

Simulação Computacional de Líquidos

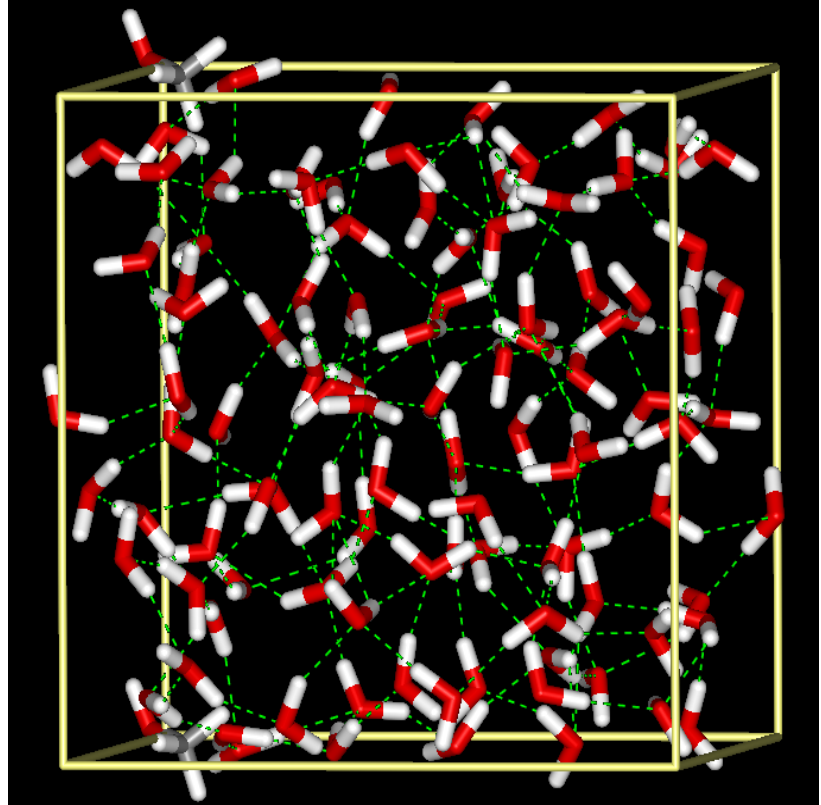
Profa. Kaline Coutinho

kaline@if.usp.br

Instituto de Física da USP

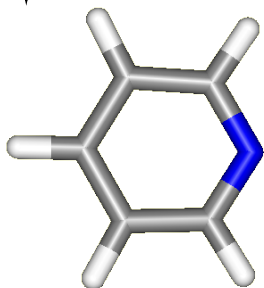
Aula 2: Introdução dos métodos aplicados ao estudo de materiais.

- Mecânica Quântica para gases e sólidos (continuação);
- Simulações para líquidos ou vários tipos de matéria mole.

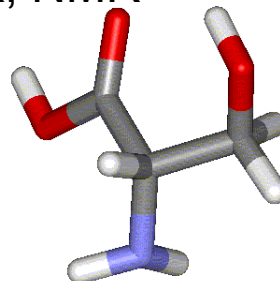


Que informação precisamos para os cálculos MQ?

★ Geometria inicial: Otimização, Raio-X, NMR



11 piridina			
N	0.00000	0.00000	-2.77598
C	1.13187	0.00000	-2.09318
C	1.19123	0.00000	-0.70717
C	0.00000	0.00000	0.00000
C	-1.19123	0.00000	-0.70717
C	-1.13187	0.00000	-2.09318
H	2.03630	0.00000	-2.67562
H	2.14100	0.00000	-0.20465
H	0.00000	0.00000	1.07562
H	-2.14100	0.00000	-0.20465
H	-2.03630	0.00000	-2.67562



14 Serina			
N	-0.44456	0.62443	2.37062
H	0.08681	0.15666	1.66345
H	-1.40176	0.33571	2.31397
C	-0.33642	2.05418	2.25062
H	-0.88785	2.51523	3.12960
C	-0.97319	2.68543	1.01727
O	-0.75930	3.80919	0.54970
O	-1.89994	1.92590	0.37251
H	-2.25915	2.41620	-0.38637
C	1.13513	2.54032	2.31719
H	1.67631	2.01216	3.14864
H	1.64735	2.34617	1.33879
O	1.19334	3.90379	2.65740
H	0.81473	4.41105	1.92401

★ Conjunto de funções base:
6-31G*, aug-cc-pVDZ, etc

★ Método de cálculo: HF, MP2, DFT(B3LYP), etc

Nesta disciplina usaremos B3LYP/6-31G*

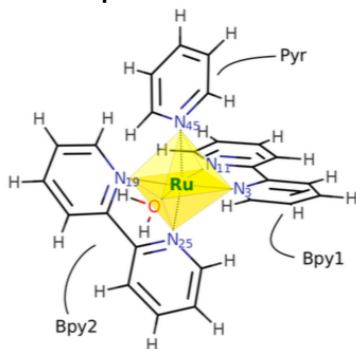
O que se pode calcular?

