

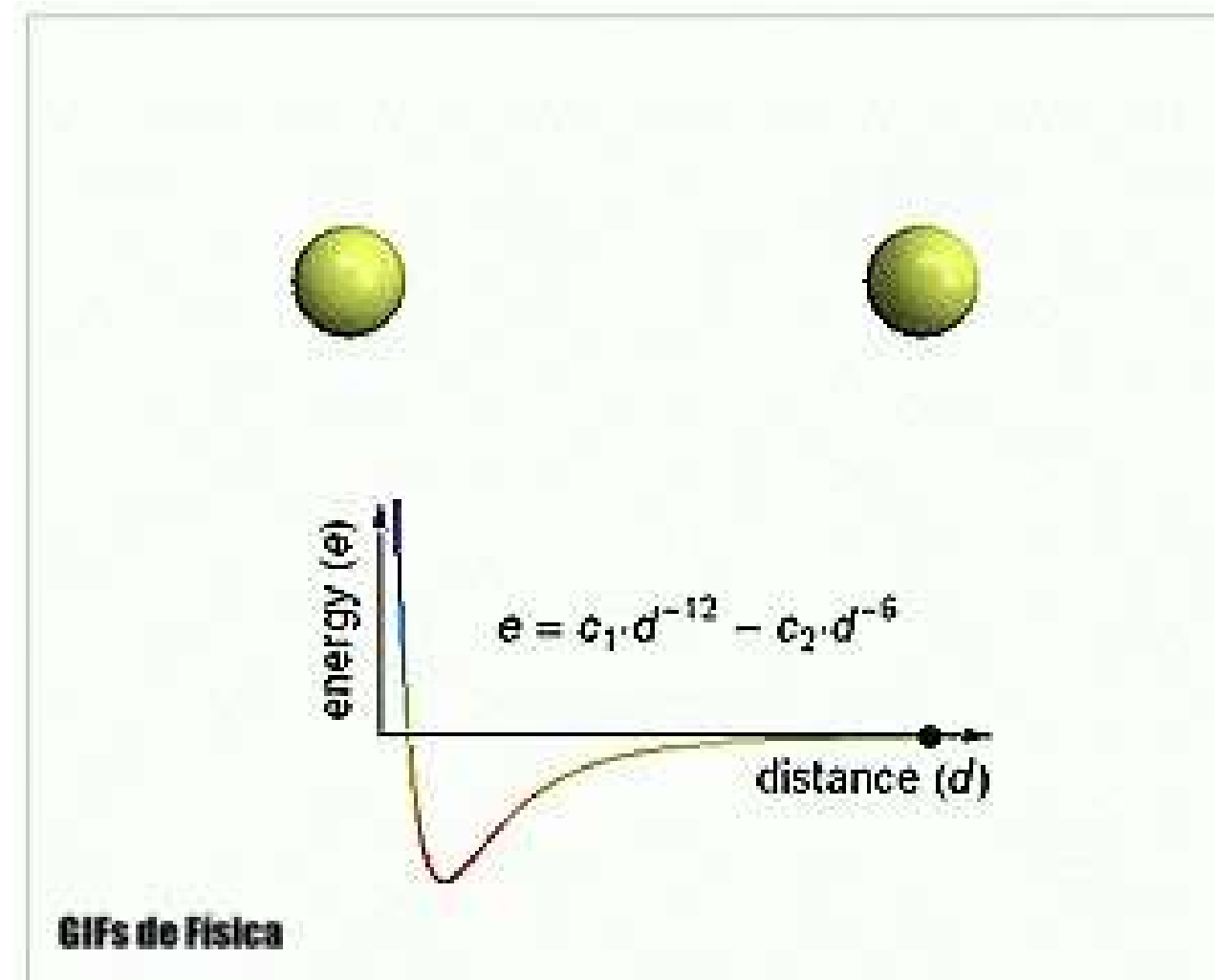
Simulação Atomística

Prof. James Moraes de Almeida



- Potencial de Lennard-Jones.

- $$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon:
 - É simplesmente a interação Coulombiana:
 - $V = -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:

- Íon-Dipolo:

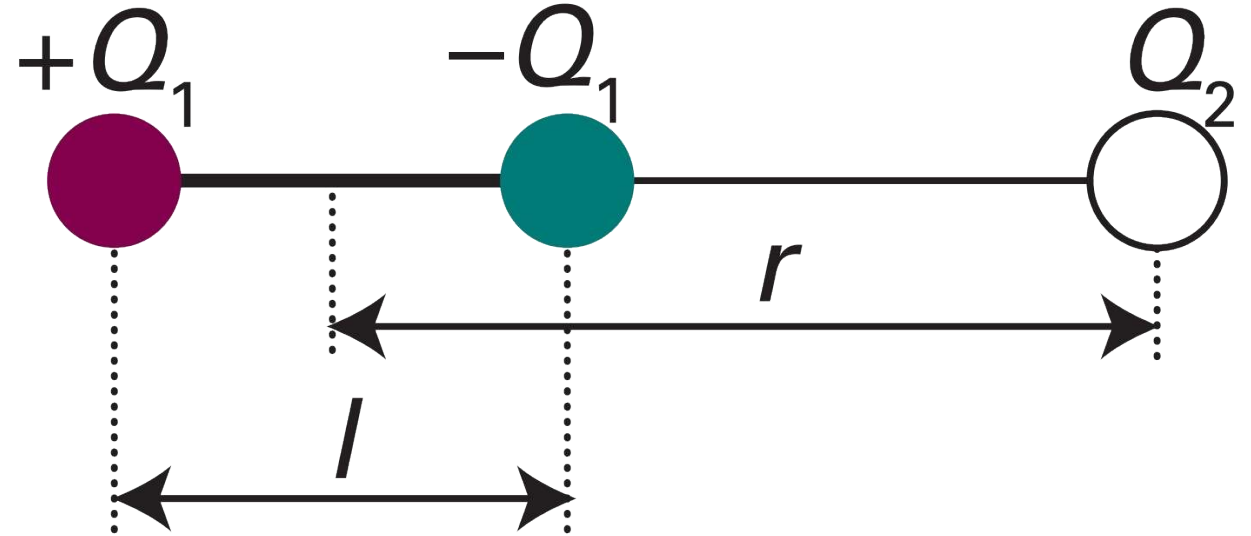
- Dipolo formado por $+Q_1$ e $-Q_1$:

- $\mu_1 = Q_1 l$

- Interação íon-dipolo:

- $V = -\frac{\mu_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$

- Para ser válido é necessário que $l \ll r$.



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:

- Íon-Dipolo:

- Dipolo formado por $+Q_1$ e $-Q_1$:

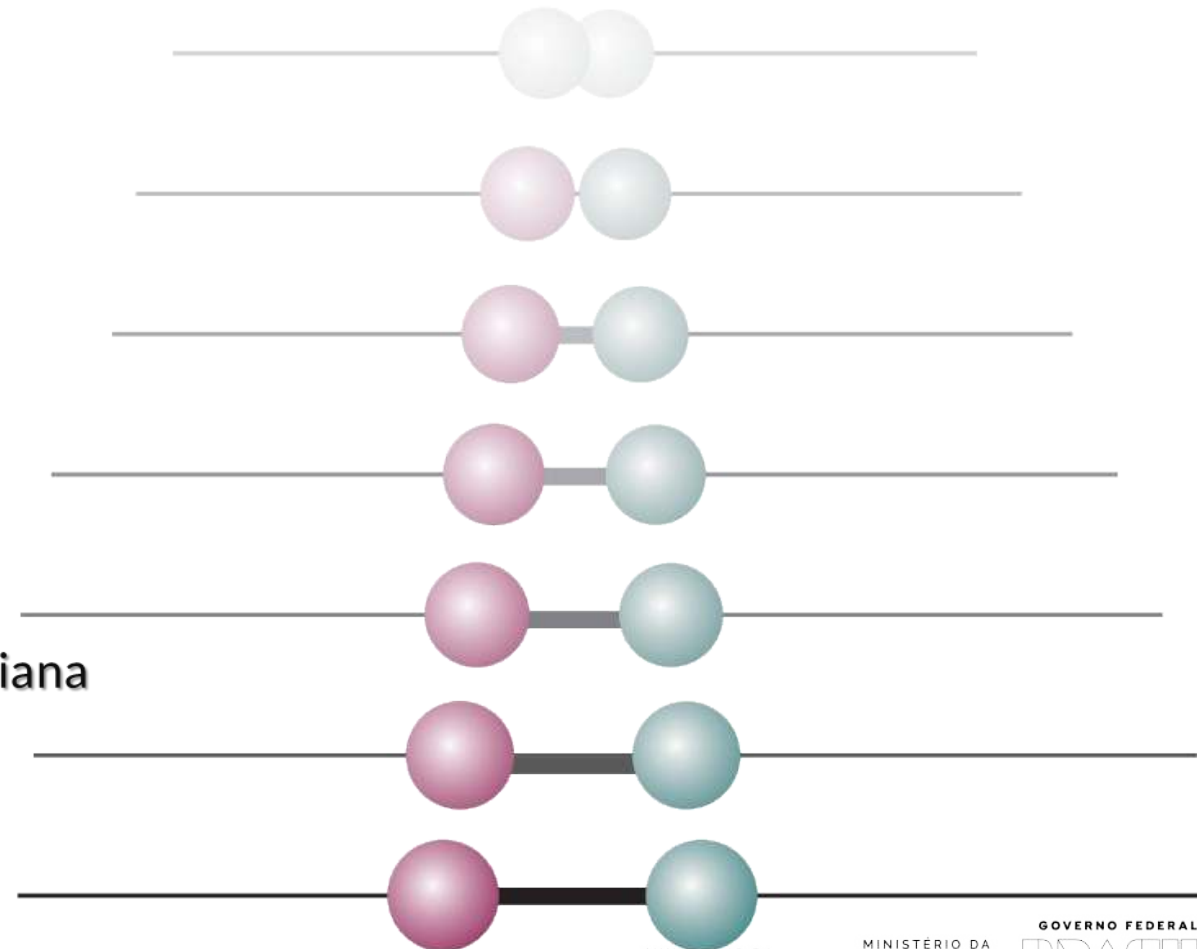
- $\mu_1 = Q_1 l$

- Interação íon-dipolo:

- $V = -\frac{\mu_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$

- Para ser válido é necessário que $l \ll r$.

- Decai mais rápido que a interação Coulombiana



Interações Intermoleculares

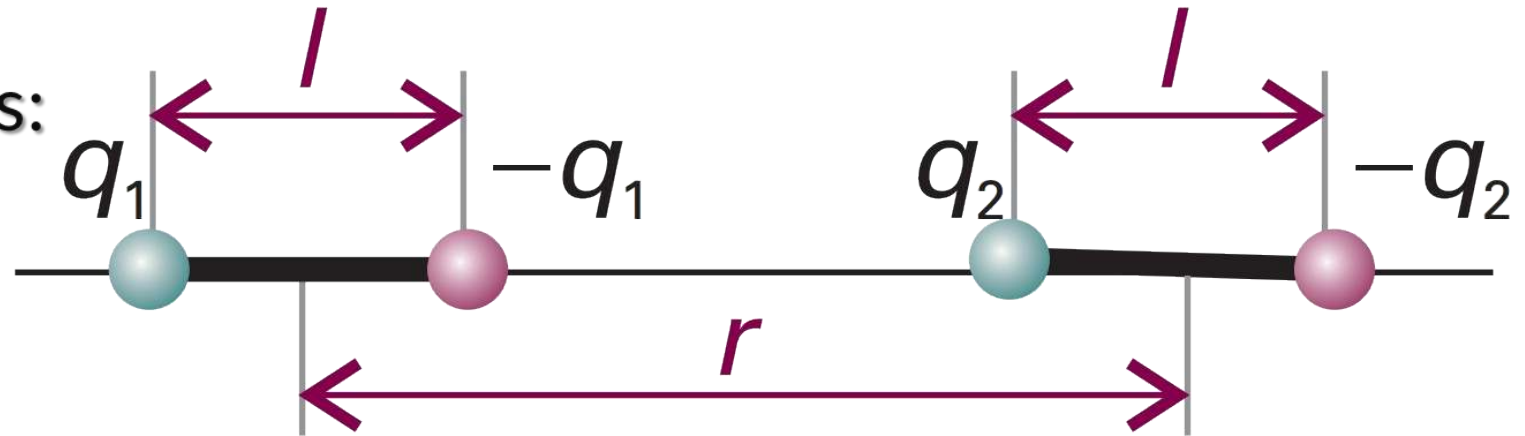
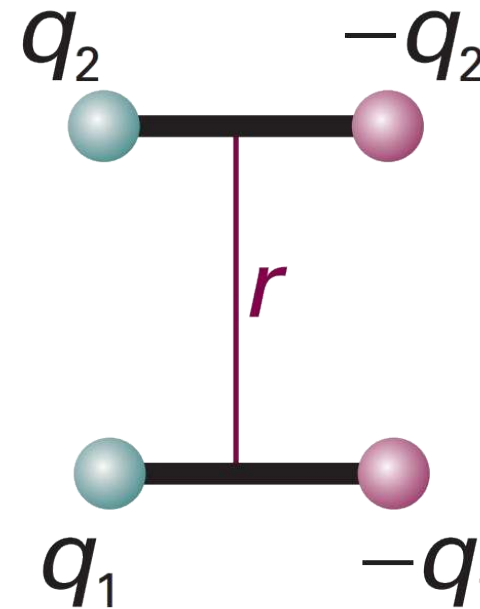
- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:

- Dipolo-Dipolo.

- $V = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$

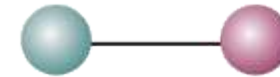


Interações Intermoleculares

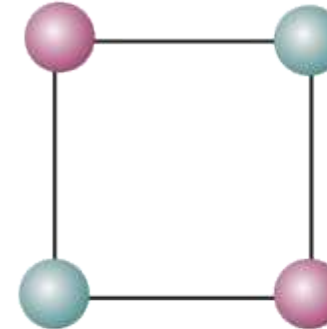
- Interações intermoleculares:
 - Dipolo-Dipolo.
 - $V = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$
 - Podemos expandir para interações de multipolos:
 - $V = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^{n+m-1}}$
 - n é a ordem do primeiro dipolo.
 - m é a ordem do segundo dipolo.



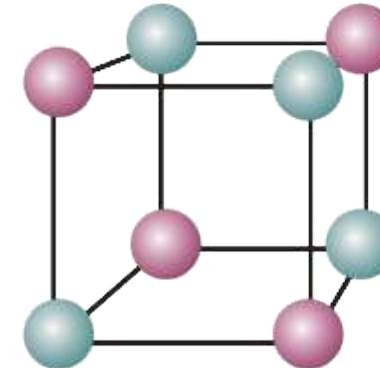
Monopole



Dipole



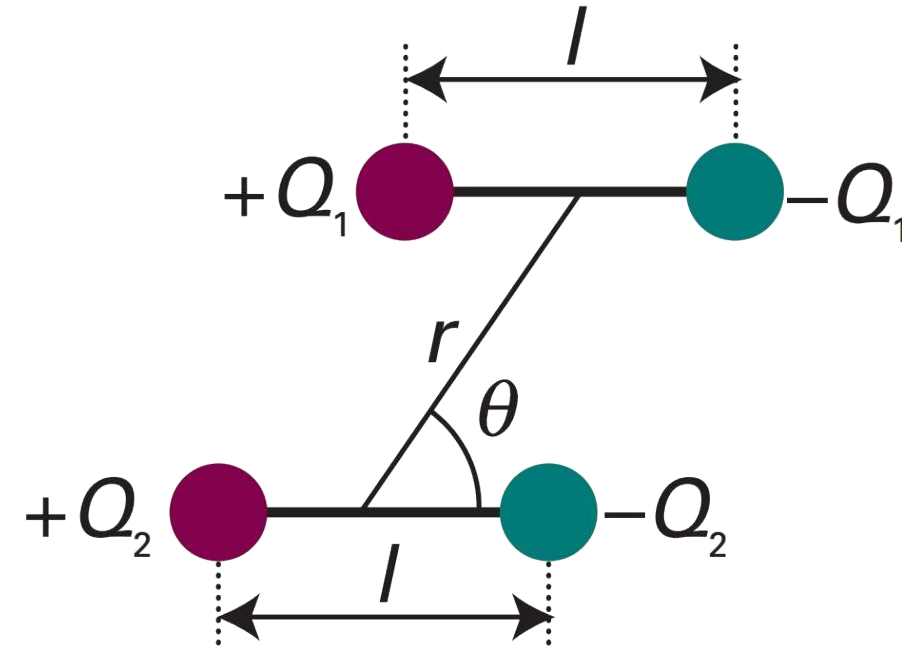
Quadrupole



Octupole

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Dipolo-Dipolo.
 - Mas, se tivermos um ângulo?
 - $V = -\frac{\mu_1 \mu_2 f(\theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3}$
 - $f(\theta) = 1 - 3 \cos^2 \theta$
 - Válido para moléculas fixas!



