

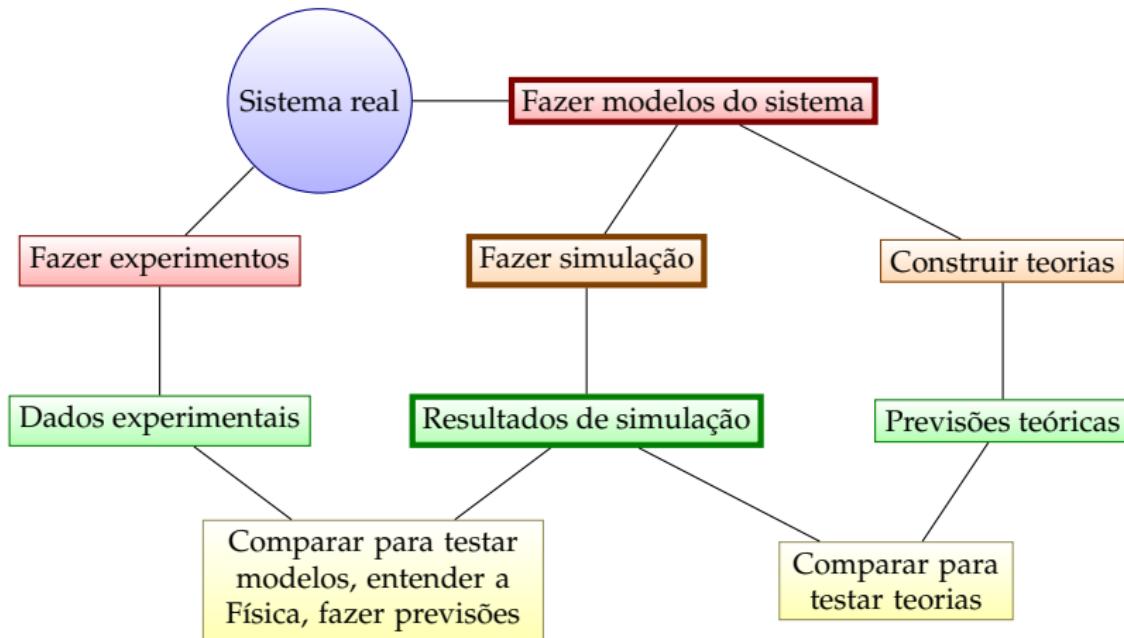
Fundamentos da modelagem Molecular - 1

Alexandre Diehl

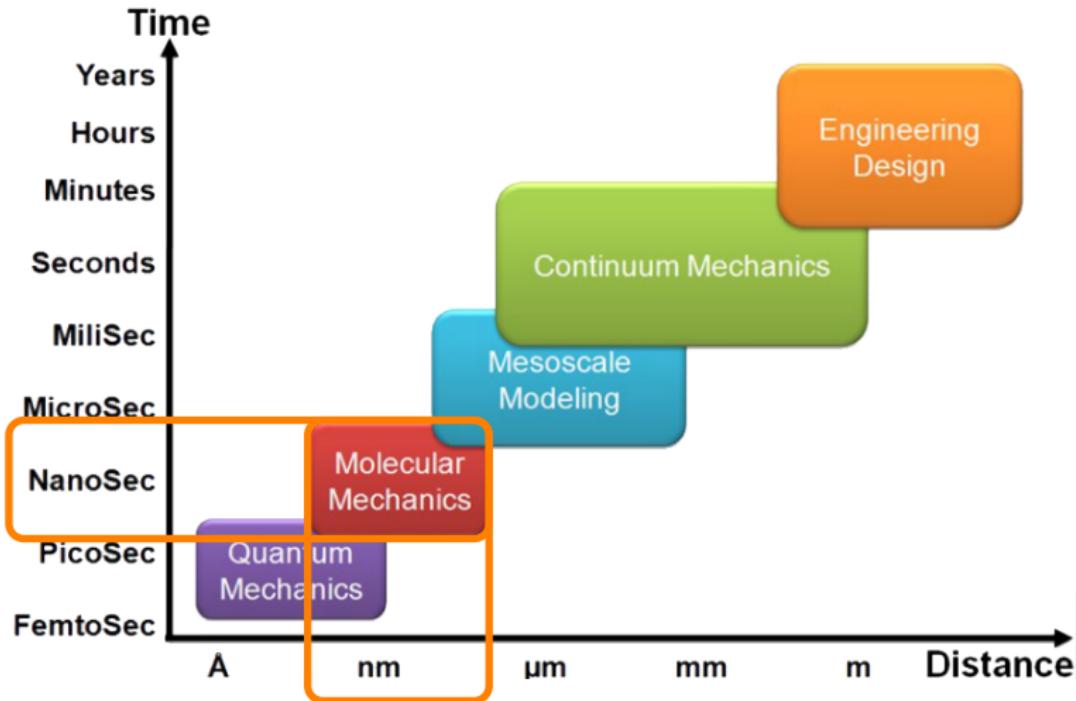
Departamento de Física – UFPel

Rotas para a pesquisa

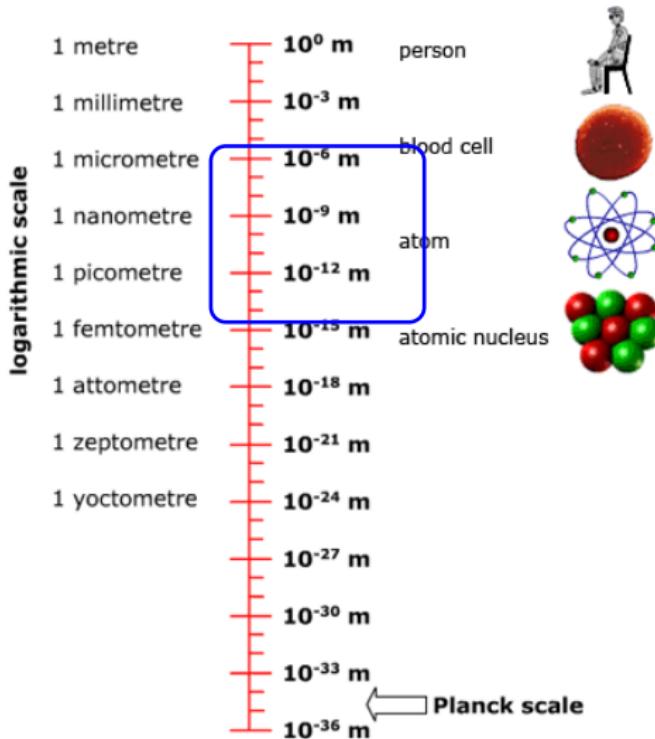
Conexão entre experimento, simulação e teoria



