

Simulação Computacional dos Materiais

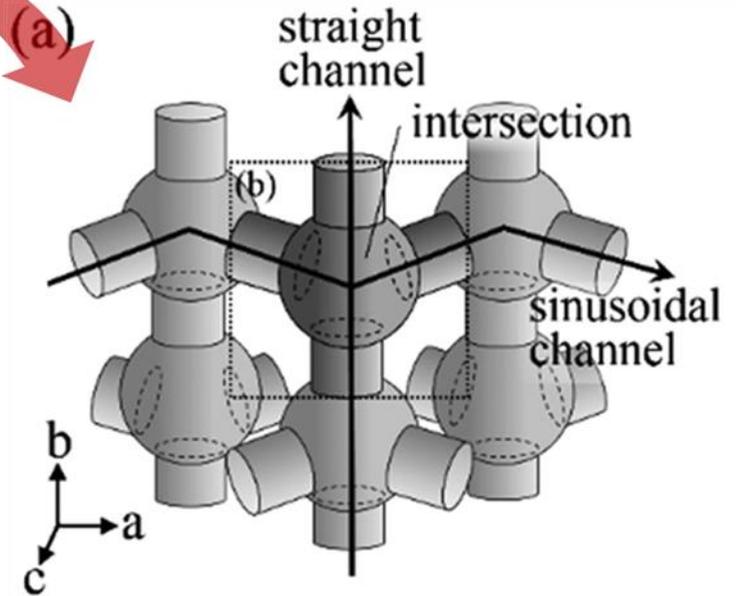
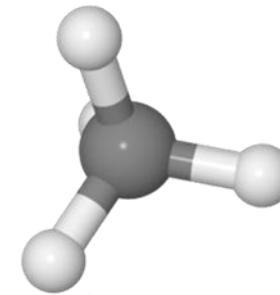
Caetano Rodrigues Miranda

Henrique Musseli Cezar

IFUSP

crmiranda@usp.br

AULA 14 – 02/10/2020



sampa



Recapitulando Metropolis Monte Carlo

Queremos amostrar estados com a distribuição de Boltzmann

$$p_{\mu}^{\beta} \equiv \frac{\exp[-\beta U_{\mu}]}{\sum_{\nu} \exp[-\beta U_{\nu}]}$$

Pois assim podemos calcular médias de ensemble como médias comuns

$$\langle A \rangle_{N_{MCS}} = \frac{1}{N_{MCS}} \sum_{i=1}^{N_{MCS}} A(\mathbf{R}_i^N)$$

Fazemos isso com um esquema de **aceitação e rejeição** onde a probabilidade de mudar de um estado o para o estado n é

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n)$$

Impondo o balanço detalhado, garantimos que a distribuição amostrada é a de Boltzmann

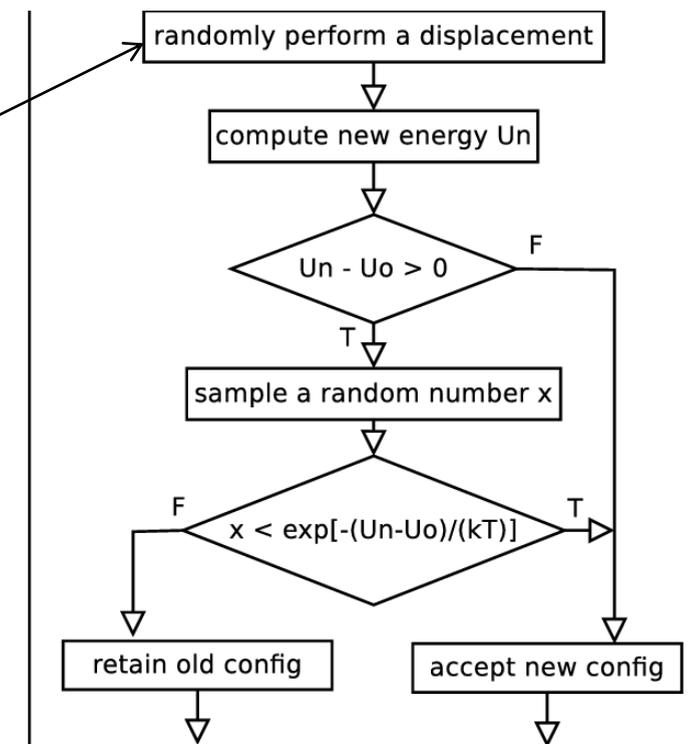
$$p_o^{\beta} \pi(o \rightarrow n) = p_n^{\beta} \pi(n \rightarrow o)$$

Assumindo probabilidades iguais α de gerar as configurações em ambas as direções, chegamos na razão das taxas de aceitação que pode ser descrita pelo critério de Metropolis

$$acc(o \rightarrow n) = \begin{cases} \exp\{-\beta [U(\mathbf{R}_n^N) - U(\mathbf{R}_o^N)]\} & \text{se } U(\mathbf{R}_o^N) < U(\mathbf{R}_n^N) \\ 1 & \text{se } U(\mathbf{R}_o^N) \geq U(\mathbf{R}_n^N) \end{cases}$$

diferentes tipos de movimento:

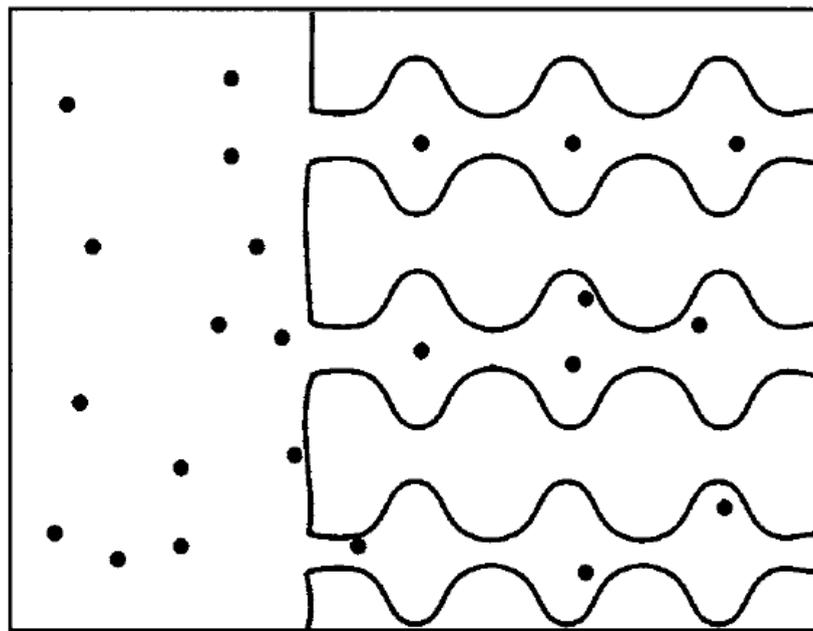
- translação
- rotação
- compressão/expansão de V



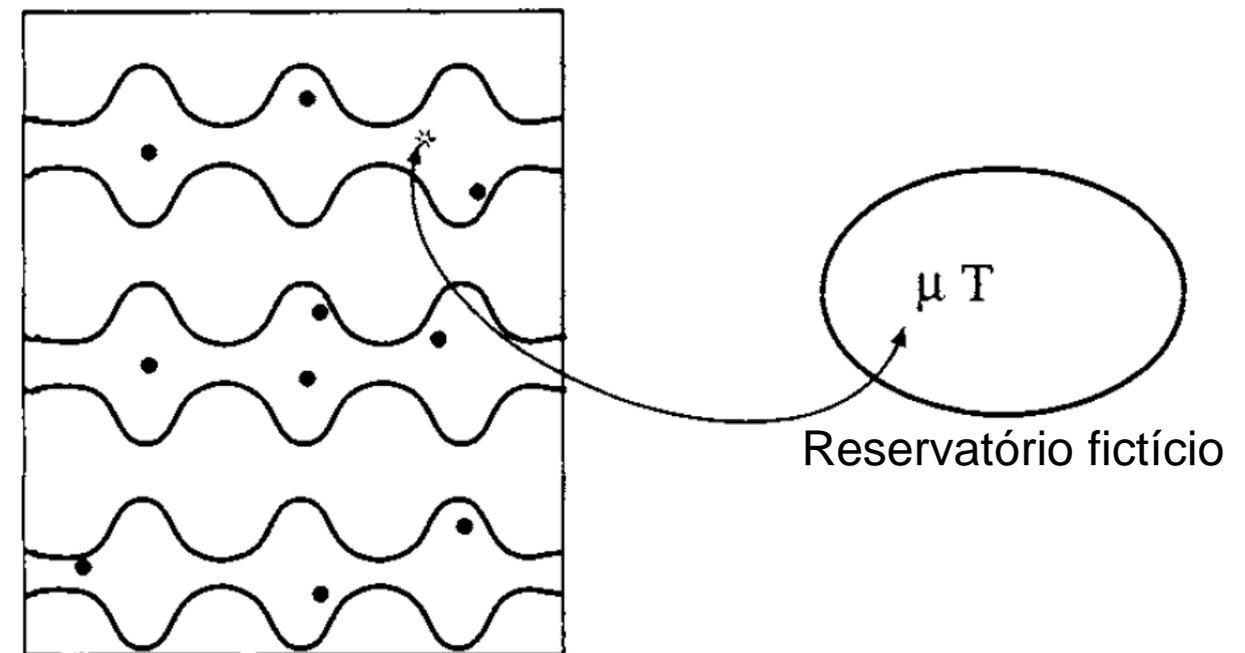
Simulações no ensemble Grande-Canônico

- No próximo laboratório iremos estudar a adsorção de metano em um sistema sólido poroso
- O ensemble natural para esse tipo de simulação é o ensemble grande canônico onde o potencial químico (μ) volume (V) e temperatura (T) são mantidos constantes
- No laboratório, temos um reservatório de gás a uma certa temperatura e pressão
- O gás do reservatório está em equilíbrio com o sistema poroso quando o potencial químico e temperatura são os mesmos

Sistema “real”