Interações Intermoleculares

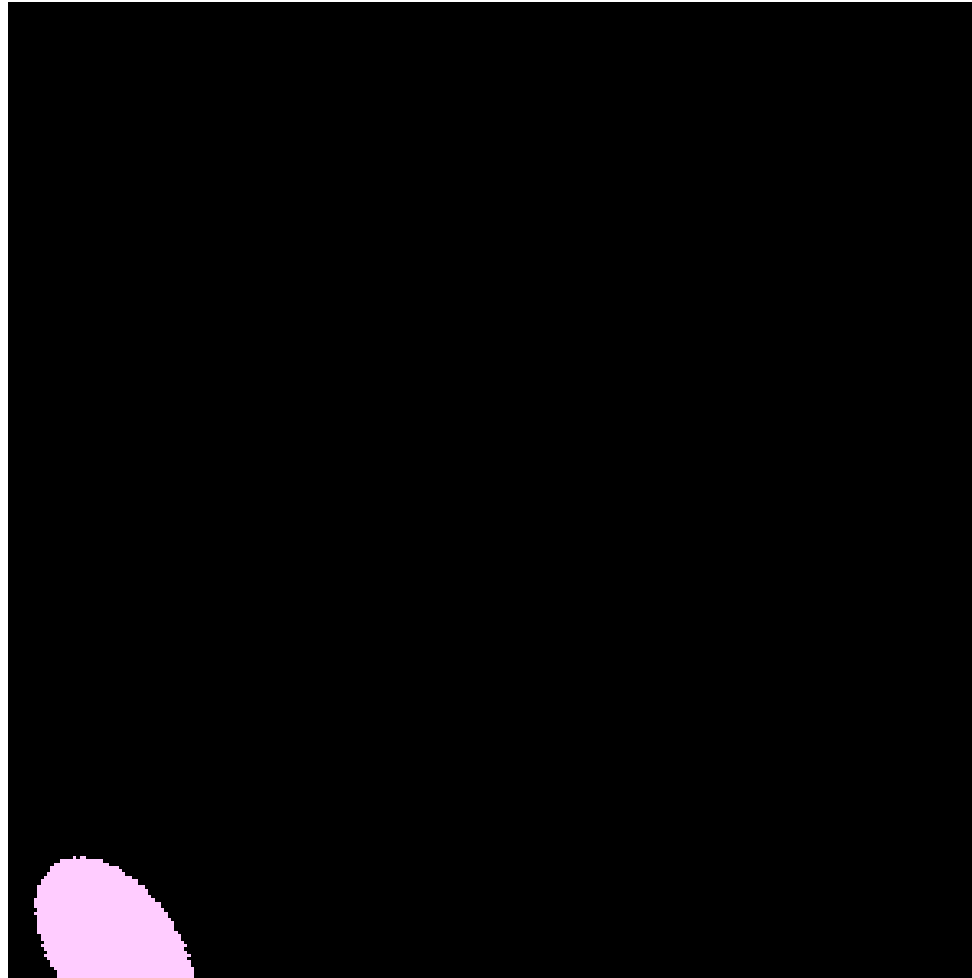
- Interações intermoleculares:
 - Dipolo-Dipolo.
 - E se as moléculas giram?
 - O ângulo irá mudar.
 - Keesom propôs a seguinte aproximação, com uma média sobre os ângulos:
 - $\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}$
 - $C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2kT}$
 - Essa é a chamada interação de Keesom.
 - Primeira das interações de van der Waals.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

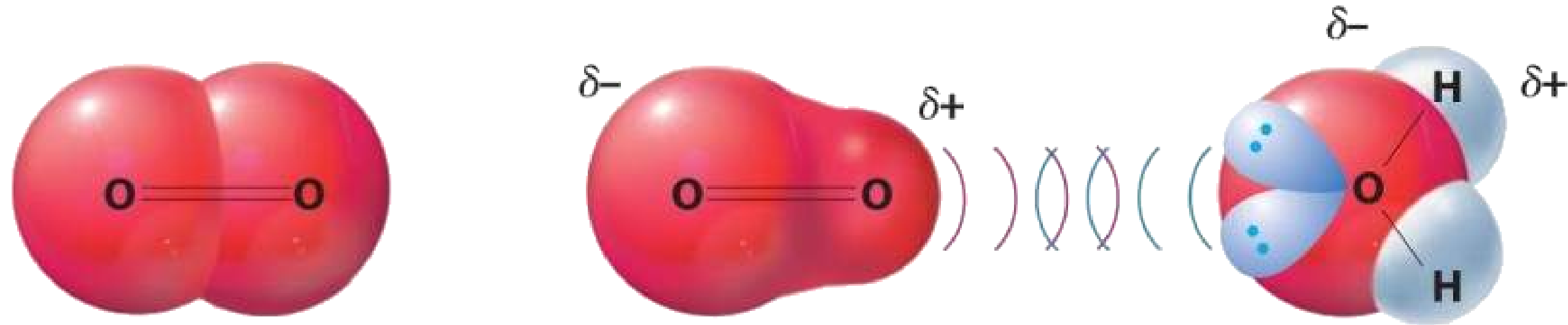
Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Dipolo-Dipolo induzido:



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Dipolo-Dipolo induzido:



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:

- Dipolo-Dipolo induzido:

- $V = -\frac{C}{r^6}$

- $C = \frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0}$

- Lembrando que α'_2 é a polarizabilidade da molécula 2.

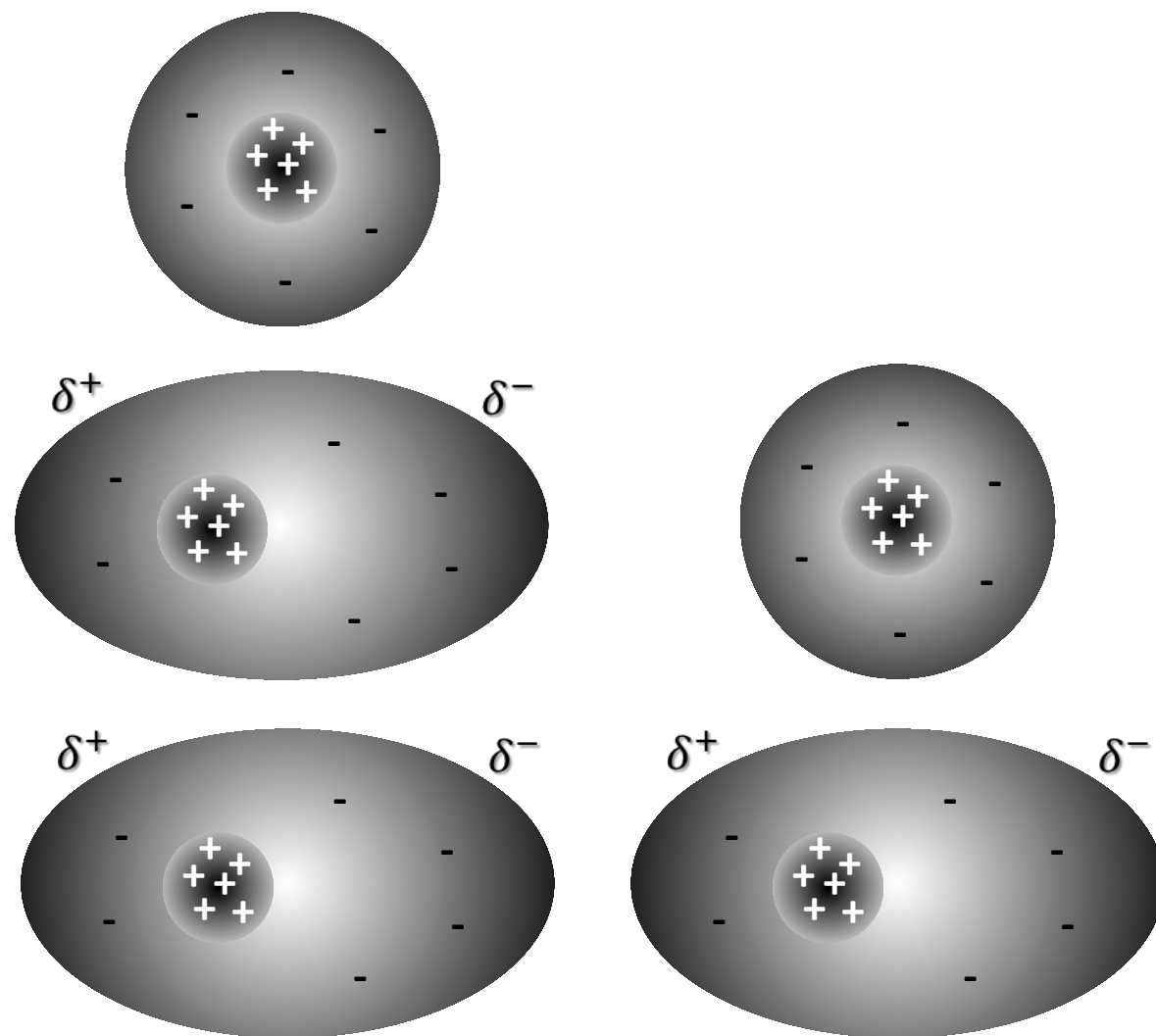
- É a segunda interação do tipo van der Waals.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido:
 - $V = -\frac{C}{r^6}$
 - $C = \frac{3}{2} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$
 - I são as energias de ionização
 - Terceira interação do tipo van der Waals.

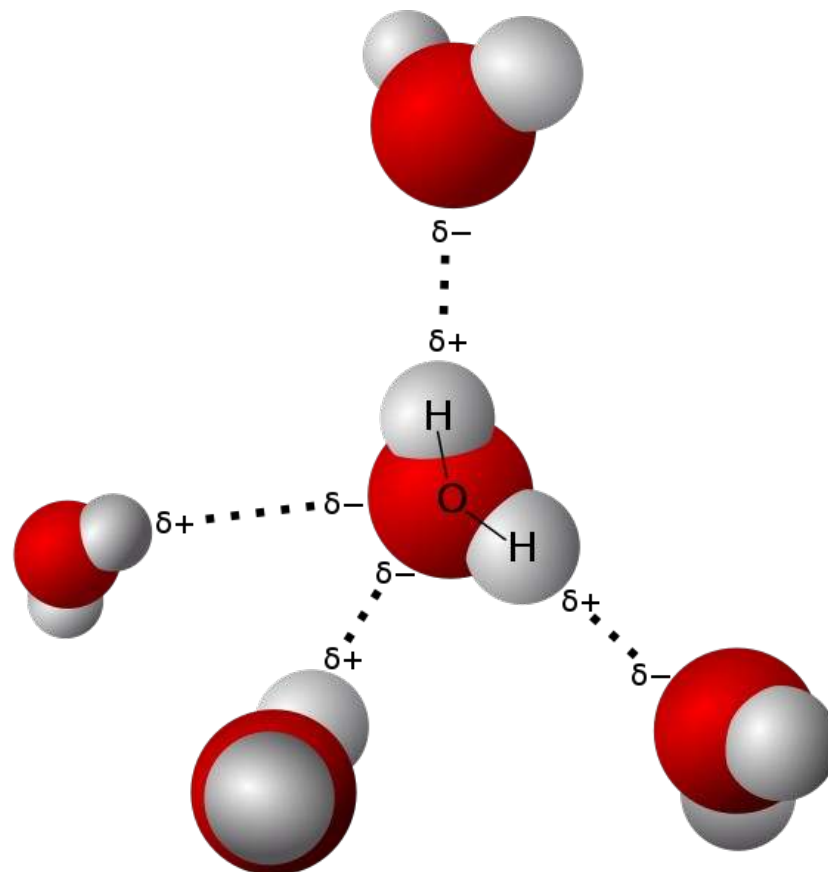


Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Ligações de hidrogênio:



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Ligações de hidrogênio:

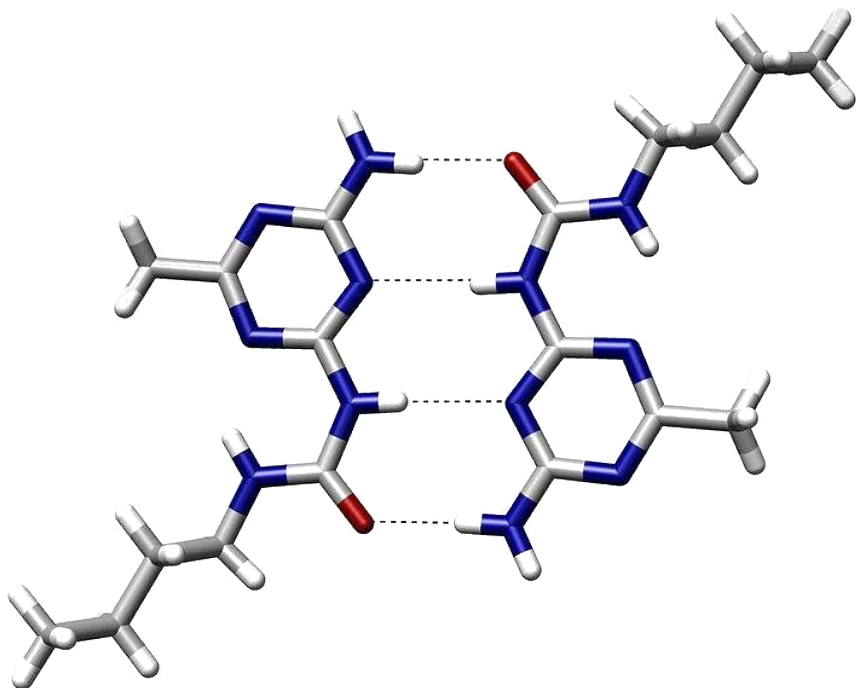
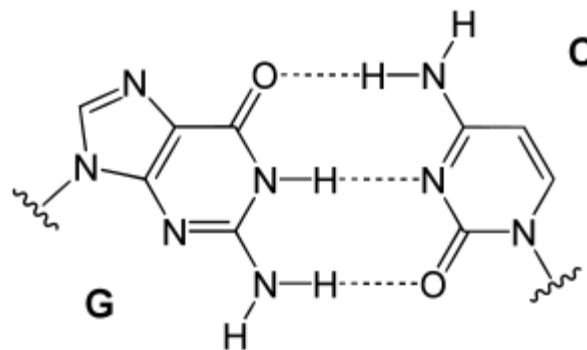
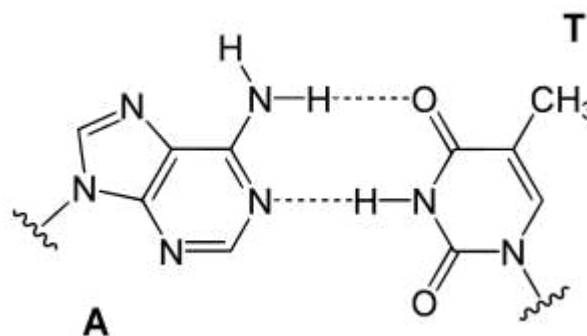
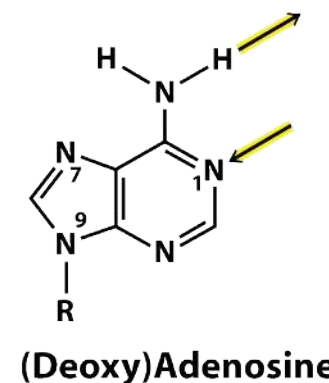
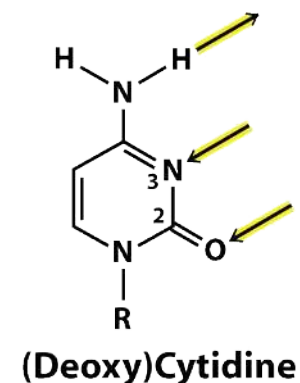
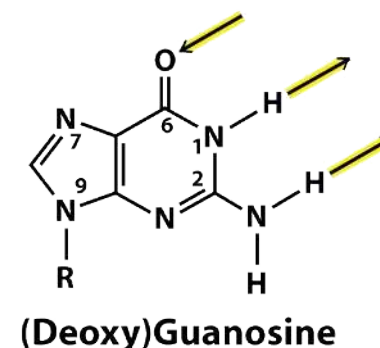
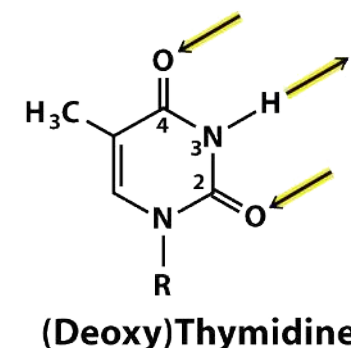
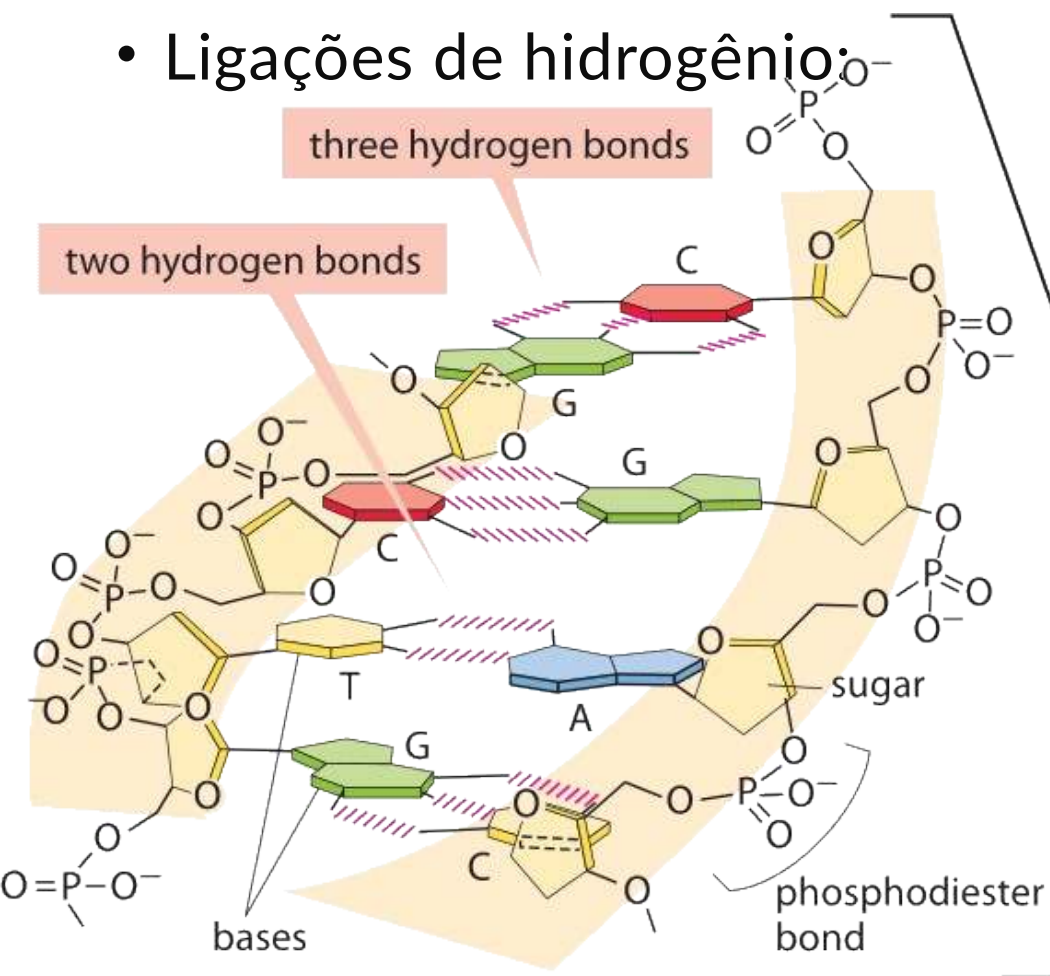
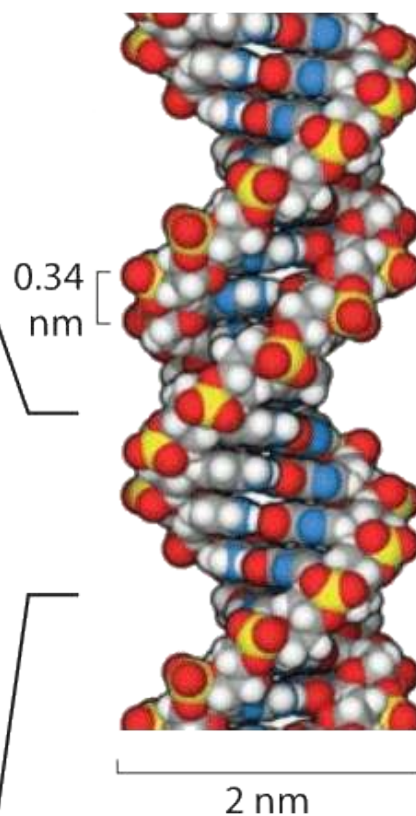
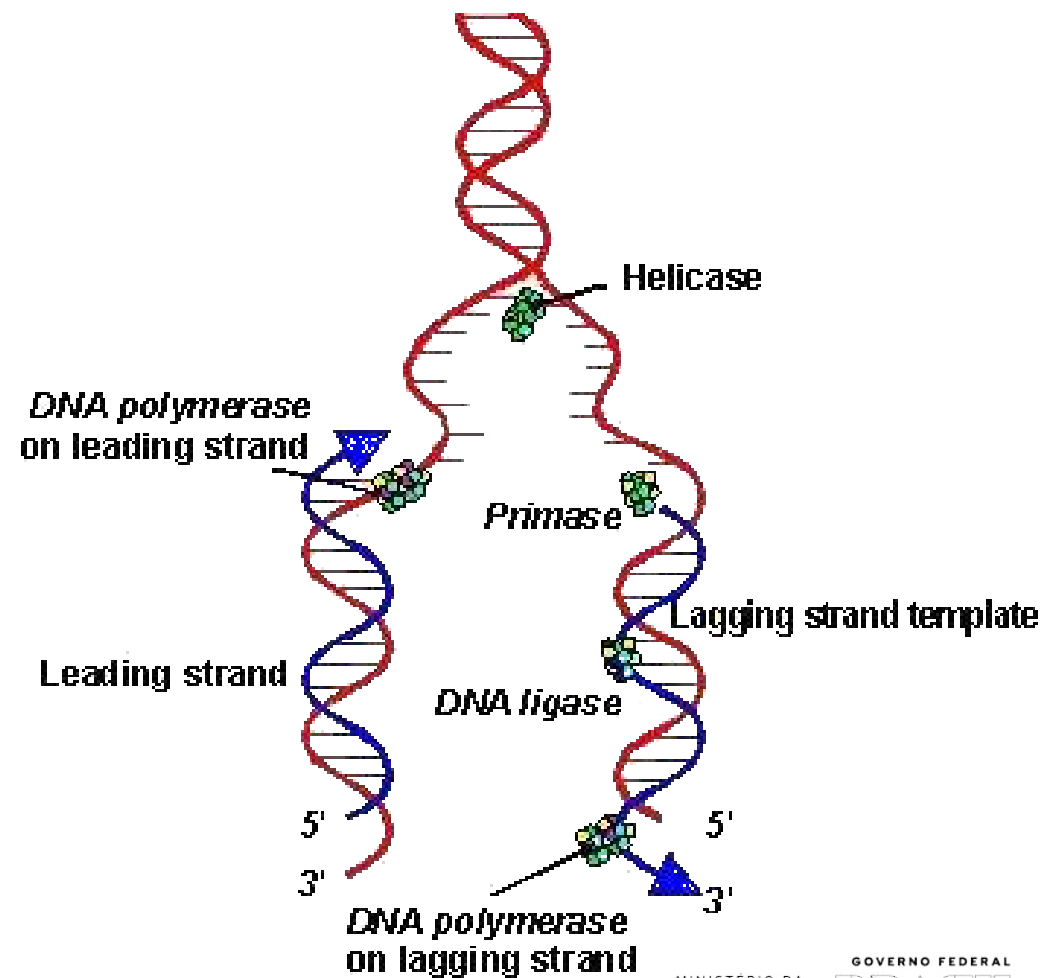


Figure 19-6 Principles of Biochemistry, 4/e
© 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:

- Ligações de hidrogênio:



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:

- Ligações de hidrogênio:

Ligação	Energia Máxima (eV)	Energia Mínima (eV)
F–H⋯:F	1,67	0,40
O–H⋯:N	0,30	0,07
O–H⋯:O	0,22	0,05
N–H⋯:N	0,13	0,03
N–H⋯:O	0,08	0,02

- Não há maneira simples de descrever a ligação de hidrogênio.

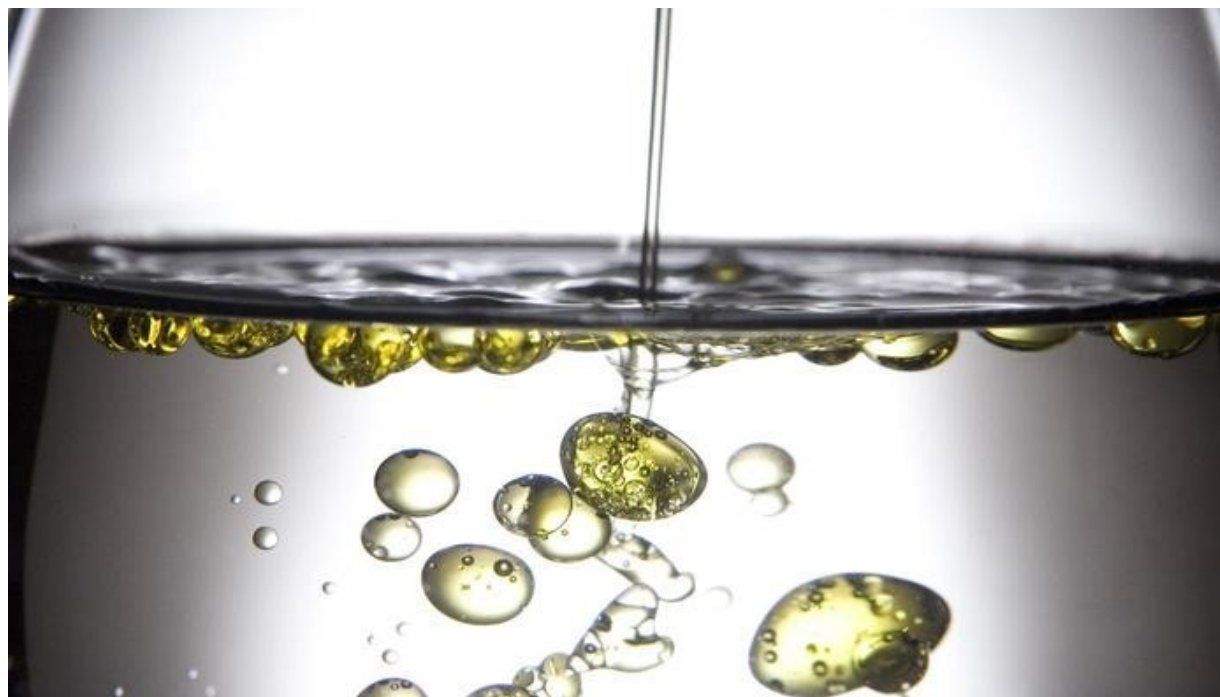
- Métodos bastante avançados falham.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

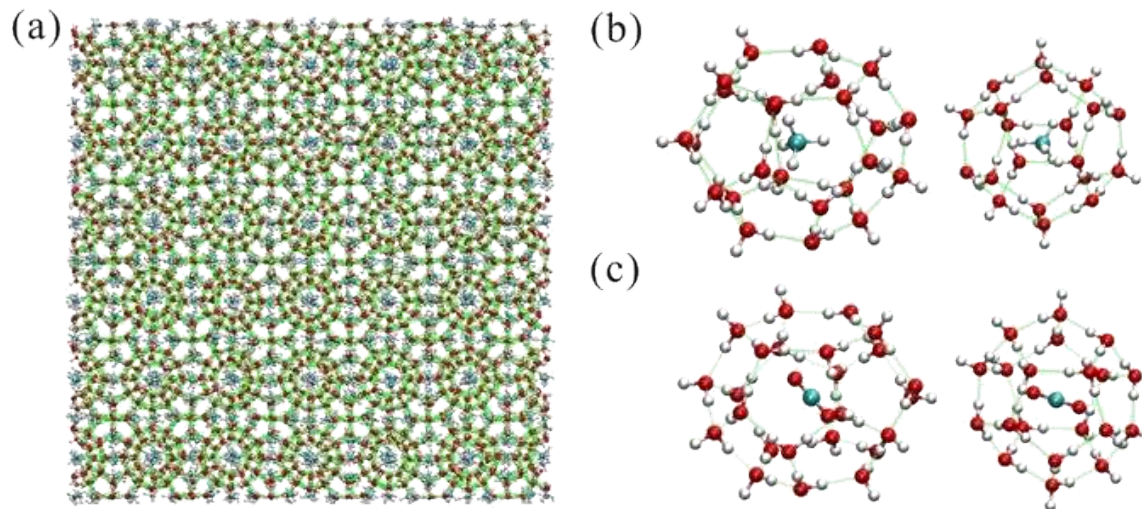
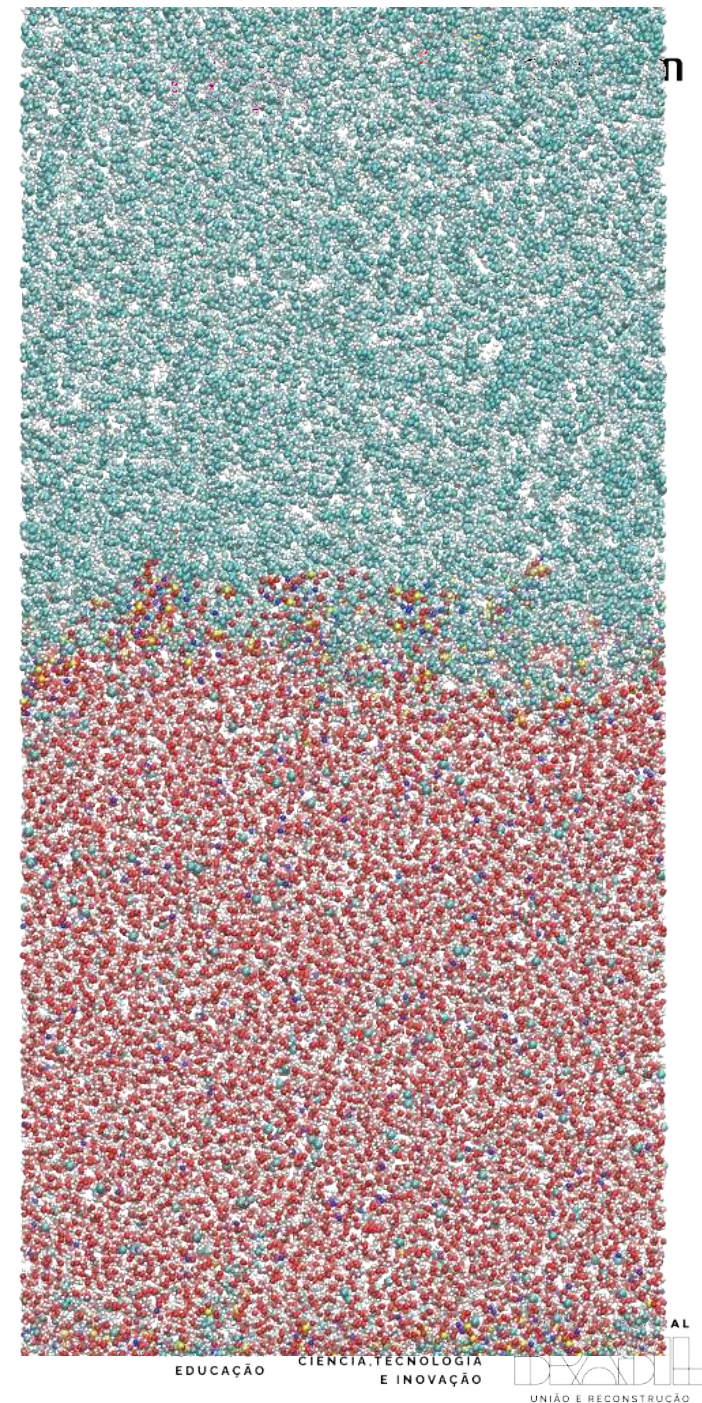
Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Interação hidrofóbica:
 - Moléculas polares não interagem com moléculas apolares.
 - Ou seja, não se misturam:



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Interação hidrofóbica:
 - Moléculas polares não interagem com moléculas apolares.
 - Ou seja, não se misturam.
 - Mas, na escala atômica o mundo não se comporta tão bem.
 - Há uma pequena solubilidade de moléculas apolares na água.



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Interação hidrofóbica:
 - Moléculas polares não interagem com moléculas apolares.
 - Ou seja, não se misturam.
 - Mas, na escala atômica o mundo não se comporta tão bem.
 - Há uma pequena solubilidade de moléculas apolares na água.
 - Constante de hidrofobicidade:
 - $\pi = \log \frac{S}{S_0}$
 - S é a solubilidade da molécula no octanol.
 - S_0 é a solubilidade da molécula na água.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:

- Interação hidrofóbica:

- Constante de hidrofobicidade:

- $\pi = \log \frac{S}{S_0}$

- Negativo é hidrofílico.

- Positivo é hidrofóbico.