- Propriedades estruturais, com: estrutura mais estáveis e estados de transição,
- Propriedades elétricas, magnéticas e eletrônicas,
- Espectros: vibracional (infra-vermelho), eletrônico (UV-visível) e rotacional (microondas),
- Entre outras.

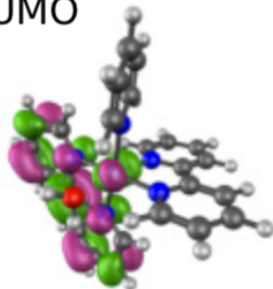
Os efeitos térmicos e intermoleculares são desprezados.

Exemplo:

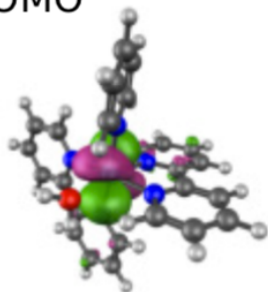
Complexo Ru^{II}



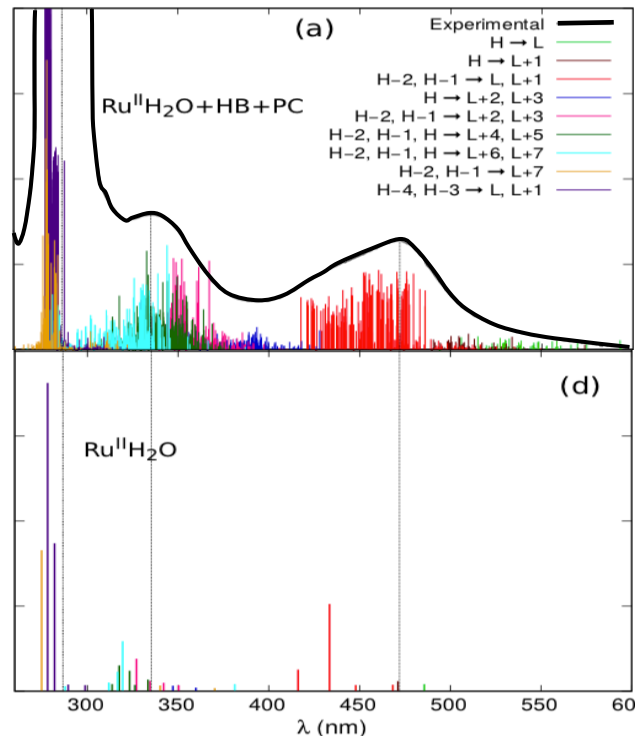
LUMO



HOMO



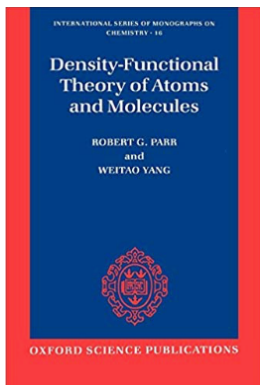
em água



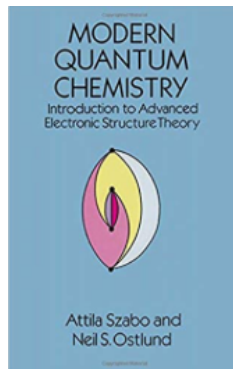
Exemplo: 55 átomos, 880 funções de base: 2 dias (CPU com 8 proc.) para otimizar a geometria com HF ou DFT e para calcular o espectro de absorção UV-visível com TD-DFT. Tese doutorado: L. R. Franco (2016-2020)

Sugestão de bibliografia:

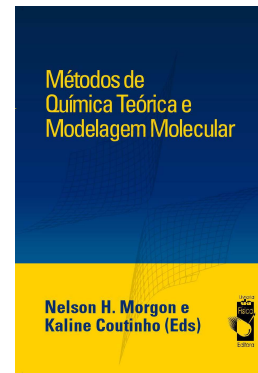
Descrição detalhada dos vários métodos para resolver a equação de Schrödinger → muitos livros texto. Algumas sugestões:



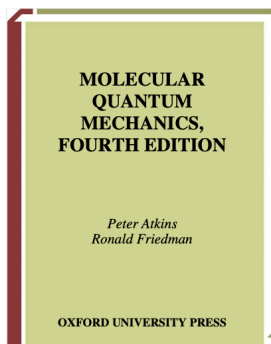
Parr & Yang:
Density matrices, Density-functional theory (DFT), Thomas-Fermi and related models; Kohn-Shan method



