usar de Parrinello-Rahman.