- Exemplos:

- $R = CH_3, \pi = 0.5$

- $R = CH_2CH_3, \pi = 1.0$

- $R = (CH_2)_2CH_3, \pi = 1.5$

- $R = (CH_2)_3CH_3, \pi = 2.0$

- $R = (CH_2)_4CH_3, \pi = 2.5$

Interações Intermoleculares

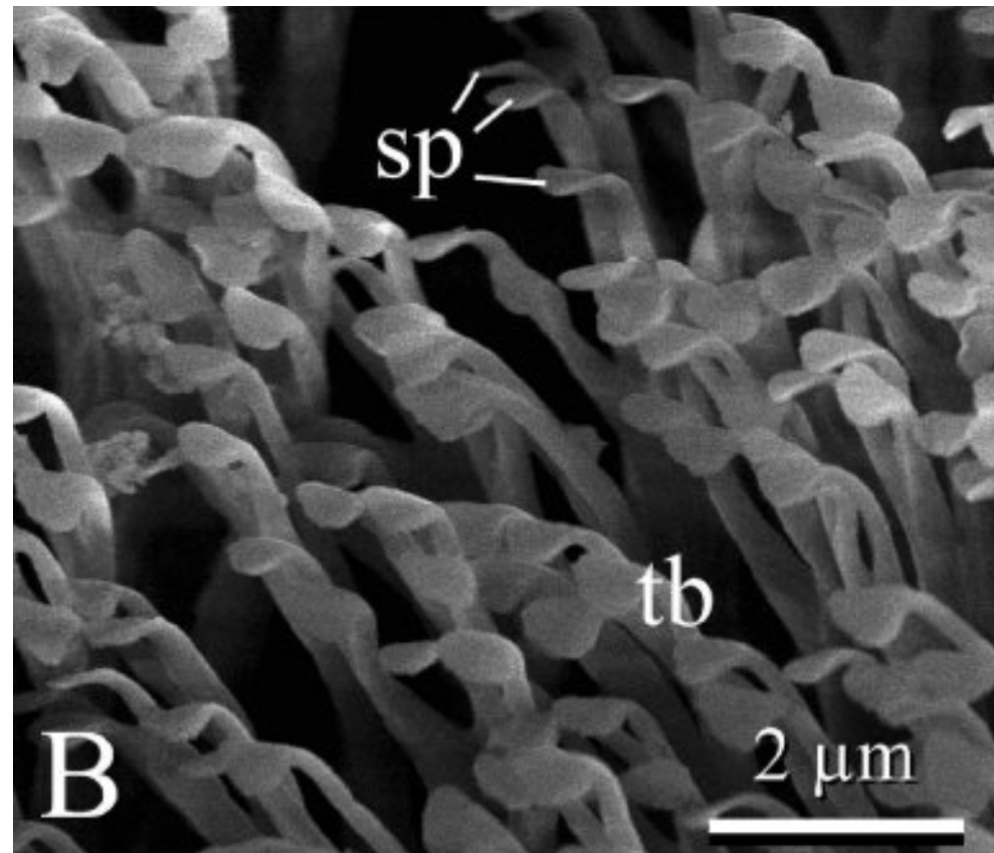
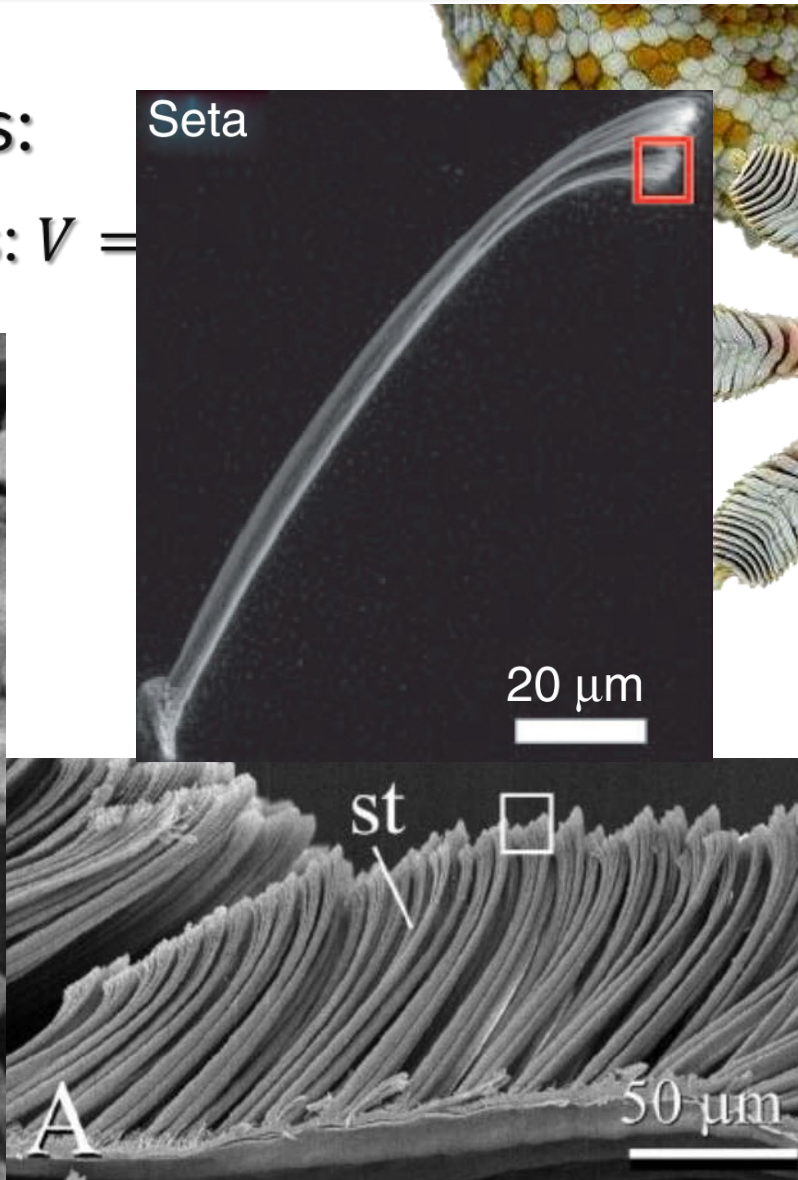
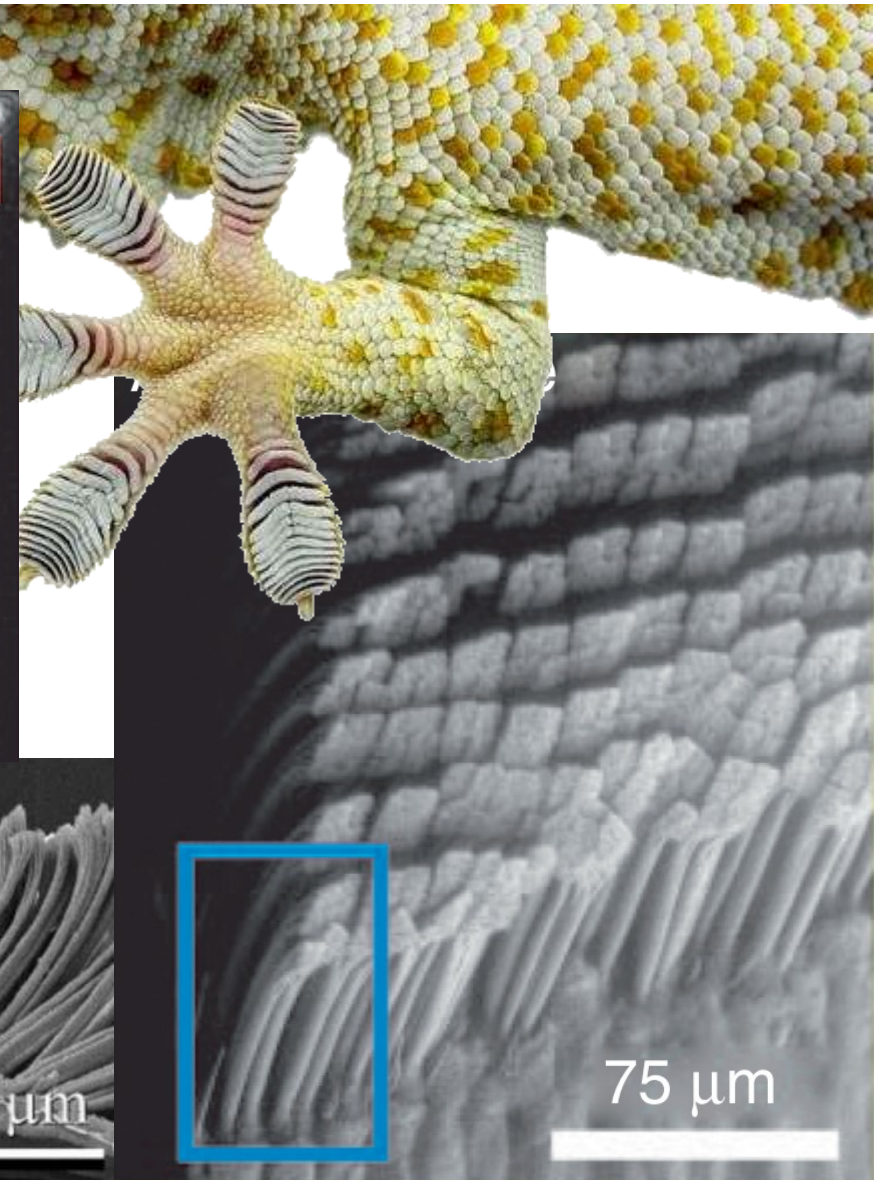
- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Interação atrativa total:
 - A soma das interações do tipo van der Waals.
 - A escrita é van der Waals, pois o nome do pesquisador é Johannes Diderik van der Waals.
 - As três interações van der Waals tinham a forma:
 - $V = -\frac{C_6}{r^6}$
 - Válido para pares de moléculas.

Interações Intermoleculares

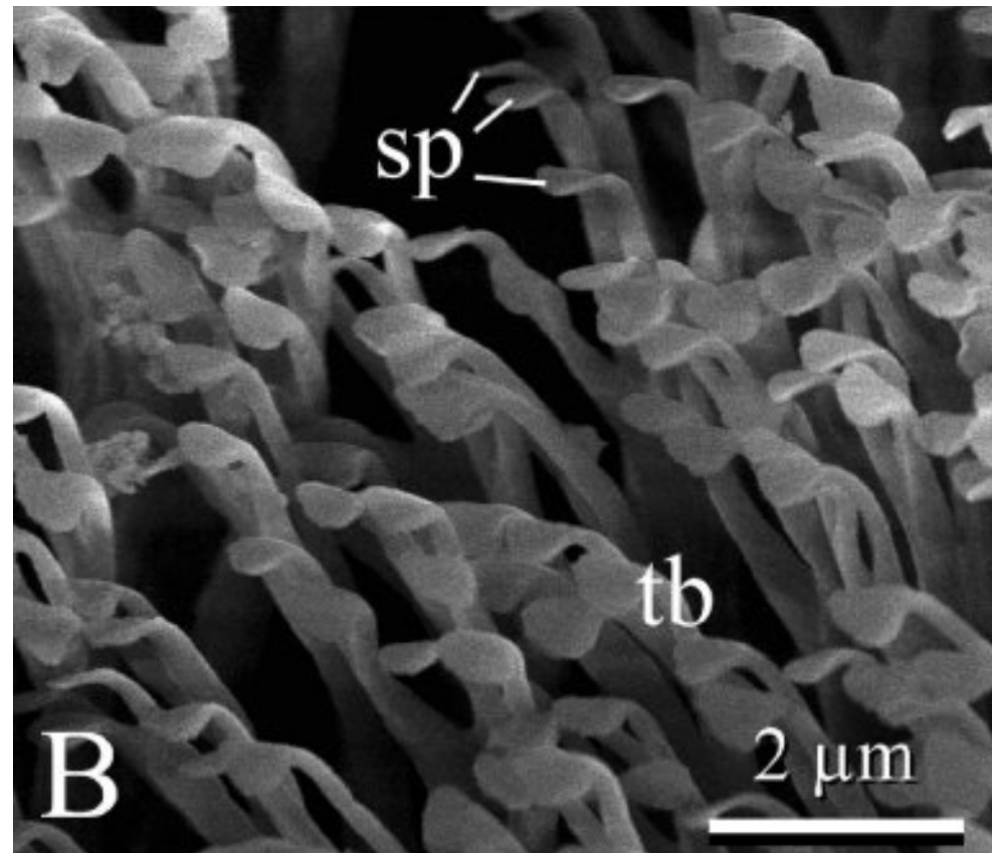
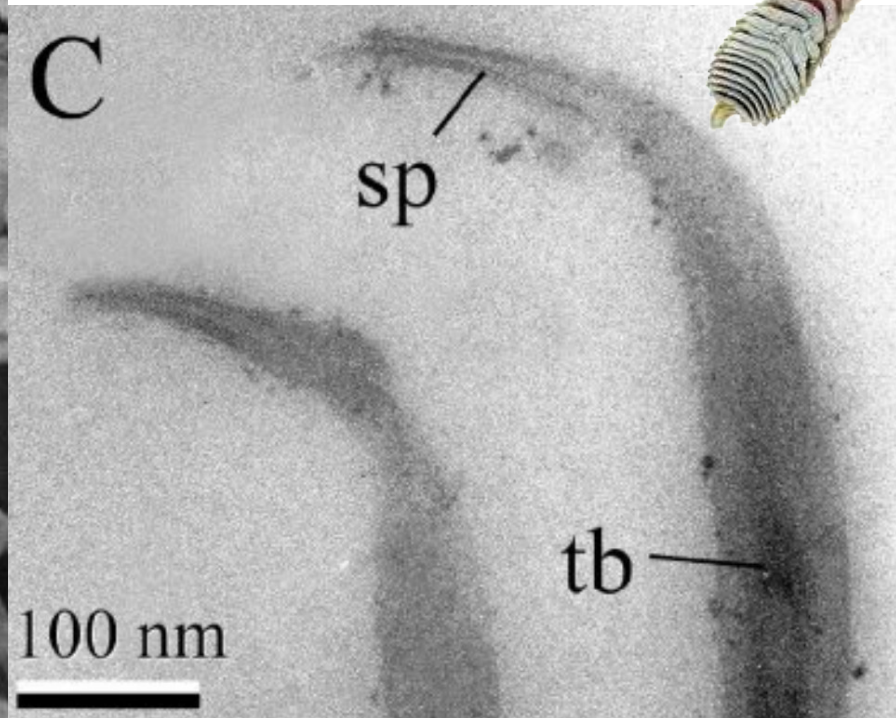
- Interações intermoleculares:
 - Interações de van der Waals: $V =$



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:

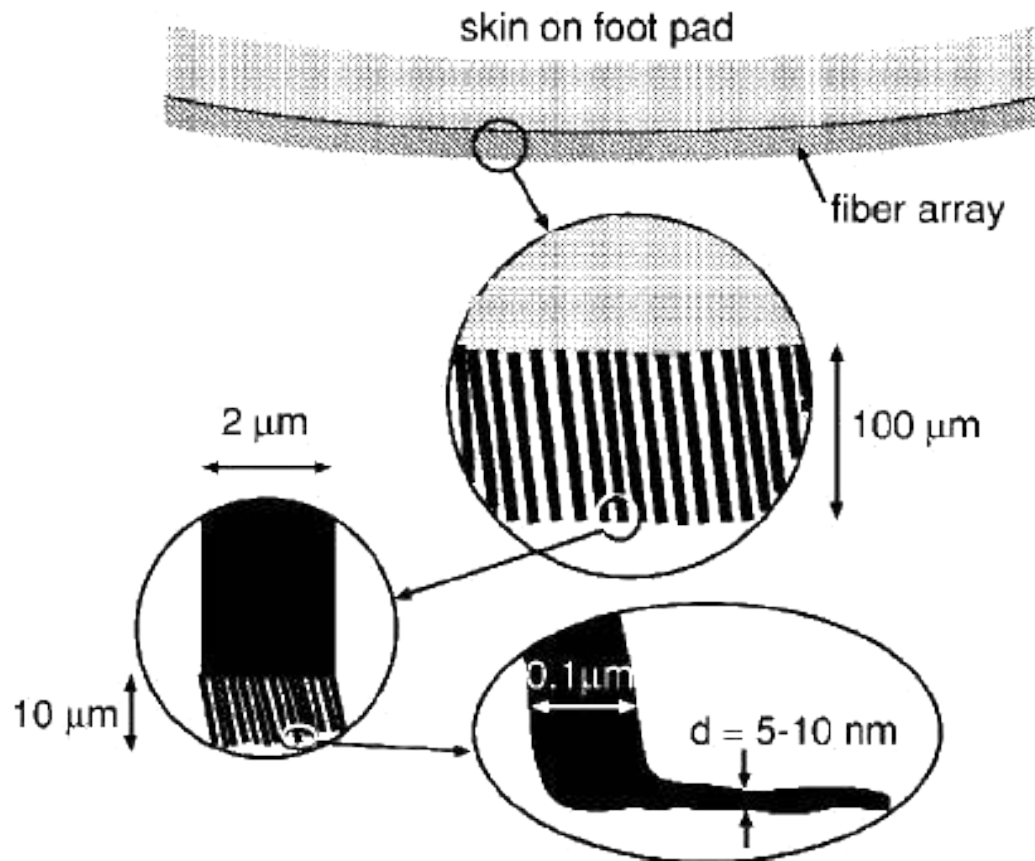
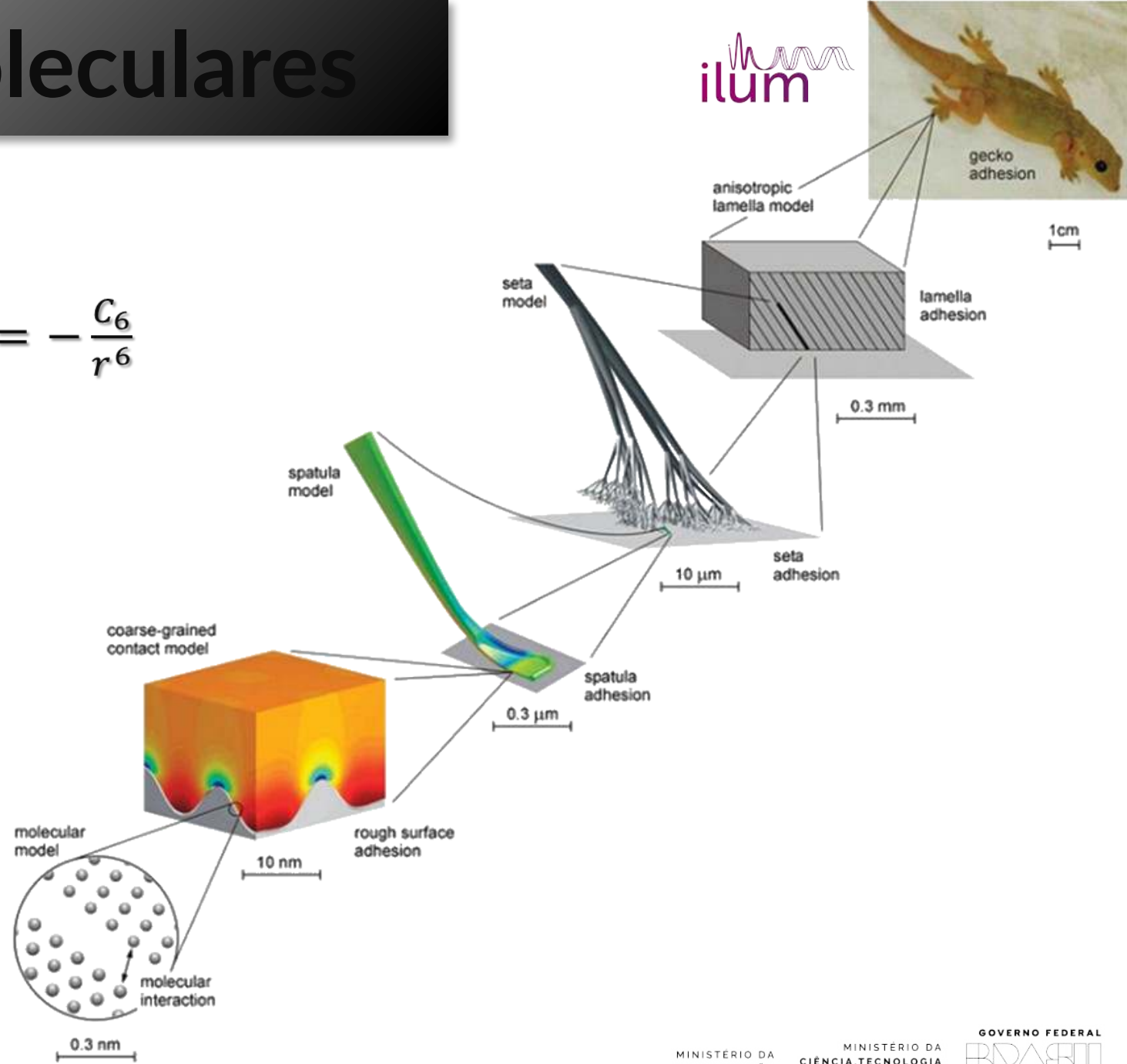
- Interações de van der Waals: $V = -\frac{C_6}{r^6}$



Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:

- Interações de van der Waals: $V = -\frac{C_6}{r^6}$



- Interações de van der Waals: $V = -\frac{C_6}{r^6}$

Interações Intermoleculares

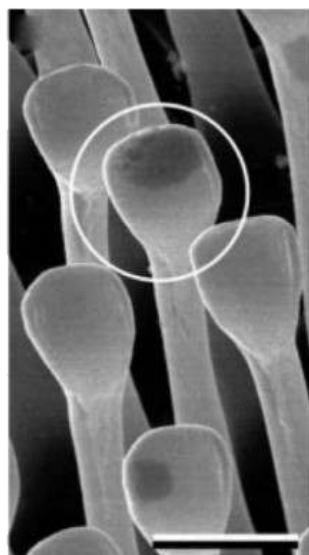
- Interações intermoleculares:

- Interações de van der Waals: $V = -\frac{C_6}{r^6}$

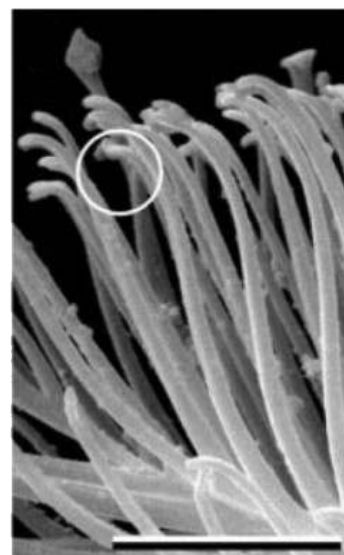
body mass →



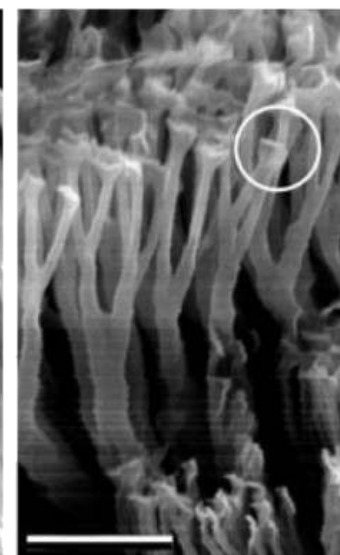
beetle



fly



spider



gecko

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:
 - Íon-Íon.
 - Íon-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo.
 - Dipolo-Dipolo induzido.
 - Dipolo Induzido-Dipolo induzido.
 - Ligações de hidrogênio.
 - Interação hidrofóbica.
 - Interação atrativa total.
 - Interações repulsivas.

Interações Intermoleculares

- Interações intermoleculares:

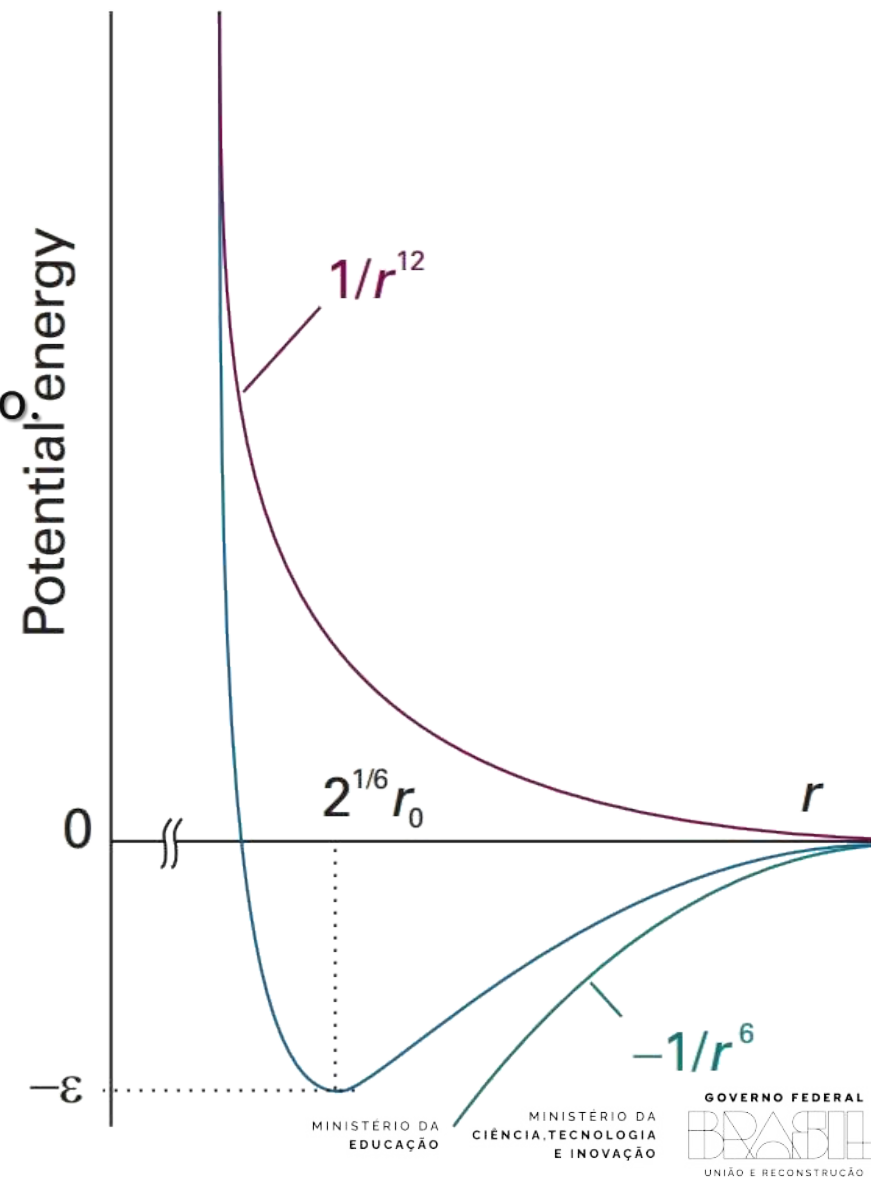
- Interações repulsivas:

- Por enquanto tratamos apenas interações atrativas.
 - Quando aproximamos muito dois núcleos, ocorre repulsão.
 - O potencial de Lennard-Jones descreve isto:

- $V = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$

Repulsivo

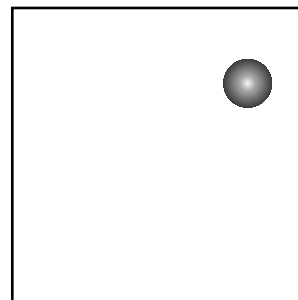
Atrativo, vdW



- Os sistemas simulados são finitos.
 - Mas geralmente queremos representar sistemas infinitos.
 - Como fazer isto?

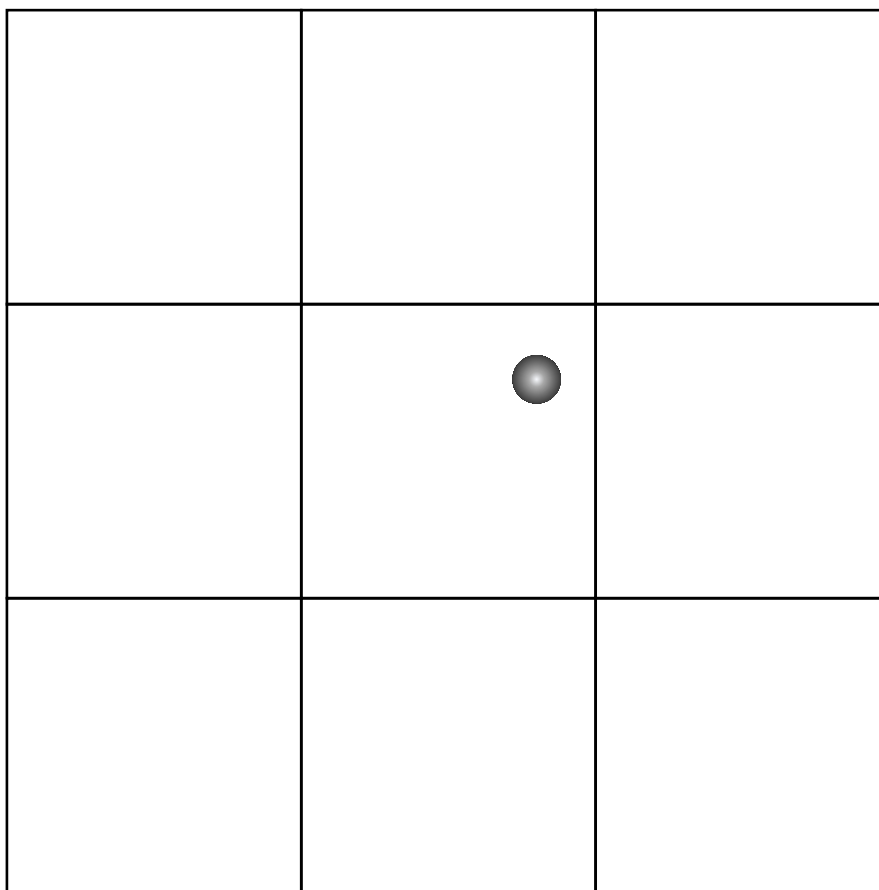
Condições periódicas de contorno

- Sistemas simulados são finitos.



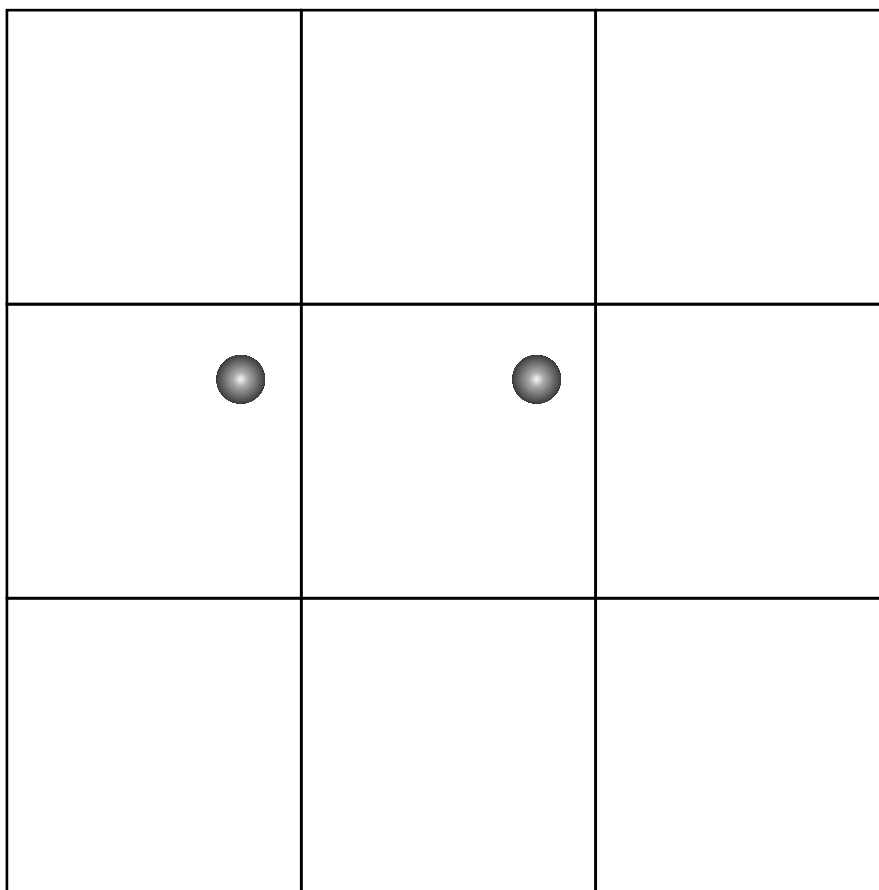
Condições periódicas de contorno

- Sistemas simulados são finitos.



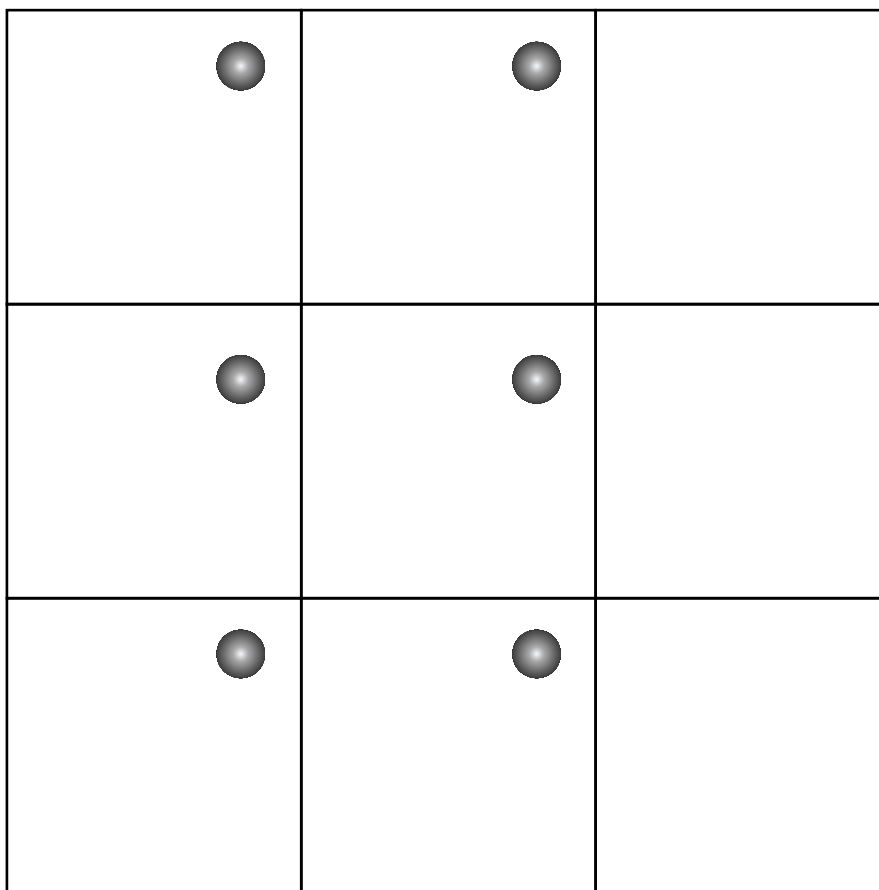
Condições periódicas de contorno

- Sistemas simulados são finitos.