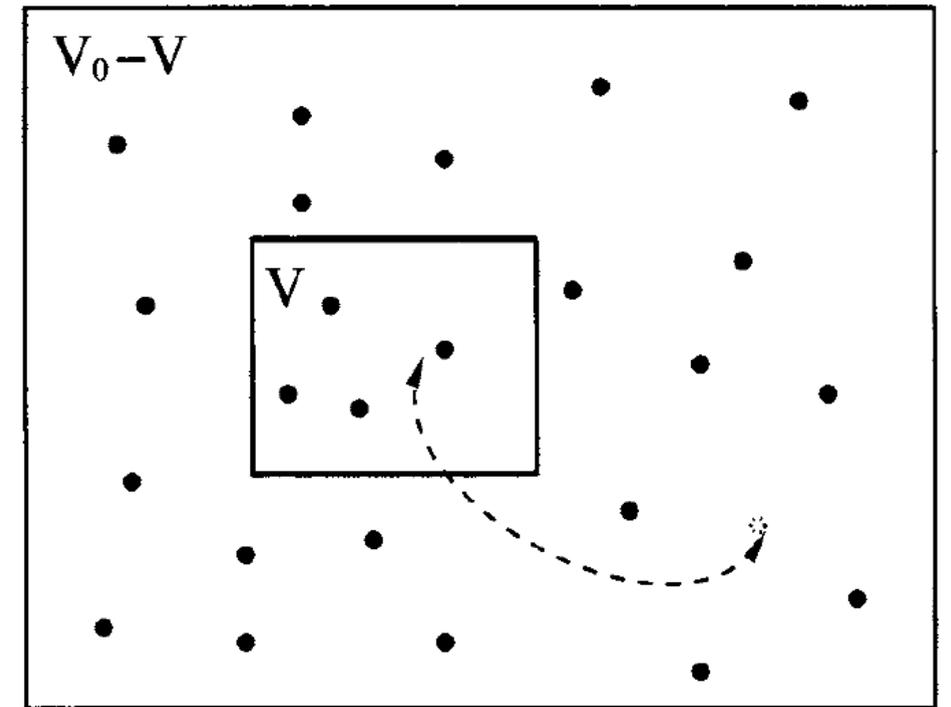
Sistema simulado



Ensemble Grande-Canônico

- Assumimos um sistema como o ao lado, onde é possível trocar partículas entre os dois volumes:
 - No volume V as N partículas interagem
 - No volume $V_0 - V$ as $M - N$ partículas não interagem
- É possível mostrar que a distribuição de estados quando V_0 e M tendem ao infinito é dada por (sendo Λ o comprimento de onda de De Broglie)

$$\mathcal{N}_{\mu VT}(\mathbf{s}^N; N) \propto \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s}^N)].$$



- Utilizando o balanço detalhado de maneira análoga ao algoritmo de Metropolis podemos chegar nas probabilidades de aceitação de inserção e remoção em V :

$$\text{acc}(N \rightarrow N + 1) = \min \left[1, \frac{V}{\Lambda^3(N + 1)} \exp\{\beta[\mu - \mathcal{U}(N + 1) + \mathcal{U}(N)]\} \right]$$

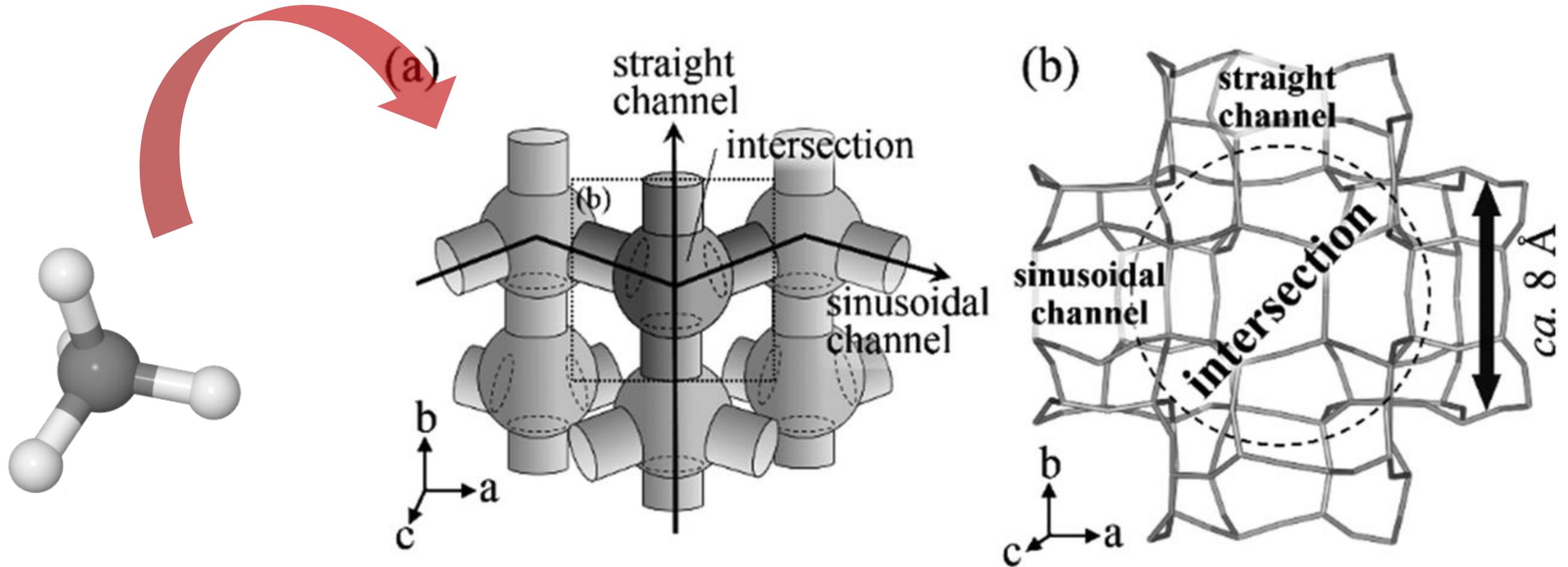
Inserção

$$\text{acc}(N \rightarrow N - 1) = \min \left[1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp\{-\beta[\mu + \mathcal{U}(N - 1) - \mathcal{U}(N)]\} \right]$$