Escalas de tempo e comprimento

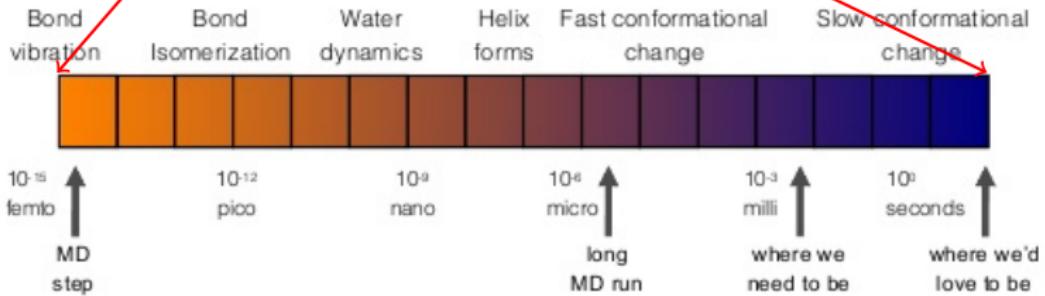
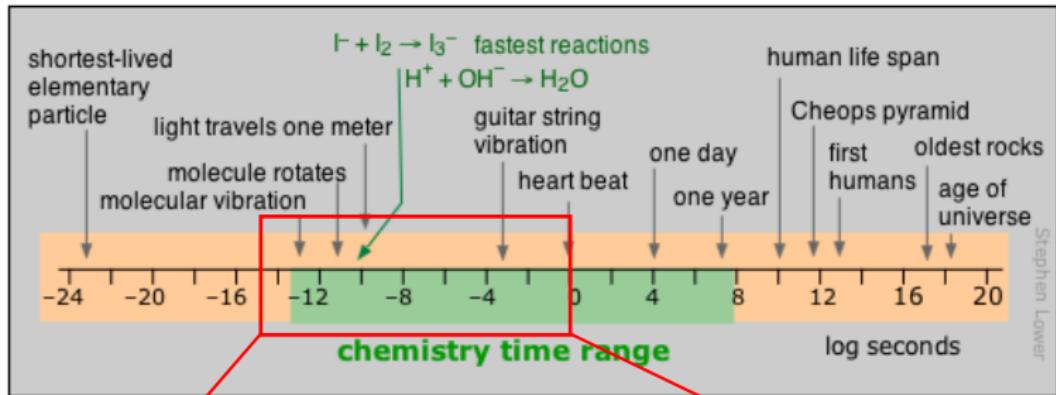