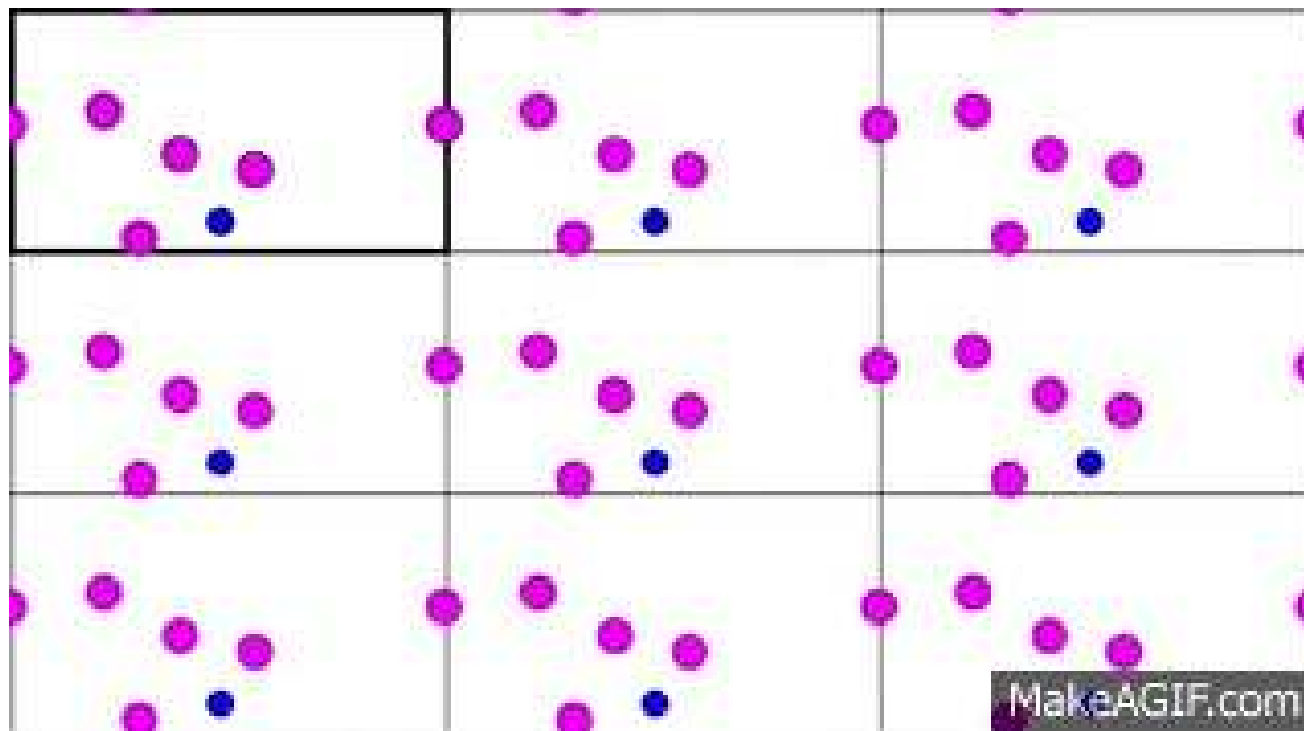
Condições periódicas de contorno

- Sistemas simulados são finitos.



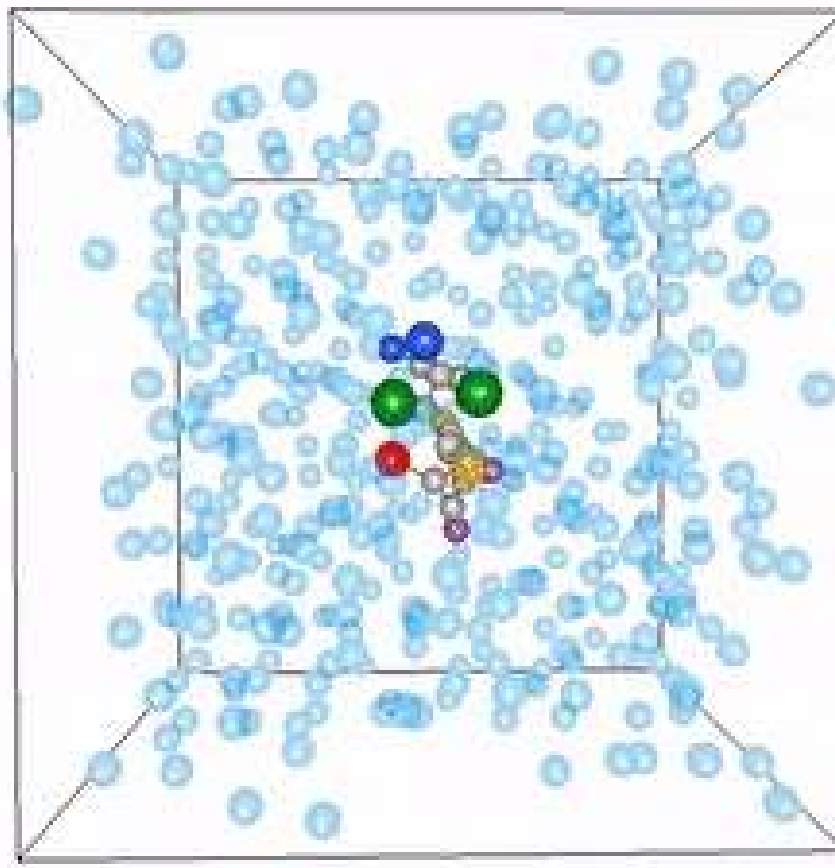
Condições periódicas de contorno

- Sistemas simulados são finitos.

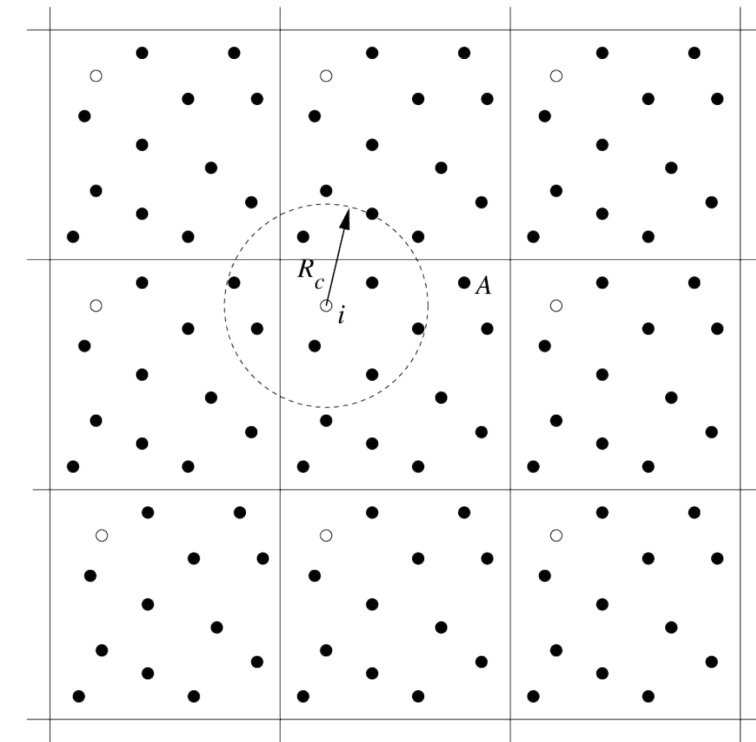


Condições periódicas de contorno

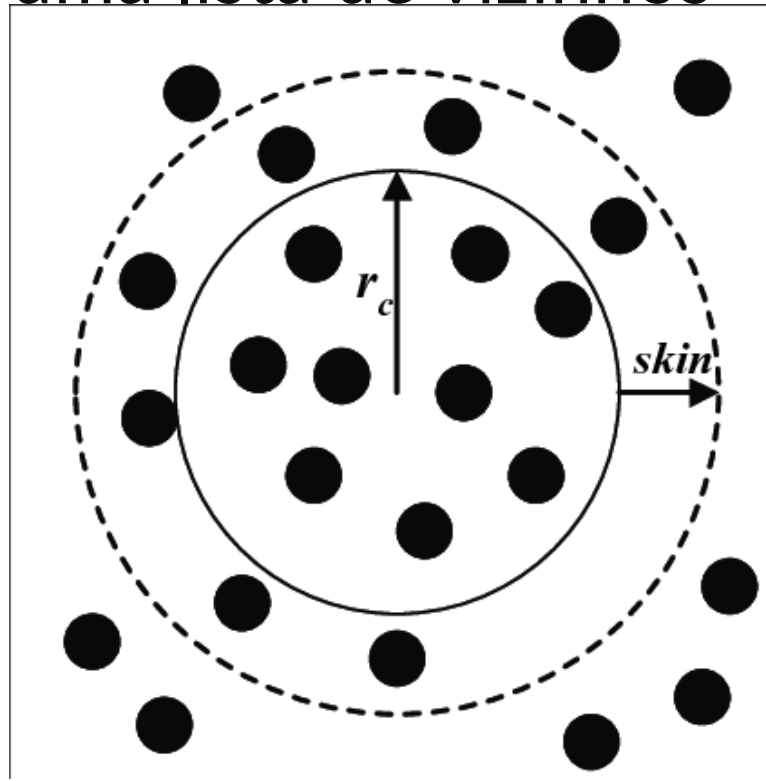
- Sistemas simulados são finitos.



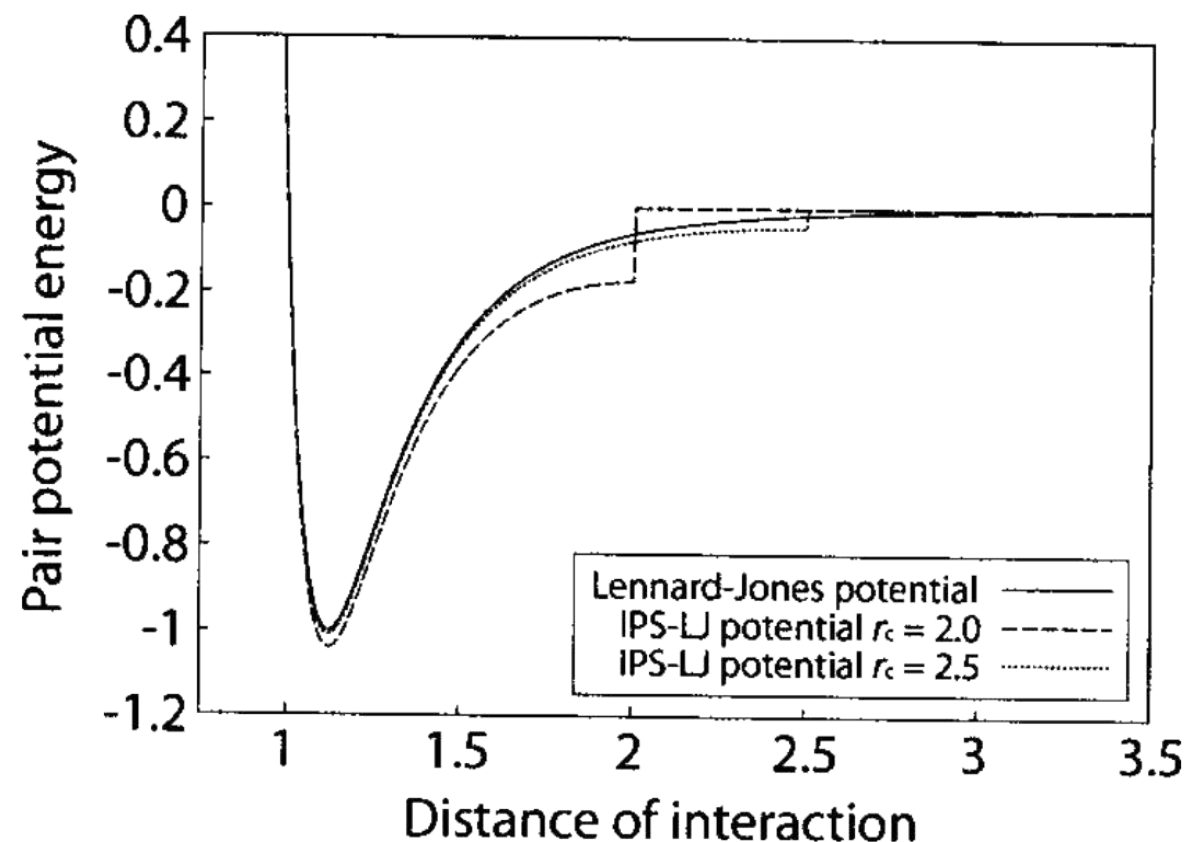
- Calcular as interações entre todos átomos e suas imagens é impossível.
- Contribuições de longa distância são pequenas.
- Portanto, definimos um raio de corte.



- Calcular as interações entre todos átomos e suas imagens é impossível.
- Na prática utilizamos uma lista de vizinhos

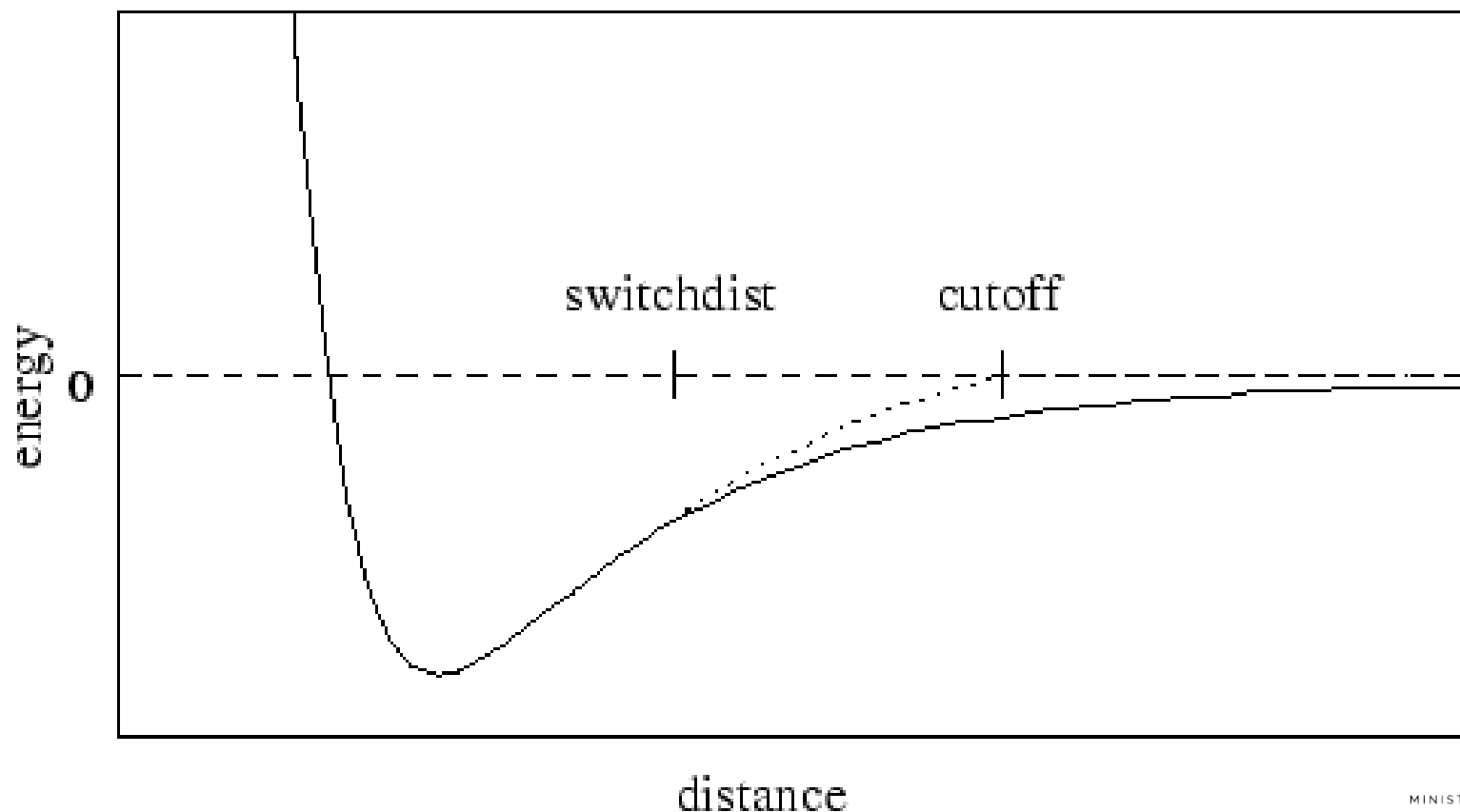


- Efeitos no potencial de Lennard-Jones:
 - Correções de cauda são necessárias.



Condições periódicas de contorno

- Efeitos no potencial de Lennard-Jones:
 - Correções de cauda são necessárias.



