

Procedimento para simular líquidos homogêneos com o DICE

Kaline Coutinho (kaline@if.usp.br)
Instituto de Física da USP, Brasil

I. Introdução

As simulações com o programa DICE podem ser realizadas para líquidos moleculares no ensemble NVT ou NPT nas condições termodinâmicas desejadas. O líquido molecular pode ser composto por um único tipo de molécula (líquido homogêneo), por dois tipos (mistura soluto-solvente ou binária) ou qualquer quantidade de tipos diferentes de moléculas (misturas complexas).

1) Simulação de Metano (CH₄) no Ensemble NVT

São necessários 3 arquivos para iniciar uma simulação: um arquivo com as informações das moléculas que compõem o líquido (* .txt); um arquivo com as condições termodinâmicas, o tipo de conformação inicial e as características da termalização (* .ter); um arquivo com as características da simulação no equilíbrio (* .in).

Exemplo: arquivo ch4.txt

```
*
1 methane OPLS (JACS,106,6638 (1984))
5 na x y z q epsilon sigma
1 6 0.0000 0.0000 0.0000 0.000 0.294 3.730
2 1 1.0000 0.0000 0.0000 0.000 0.000 0.000
2 1 -0.3338 0.9426 0.0000 0.000 0.000 0.000
2 1 -0.3338 -0.4713 0.8164 0.000 0.000 0.000
2 1 -0.3338 -0.4713 -0.8164 0.000 0.000 0.000
$end
```

A primeira coluna rotula os átomos para fins de cálculo das funções de distribuição radial de pares, G(r).

Exemplo: arquivo ch4_nvt.txt

```
title = Simulation of CH4 NVT(thermalization)
ljname = ch4.txt #nome do arquivo com informações das moléculas
outname = ch4_nvt #nome dos arquivos de saída
init = yes #gera uma configuração inicial totalmente aleatória
coolstep = 150 #número de passos para esfriamento
nmol = 100 #número de moléculas
dens = 0.8 #densidade em g/cm3
temp = 298.15 #temperatura em K
press = 1.0 #pressão em atm
accum = no #nenhum valor dessa simulação será acumulado com anteriores
vstep = 0 #número de tentativas em mudar o volume da caixa
nstep = 5000 #número de tentativas em mover todas as moléculas
iprint = 1 #intervalo das tentativas para imprimir no arquivo *.out
isave = 100 #intervalo das tentativas para salvar todos os dados
irdf = 0 #intervalo das tentativas para calcular G(r)
seed = 65 #semente para o gerador de números aleatórios
$end
```

Esta simulação é de 100 molécula de CH₄ no ensemble NVT, numa caixa cúbica com densidade de 0.8 g/cm³ e a temperatura de 25°C=298.15K e com 5mil ciclo MC (=nstep) ou 500mil passos MC (=nmol x nstep).

Para realizar a simulação será utilizado o seguinte comando:

```
dice < ch4_nvt.ter > ch4_nvt.ter.out
```

Após a simulação a primeira análise deve sempre ser feita na leitura dos dados de entrada no arquivo de saída para simples conferência da leitura correta dos dados. Em seguida, a análise deve ser feita quanto a termalização e/ou o equilíbrio. Para isso é necessário fazer o gráfico das colunas NMOVE x U/N do arquivo de saída ch4_nvt.ter.out. Esse gráfico pode ser facilmente visualizado com a interface gráfica DiceWin.

Os 5000 ciclos MC foram suficientes para o sistema chegar ao equilíbrio? Por que ?

Qual é a energia de interação por molécula, U/N, no final da simulação?

Se U/N for negativo então as moléculas estão ligadas e o líquido é estável nas condições de densidade e temperatura simuladas, mas se for positiva significa que as moléculas estão em configurações repulsivas que provoca uma instabilidade no líquido. O que pode provocar essa instabilidade na sua opinião?