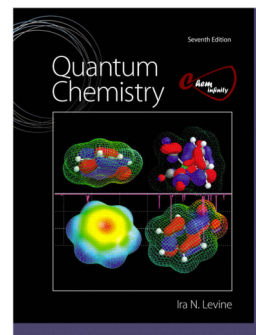
Szabo & Ostlund:
BO, Hartree-Fock (HF), Pós-HF: Interação de Configuração (CI), Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MP), Função de Green



Morgon & Coutinho: (em português)
HF, Semi-empíricos, DFT, MP, CI, GVB, Monte Carlo Quântico, MC, MD, QM/MM, Docking



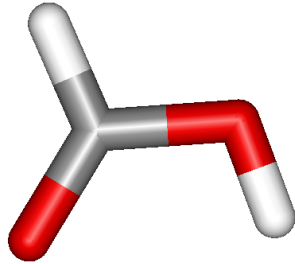
Atkins & Friedman: QM, BO, HF, Pós-HF, DFT, Semi-empírico, Campo de Força(MM), QM/MM, Espectroscopia, Propriedades Eletrônicas



Levine:
QM, BO, HF, Pós-HF, Semi-empírico

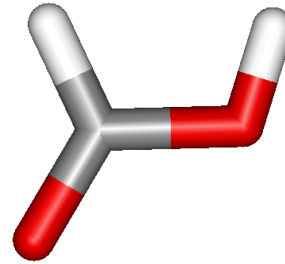
Cuidado: Isômeros rotacionais

Rotâmeros do ácido fórmico:



HO (*trans*)

e



HH (*cis*).

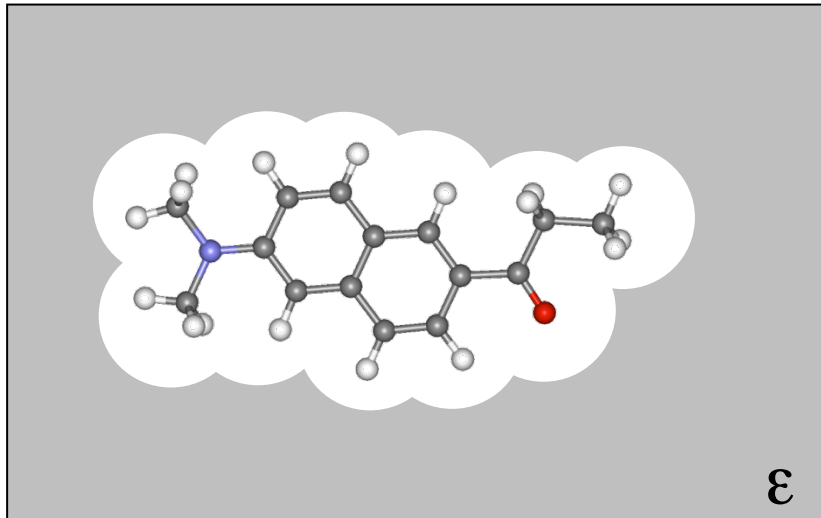
Otimizados com cálculo quântico no nível MP2/aug-cc-pVDZ e com os cálculos de frequências identificamos que ambos isômeros são estáveis e apresentam uma estabilidade relativa de $\Delta G_{\text{gas}}(\textit{trans} \rightarrow \textit{cis}) = 4.0$ kcal/mol. Os momentos de dipolo calculados são $\mu_{\textit{trans}} = 1.74\text{D}$ e $\mu_{\textit{cis}} = 4.46\text{D}$. Sendo assim, em solução aquosa a forma *cis*, com maior dipolo, pode ser a mais estável.

O que se pode melhorar?

Os efeitos térmicos e intermoleculares são desprezados.

- ★ Parte dos efeitos térmicos pode ser incluída através das correções vibracionais nos cálculos quânticos.
- ★ Parte dos efeitos do meio (interações intermoleculares) pode ser incluído através do modelo contínuo polarizável (PCM).

