

SIMULAÇÃO DE METANO (CH₄) NO ENSEMBLE NVT

⇒ 100 molécula, a temperatura de 25°C e densidade inicial de 0.8 g/cm³.

Arquivos de entrada:

- ch4.txt (contem informações^[1] sobre a molécula a ser simulada)

```
*
1
5 na X Y Z OPLS (JACS,106,6638 (1984))
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
```

[1] O formato desse arquivo esta descrito no manual.

- ch4_nvt.ter (contem informações^[2] sobre a simulação ⇒ estágio de termalização)

```
title = Simulacao de 100 CH4 NVT(termalizacao)
ljname = ch4.txt nome do arquivo com informações das moléculas
outname = ch4_nvt nome dos arquivos de saída
init = yes 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)
iratio = 10 intervalo das tentativas para fazer auto-ajuste dos movimentos
seed = 65 semente para o gerador de números aleatórios
```

[2] O texto sublinhado é explicativo e foi incluído aqui apenas para compreensão. Ele não deve constar do arquivo, que deve conter apenas as palavras-chave e seus valores. A definição de todas as palavras-chave estão descritas no manual, juntamente com seus valores padrão. Caso alguma palavra-chave não seja escrita nesse arquivo, o valor padrão será utilizado. Neste exemplo, o formato da caixa não está definido, portanto o padrão que é a caixa cúbica está sendo usado (`igeom = 0`).

Comando para execução:

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

Análise da simulação:

1. Com os 500.000 passos simulados (`nstep x nmol`), o sistema chegou ao equilíbrio? Porque ?

2. Qual é a energia por molécula no final da simulação?
3. Se essa energia 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?

SIMULAÇÃO DE METANO (CH₄) NO ENSEMBLE NPT

⇒ 100 molécula, a temperatura de 25°C, pressão de 1 atm e densidade inicial de 0.8 g/cm³.

Arquivos de entrada:

- ch4.txt (mesmo da simulação anterior)
- ch4_npt.ter (contem informações sobre a simulação ⇒ estágio de termalização)

```
title = Simulacao de 100 CH4 NPT(termalizacao)
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
nstep = 5
iprint = 1
isave = 100
irdf = 0
iratio = 10
seed = 65
```

número de tentativas em mudar o volume da caixa
número de tentativas em mover todas as moléculas antes de
cada tentativa do volume

Comando para execução:

dice < ch4_npt.ter > ch4_npt.ter.out

Análise da simulação:

1. Com os 500.000 passos simulados (vstep x nstep x nmol), o sistema chegou ao equilíbrio? Porque ?
2. Qual é a energia por molécula no final da simulação?
3. Qual é a densidade no final da simulação?

4. O que podemos concluir?

SIMULAÇÃO DE METANOL (CH₃OH) NO ENSEMBLE NPT

⇒ 100 molécula, a temperatura de 25°C, pressão de 1 atm e densidade inicial de 0.8 g/cm³.

Arquivos de entrada:

- moh.txt (contem informações^[3] sobre a molécula a ser simulada)

```
*
2
6 na      X          Y          Z      OPLS( JPC 90,1276 (1986))
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
```

[3] Um líquido homogêneo pode ser simulado como N moléculas de um tipo 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.

- moh.ter (contem informações sobre a simulação ⇒ estágio de termalização)

```
title = Simulacao de 100 metanol NPT (termalizacao)
ljname = moh.txt
outname = moh
init = yes
coolstep = 150
nmol = 1 99
dens = 0.8
temp = 298.15
press = 1.0
accum = no
vstep = 1000
nstep = 5
iprint = 1
isave = 200
irdf = 0
iratio = 10
seed = 796
```

Comando para execução:

dice < moh.ter > moh.ter.out

Análise da simulação:

1. Com os 500.000 passos simulados ($vstep \times nstep \times nmol$), o sistema chegou ao equilíbrio? Porque ?
2. Qual é a energia por molécula no final da simulação?
3. Qual é a densidade no final da simulação?
4. O que podemos concluir?

- moh.in (contem informações sobre a simulação \Rightarrow estágio de equilíbrio)

```
title = Simulacao de 100 metanol (equilibrio)
ljname = moh.txt
outname = moh
init = no                                não gera a configuração inicial, lê do arquivo *.dat
accum = no
vstep = 1000
nstep = 5
iprint = 1
isave = 100
irdf = 5
iratio = 10
seed = 365
```

Comando para execução:

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

Análise da simulação:

1. Se o líquido estiver no equilíbrio, a distribuição da energia ou entalpia por molécula deve ser gaussiana. Verifique.
2. Qual são as propriedades termodinâmicas calculadas e escritas no final da simulação?
3. Analisando a evolução das médias das propriedades termodinâmicas apresentadas no arquivo *.avr podemos verificar a convergência dessas propriedades. Quais delas têm convergência mais lenta?
4. 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

⇒ 1 + 11

Arquivos de entrada:

- moh.txt (mesmo da simulação anterior)
- moh.xyz.1 (arquivo de configurações gerados da simulação durante o equilíbrio)
- order.in (contem informações sobre o tipo de ordenamento de moléculas que serão impressos em novos arquivos)

ljname = moh.txt	<u>nome do arquivo com informações das moléculas</u>
iname = moh.xyz.1	<u>nome do arquivo com configurações moleculares</u>
nmol = 1 99	<u>número de moléculas do sistema</u>
dens = 0	<u>no NVT valor da densidade, no NPT valor zero</u>
cm = -1	<u>critério de distância: -1(mínima distância), 0(cm-cm), N(do átomo N do soluto para centro de massa do solvente)</u>
printconfig = no	<u>intervalo para imprimir configuração</u>
printfmt = 2	<u>formato: 1(MOLCAS), 2(ZINDO) e 3(GAUSSIAN)</u>
printdummy = no	<u>opção para imprimir ou não os sítios que não são átomos</u>
molprint = 12 0	<u>número de moléculas e cargas pontuais impressas</u>
printinterval = 1	<u>intervalo configurações impressas</u>
angle = no	<u>opção para cálculo de ângulos</u>
hbond = no	<u>opção para cálculo de ligações de hidrogênio</u>