2) Simulação de Metano no Ensemble NPT

O mesmo arquivo ch4.txt pode ser usado. O ensemble é definido no arquivo *.ter

Exemplo: arquivo ch4_npt.ter

```
title = Simulation of CH4 in NPT(thermalization)
ljname = ch4.txt
outname = ch4_npt
init = yes
coolstep = 150
nmol = 100
dens = 0.8
temp = 298.15
press = 1.0
accum = no
vstep = 1000                                #número de tentativas em mudar o volume da caixa
nstep = 5                                    #número de tentativas em mover todas as moléculas antes de
iprint = 1                                   cada tentativa do volume
isave = 100
irdf = 0
seed = 65
$end
```

Esta simulação também é de 100 molécula de CH₄, mas agora no ensemble NPT, numa caixa cúbica com densidade de 0.8 g/cm³ e a temperatura de 25°C=298.15K e com 5mil ciclo MC (=vstep x nstep) ou 500mil passos MC (=nmol x vstep x nstep).

Para realizar a simulação será utilizado o seguinte comando:

```
dice < ch4_npt.ter > ch4_npt.ter.out
```

Novamente deve ser feita a análise quanto a termalização e/ou o equilíbrio.

Os 5000 ciclos MC foram suficientes para o sistema chegar ao equilíbrio? Por que ?

Qual é a entalpia conformacional por molécula, H_c/N, no final da simulação?

Qual é a densidade no final da simulação?

Caso o equilíbrio já tenha sido atingido deve-se realizar a simulação no equilíbrio utilizando o arquivo *.in.

Exemplo: arquivo ch4_npt.in

```
title = Simulation of CH4 in NPT(equilibrium)
ljname = ch4.txt
outname = ch4_npt
```

```

init = no                                #lê a configuração inicial do arquivo ch4_npt.dat
accum = no
vstep = 10000                            #número de tentativas em mudar o volume da caixa
nstep = 5                                #número de tentativas em mover todas as moléculas antes de
iprint = 1                                cada tentativa do volume
isave = 100
irdf = 3
seed = 65
$end

```

Essa simulação continua da anterior nas mesmas condições termodinâmicas e agora ter com 50mil ciclo MC (=vstep x nstep) ou 5milhões de passos MC (=nmol x vstep x nstep). Nessa simulação as G(r) serão calculadas ao longo da simulação a cada 3 ciclos MC.

Para realizar a simulação será utilizado o seguinte comando:

```

dice < ch4_npt.in > ch4_npt.in.out

```

2) Simulação de Metanol (CH₃OH) no Ensemble NPT

Um líquido homogêneo pode ser simulado como N moléculas de um único tipo de molécula (como no caso do metano) ou como um sistema soluto-solvente onde o soluto é a mesma molécula do solvente. Esse tipo de sistema (soluto-solvente) deve ser utilizado quando o usuário desejar analisar ligações de hidrogênio.

Exemplo: arquivo moh.txt

```

*
2  methanol  OPLS  (JPC 90,1276 (1986))
6 na      x      y      z      q      eps      sig
1 8      1.837572  -0.054784  -0.590399  -0.700  0.170  3.070
2 1      1.233853   0.719007  -0.539438   0.435  0.000  0.000
3 6      2.743241   0.010645   0.509310   0.265  0.207  3.775
4 1      3.413692   0.875275   0.421168   0.000  0.000  0.000
4 1      2.220572   0.064728   1.474688   0.000  0.000  0.000
4 1      3.346387  -0.900276   0.486349   0.000  0.000  0.000
6
1 8      1.837572  -0.054784  -0.590399  -0.700  0.170  3.070
2 1      1.233853   0.719007  -0.539438   0.435  0.000  0.000
3 6      2.743241   0.010645   0.509310   0.265  0.207  3.775
4 1      3.413692   0.875275   0.421168   0.000  0.000  0.000
4 1      2.220572   0.064728   1.474688   0.000  0.000  0.000
4 1      3.346387  -0.900276   0.486349   0.000  0.000  0.000
$end

```

Esta simulação é de 100 molécula de CH₃OH no ensemble NPT, numa caixa cúbica com densidade de 0.8 g/cm³ e a temperatura de 25°C=298.15K e com 20mil ciclo MC (=nstep x vstep) ou 2milhões passos MC (=nmol x nstep x vstep).