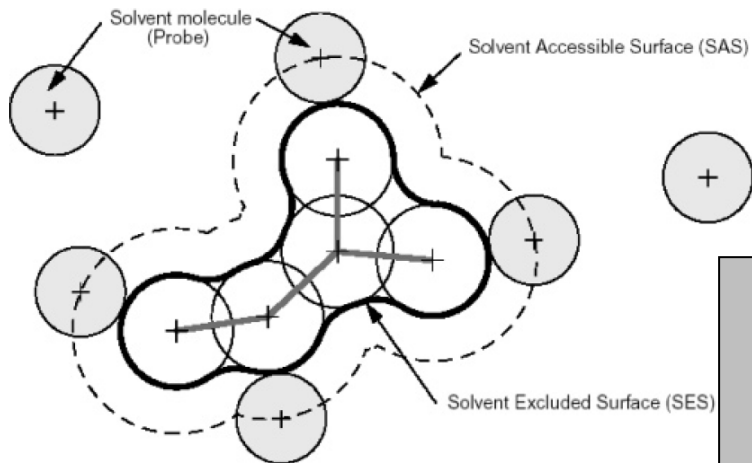
Nesta disciplina
usaremos:
B3LYP/6-31G*
SCRF=(PCM,
Solvent=water)



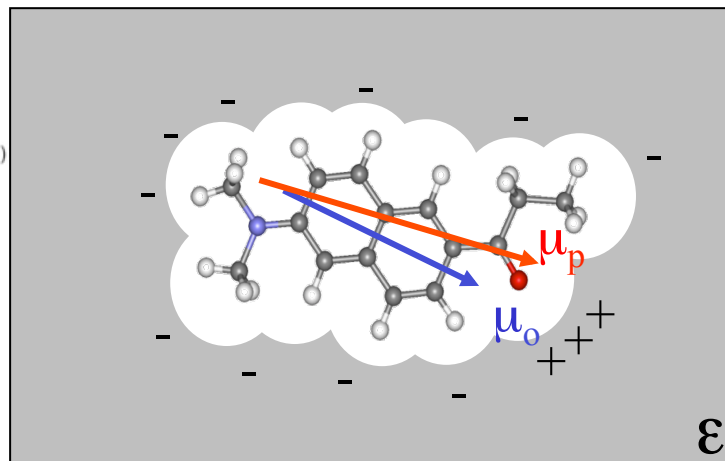
Modelo contínuo polarizável, SCRF=(PCM,solvent=water)

Aspectos importantes:

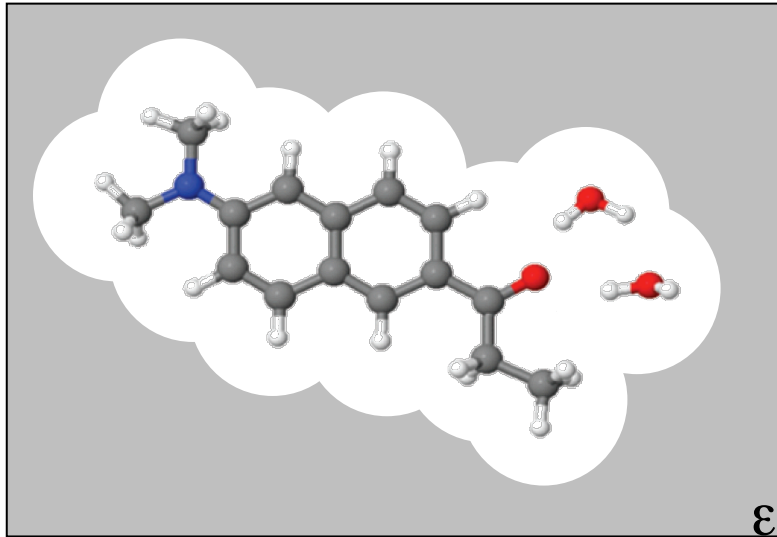
Cavidade (raios de van der Waals dos átomos do soluto e densidade do solvente).



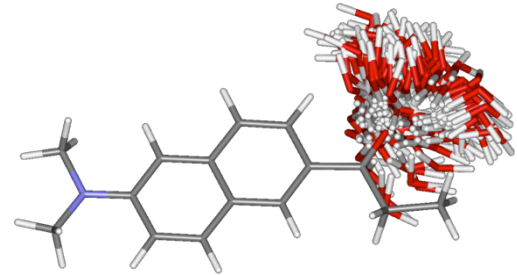
Campo de reação auto consistente (o soluto polariza o meio e o meio polariza o soluto).



Uma forma de melhorar o modelo contínuo é incluir as interações específicas, porque todas as interações quânticas entre soluto-solvente são incluídas.



Como gerar a possível conformação soluto-solvente?