Escalas de tempo e comprimento

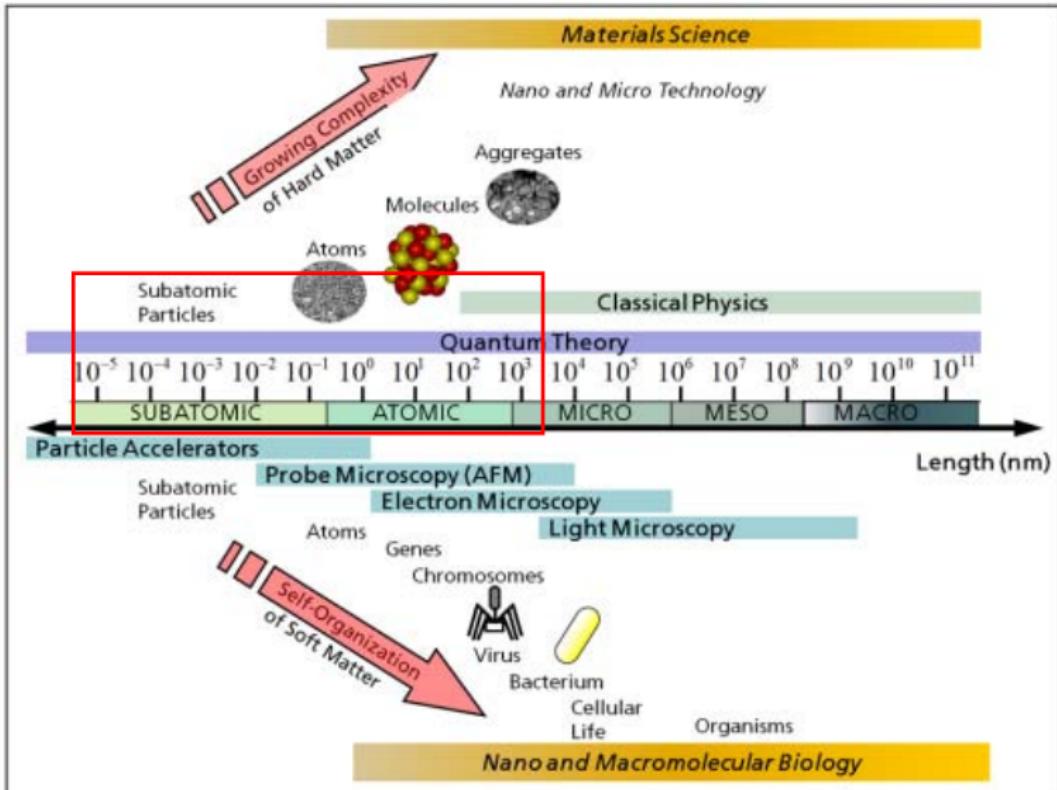


Introdução

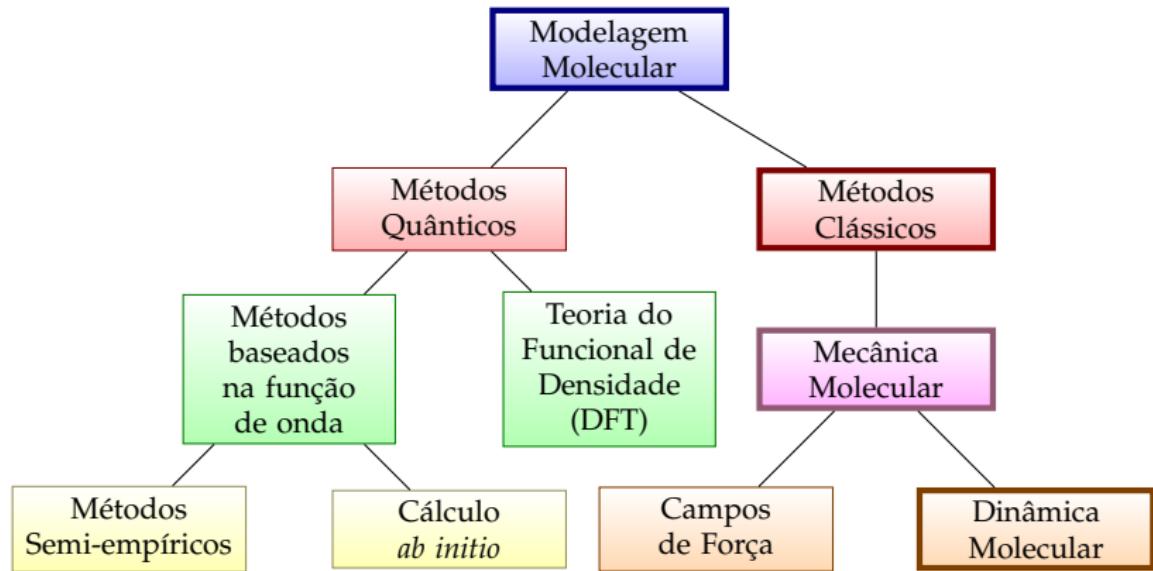
Escalas de tempo e comprimento



Escalas de tempo e comprimento



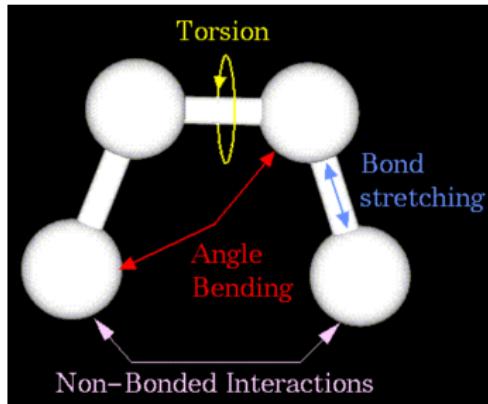
Metodologias disponíveis



Características da Mecânica Molecular

- O ferramental da **mecânica newtoniana** é utilizado.
 - O caráter quântico dos constituintes do sistema é ignorado.
- Os **átomos** são vistos **como esferas**, carregadas eletricamente.
 - A estrutura eletrônica dos átomos não é representada.
- Permite o uso de um **número elevado de átomos** na descrição do sistema.
 - Vantagem em relação aos métodos quânticos, onde um número menor de átomos deve ser usado.
- A **precisão do resultado é menor** do que nos métodos quânticos.

Objetivo da Mecânica Molecular



- Obter a **energia relativa das conformações** de uma molécula (ou conjunto de átomos).
 - As interações entre os átomos são baseadas em modelos clássicos.
 - O modelo teórico deve ser capaz de propor potenciais que descrevam a Física do sistema.
 - A energia total é a soma destes termos propostos pelo modelo.

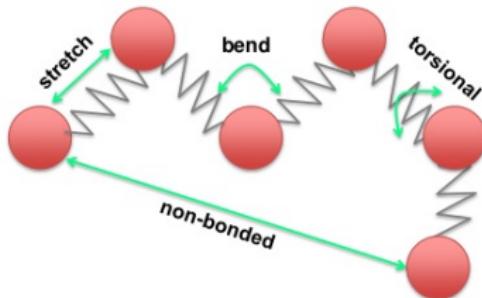
$$U = \underbrace{U^{\text{estiramento}} + U^{\text{bending}} + U^{\text{torsão}}}_{\text{interações ligadas}} + \underbrace{U^{\text{intermoleculares}}}_{\text{interações não ligadas}}$$

Definição

Energias de interação responsáveis pela manutenção das **ligações químicas** entre os átomos e pela **conformação** geométrica da molécula.

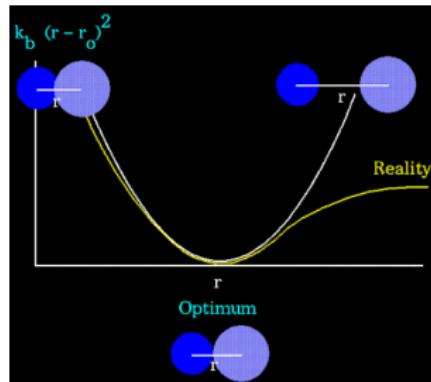
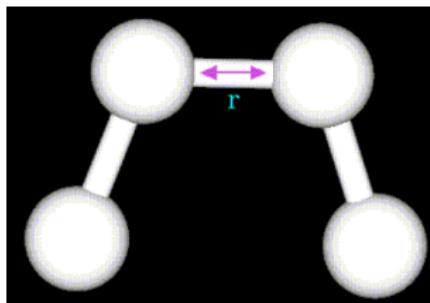
Proposta de modelo computacional

Molécula como uma sucessão de átomos ligados por “**molas**” clássicas.



Interações ligadas

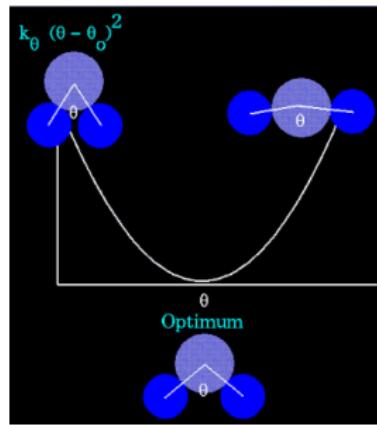
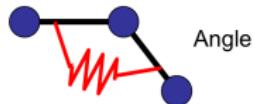
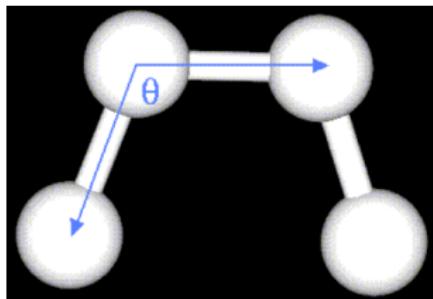
Energia de estiramento



$$U^{\text{estiramento}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{ligações}} k_b (r - r_0)^2$$

Interações ligadas

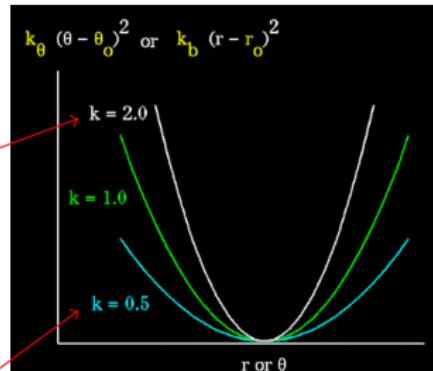
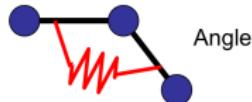
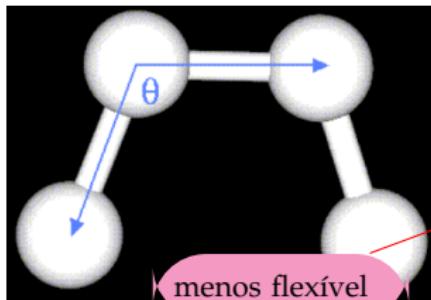
Energia de dobramento (*bending*)



$$U^{bending} = \frac{1}{2} \sum_{\text{ângulos}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