Remoção

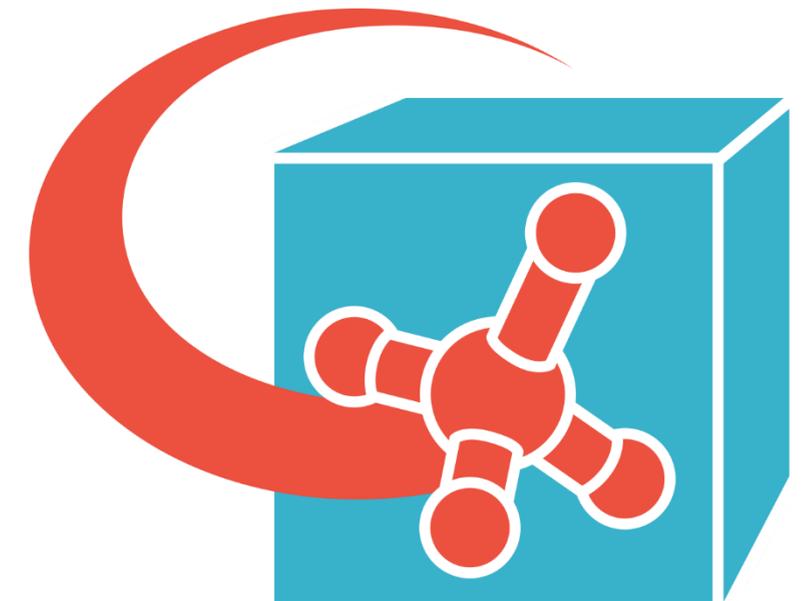
Tutorial GCMC

- Neste tutorial estudaremos a adsorção de metano na zeólita silicalita, que possui canais do tipo MFI



Cassandra

- Utilizaremos o software Cassandra para o tutorial
- O software é desenvolvido na Universidade de Notre Dame no grupo do Prof. Edward Maginn
- Um grande diferencial do software é a implementação do método de *Configurational Bias Monte Carlo* com fragmentos, para a amostragem dos graus de liberdade internos de moléculas
- Ensembles implementados:
 - NVT
 - NPT
 - μ VT <- **Tutorial!**
 - NVT-Gibbs
 - NPT-Gibbs



Cassandra
M o n t e C a r l o
S O F T W A R E

<https://github.com/MaginnGroup/Cassandra>
<https://cassandra.nd.edu/>

J. K. Shah, E. Marin-Rimoldi, R. G. Mullen, B. P. Keene, S. Khan, A. S. Paluch, N. Rai, L. L. Romanielo, T. W. Rosch, B. Yoo, E. J. Maginn.
J. Comput. Chem. **2017**, 38, 1727–1739. DOI: 10.1002/jcc.24807

Configurational Bias Monte Carlo

- Utilizado para inserir uma molécula “por partes” em uma nova conformação, ou mudar conformação de uma molécula existente na caixa
- Necessário pois o Metropolis Monte Carlo não consegue introduzir grandes mudanças conformacionais pois:

$$\Delta U_{\text{bond}} > \Delta U_{\text{angle}} > \Delta U_{\text{torsional}}$$

$$u_{\text{bond}} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{\text{eq}})^2, \quad u_{\text{angle}} = \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{\text{eq}})^2,$$

$$u_{\text{improper}} = \sum_{\text{improper}} K_\phi (\phi - \phi_{\text{eq}})^2,$$

$$u_{\text{torsional}} = \sum_{i \in \text{dihedrals}} \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\phi_i + f_1^i)] + \frac{V_2^i}{2} [1 + \cos(2\phi_i + f_2^i)]$$

$$+ \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\phi_i + f_3^i)],$$

$$u_{\text{nb}} = \sum_i \sum_j \left[f_{ij}^{\text{C}} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + f_{ij}^{\text{LJ}} 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \right]$$

ligação

ângular

Lennard Jones

Coulomb

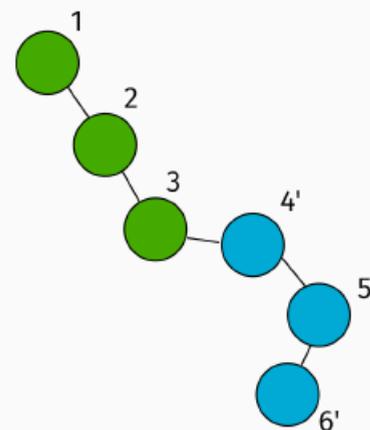
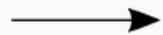
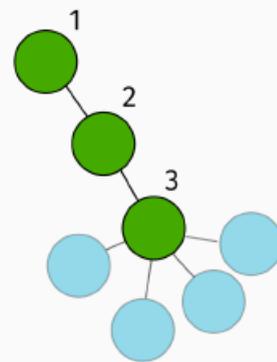
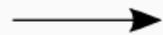
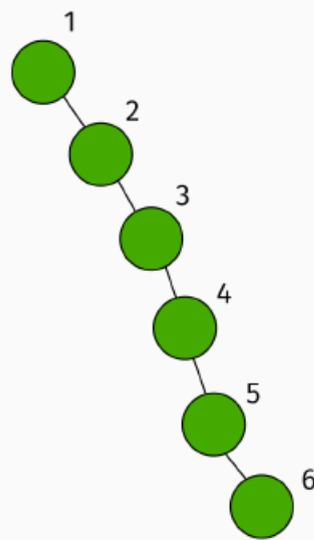
diedro

diedro impróprio

$$\mathcal{U}(r^N) = u_{\text{bond}} + u_{\text{angle}} + u_{\text{torsional}} + u_{\text{improper}} + u_{\text{nb}}$$