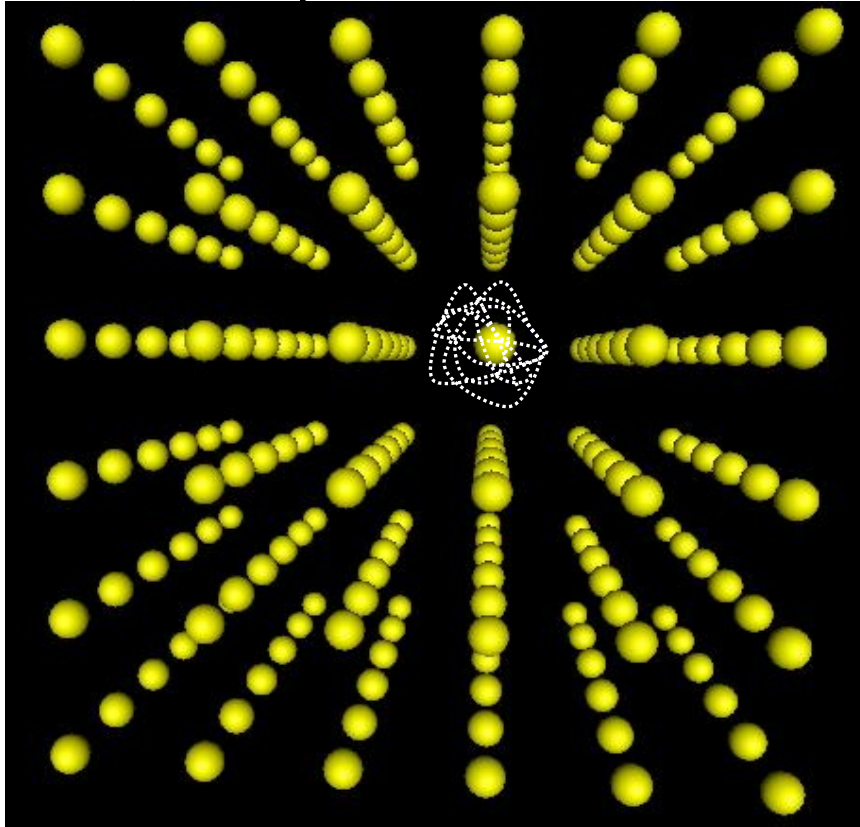
Aglomerados otimizados x **Amostragem de líquidos**

Não são iguais, pois não fornecem as mesmas propriedades.

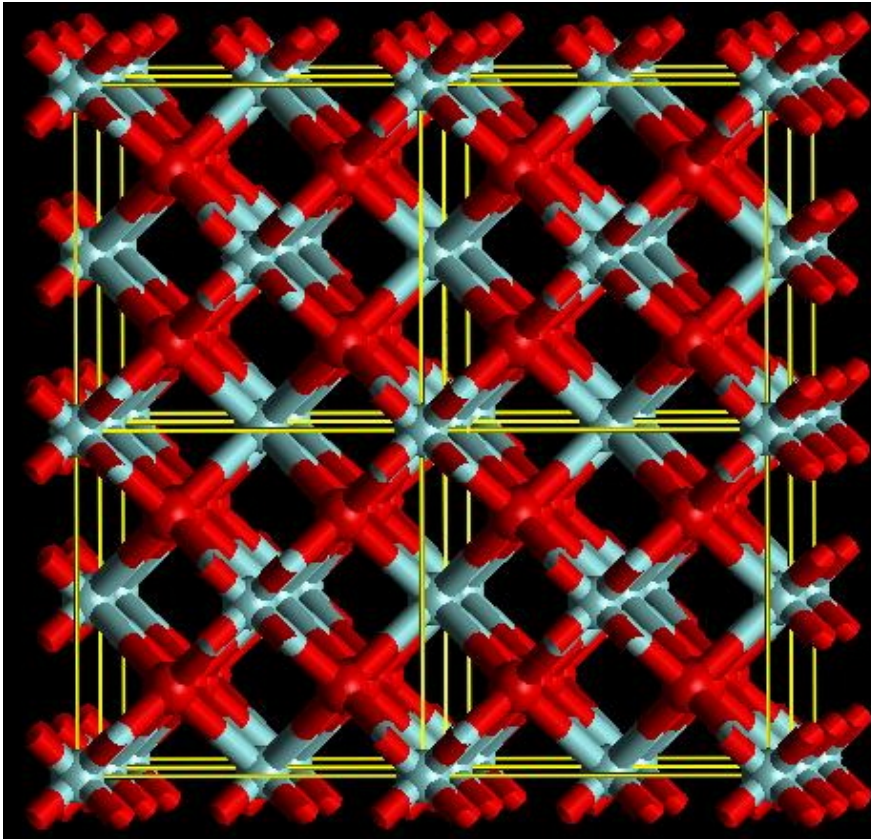
Coutinho, et al. JMS (Theochem) 466, 69 (1999).

Características dos Sólidos

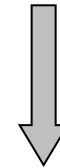
✦ Pequena mobilidade



✦ Periodicidade



Por simplificação, estuda-se o sólido cristalino com apenas uma célula unitária.



