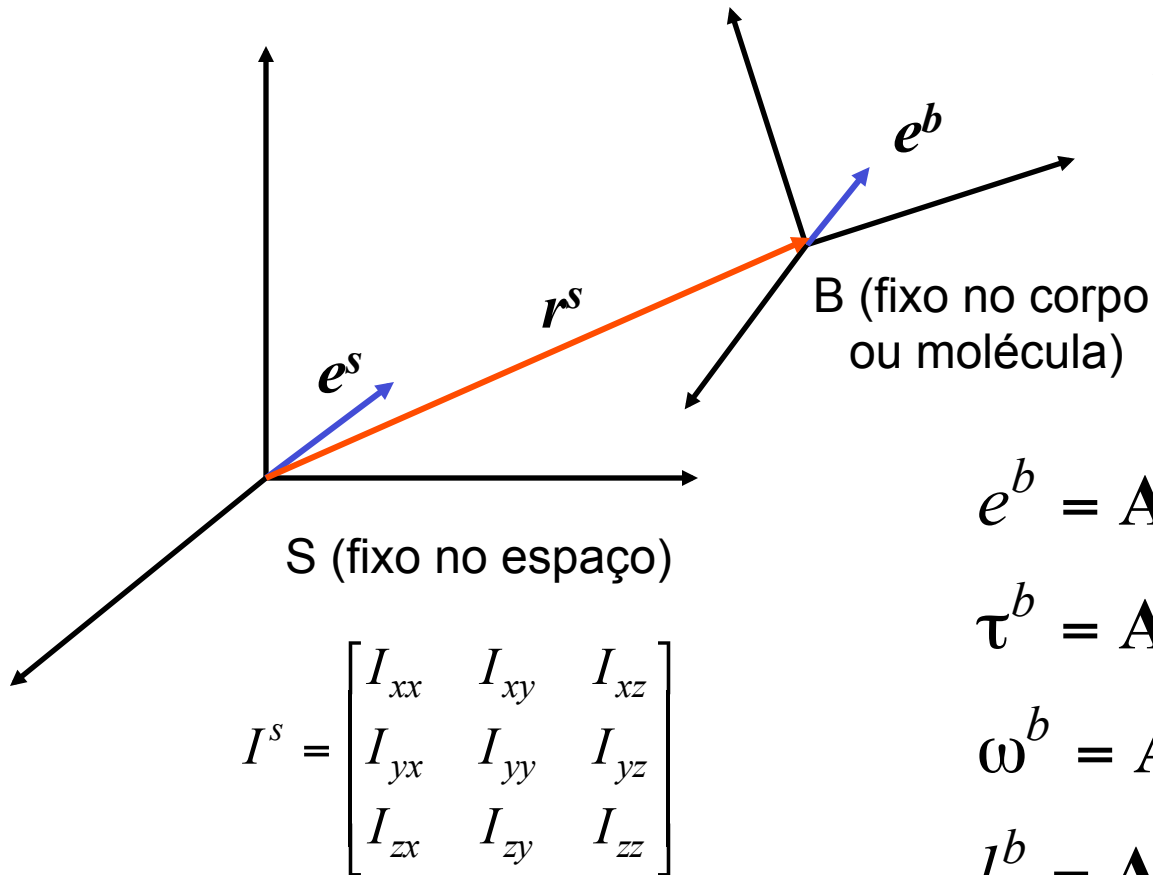


Dinâmica Molecular

(Rotação, Corpos rígido e semiflexíveis.

Ensembles: NVT e NPT)