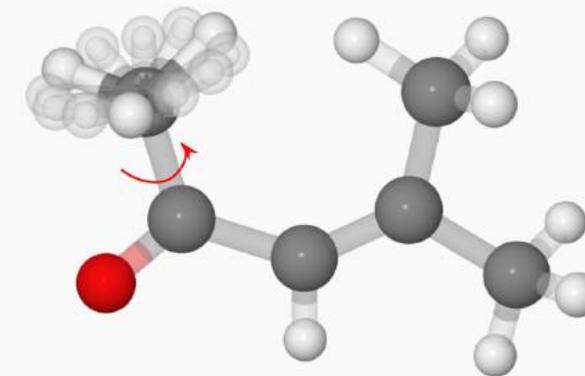
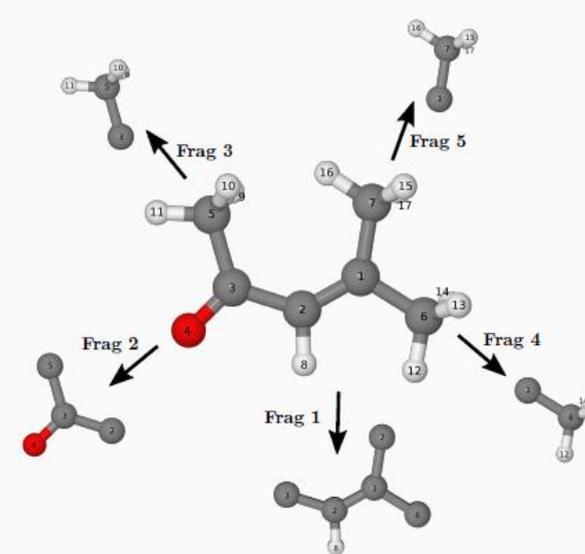
Configurational Bias Monte Carlo

- Vantagem/desvantagem do Monte Carlo: posso/preciso desenvolver um algoritmo eficiente para amostragem em casos específicos
- O algoritmo implementado no Cassandra (e no programa DICE) decompõe a molécula em fragmentos, que são inseridos um a um HM Cezar, S Canuto, K Coutinho. *J. Chem. Inf. Model*, 2020, 60, 3472-3488
- Isso equivale a fazer $\alpha(o \rightarrow n) \neq \alpha(n \rightarrow o)$ na derivação do critério de Metropolis



$$p_i^{\text{bond}} = \frac{\exp[-\beta u_i^{\text{bond}}(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u_i^{\text{bond}}(\mathbf{r}^N)]}$$

$$p_i^{\text{nb}} = \frac{\exp[-\beta u_i^{\text{nb}}(\mathbf{r}^N)]}{\sum^k \exp[-\beta u_i^{\text{nb}}(\mathbf{r}^N)]}$$