Comando para execução:

order < order.in > order.out

Arquivos de saída:

- all.xyz (contem as configurações de 1 soluto (metanol) rodeado de 11 moléculas de solvente (metanol).
- 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	3.18433	-5.96933	1.72757	1	8	2.409040	1	1
1	3	3.56779	-6.92583	1.93534	8	1	2.703095	1	1
1	4	4.11040	-1.08634	2.07722	1	1	2.714156	1	1
1	8	5.06305	-.04848	2.45417	1	1	3.515209	1	1
1	9	5.15171	-.38837	2.71171	1	1	3.755421	1	6
1	6	4.48363	-.65928	2.72299	1	1	2.790798	1	1
1	5	4.38188	.17534	2.99184	1	1	3.537662	1	6
1	12	5.30829	.08667	3.22234	1	1	4.101132	1	1
1	14	5.80160	-.33965	3.33669	1	1	4.351573	1	8
1	7	4.74095	-.49744	3.64979	8	1	3.656863	1	1
1	11	5.24031	-.62079	3.74672	1	8	4.229208	1	1
2	2	3.27097	-6.12612	1.76496	1	8	2.342659	1	1
2	3	3.54744	-6.52136	1.90316	8	1	2.659049	1	1
2	5	4.40000	-.60000	2.00000	1	1	2.050000	1	1

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

GERANDO 1 METANOL RODEADO PELA MOLÉCULAS QUE FAZEM LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Arquivos de entrada:

- moh.txt (mesmo da simulação anterior)
- moh.xyz.1 (arquivo de configurações gerados da simulação durante o equilíbrio)
- orderhb.in (contem informações sobre o tipo de ordenamento de moléculas que serão impressos em novos arquivos e definições^[4] dos átomos que formam ligações de hidrogênio)

```

ljname = moh.txt
inname = moh.xyz.1
nmol = 1 99
dens = 0
cm = -1
printconfig = no
printformat = 3
topfile = topmp2.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
solvedonor = 1
2 1
solventacceptor = 1
1

```

arquivo com cabeçalho do GAUSSIAN

opção 0 0 imprimir só as moléculas que fazem ligações de H

opção para cálculo de ligações de hidrogênio

critéria da ligação de H: R_{A-D} , θ_{A-DH} e energia

quantidade de átomos do soluto (A), que podem aceitar H

número dos átomos (A) aceptadores do soluto

quantidade de átomos do solvent (D) que podem doar H

número dos átomos (H D) doadores do solvente

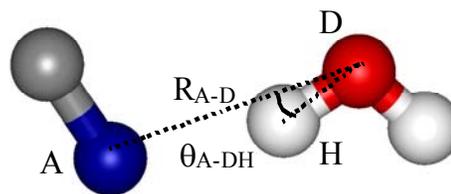
quantidade de átomos do soluto (D) que podem doar H

número dos átomos (H D) doadores do soluto

quantidade de átomos do solvente (A), que podem aceitar H

número dos átomos (A) aceptadores do soluto

[4] Para formação de ligações de hidrogênio temos átomos aceptadores da ligação com o H, chamados de A, e átomos ligados ao H que serão dados 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 aceptador da ligação e portanto é necessário definir dois conjuntos A(soluto)•••HD(solvente) e A(solvente)•••HD(soluto).



Comando para execução:

```
order < orderhb.in > orderhb.out
```

Arquivos de saída:

- all.xyz (contem as configurações de 1 soluto (metanol) rodeado pelas moléculas de solvente (metanol) que formam ligações de hidrogênio).
- moh.dst (contem o número da configuração e informações das molécula escritas no arquivo all.xyz).
- 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)	3	2.9123	5.08	-6.9258	3.5678	1.9353	2.2737	2.2737	4.0627	53.39
	1(1 -	1 2)	2	2.6638	14.15	-5.9693	3.1843	1.7276	2.2737	2.2737	4.1787	46.47
	2(1 -	1 2)	3	2.8660	9.39	-6.5214	3.5474	1.9032	2.2737	2.2737	4.3376	34.95
	2(1 -	1 2)	2	2.7104	12.70	-6.1261	3.2710	1.7650	2.2737	2.2737	4.1332	49.29
	3(1 -	1 2)	4	3.2094	33.36	-2.9738	3.9645	2.4490	2.2737	2.2737	3.8353	65.00
	3(1 -	1 2)	2	2.5846	16.56	-5.5325	3.3222	1.6663	2.2737	2.2737	3.6284	74.14

- allg98.gjf (contem dados para execução no GAUSSIAN).
- orderhb.out (contem informações da execução do programa order).

Análise da simulação:

1. 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? (veja no final do arquivo *.out)
2. Das configurações analisadas, quantas formaram 1 ligação, 2 ligações, 3 e 4? (no arquivo *.out, é informado quantas moléculas passaram no critério e foram impressar para cada configuração. CUIDADO: se uma mesma molécula passar no critério para formar ligação com dois átomos diferentes, ela será impressa duas vezes no arquivo. Este fato, também pode ser observado no arquivo *.hbd).