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

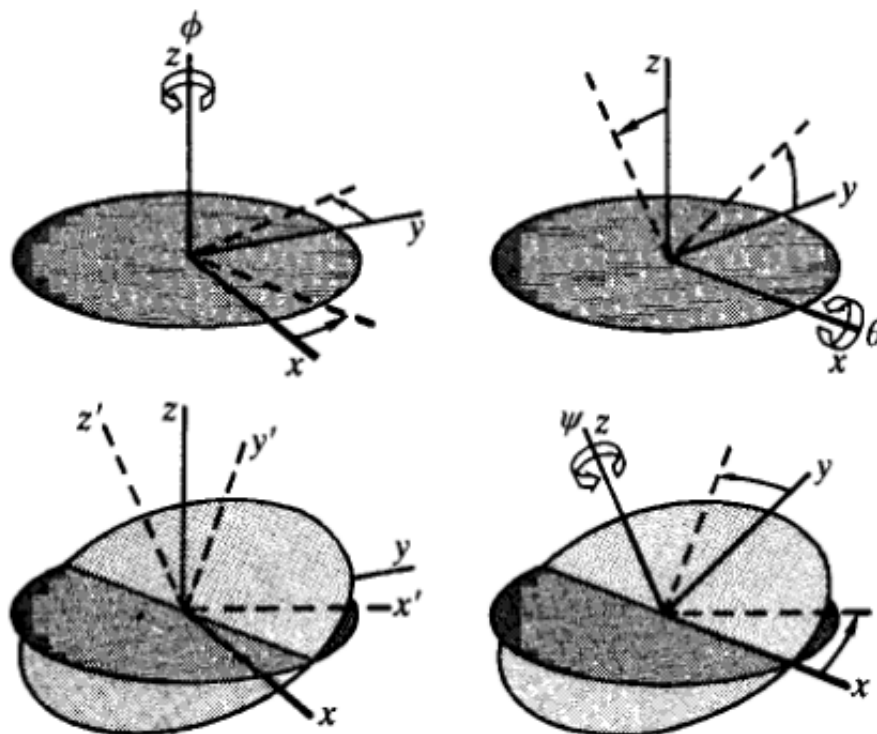


Fig. 3.4 Definition of Euler angles.

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

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

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

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

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 π !!!

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 quartenários:

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

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.

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 $\mathbf{Q}(t)$

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

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

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

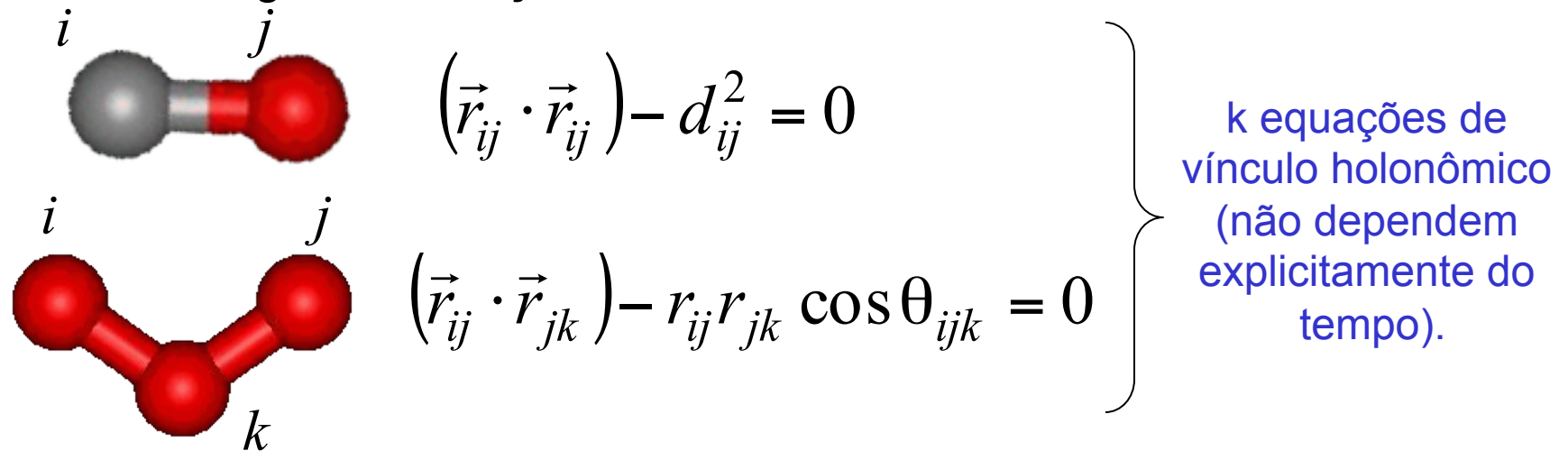
$$\mathbf{Q}(t + \partial t / 2) = \mathbf{Q}(t) + (\partial t / 2) \dot{\mathbf{Q}}(t)$$

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

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.