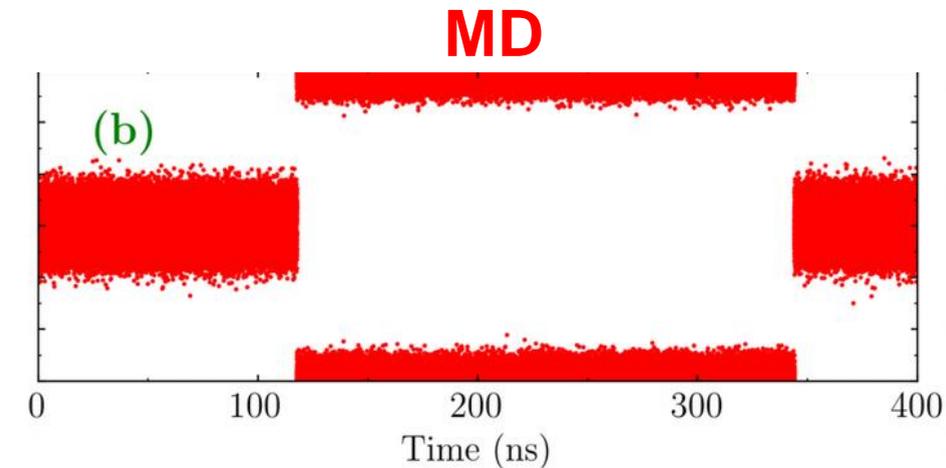
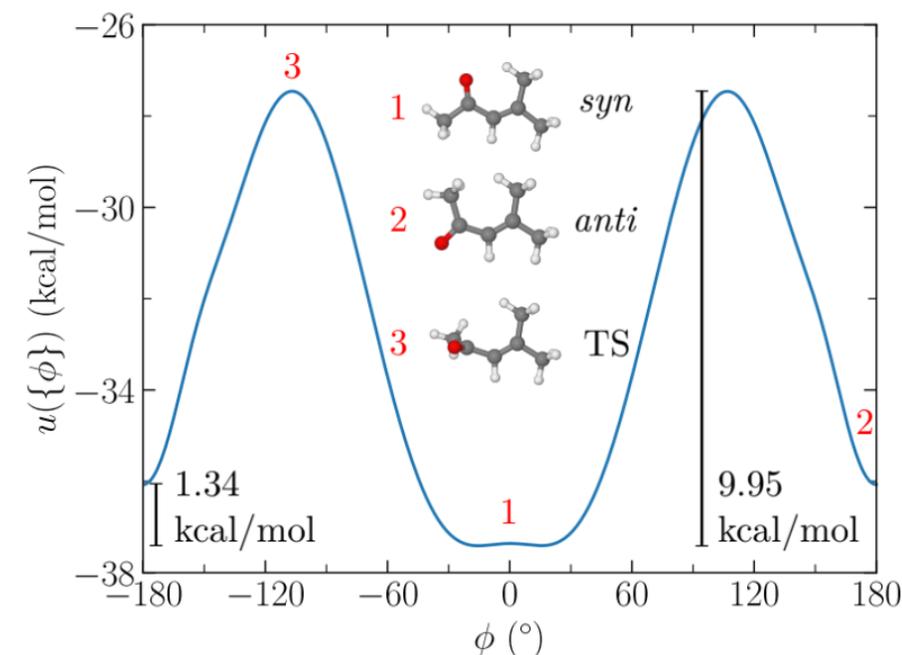
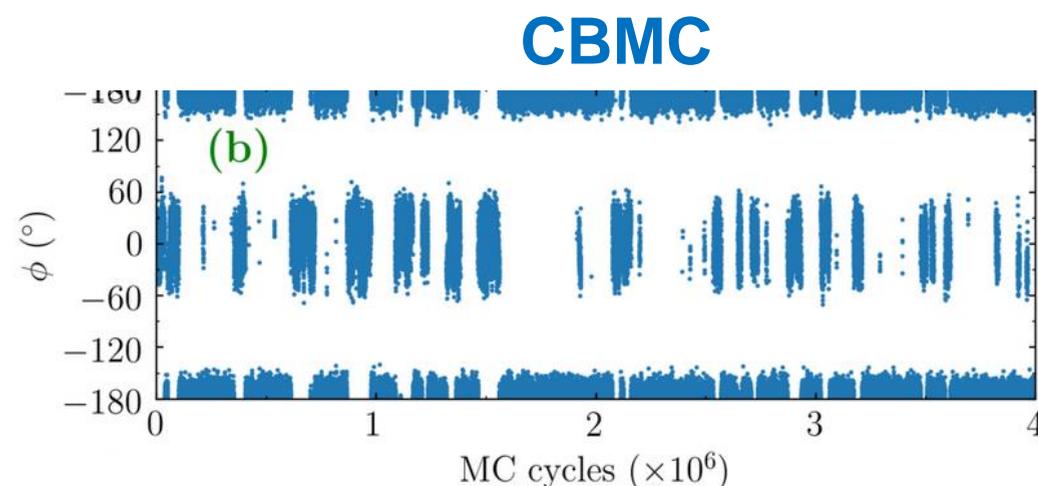
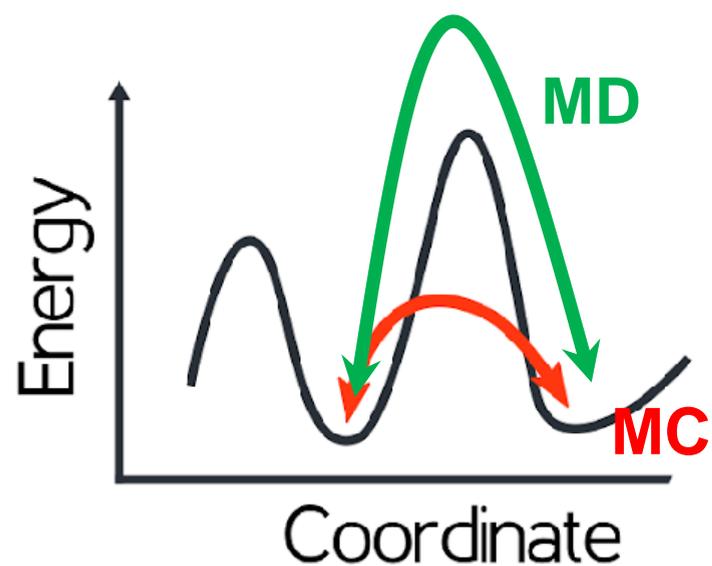
$$W(o) = \prod_{i=1}^{N_{\text{del}}} \sum_{k=1}^{\kappa_{\phi}} \exp(-\beta u(\{\phi_{ik}^o\}))$$

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{W(n)}{W(o)}\right)$$

Configurational Bias Monte Carlo

- A complexidade adicional tem a vantagem de permitir uma amostragem muito mais eficiente que a dinâmica molecular em alguns casos específicos
- Por exemplo, para barreiras rotacionais com mais de 9 kcal/mol, a dinâmica molecular tem dificuldade em amostrar, enquanto o algoritmo CBMC mencionado realiza a amostragem sem grandes dificuldades

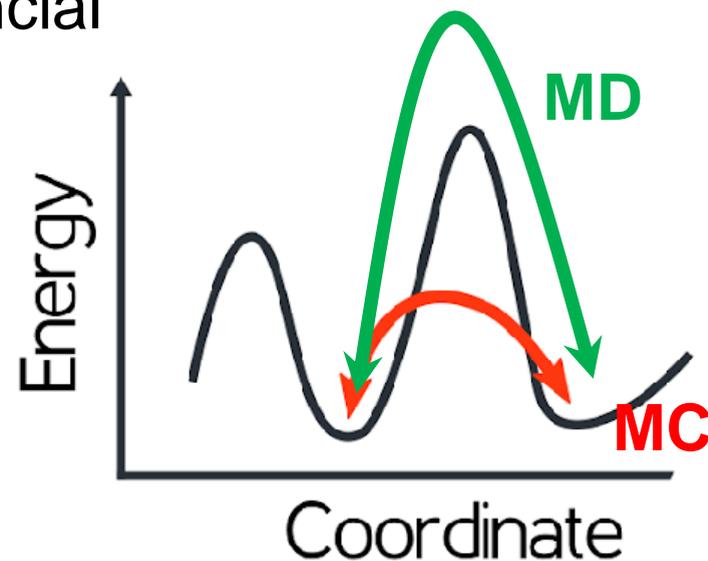
HM Cezar, S Canuto, K Coutinho. *Int. J. Quantum Chem.*, **2019**,119, e25688



Vantagens e desvantagens do Monte Carlo

Vantagens

- Não é preciso calcular forças e velocidades
- Podemos propor movimentos que dão grandes saltos na superfície de energia potencial



- Facilidade em utilizar ensembles em que N não é constante

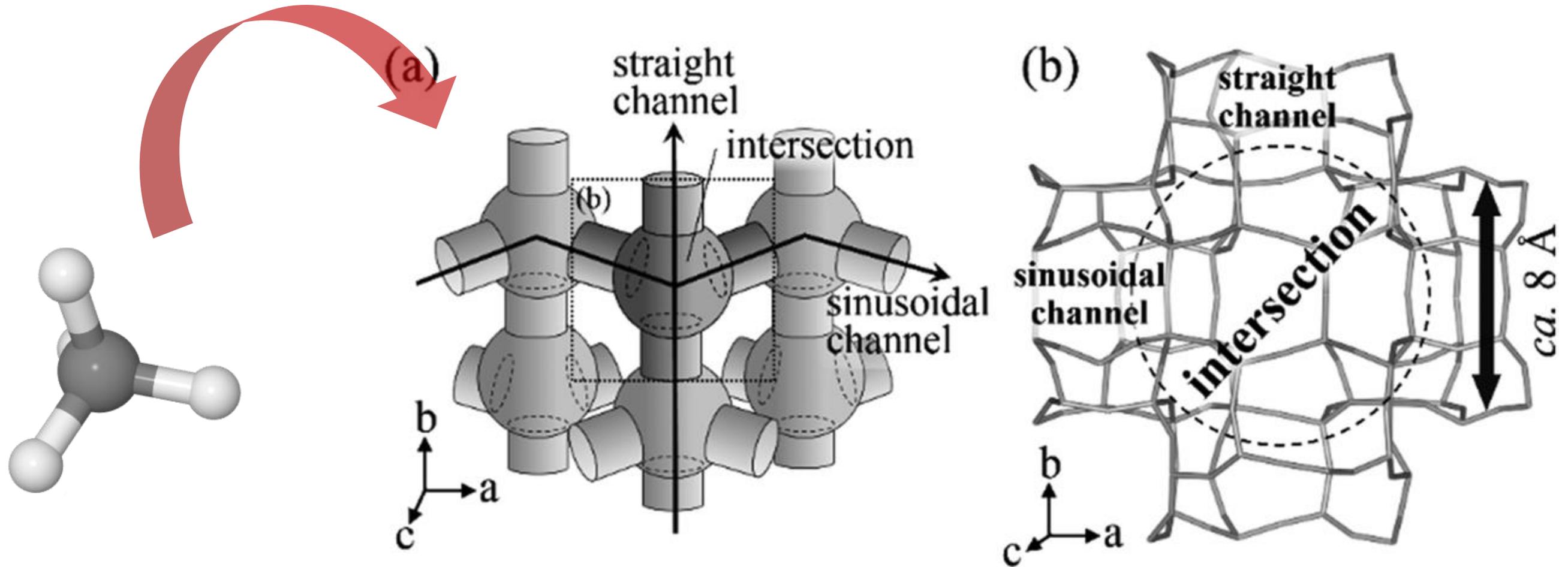
Desvantagens

- Não trás informação temporal
- Implementações podem ser bem complexas e depender do tipo específico de problema a ser estudado (tipo de movimento)
- Em geral, programas menos otimizados



Tutorial GCMC

- Neste tutorial estudaremos a adsorção de metano na zeólita silicalita, que possui canais do tipo MFI