Exemplo: arquivo moh.ter

```

title = Simulation of methanol NPT (thermalization)
ljname = moh.txt
outname = moh
init = yes
coolstep = 150
nmol = 1 99
dens = 0.8
temp = 298.15
press = 1.0
accum = no
vstep = 4000
nstep = 5
iprint = 1
isave = 1000

```

```
irdf = 0
seed = 796
$end
```

Para realizar a simulação será utilizado o seguinte comando:

```
dice < moh.ter > moh.ter.out
```

Novamente deve ser feita a análise quanto a termalização e/ou o equilíbrio via os gráficos das colunas NMOVE x H_c/N e NMOVE x Density.

Os 2 milhões de passos MC foram suficientes para o sistema chegar ao equilíbrio? Por que ?

Qual é a entalpia conformacional por molécula, H_c/N , no final da simulação?

Qual é a densidade no final da simulação?

Caso o equilíbrio já tenha sido atingido deve-se realizar a simulação no equilíbrio utilizando o arquivo *.in.

Exemplo: arquivo moh.in

```
title = Simulation of methanol NPT (equilibrium)
ljname = moh.txt
outname = moh
init = no
accum = no
vstep = 20000
nstep = 5
iprint = 1
isave = 100
irdf = 5
seed = 749898
$end
```

Para realizar a simulação será utilizado o seguinte comando:

```
dice < moh.in > moh.in.out
```

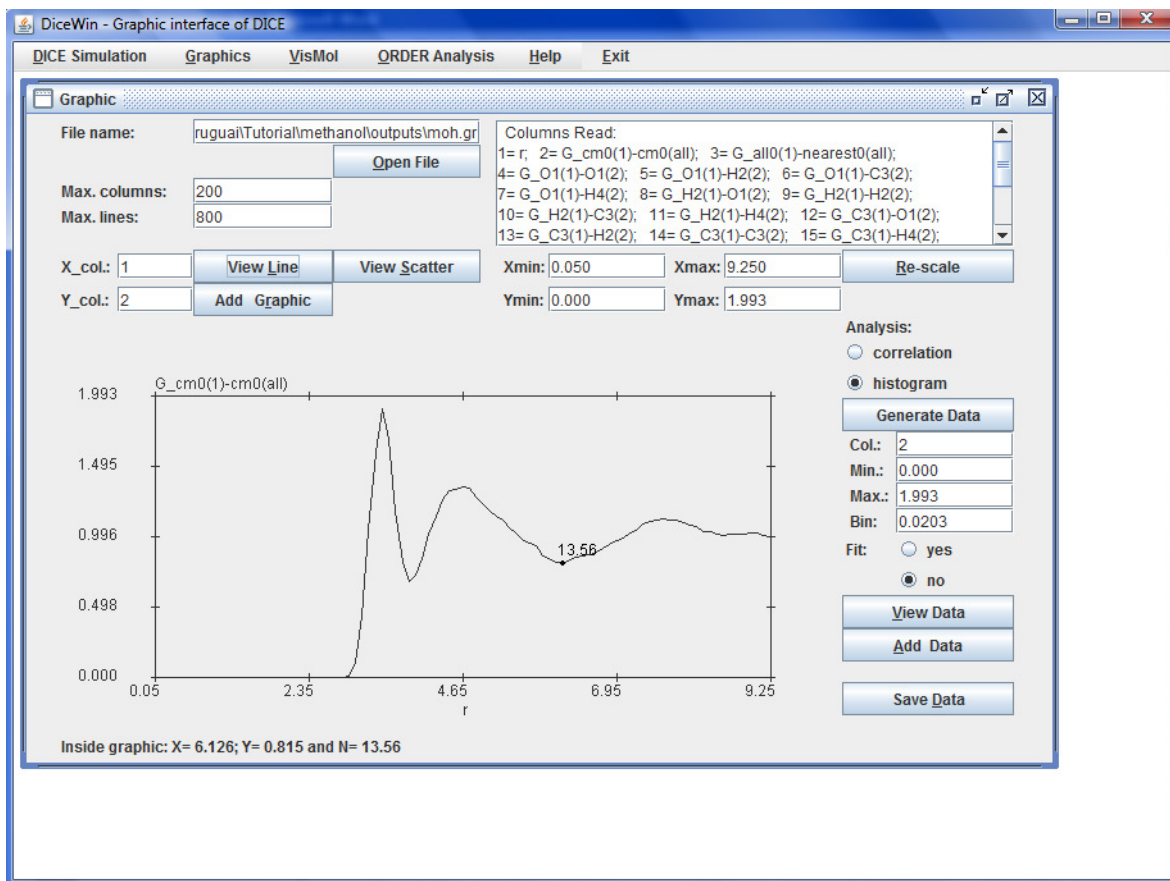
Novamente deve ser feita a análise quanto a termalização e/ou o equilíbrio via os gráficos das colunas NMOVE x H_c/N e NMOVE x Density. Se o líquido estiver no equilíbrio, as distribuições (energia, entalpia densidade) deve ser gaussiana. Verifique.