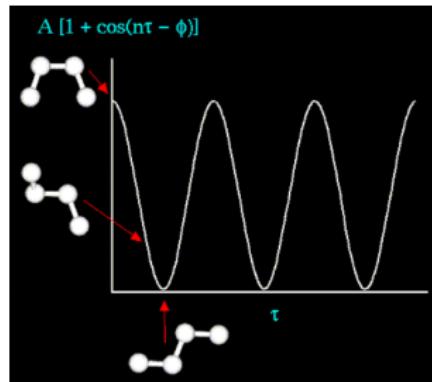
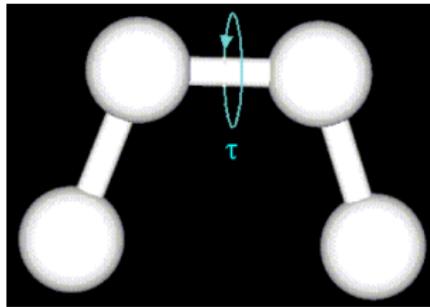
Interações ligadas

Energia de dobramento (*bending*)



$$U^{bending} = \frac{1}{2} \sum_{\text{ângulos}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

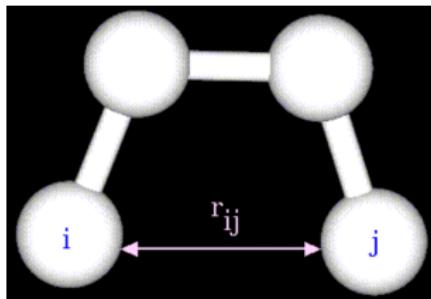
Energia de torção (diedro)



$$U^{\text{torção}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{torções}} A(1 + \cos(n\tau - \phi))$$

K. S. Pitzer. Disc. Faraday Soc. **107**, 4519-4529 (1951)

Definição



A interação é dita **não ligada** quando, para dois átomos numa mesma molécula ou em moléculas distintas, não é resultante das ligações covalentes (ou ligadas) entre eles.

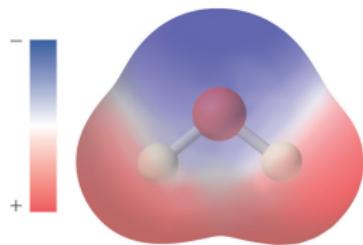
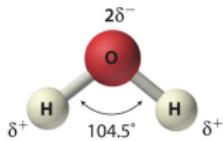
- De forma geral, as interações não ligadas dependem das **posições dos pares de átomos** (ou moléculas) envolvidos na interação → **potenciais de pares (pairwise potentials)**

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

- As **interações não ligadas** são de dois tipos: **eletrostáticas** e de **van der Waals**.

Interações não ligadas

Energia potencial eletrostática



- Embora a **molécula seja eletricamente neutra**, a distribuição de carga elétrica dentro da molécula não é igual (**eletronegatividade**).
- Átomos **mais eletronegativos** são representados por um **carga parcial negativa δ^-** , enquanto os **menos eletronegativos** por δ^+ .
- As **cargas parciais** são representadas como **cargas pontuais**, localizadas nos sítios atômicos de cada um dos átomos que formam a molécula.
- Quanto maior for a diferença nas cargas parciais, mais **polar** será a molécula.

→ Para a água, por exemplo, a polaridade será responsável pela formação de **pontes de hidrogênio** entre as diferentes moléculas de água em solução.

Energia potencial eletrostática

Lei de Coulomb

Definição

Energia potencial eletrostática é uma medida do trabalho exigido para mover uma partícula carregada, desde uma distância infinita (onde a força exercida pelo campo elétrico é nula) até uma dada posição numa região dominada por um campo elétrico gerado por outra carga elétrica.

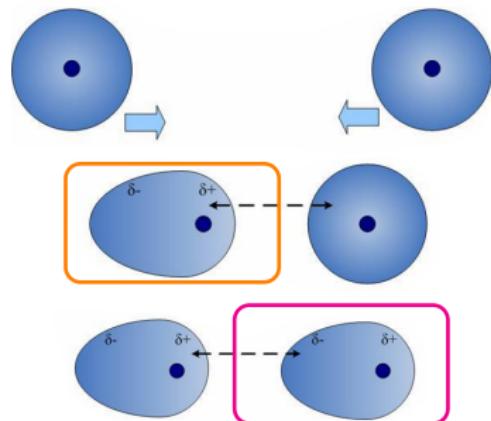
Energia potencial eletrostática entre duas cargas elétricas pontuais q_i e q_j :

$$U_{\text{eletrostática}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

- Constante de permissividade do vácuo: $\epsilon_0 \approx 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$
- Constante dielétrica (permissividade relativa) do meio no qual as cargas estão imersas: $\epsilon_r \approx 78$ (H_2O a 20°C).

Energia de van der Waals

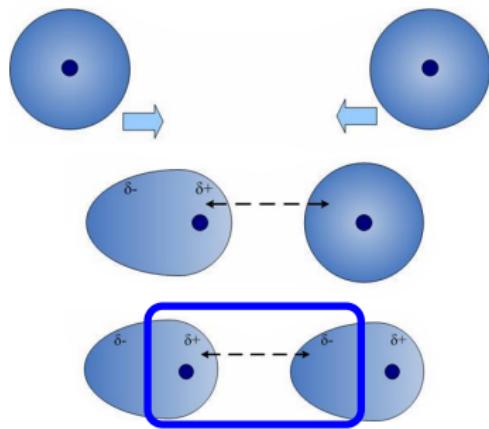
Dispersão de London



- Para grandes separações, os átomos (ou moléculas) não interagem.
- Como as cargas parciais não são fixas, flutuações espontâneas num átomo (ou molécula) produzirão **polarização** na nuvem eletrônica, manifestada com a formação de um **dipolo instantâneo**.
- Uma vez criado este dipolo, qualquer átomo (ou molécula) que se aproximar sofrerá a **indução de polarização**, com a formação de **outro dipolo instantâneo**.
- Estes dipolos produzirão uma **atração de curto alcance e de intensidade fraca**, chamada de **dispersão de London**.