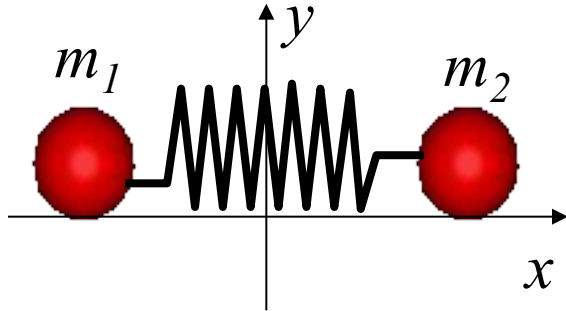
Pode-se gerar $3N-k$ coordenadas generalizadas independentes:

3N equações dependentes
ou acopladas



$3N-k$ equações independentes
ou desacopladas

Exemplo: Duas massas e uma mola



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

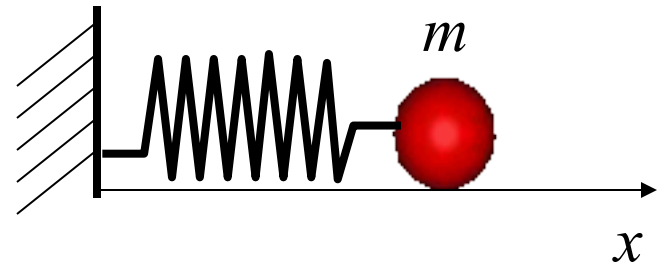
$$m_2 \ddot{x}_2 = -k(\Delta x_1 + \Delta x_2)$$

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

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

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

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



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

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

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

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:

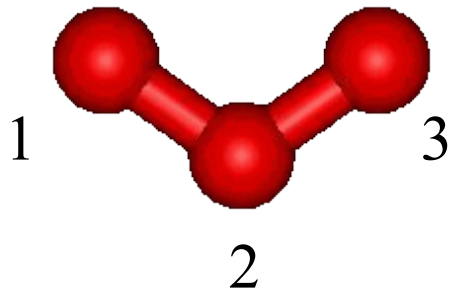
APROXIMAÇÃO DINÂMICA DOS VÍNCULOS

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

- 1) Resolver as equações sem vínculo num δt ;
- 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 δt .

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 λ são multiplicadores de Lagrange desconhecidos.

Implementado no Verlet:

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

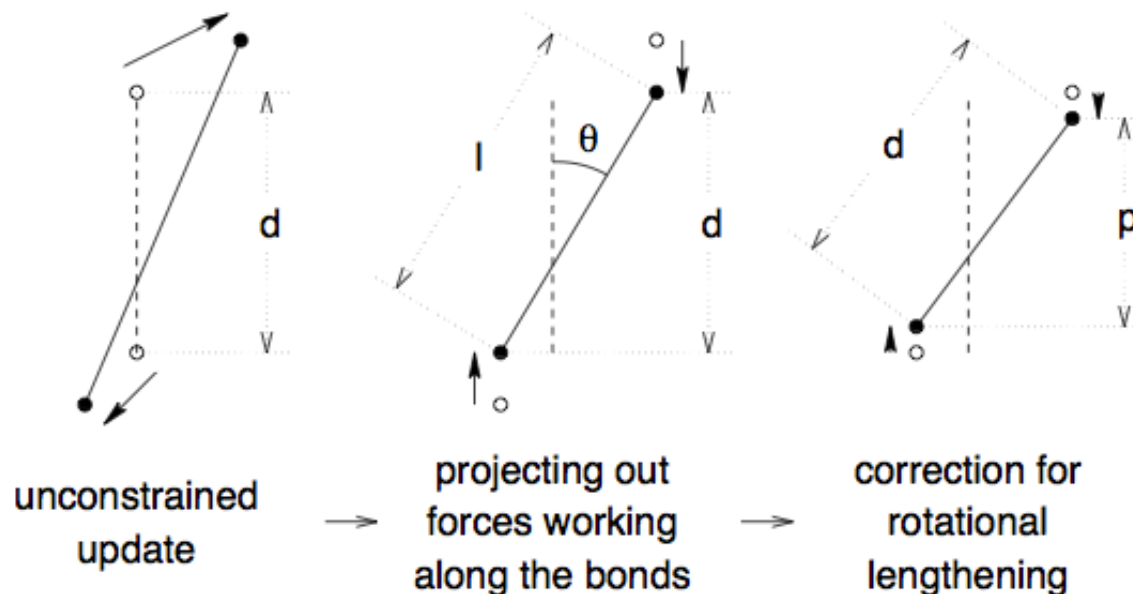
$$r_{12}(t + \partial t) = r_{12}^{free}(t + \partial t) + \partial t^2 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \lambda_{12} r_{12}(t)$$