Qual são as propriedades termodinâmicas calculadas e escritas no final da simulação?

Analisando a evolução das médias das propriedades termodinâmicas apresentadas no arquivo *.avr podemos verificar a convergência dessas propriedades. Quais delas têm convergência mais lenta?

Analisando as funções de distribuição radial de pares apresentadas no arquivo *.gr podemos identificar as camadas de solvatação e ligações de hidrogênio. Quantas moléculas existem na primeira camada de solvatação? Aonde e quantas ligações de hidrogênio podem ser identificadas?

Gerando 1 Metanol Rodeado Pela Primeira Camada de Solvatação $\Rightarrow 1 + 14$



São necessários 3 arquivos para iniciar a execução do programa ORDER: um arquivo com as informações das moléculas que compõem o líquido (moh.txt); um arquivo de configurações geradas na simulação durante o equilíbrio (moh.xyz.1); um arquivo de entrada com as palavras chave definindo o tipo de ordenamento de moléculas que serão impressos nos novos arquivos (order-shell.in)

Exemplo: arquivo order-shell.in

```
lfname = moh.txt           #nome do arquivo com informações das moléculas
iname = moh.xyz.1         #nome do arquivo com configurações moleculares
nmol = 1 99               #número de moléculas do sistema
dens = 0                  #no NVT valor da densidade, no NPT valor zero
cm = -1                   #critério de distância: -1(mínima distância), 0(cm-cm),
                           #                          N(do átomo N do soluto para centro de massa do solvente)
freeze = 1 3 2            #projeta o solute: 1= eixo-x;3=origem;2=2o quadrante-xy
printconfig = no          #intervalo para imprimir configuração
printfmt = 1              #formato: 1(MOLCAS), 2(ZINDO) e 3(GAUSSIAN)
topfile = shell.txt       #Gaussian keywords
printdummy = no           #opção para imprimir ou não os sítios que não são átomos
molprint = 15 0           #número de moléculas e cargas pontuais impressas
printinterval = 10        #intervalo configurações impressas
angle = no                #opção para cálculo de ângulos
hbond = no                #opção para cálculo de ligações de hidrogênio
$end
```

Para realizar a simulação será utilizado o seguinte comando:

```
order < order-shell.in > order-shell.out
```

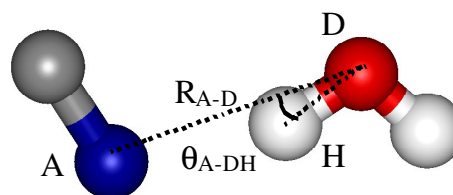
Dentre os arquivos de saída estão:

- `moh_all.xyz` (contem as configurações de 1 soluto (metanol) rodeado de 14 moléculas de solvente (metanol).
 - `moh.dst` (contem o número da configuração e informações das moléculas escritas no arquivo `moh_all.xyz`)
- | No | Mol | Rcm | Energy | Rmin(1) | i | j | Rmin(2) | i | j |
|----|-----|---------|----------|---------|---|---|----------|---|---|
| 10 | 2 | 3.17071 | -6.10349 | 1.69035 | 1 | 8 | 2.289502 | 1 | 1 |
| 10 | 3 | 3.59443 | -5.92606 | 1.74098 | 8 | 1 | 2.288599 | 1 | 1 |
| 10 | 7 | 4.47124 | 2.01306 | 1.80823 | 1 | 1 | 3.191655 | 1 | 1 |
| 10 | 4 | 3.84141 | -.85869 | 2.19581 | 1 | 1 | 2.366686 | 1 | 1 |
| 10 | 5 | 3.84220 | -.59492 | 2.29057 | 1 | 1 | 3.019800 | 6 | 1 |
| 10 | 6 | 4.25753 | -.26955 | 2.54529 | 1 | 1 | 3.103968 | 1 | 1 |
| 10 | 11 | 5.55221 | -.10441 | 2.99510 | 1 | 1 | 3.542657 | 1 | 1 |
| 10 | 8 | 5.01388 | -1.08198 | 3.53045 | 1 | 1 | 3.770356 | 1 | 1 |
| 10 | 10 | 5.28928 | -.31802 | 3.55832 | 1 | 1 | 3.689804 | 1 | 1 |
| 10 | 13 | 5.82869 | -.54707 | 3.59811 | 1 | 1 | 5.039311 | 1 | 1 |
| 10 | 16 | 6.02463 | -.11353 | 3.75844 | 1 | 1 | 4.319242 | 1 | 1 |
- `order-shell.out` (contem informações da execução do programa `order`).

Gerando 1 Metanol Rodeado pelas Moléculas que Fazem Ligação de Hidrogênio

Os mesmos arquivos são necessários. Apenas o último arquivo será diferente (`order-hb.in`). Esse último arquivo contem informações sobre o tipo de ordenamento de moléculas que serão impressos em novos arquivos e definições dos átomos que formam ligações de hidrogênio.

Para formação de ligações de hidrogênio temos átomos aceitadores da ligação com o H, chamados de A, e átomos ligados ao H que serão doados para a ligação, chamados de D. Desta forma, a ligação será sempre definida por 3 átomos A...HD (ver figura abaixo). Observe que o soluto pode ser doador ou aceitador da ligação e portanto é necessário definir dois conjuntos A(soluto)...HD(solvente) e A(solvente)...HD(soluto).



Exemplo: arquivo `order-hb.in`

```

ljname = moh.txt
inname = moh.xyz.1
nmol = 1 99
dens = 0
cm = -1
freeze = 1 3 2
printconfig = no
printformat = 3
topfile = hb.txt
printdummy = no
molprint = 0 0
printinterval = 1
angle = no
hbond = yes
hbondcriteria = 3.3 35.0 -1.0
soluteacceptor = 1
1
solventdonor = 1
2 1
#opção 0 0 imprimir só as moléculas que fazem ligações de H
#opção para cálculo de ligações de hidrogênio
#critéria da ligação de H: RA-D, qA-DH e energia
#quantidade de átomos do soluto (A), que podem aceitar H
#número dos átomos (A) aceitadores do soluto
#quantidade de átomos do solvente (D) que podem doar H
#número dos átomos (H D) doadores do solvente

```

```

solvedonor = 1          #quantidade de átomos do soluto (D) que podem doar H
2 1                    #número dos átomos (H D) doadores do soluto
solventacceptor = 1    #quantidade de átomos do solvente (A), que podem aceitar H
1                      #número dos átomos (A) aceitadores do soluto
$end

```

Para realizar a simulação será utilizado o seguinte comando:

```
order < order-hb.in > order-hb.out
```

Dentre os arquivos de saída estão:

- `moh_all.xyz` (contem as configurações de 1 soluto (metanol) rodeado pelas moléculas de solvente (metanol) que formam ligações de hidrogênio).

- `moh.eij`

```

#NMOVE   U(1-1)      U(1-2)      U(2-2)
1   .000000   -19.2894   -956.455
2   .000000   -19.4743   -966.559
3   .000000   -23.2145   -926.663
4   .000000   -19.7350   -931.153

```

- `moh.dst` (contem o número da configuração e informações das molécula escritas no arquivo `all.xyz`).