Energia de van der Waals

Dispersão de London



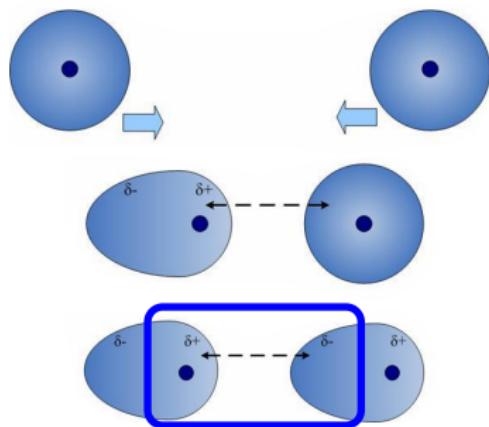
Interação atrativa de London entre dois átomos (ou moléculas) i e j :

$$-\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6}$$

- O parâmetro A_{ij} depende da natureza dos dois átomos (ou moléculas), em especial sua polarizabilidade.
- A distância $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é medida entre os átomos (ou moléculas) i e j .

Energia de van der Waals

Repulsão de curto alcance



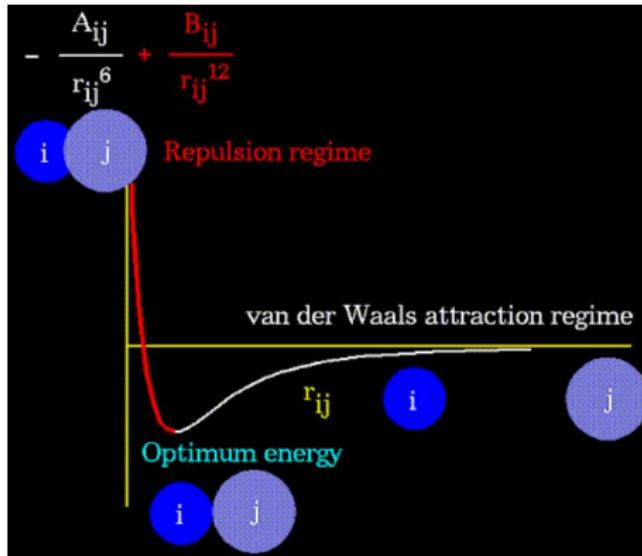
Interação repulsiva entre dois átomos (ou moléculas) i e j :

$$\frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}}$$

- A repulsão é produzida pela interação eletrostática entre os elétrons dos dois átomos (princípio de exclusão de Pauli), a medida que as nuvens eletrônicas destes se superpõem.
- O parâmetro B_{ij} depende da natureza dos dois átomos (ou moléculas).

Interações não ligadas

Energia de van der Waals



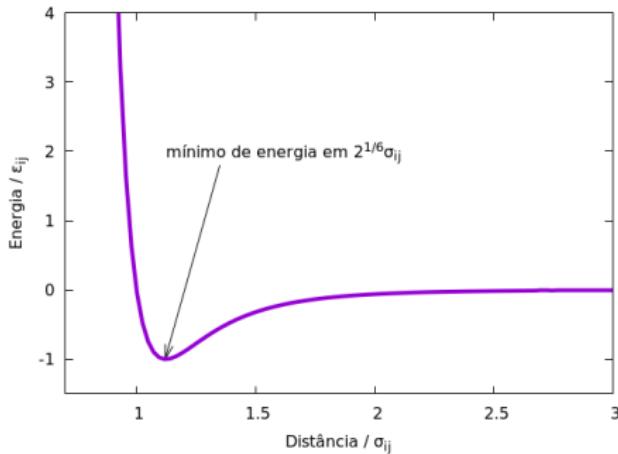
Energia potencial de interação entre dois átomos (ou moléculas) *i* e *j*:

$$U_{ij}^{\text{vdW}} = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6}$$

Interações não ligadas

Energia potencial de Lennard-Jones (LJ)

Proc. R. Soc. Lond. A **106**, 463 (1924)



$$U_{ij}^{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

- ϵ_{ij} é um parâmetro de energia.
- σ_{ij} é um parâmetro de distância.

Para o Argônio líquido:

$$\frac{\epsilon_{\text{Ar-Ar}}}{k_B} \approx 119.8 \text{ K}$$

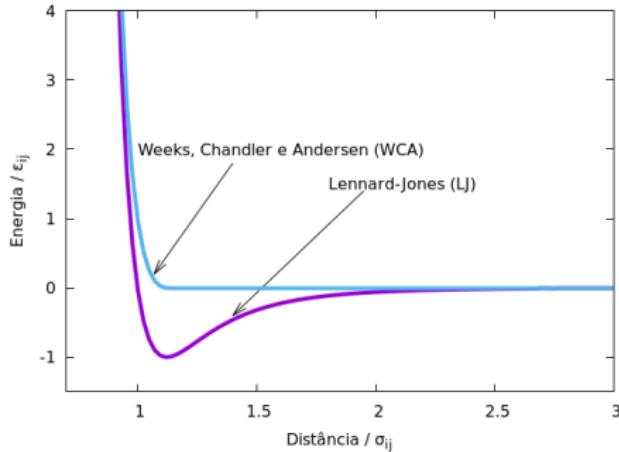
$$k_B \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \text{ (constante de Boltzmann)}$$

$$\sigma_{\text{Ar-Ar}} \approx 3.41 \text{ \AA}$$

Interações não ligadas

Energia potencial de Weeks, Chandler e Andersen (WCA)

J. Chem. Phys. 54, 5237 (1971)

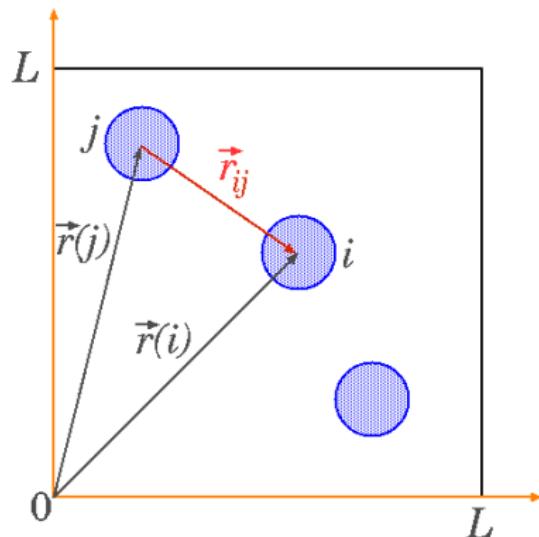


- O potencial é puramente **repulsivo**.
- O potencial é chamado de **caroço mole** (*soft-core*), pois permite a superposição de dois átomos até uma certa distância.

$$U_{ij}^{\text{WCA}} = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon_{ij}, & r_{ij} < 2^{1/6}\sigma_{ij}, \\ 0, & r_{ij} \geq 2^{1/6}\sigma_{ij}, \end{cases}$$

Sistema de partículas monoatômicas

Sistema com N partículas monoatômicas (apenas graus de liberdade de translação), numa caixa cúbica de lado L , com as posições fixadas de forma aleatória.



$$\vec{r}(i) = x(i)\vec{i} + y(i)\vec{j} + z(i)\vec{k} \quad \text{e} \quad \vec{r}(j) = x(j)\vec{i} + y(j)\vec{j} + z(j)\vec{k}$$

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$$

Distância entre partículas i e j :

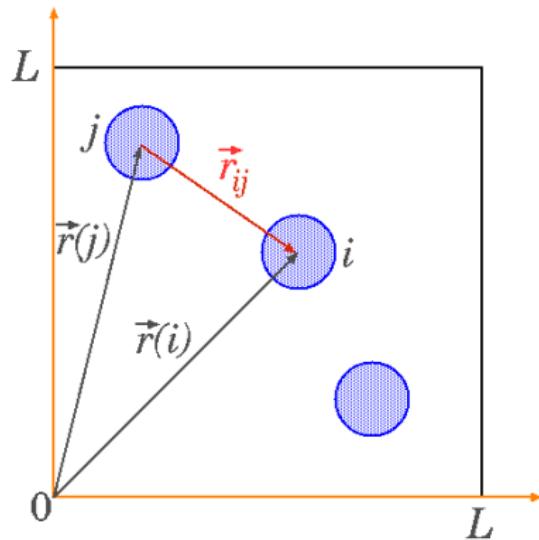
$$|\vec{r}_{ij}| = \sqrt{(x(i) - x(j))^2 + (y(i) - y(j))^2 + (z(i) - z(j))^2}$$

Partículas interagem através do potencial de Lennard-Jones (U_{ij}^{LJ}).

Energia potencial total do sistema $\rightarrow U_{\text{total}} = \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N}_{j \neq i} U_{ij}^{LJ}$

Sistema de partículas monoatômicas

Sistema com N partículas monoatômicas (apenas graus de liberdade de translação), numa caixa cúbica de lado L , com as posições fixadas de forma aleatória.



$$\vec{r}(i) = x(i)\vec{i} + y(i)\vec{j} + z(i)\vec{k} \quad \text{e} \quad \vec{r}(j) = x(j)\vec{i} + y(j)\vec{j} + z(j)\vec{k}$$

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$$

Distância entre partículas i e j :

$$|\vec{r}_{ij}| = \sqrt{(x(i) - x(j))^2 + (y(i) - y(j))^2 + (z(i) - z(j))^2}$$

Partículas interagem através do potencial de Lennard-Jones (U_{ij}^{LJ}).

Energia potencial total do sistema $\rightarrow U_{\text{total}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U_{ij}^{LJ}$

Forças de interação

Forças (conservativas) obtidas a partir de um potencial u

$$\vec{f} = -\vec{\nabla}u$$

Operador gradiente
(no espaço cartesiano tridimensional)

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$$

$(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$  Vetores unitários

Forças de interação

Potencial Lennard-Jones (LJ)

$$U_{ij}^{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Forças de Lennard-Jones 

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = -\vec{\nabla}U_{ij}^{LJ}$$

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial x} \right) \vec{i} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial y} \right) \vec{j} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial z} \right) \vec{k}$$

SCEF

Forças de interação

Forças de Lennard-Jones

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial x} \right) \vec{i} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial y} \right) \vec{j} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial z} \right) \vec{k}$$

De forma geral $f_\alpha = - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial \alpha} \right)$ onde $\alpha = x, y$ ou z

como $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$$f_\alpha = - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial \alpha} \right) = - \left(\frac{\partial r}{\partial \alpha} \right) \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)$$

Forças de interação

Forças de Lennard-Jones

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial x} \right) \vec{i} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial y} \right) \vec{j} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial z} \right) \vec{k}$$

De forma geral $f_\alpha = - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial \alpha} \right)$ onde $\alpha = x, y$ ou z

como $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$$f_x = - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial x} \right) = - \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)$$

Forças de interação

Forças de Lennard-Jones

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial x} \right) \vec{i} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial y} \right) \vec{j} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial z} \right) \vec{k}$$

De forma geral $f_\alpha = - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial \alpha} \right)$ onde $\alpha = x, y$ ou z

como $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$$f_y = - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial y} \right) = - \left(\frac{\partial r}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)$$

Forças de interação

Forças de Lennard-Jones

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial x} \right) \vec{i} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial y} \right) \vec{j} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial z} \right) \vec{k}$$

De forma geral $f_\alpha = - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial \alpha} \right)$ onde $\alpha = x, y$ ou z

como $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$$f_z = - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial z} \right) = - \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)$$

Forças de interação

Forças de Lennard-Jones

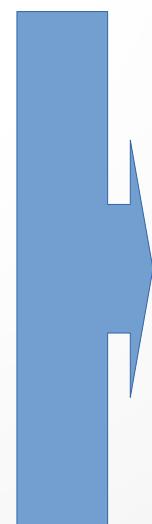
$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial x} \right) \vec{i} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial y} \right) \vec{j} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial z} \right) \vec{k}$$

De forma geral $f_\alpha = - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial \alpha} \right)$ onde $\alpha = x, y$ ou z

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \quad 2x = \frac{x}{r}$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \quad 2y = \frac{y}{r}$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \quad 2z = \frac{z}{r}$$



$$\frac{\partial r}{\partial \alpha} = \frac{\alpha}{r}$$

Forças de interação

Forças de Lennard-Jones

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial x} \right) \vec{i} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial y} \right) \vec{j} - \left(\frac{\partial U_{ij}^{LJ}}{\partial z} \right) \vec{k}$$

De forma geral $f_\alpha = - \left(\frac{\partial U(r)}{\partial \alpha} \right)$ onde $\alpha = x, y$ ou z

como $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$$f_\alpha = - \left(\frac{\alpha}{r} \right) \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)$$

Forças de interação

Forças de Lennard-Jones

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

$\sigma_{ij} = \sigma$
 $r_{ij} = r$

$$\frac{\partial U(r)}{\partial r} \longrightarrow \frac{\partial U^{LJ}(r)}{\partial r} = -\frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[\frac{\sigma^{14}}{r^{13}} - \frac{1}{2} \frac{\sigma^8}{r^7} \right]$$

$$f_x^{LJ} = - \left(\frac{x}{r} \right) \left(\frac{\partial U^{LJ}(r)}{\partial r} \right) = \frac{x}{r} \frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[\frac{\sigma^{14}}{r^{13}} - \frac{1}{2} \frac{\sigma^8}{r^7} \right]$$

$$f_x^{LJ} = \frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^8 \right] x$$