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

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

1) De forma iterativa pois λ_{12} e λ_{23} são proporcionais a δt^2 e λ_{12}^2 e λ_{23}^2 são proporcionais a δt^4 .

2) LINCS = Linearizar e resolver através da inversão de uma matriz 2×2 ($n_c \times n_c$) em cada δt . 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]

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

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

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

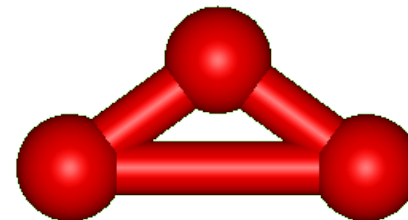
$$\Delta r_{ij} \ll r_{ij} \quad \text{ou} \quad \lambda \ll 1$$

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

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 $\Rightarrow$

Algoritmo Velocidade de Verlet ou Leapfrog

Rotação $\Rightarrow$ Quartenário

- **Molécula semi-flexível:**

Translação nos átomos $\Rightarrow$

Algoritmo Velocidade de Verlet ou Leapfrog

Vínculo $\Rightarrow$ Algoritmo **LINCS**, SHAKE, RATTLE

- **Molécula flexível:**

Translação nos átomos $\Rightarrow$

Algoritmo Velocidade de Verlet ou Leapfrog

Algoritmos usam Método de Diferenças Finitas:

- **Escolha do Δt :**

É aconselhável que Δt 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 ω_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 Δt :**

- Para átomos

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

- Para moléculas rígidas

 - $\Rightarrow$ Translação e rotação $\Rightarrow 0.005 \text{ ps}$

- Para moléculas semi-flexíveis (ligações rígidas)

 - $\Rightarrow$ Translação, rotação e torção $\Rightarrow 0.002 \text{ ps}$

- Para moléculas flexíveis

 - $\Rightarrow$ Translação, rotação, torção e vibração

 - $\Rightarrow 0.0005 \text{ ps}$ (sem Hs) ou 0.0001 ps (com Hs)

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.

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

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

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

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

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

Que leva ao fator de renormalização, λ :