- O mesmo acontece para as interações Coulombianas.
- Assunto para outro momento.

$$\begin{aligned}
 U = & \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}}_{\text{Real-space term}} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{k} > 0} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left\{ \left| \sum_{i=1}^N q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 + \left| \sum_{i=1}^N q_i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \right\}}_{\text{Reciprocal-space term}} \\
 & - \underbrace{\frac{\alpha}{4\pi^{\frac{3}{2}}\epsilon_0} \sum_{i=1}^N q_i^2}_{\text{Point self-energy}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^M \sum_{\kappa=1}^{N_m} \sum_{\lambda=\kappa+1}^{N_m} q_{n\kappa} q_{n\lambda} \frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r}_{\kappa\lambda}|)}{|\mathbf{r}_{\kappa\lambda}|}}_{\text{Intra-molecular self energy}} \\
 & - \underbrace{\frac{1}{8\epsilon_0 V \alpha^2} \left| \sum_{i=1}^N q_i \right|^2}_{\text{Charged system term}} + \underbrace{\left[\frac{1}{6\epsilon_0 V} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \right]}_{\text{Surface dipole term}}
 \end{aligned}$$

Função de distribuição radial

- Nos dá informações sobre a vizinhança dos átomos

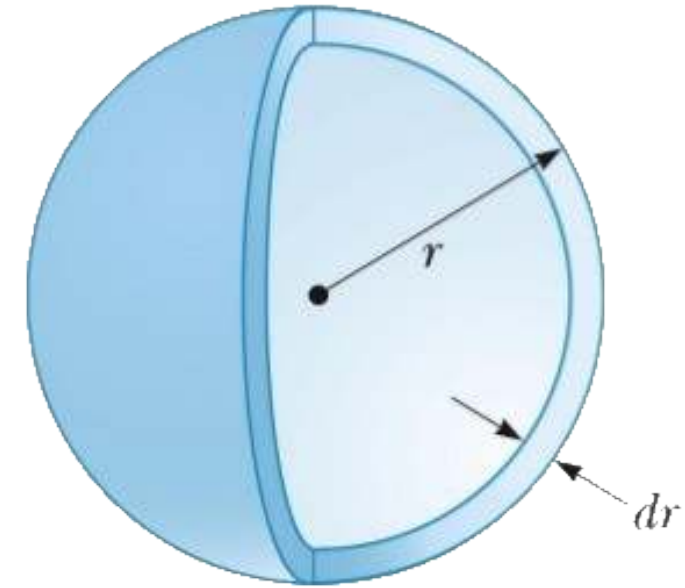
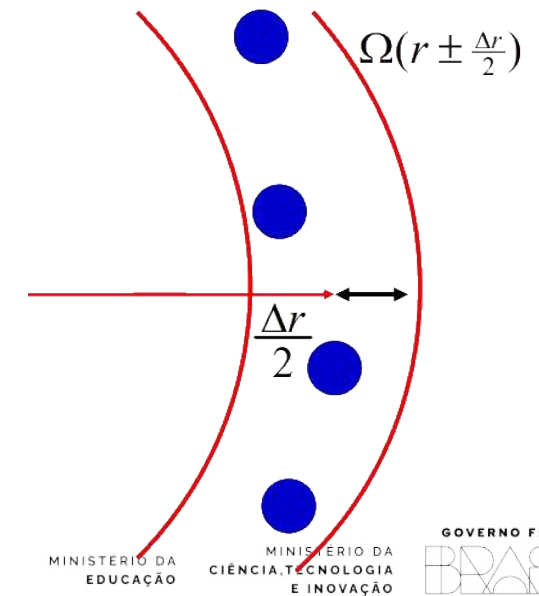
- Definição:

- $g(r) = \frac{\rho_{local}(r)}{\rho}$

Número de átomos
na casca esférica

- $g(r) = \frac{\langle N(r \pm dr) \rangle}{\Omega(r \pm dr)} \frac{1}{\rho}$

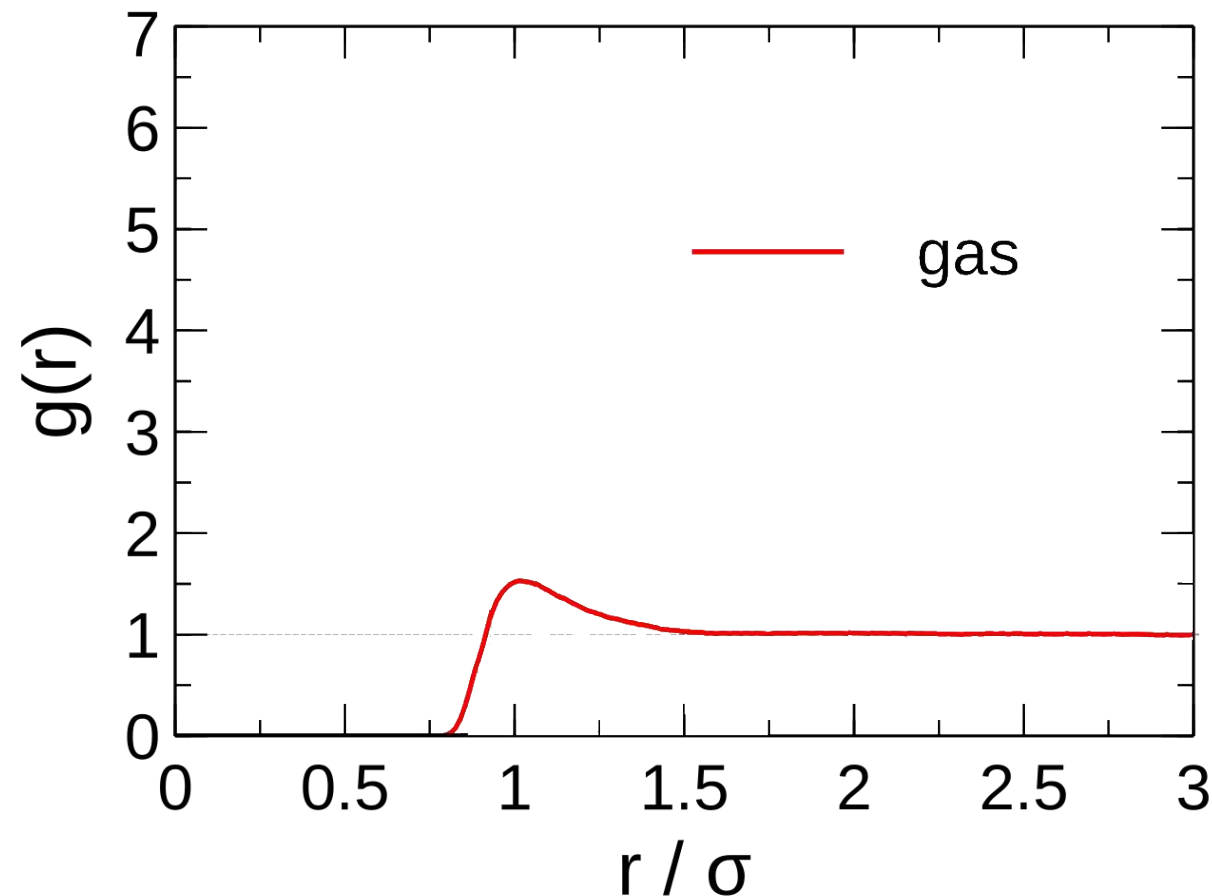
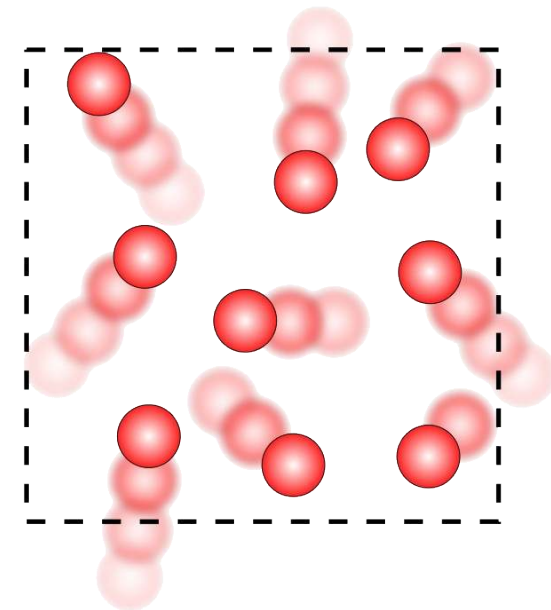
Volume da
casca esférica



Função de distribuição radial

- Nos dá informação sobre a vizinhança dos átomos.

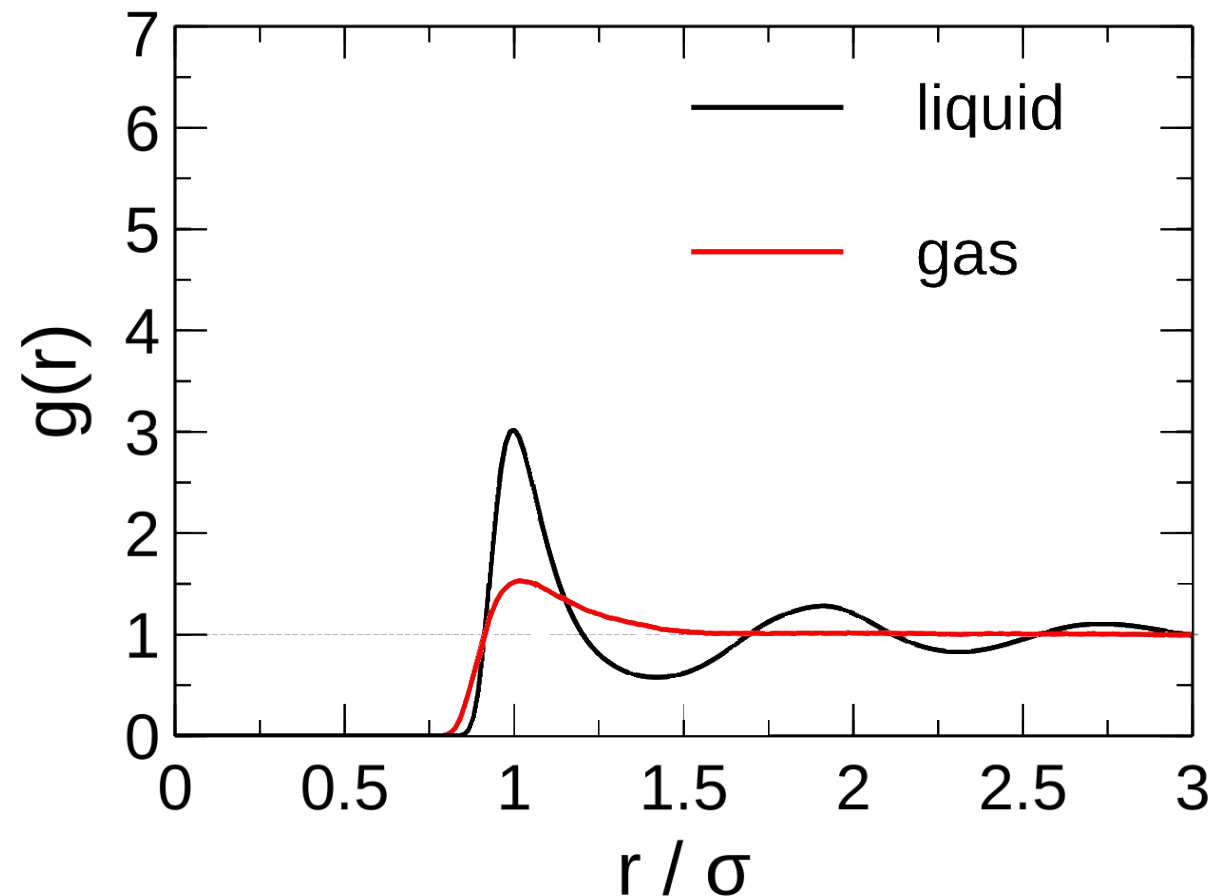
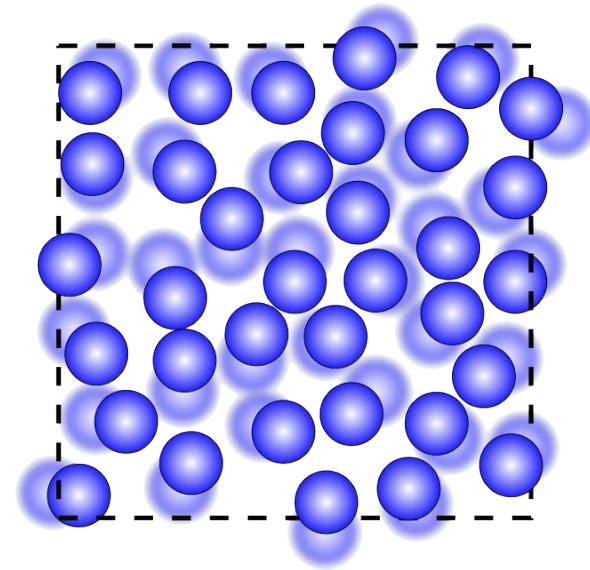
- $$g(r) = \frac{\langle N(r \pm dr) \rangle}{\Omega(r \pm dr)} \frac{1}{\rho}$$



Função de distribuição radial

- Nos dá informação sobre a vizinhança dos átomos.

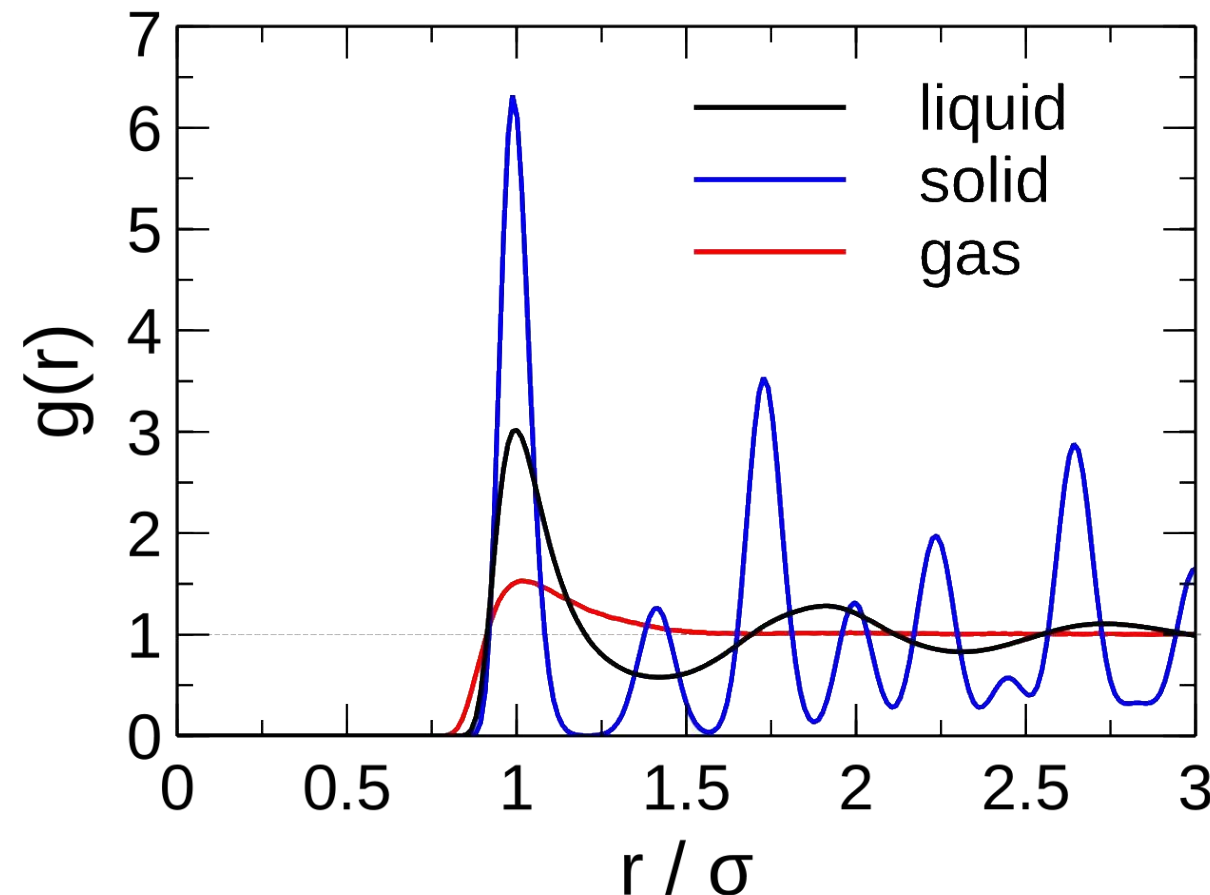
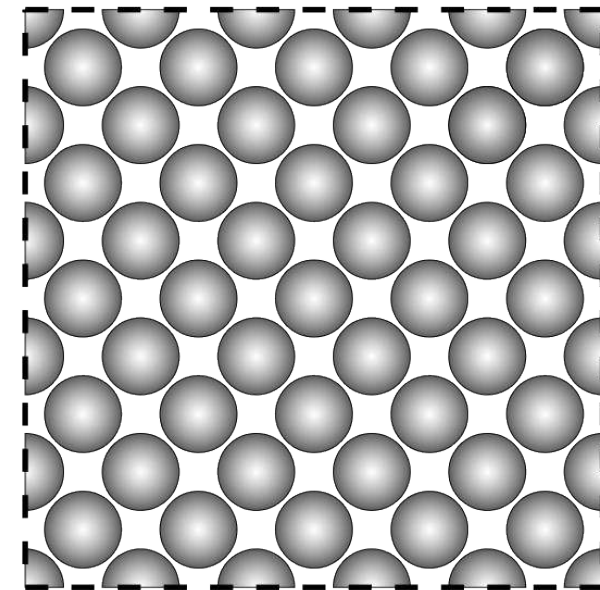
$$g(r) = \frac{\langle N(r \pm dr) \rangle}{\Omega(r \pm dr)} \frac{1}{\rho}$$



Função de distribuição radial

- Gives us informations on the thermodynamic state.