Forças de interação

Forças de Lennard-Jones

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

$\sigma_{ij} = \sigma$
 $r_{ij} = r$

$$\frac{\partial U(r)}{\partial r} \longrightarrow \frac{\partial U^{LJ}(r)}{\partial r} = -\frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[\frac{\sigma^{14}}{r^{13}} - \frac{1}{2} \frac{\sigma^8}{r^7} \right]$$

$$f_y^{LJ} = - \left(\frac{y}{r} \right) \left(\frac{\partial U^{LJ}(r)}{\partial r} \right) = \frac{y}{r} \frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[\frac{\sigma^{14}}{r^{13}} - \frac{1}{2} \frac{\sigma^8}{r^7} \right]$$

$$f_y^{LJ} = \frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^8 \right] y$$

Forças de interação

Forças de Lennard-Jones

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

$\sigma_{ij} = \sigma$
 $r_{ij} = r$

$$\frac{\partial U(r)}{\partial r} \longrightarrow \frac{\partial U^{LJ}(r)}{\partial r} = -\frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[\frac{\sigma^{14}}{r^{13}} - \frac{1}{2} \frac{\sigma^8}{r^7} \right]$$

$$f_z^{LJ} = - \left(\frac{z}{r} \right) \left(\frac{\partial U^{LJ}(r)}{\partial r} \right) = \frac{z}{r} \frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[\frac{\sigma^{14}}{r^{13}} - \frac{1}{2} \frac{\sigma^8}{r^7} \right]$$

$$f_z^{LJ} = \frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^8 \right] z$$

Forças de interação

Forças de Lennard-Jones

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = f_x \vec{i} + f_y \vec{j} + f_z \vec{k}$$

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = \left(\frac{48\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}^2} \right) \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij}$$

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$$

$$r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

SCEF

Forças de interação

Forças de WCA

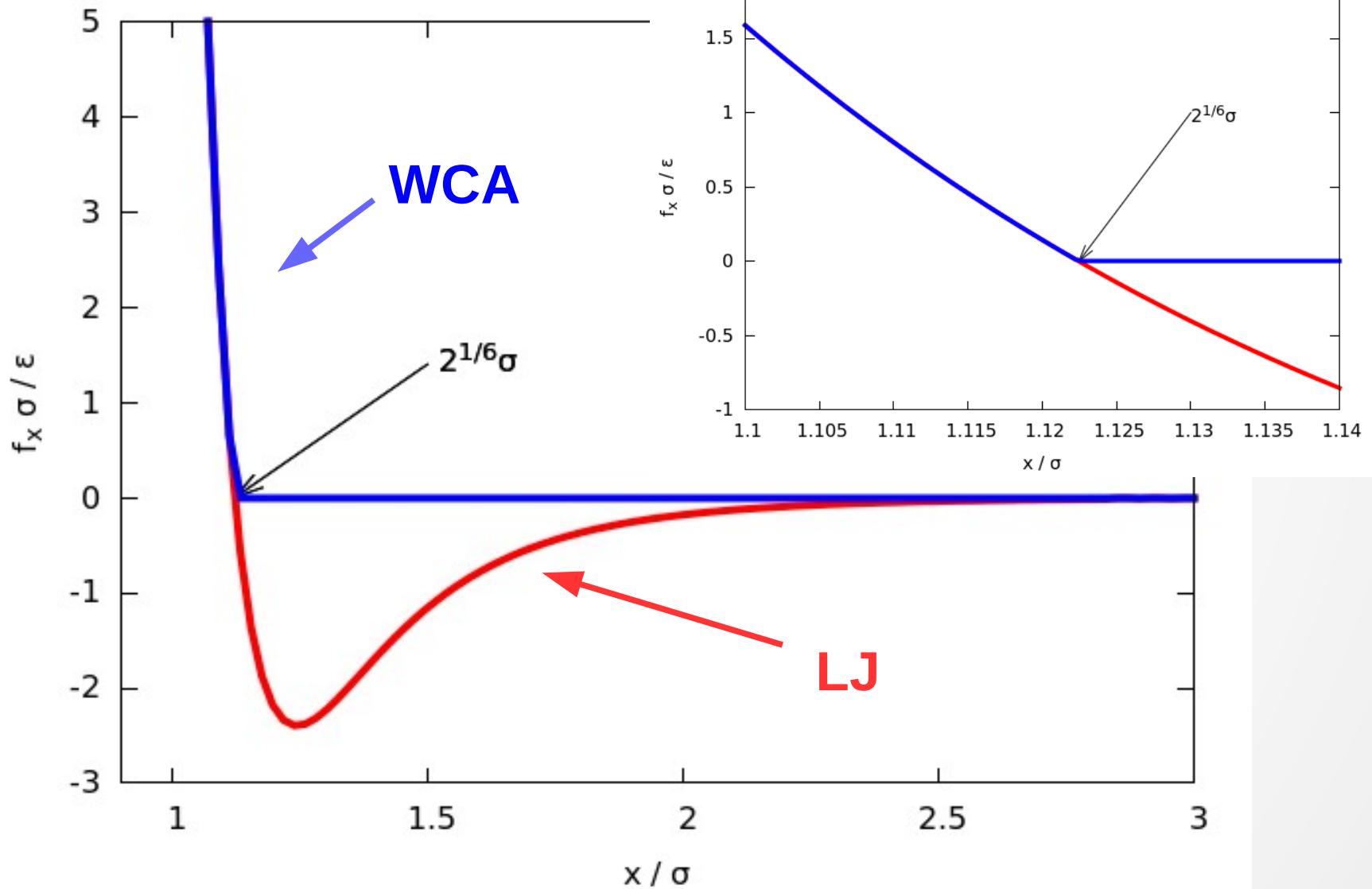
$$U_{ij}^{\text{WCA}} = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \varepsilon_{ij}, & r_{ij} < 2^{1/6} \sigma_{ij} \\ 0, & r_{ij} \geq 2^{1/6} \sigma_{ij} \end{cases}$$

$$\vec{f}_{ij}^{WCA} = \begin{cases} \left(\frac{48\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}^2} \right) \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij}, & r_{ij} < 2^{1/6} \sigma_{ij} \\ 0, & r_{ij} \geq 2^{1/6} \sigma_{ij} \end{cases}$$

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$$

$$r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

Forças de interação



Forças de interação

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = \left(\frac{48\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}^2} \right) \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij}$$

Unidades reduzidas

comprimento $r^* \equiv \frac{r}{\sigma}$

energia $U^* \equiv \frac{U}{\varepsilon}$

força $\vec{f}^* \equiv \frac{\sigma}{\varepsilon} \vec{f}$

SCEF

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = -\vec{f}_{ji}^{LJ}$$

3^a Lei de Newton

- As **grandezas** assim definidas **não** têm dimensão, ou seja, **não** têm **uma unidade** associada.
- Os **números** envolvidos são **grandes**, quando comparados com as quantidades dimensionais.