Cálculos Quânticos

Só os efeitos térmicos são desprezados.

O que se pode calcular ?

- Estrutura, defeitos, superfícies,
- Propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas,
- Espectros: vibracional (infra-vermelho) e eletrônico (UV-visível),
- Etc.

Os efeitos térmicos são desprezados.

Características dos Líquidos

✦ Grande mobilidade

✦ Alta densidade

✦ Não tem periodicidade

Como os efeitos térmicos e intermoleculares **NÃO PODEM SER DESPREZADOS**, os estudos dos líquidos devem se basear em **métodos estatísticos** com grande quantidade de moléculas que descrevem a estrutura do líquido.

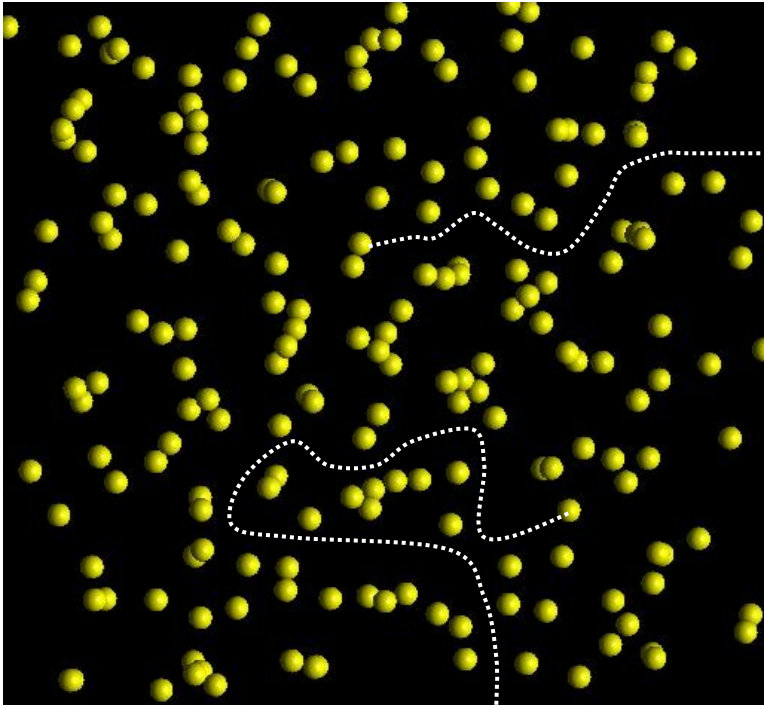
Como definir a estrutura de um líquido ?



Mecânica Estatística



Simulação Computacional

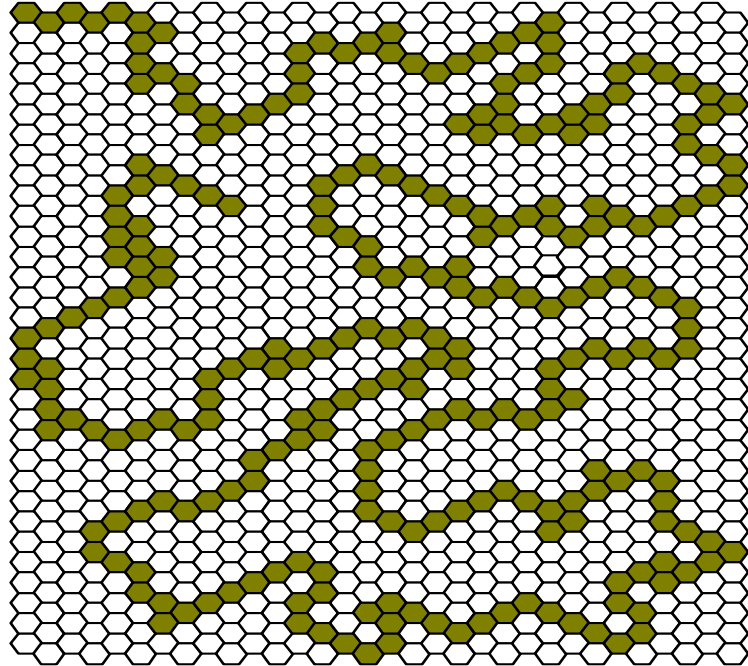


Princípios da Mecânica Estatística

As propriedades são médias em trajetórias

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U$$

Ilustração do espaço de configurações



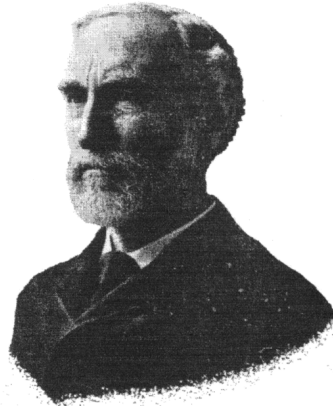
Ludwig Boltzmann

Boltzmann (1844-1906)
desenvolveu os
fundamentos da
mecânica estatística
baseado no conceito
atomístico da matéria.