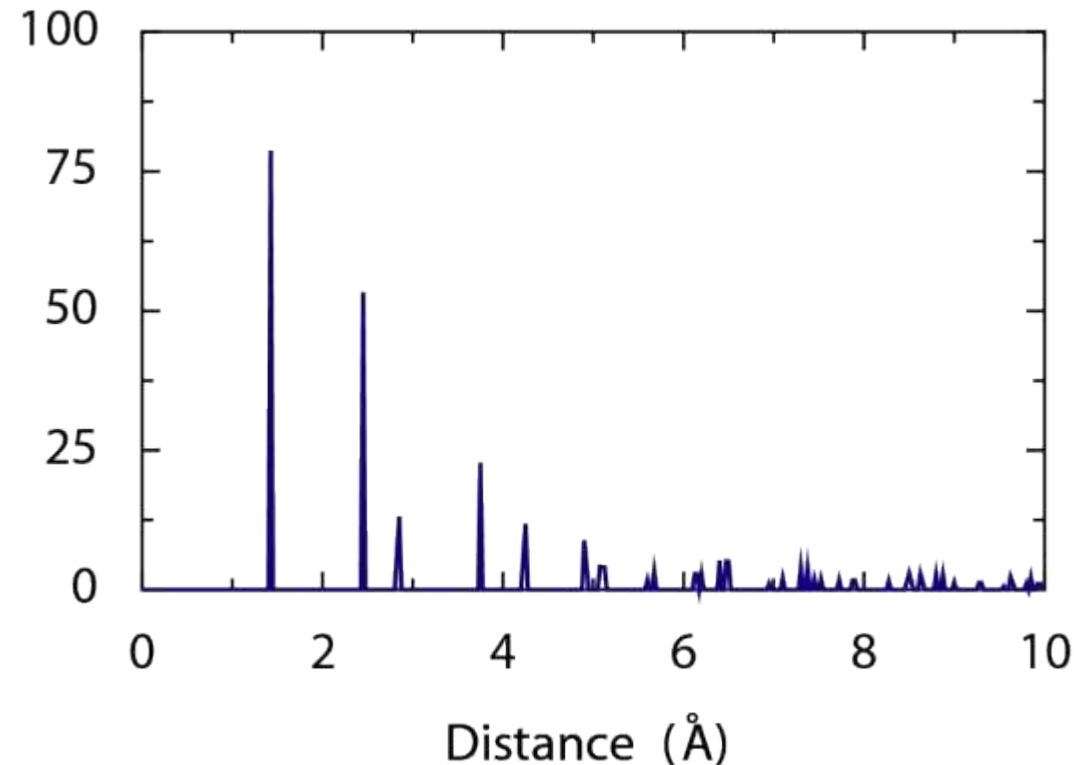
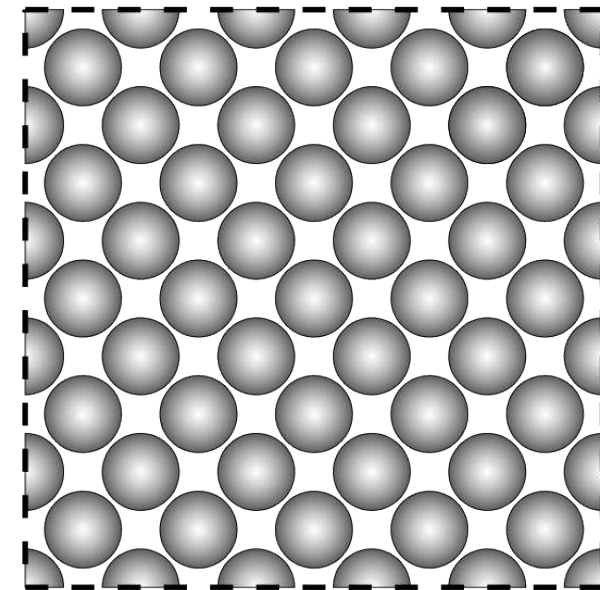
$$g(r) = \frac{\langle N(r \pm dr) \rangle}{\Omega(r \pm dr)} \frac{1}{\rho}$$



Função de distribuição radial

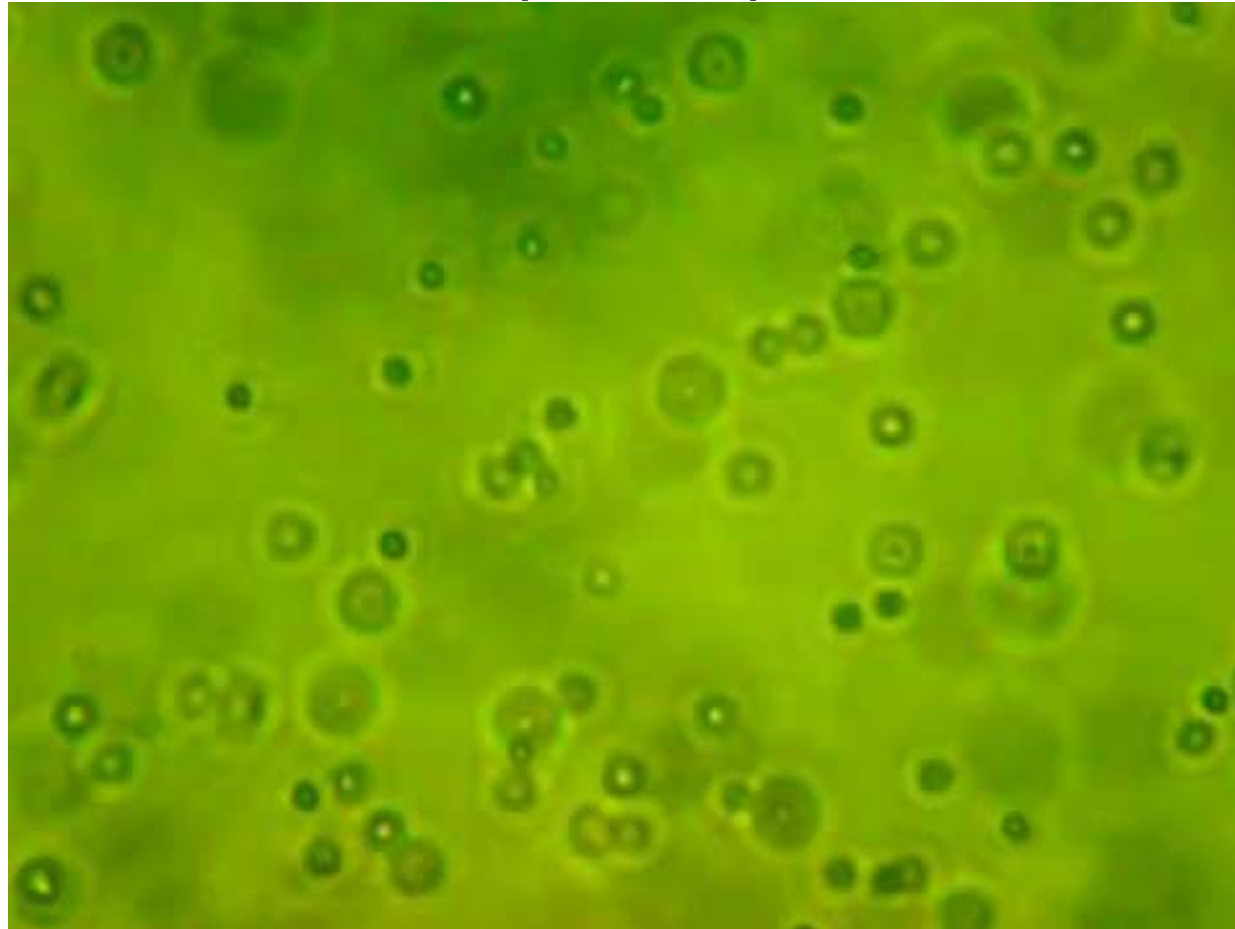
- Nos dá informação sobre a vizinhança dos átomos.

$$g(r) = \frac{\langle N(r \pm dr) \rangle}{\Omega(r \pm dr)} \frac{1}{\rho}$$



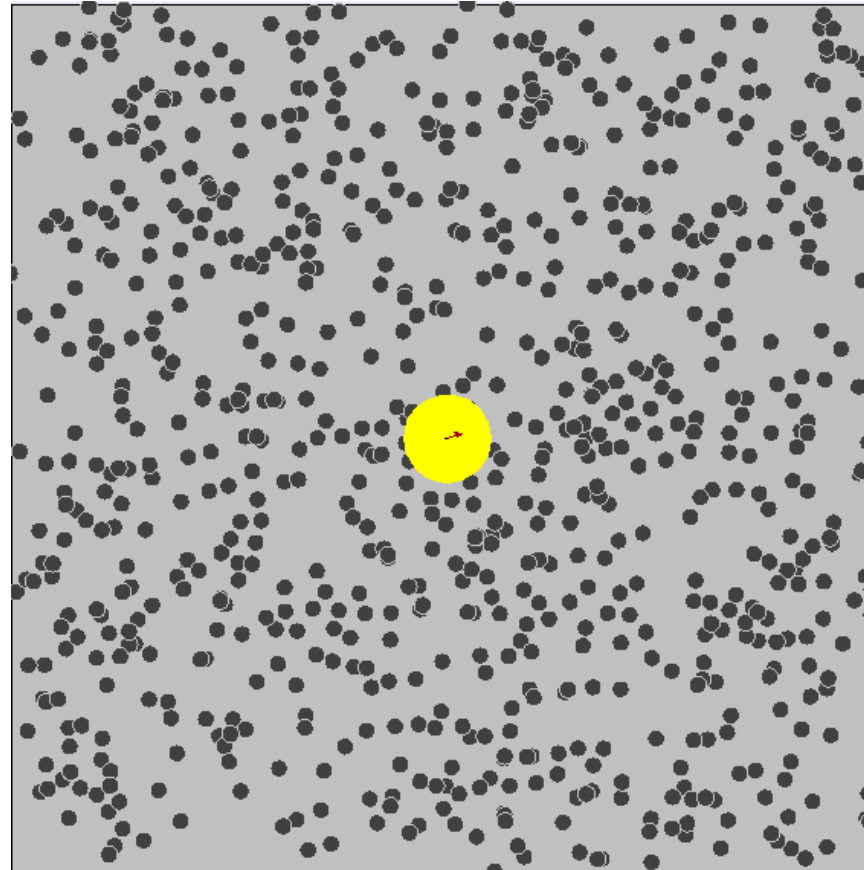
Coeficiente de autodifusão

- Informação da mobilidade dos átomos.
 - Vem do movimento Browniano, explicado por Einstein.



Coeficiente de autodifusão

- Informação da mobilidade dos átomos.
 - Vem do movimento Browniano, explicado por Einstein.



- Informação da mobilidade dos átomos.
 - Vem do movimento Browniano, explicado por Einstein.

- $$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_a t} \frac{d}{dt} \langle \sum_i^{N_a} [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$$

- Onde, $MSD = \langle \sum_i^{N_a} [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$

- $$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_a t} \frac{d}{dt} MSD$$

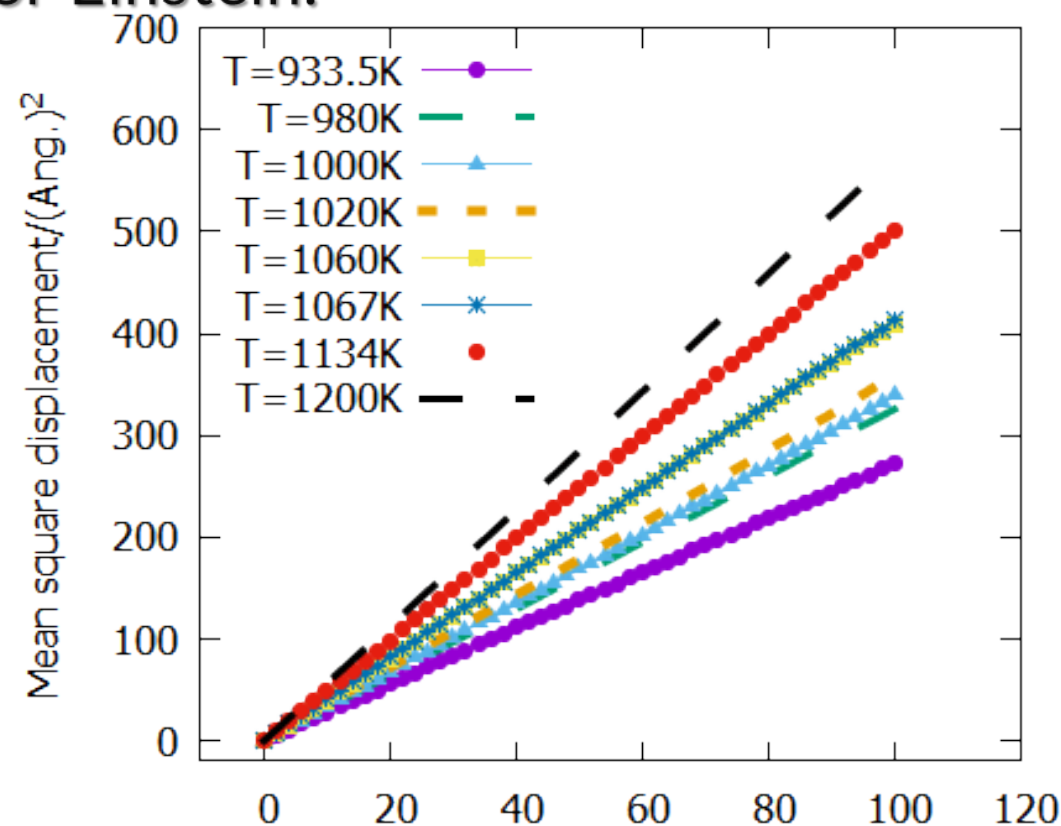
Coeficiente de autodifusão

- Informação da mobilidade dos átomos.
 - Vem do movimento Browniano, explicado por Einstein.

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_a t} \frac{d}{dt} \langle \sum_i^{N_a} [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$$

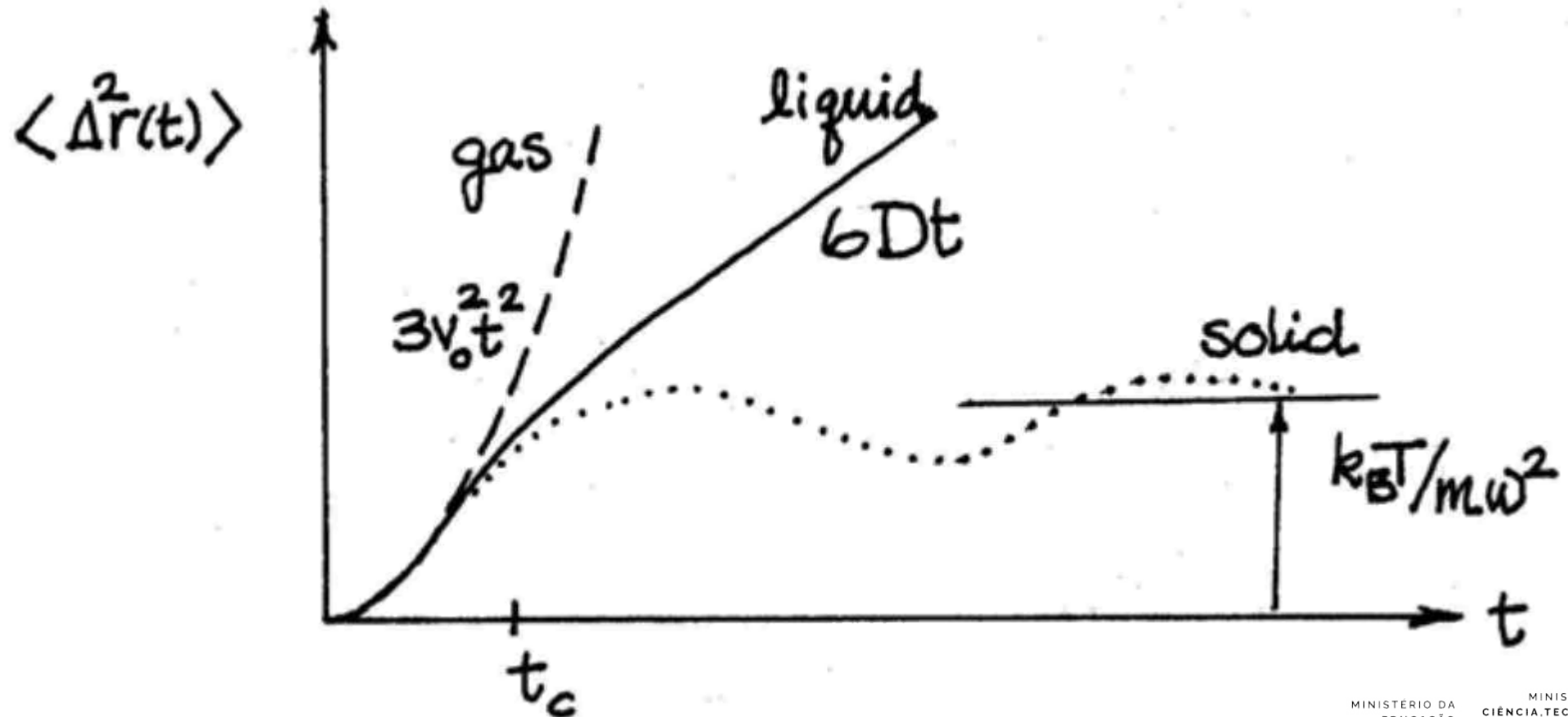
$$\text{Onde, MSD} = \langle \sum_i^{N_a} [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_a t} \frac{d}{dt} MSD$$



Coeficiente de autodifusão

- Informação da mobilidade dos átomos.
 - Vem do movimento Browniano, explicado por Einstein.



- Vamos simular o argônio em várias temperaturas.
 - 60 K, 80 K, 100 K, 120 K, 140 K, 160 K, 180 K, 200 K e 220 K.
- Identificar as transições de fase.
- Tutorial:
 - <https://www.youtube.com/watch?v=ftPXun1rYZ8>

- Fazer os seguintes gráficos, todos em função da temperatura:
 - Densidades.
 - Energia total.
 - Energia cinética.
 - Energia potencial.
 - Funções de distribuição radial.
 - Coeficiente de autodifusão.
- Identifiquem as transições de fase em cada gráfico.

OBRIGADO

James Moraes de Almeida

ilum.cnpem.br



MINISTÉRIO DA
EDUCAÇÃO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO