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

N_{gl} = no. de graus de liberdade

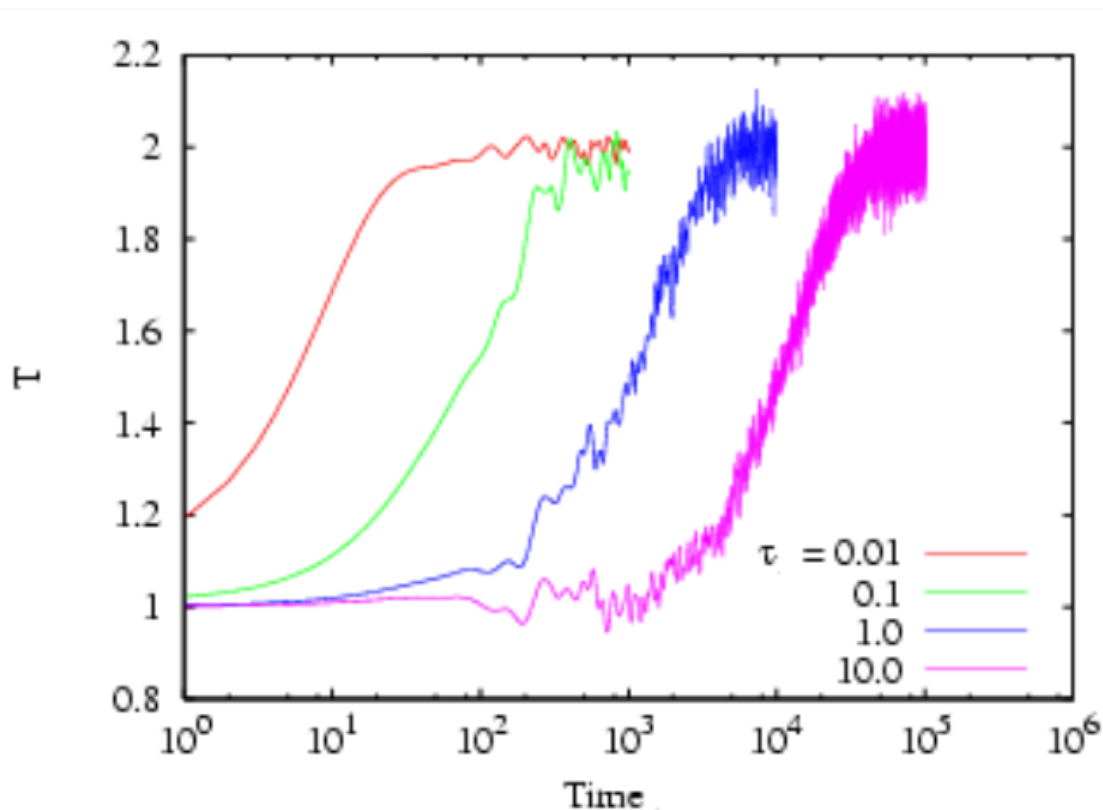
C_V = capacidade calorífica

Disciplina: SiComLiMol

τ_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 τ_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 τ_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].

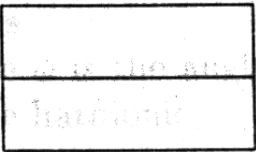
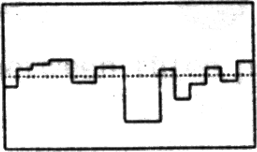
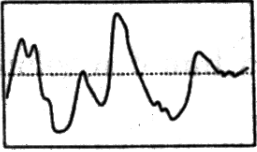
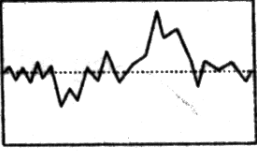
$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau} + 2 \sqrt{\frac{KK_0}{N_{gl}}} \frac{dW}{\sqrt{\tau}}$$