$\diamond = \Gamma = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ coordenadas de todos os átomos

Princípios da Mecânica Estatística

As propriedades são médias em ensemble

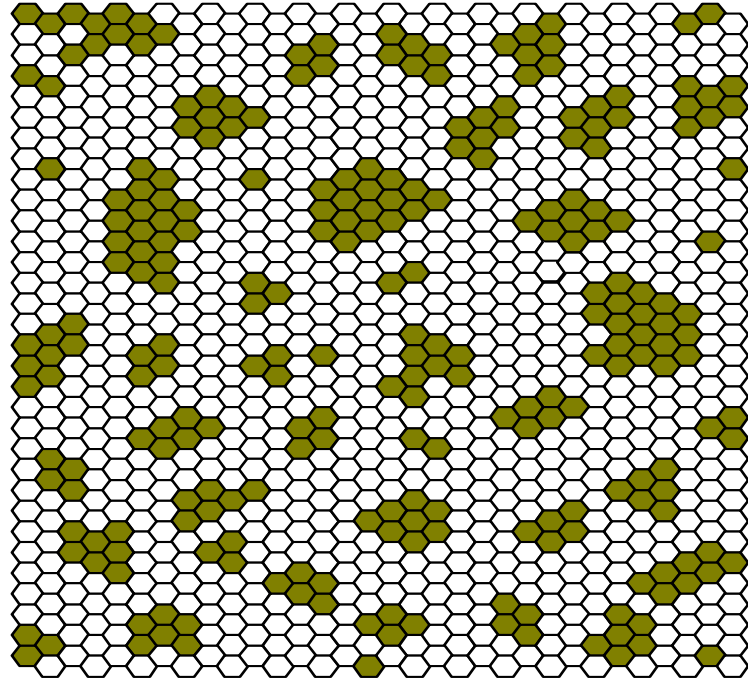


J. Willard Gibbs

Gibbs (1839-1903)
desenvolveu os
fundamentos da
mecânica estatística
baseado no conceito
de conjuntos
(ensemble).

$$P_{NVT}(U_i) = e^{(-U_i/kT)} / Z$$

Ilustração do espaço de configurações



$\odot = \Gamma = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ coordenadas de todos os átomos

Técnicas de Simulação

Início nos anos 50

Idéias de Boltzmann →

Dinâmica Molecular

Técnica determinística

Se baseia na solução das equações de movimento para N moléculas interagentes através do potencial $U(r)$.

Idéias de Gibbs →

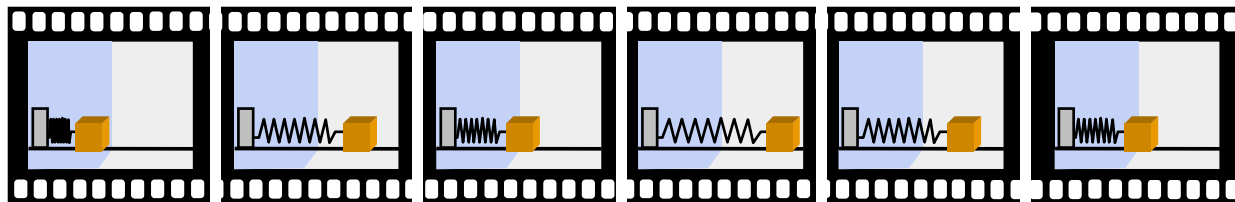
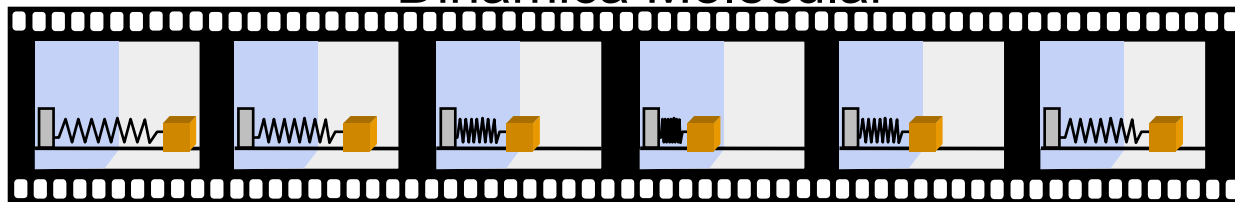
Monte Carlo

Técnica probabilística

Se baseia na distribuição de Boltzmann no equilíbrio termodinâmico para N moléculas interagentes através do potencial $U(r)$.