Tutorial GCMC

- Nosso objetivo é obter a isoterma de adsorção de metano na silicalita

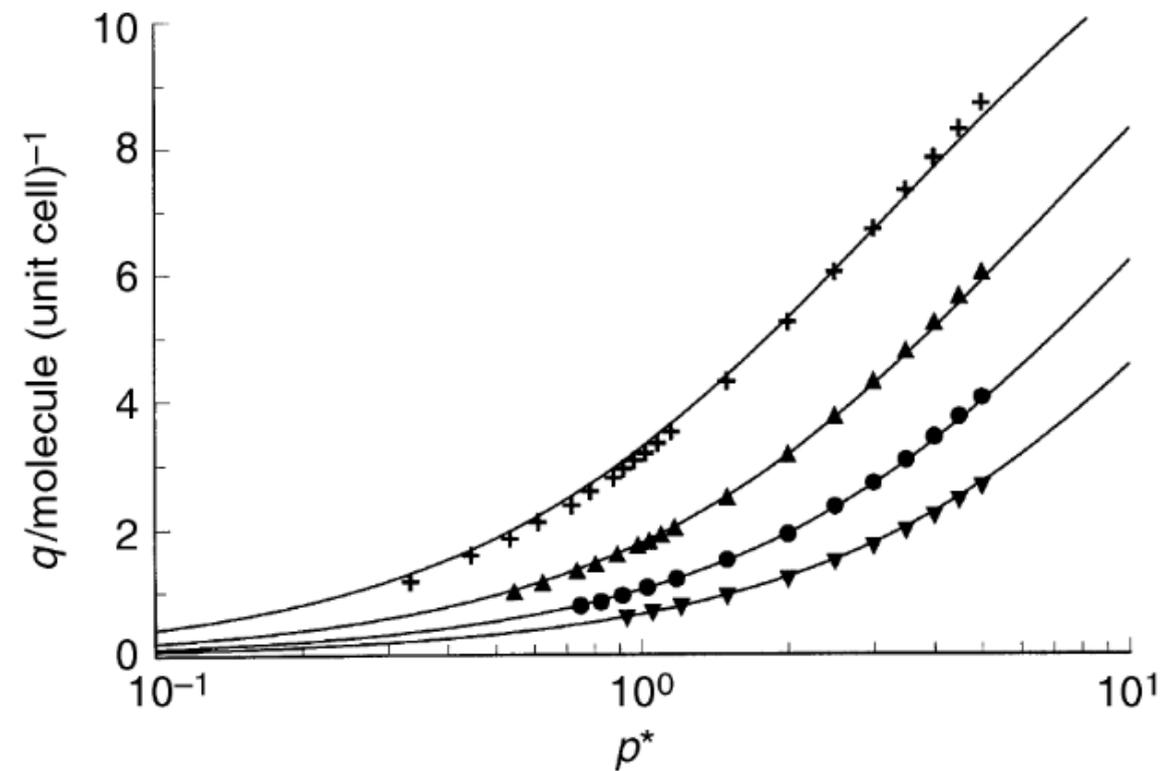


Fig. 3 Isotherms of methane on silicalite-1. Lines are the isotherm model fits by a simple Langmuir expression. (+) 303 K, (▲) 338 K, (●) 373 K and (▼) 408 K.

Phys. Chem. Chem. Phys., 2000,2, 1989-1995

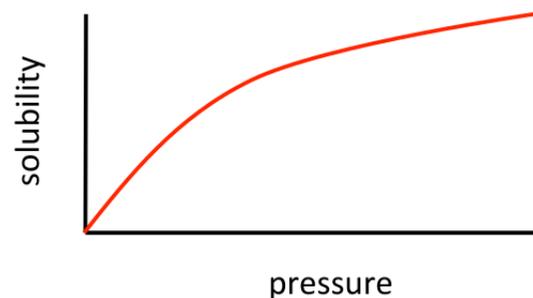
Aluno	Potencial químico
1	-28.0
2	-29.0
3	-30.0



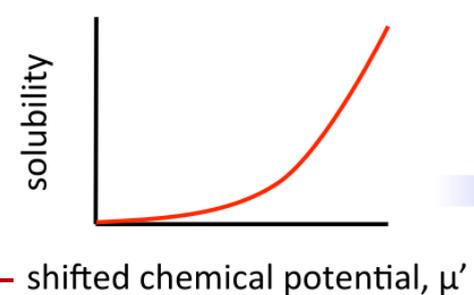
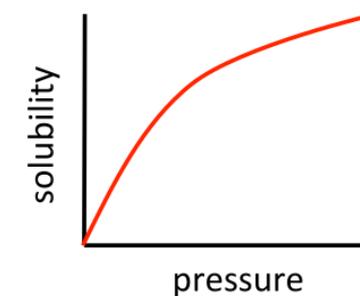
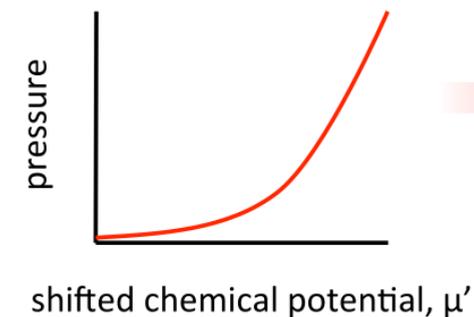
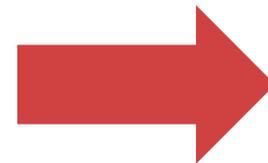
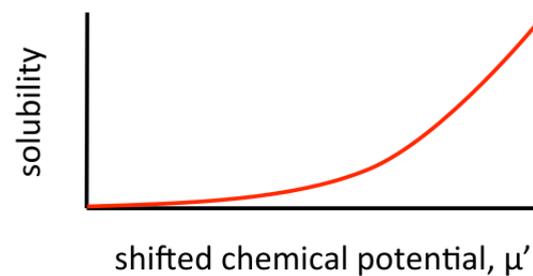
Tutorial GCMC

- Primeiro estudaremos o metano em fase gasosa em alta pressão (similar ao lab3) utilizando o GCMC e um modelo *united atom* para o metano. Utilizaremos 3 tipos de movimentos de MC:
 - Translação
 - Inserção
 - Remoção
- Obtemos assim a pressão do reservatório associado a este potencial químico
- Em seguida faremos as simulações da adsorção na zeólita

What can be experimentally measured?



What we can simulate?



Arquivos de entrada no Cassandra

- Assim como no LAMMPS precisamos de um arquivo de **topologia** e um arquivo de **entrada**
- Iremos criar o arquivo de topologia partindo das estruturas em .pdb utilizando o script **mcfgen** que acompanha o Cassandra
- Utilizaremos um template para o arquivo de entrada, disponível no GitHub