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

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

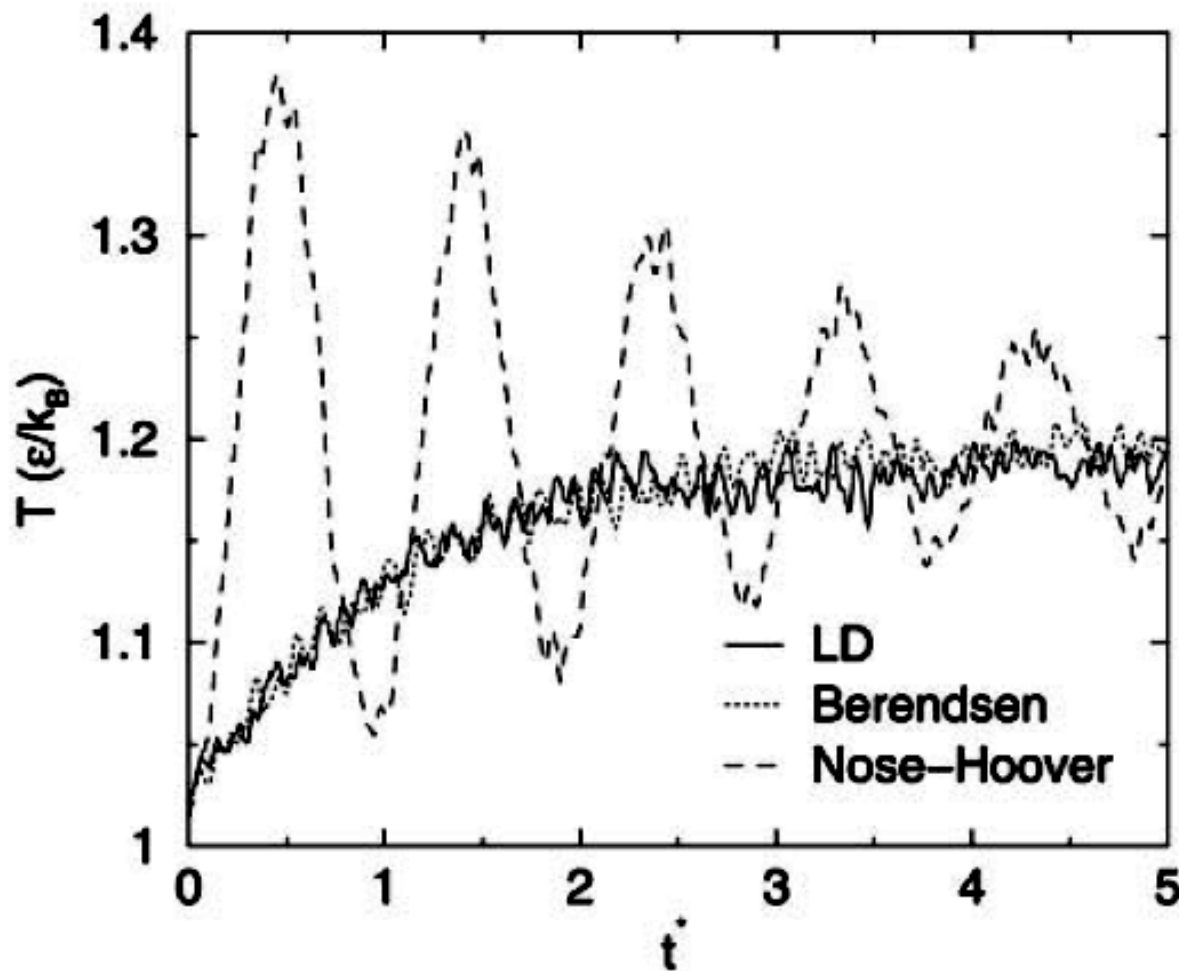
Sumário dos Termostatos

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 τ
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 (LD = dinâmica de Langevin) para uma sistema de 8000 partículas de Lennard-Jones.



Spoel, Lindahl, Hess, Groenhof, Mark, Herman, Berendsen, 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 Δt 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.
- 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 τ e dura $d\tau$, o átomo ganha uma velocidade aleatória