Ilustração de uma série fotográfica de uma sistema em equilíbrio (massa-mola).

Dinâmica Molecular



Monte Carlo

Acima, as fotos são apresentadas seguindo uma ordem temporal (Dinâmica Molecular).

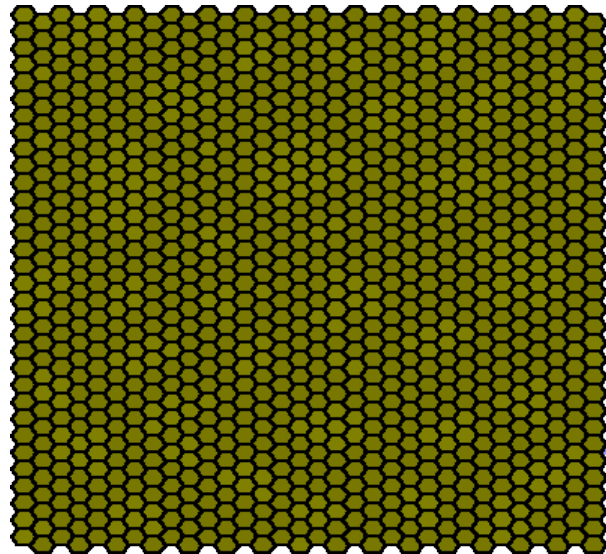
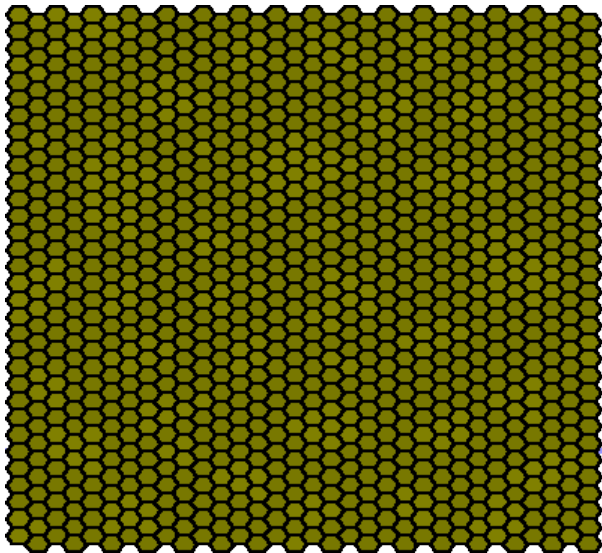
Abaixo, as mesmas fotos são apresentadas seguindo uma ordem aleatória. Neste caso, o conceito de sucessão temporal deixa de existir (Monte Carlo).

Em simulações infinitas todo o espaço de configurações é visitado.

Portanto

Dinâmica Molecular

= Monte Carlo



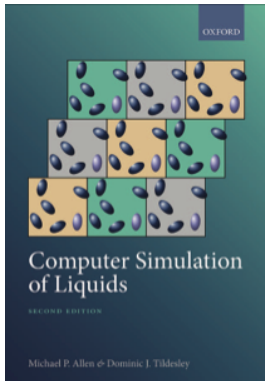
$$A_{obs.} = \langle A \rangle_{temporal} = \langle A \rangle_{ensemble}$$

Princípio da Ergodicidade

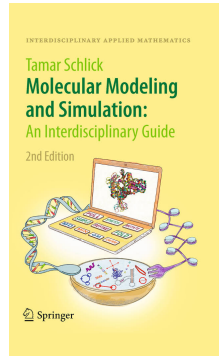
Sugestão de bibliografia:

Descrição detalhada dos métodos utilizados nas simulação computacional com Mecânica Molecular → muitos livros texto.

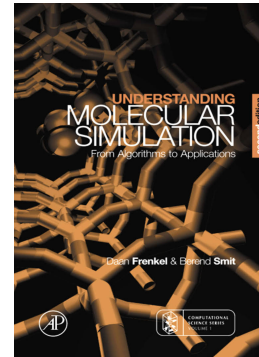
Algumas sugestões:



Allen & Tildesley:
Statistical Mechanics, MC, MD, Tricks, Data Analyses, Advanced Techniques, Non-equilibrium MD, Brownian Dynamics, Quantum simulations, Applications



Schlick:
Biomolecular Structure, QM, Force Field, Minimization Methods, MC, MD



Frenkel & Smit:
Statistical Mechanics, MC, MD, Ensembles, Free Energy, Advanced Techniques