No	Mol	Rcm	Energy	Rmin(1)	i	j	Rmin(2)	i	j
1	2	3.20631	-5.56894	1.55680	8	1	2.191120	1	1
1	3	3.39738	-5.72612	1.77952	1	8	2.420569	1	1
2	3	3.71748	-5.04591	1.87867	8	1	2.433369	1	1
2	2	3.48666	-6.93288	1.87929	1	8	2.502178	1	1
3	3	3.57687	-7.23512	1.84506	8	1	2.525954	1	1
3	2	3.54053	-7.06771	1.69215	1	8	2.197420	1	1
4	3	3.42713	-6.42466	1.87987	8	1	2.553823	1	1

- `moh.hbd` (contem o número da configuração e informações das ligações de H).

```

# Criteria 3.300 35.000 -1.000
#
#      No      Hbond      Mol      R_OO      Th_OOH      Energy      Rcm      R_OH      Dip_A      Dip_B      Dip_AB      Th_dip
1( 1 - 1 2 ) 2 2.5224 8.39 -5.5689 3.2063 1.5568 2.2744 2.2744 3.9991 56.92
1( 1 - 1 2 ) 3 2.6960 17.00 -5.7261 3.3974 1.7795 2.2744 2.2744 3.9480 59.57
2( 1 - 1 2 ) 3 2.7950 17.19 -5.0459 3.7175 1.8787 2.2745 2.2745 4.3375 35.08
2( 1 - 1 2 ) 2 2.8403 9.79 -6.9329 3.4867 1.8793 2.2745 2.2744 3.7334 69.68
3( 1 - 1 2 ) 3 2.8117 8.39 -7.2351 3.5769 1.8451 2.2744 2.2744 3.9438 59.78
3( 1 - 1 2 ) 2 2.6562 8.91 -7.0677 3.5405 1.6921 2.2744 2.2744 3.5157 78.78

```

- `moh_g.gjf` (contem dados para execução no GAUSSIAN).

```

#MP2/aug-cc-pVDZ

aglomerados de metanol

0 1
O      1.426138      0.000000      0.000000
H      1.734730      .933063      0.000000
C      .000000      .000000      .000000
H      -.397470      .409888      .937486
H      -.414985      .573012      -.841145
H      -.323532      -1.039941      -.089115
O      2.208646      -2.392549      -.161577
H      1.817025      -1.492412      -.208666
C      3.393396      -2.407548      -.955316
H      3.160309      -2.276044      -2.019856
H      4.107139      -1.629349      -.650280
H      3.860819      -3.386021      -.820444
O      2.953427      2.210368      -.223517
H      3.895223      2.411250      -.027310
C      2.253806      3.444250      -.371640
H      2.214504      3.995236      .576901
H      2.707477      4.089197      -1.137330
H      1.232351      3.202546      -.675436

```

```
--link1--
```

- `order-hb.out` (contem informações da execução do programa order).

```

*****
*               Program ORDER
*       Last modification: 26/JAN/2010
*****

Keywords:
.
.
.
1000 configurations were analyzed

Over 1000 configuration, there are 934 Hbonds in the acceptor atom O 1 of the solvent. ( .93 in average)
Over 1000 configuration, there are 985 Hbonds in the donor group ( O 1, H 2) of the solvent. ( .99 in average)

```

Para analisar as ligações de hidrogênio entre as moléculas de metanol pode verificar as informações médias no final do arquivo `order-hb.out`. No caso do metanol, o O1 pode atuar como aceitador e a ligação H2-O1 pode atuar como doadora. Em média quantas ligações foram obtidas para o metanol na situação de aceitador de ligações de H e doador de H? Das configurações analisadas, quantas formaram 1 ligação, 2 ligações, 3 e 4? (no arquivo `order-hb.out`, é informado quantas moléculas passaram no critério e foram impressas para cada configuração. As informações sobre a energia de interação, distâncias OO, OH e CM-CM são informadas no arquivo `moh.hbd`. Quais os valores médios dessas grandezas no líquido de metanol ?