Forças de interação

$$\vec{f}_{ij}^{* \text{ LJ}} = 48 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij}^*$$

Unidades reduzidas

comprimento	r^*	\equiv	$\frac{r}{\sigma}$
energia	U^*	\equiv	$\frac{U}{\varepsilon}$
força	\vec{f}^*	\equiv	$\frac{\sigma}{\varepsilon} \vec{f}$

SCEF

- As grandezas assim definidas **não têm dimensão**, ou seja, **não têm uma unidade** associada.
- Os **números** envolvidos são **grandes**, quando comparados com as **quantidades dimensionais**.

Forças de interação

$$\vec{f}_{ij}^{* \text{ WCA}} = \begin{cases} 48 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij}^*, & r_{ij}^* < 2^{1/6} \\ 0, & r_{ij}^* \geq 2^{1/6} \end{cases}$$

Unidades reduzidas

comprimento	r^*	\equiv	$\frac{r}{\sigma}$
energia	U^*	\equiv	$\frac{U}{\varepsilon}$
força	\vec{f}^*	\equiv	$\frac{\sigma}{\varepsilon} \vec{f}$

SCEF

- As grandezas assim definidas **não têm dimensão**, ou seja, **não têm uma unidade** associada.
- Os **números** envolvidos são **grandes**, quando comparados com as **quantidades dimensionais**.

Forças de interação e as equações de movimento

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \underbrace{\sum_{j=1}^N \left(\frac{48\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}^2} \right)}_{j \neq i} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij}$$

Unidades reduzidas (ou adimensionais)

comprimento $r^* \equiv \frac{r}{\sigma}$

energia $U^* \equiv \frac{U}{\varepsilon}$

força $\vec{f}^* \equiv \frac{\sigma}{\varepsilon} \vec{f}$

tempo $t^* \equiv \sqrt{\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}} t$

Forças de interação e as equações de movimento

Sistema de N partículas

Equação de movimento para partícula i

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{f}_{ij}$$

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{f}_{ij}^{LJ}$$

$$\vec{f}_{ij}^{LJ} = -\vec{f}_{ji}^{LJ}$$

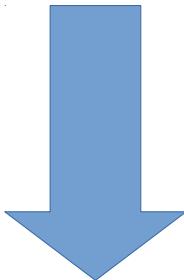
3^a Lei de Newton

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left(\frac{48\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}^2} \right) \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij}$$

Forças de interação e as equações de movimento

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \underbrace{\sum_{j=1}^N \left(\frac{48 \varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}^2} \right)}_{j \neq i} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij}$$

Forma reduzida



$$\frac{d^2 \vec{r}_i^*}{dt^{*2}} = 48 \sum_{j=1}^N \underbrace{\left[\left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^8 \right]}_{j \neq i} \vec{r}_{ij}^*$$

SCEF

Forças de interação e as equações de movimento

Tempos físicos envolvidos

$$t^* = \sqrt{\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}} t \quad \longrightarrow \quad t = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}} t^*$$

$$\sigma_{\text{Ar}} = 3.41 \text{\AA} = 3.41 \times 10^{-10} \text{m}$$

Argônio líquido

$$\frac{\varepsilon_{\text{Ar}}}{k_B} = 119.8 \text{K} = 1.65 \times 10^{-21} \text{J}$$

$$\text{massa atômica} = 39.948$$

$$m_{\text{Ar}} = 39.948 (1.66 \times 10^{-27} \text{kg}) = 6.63 \times 10^{-26} \text{kg}$$

Forças de interação e as equações de movimento

Tempos físicos envolvidos

$$t^* = \sqrt{\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}} t \quad \longrightarrow \quad t = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}} t^*$$

para $t^* = 1$

Argônio líquido

$$\begin{aligned} t &= \sqrt{\frac{m_{\text{Ar}}\sigma_{\text{Ar}}^2}{\varepsilon_{\text{Ar}}}} t^* \\ &\approx 2.156 \times 10^{-12} \text{ s} \approx 2.156 \text{ ps} \end{aligned}$$

Forças de interação e as equações de movimento

Rotina de cálculo das forças (ou acelerações)

```
f = 0.0d0
en = 0.0d0
do i = 1, Npart-1
  do j = i+1, Npart
    dr(1:3) = xyz(1:3, i) - xyz(1:3, j)
    r2 = dr(1)*dr(1) + dr(2)*dr(2) + dr(3)*dr(3)
    r2i = 1.0d0/r2
    r6i = r2i*r2i*r2i
    factor = r2i*r6i*(r6i-0.5d0)
    do idim = 1,3
      f(idim, i) = f(idim, i) + factor*dr(idim)
      f(idim, j) = f(idim, j) - factor*dr(idim) ! 3a lei
    end do
    en = en + r6i*(r6i-1.0d0)
  end do
end do
f = 48.0d0*f
en = 4.0d0*en
```

LJ

$$r_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2$$

Forças de interação e as equações de movimento

Rotina de cálculo das forças (ou acelerações)

```
f = 0.0d0
en = 0.0d0
do i = 1,Npart-1
  do j = i+1, Npart
    dr(1:3) = xyz(1:3,i) - xyz(1:3,j)
    r2 = dr(1)*dr(1) + dr(2)*dr(2) + dr(3)*dr(3)
    if (r2 < rcut2) then
      r2i = 1.0d0/r2
      r6i = r2i*r2i*r2i
      factor = 48.0d0*r6i*(r6i - 0.5d0)*r2i
      do idim = 1,3
        f(idim,i) = f(idim,i) + factor*dr(idim)
        f(idim,j) = f(idim,j) - factor*dr(idim) ! 3a lei
      end do
      en = en + 4.0d0*r6i*(r6i - 1.0d0) + 1.0d0
    end if
  end do
end do
```

WCA

$$(2^{1/6})^2$$

Forças de interação e as equações de movimento

Rotina de inserção aleatória (usando ran2)

```
tentativa = 1;      i = 1
do while (i <= Npart)
  do idim = 1,3
    xyz(idim, i) = ran2(iseed)*L
  end do
  j = 1
  overlap = .false.
  do while (j < i .and. (.not. overlap))
    overlap = look_overlap(xyz(1, i), xyz(1, j), xyz(2, i), &
                           xyz(2, j), xyz(3, i), xyz(3, j))
    j = j + 1
  enddo
  if (overlap) then
    tentativa = tentativa + 1
    if (tentativa > tentativa_maxima) then
      write (*, '(A)') 'tentativas_excedidas.. Pare!'
      stop
    endif
  else
    tentativa = 1
    i = i + 1
  endif
enddo
```

Função lógica para o cálculo
da distância centro-centro
entre partículas *i* e *j*