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

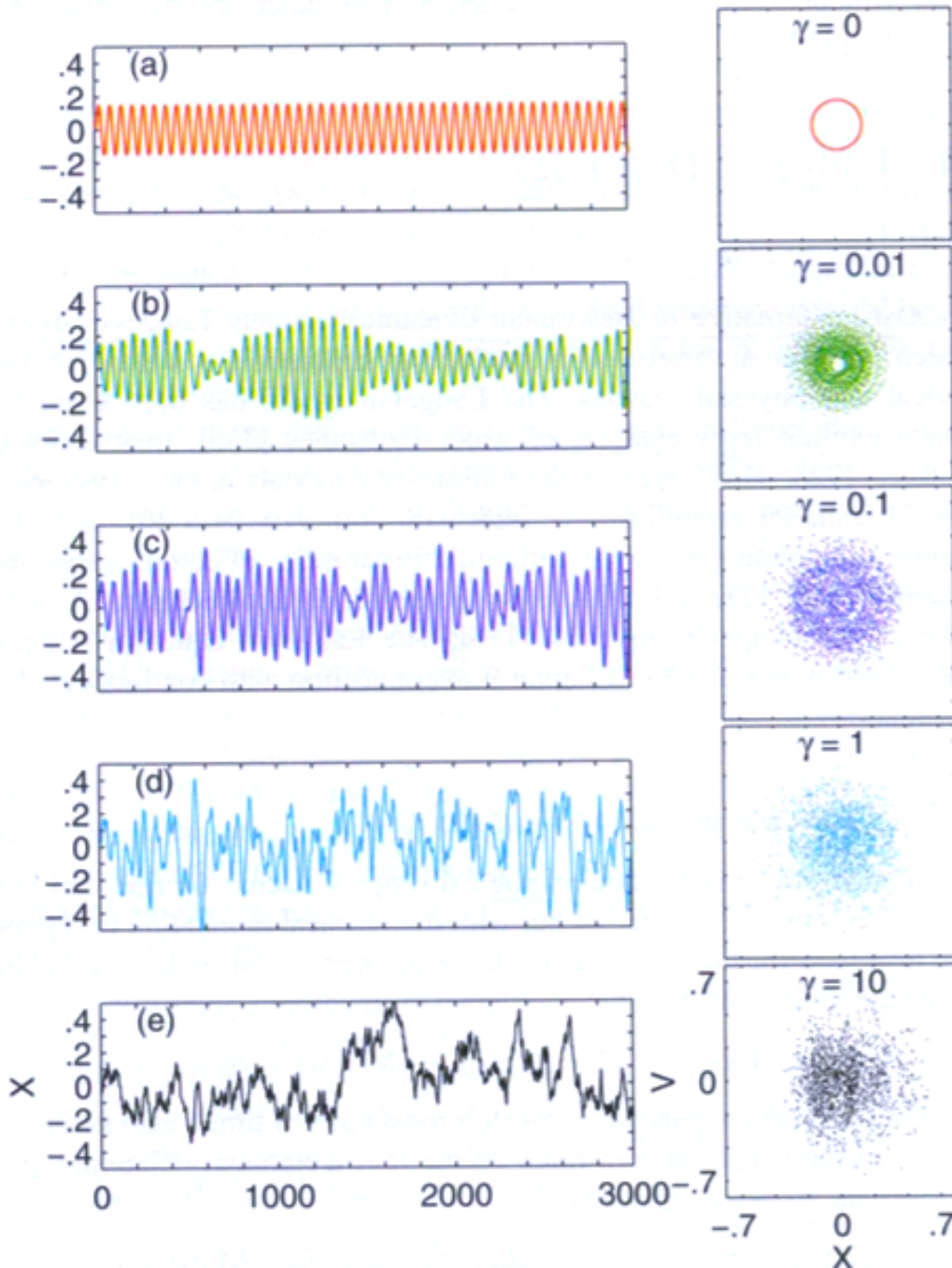
e após a colisão a velocidade decai exponencialmente

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

- Assim, é determinar os deslocamentos, $\mathbf{r}_{\text{coll}}(\Delta t)$, e ganhos de velocidade, $\mathbf{v}_{\text{coll}}(\Delta t)$, aleatórios associado as colisões num intervalo Δt 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 γ no movimento harmônico simples (ver $\gamma = 0$).

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

- O valor de γ pode ser calculado usando a Lei de Stoke para a hidrodinâmica:

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

onde η 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 usa-se tipicamente $\gamma = 5$ a 20 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:

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

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

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

$$\langle W \rangle = -\frac{1}{3} \left\langle \sum_{j>i} r_{ij} F_{ij} \right\rangle \quad \text{Primeiro Virial na forma vetorial}$$

(*i e j* são moléculas, pois forças intramoleculares não contribuem para pressão)

$$E_{cin} = \frac{3}{2} Nk_B T$$

Teorema de Equipartição de Energia

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

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

MD no ensemble NPT: Método com acoplamento fraco

Também é conhecido como barostato de Berendsen.

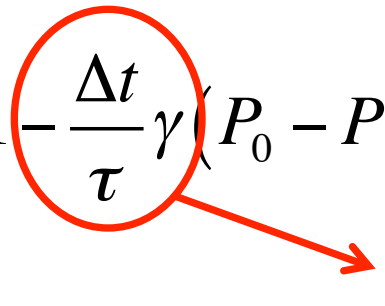
Utiliza-se um barostato para aplicar uma renormalização em todas as coordenadas cartesianas das partículas (**moléculas**) e dimensões da caixa em cada passo da simulação ou num intervalo Δt .

O Barostato é definido através da equação diferencial:

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

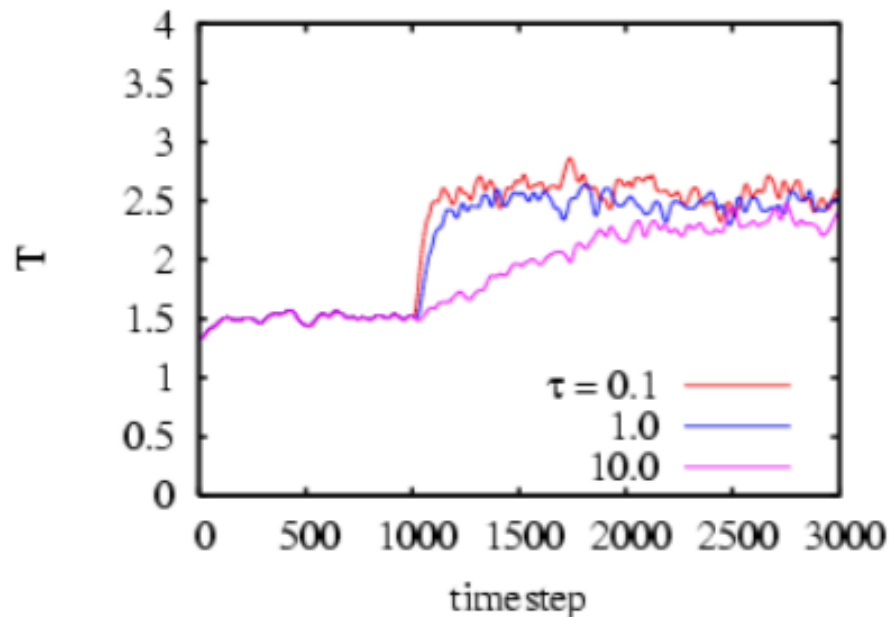
Que leva ao fator de renormalização, para sistemas isotrópicos, em cada direção é:

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

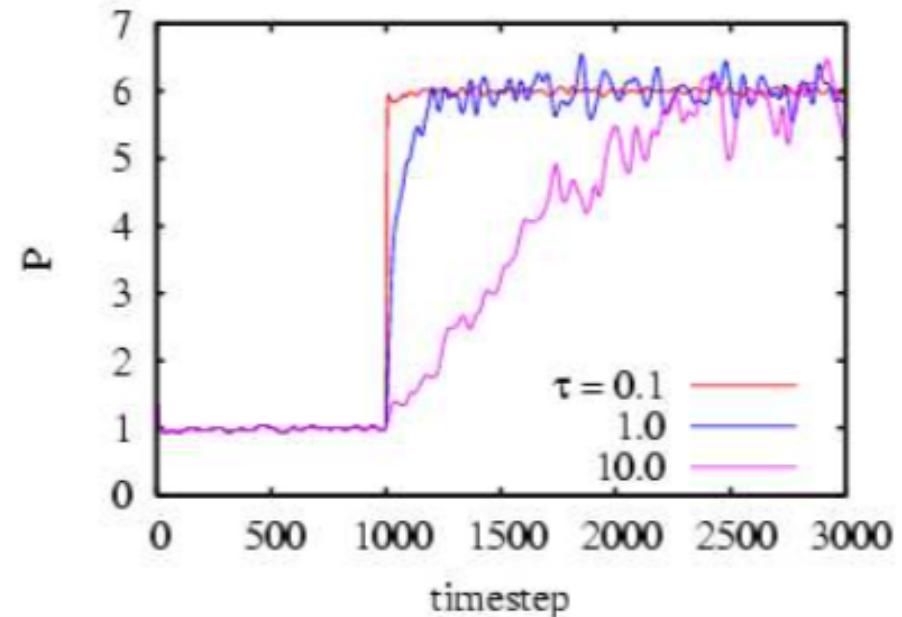
 τ_p Fator de acoplamento efetivo

- O termostato e barostato de Berendsen são completamente independentes.
- Novamente, quanto maior τ_p mais fraco é o acoplamento. Note que γ não precisa ser o valor correto do sistemas, pois qualquer diferença nele pode ser atribuído ao τ_p .
- O escalonamento isotrópico usa η igual em todas as direção. Assim o formato da caixa é mantido.
- O escalonamento anisotrópico usa η 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

