

Fundamentos da Dinâmica Molecular *Ab Initio*

Nayara D. Coutinho, Lilian T. F. M. Camargo & Ademir J. Camargo

A dinâmica molecular surge como uma ferramenta poderosa na descrição dos comportamentos dinâmicos microscópicos de diferentes tipos de sistemas encontrados na ciência. As equações utilizadas para se obter as posições e as velocidades dos átomos no sistema são baseadas nas leis de Newton. A simplicidade destas equações acopladas ao desenvolvimento de potenciais cada vez mais robustos tem permitido a interpretação e solução de vários desafios da química moderna. E recentemente, o desenvolvimento de computadores mais eficientes tem permitido o avanço da dinâmica molecular *ab initio*, onde as forças que atuam sobre o núcleo são calculadas a partir de cálculos de estrutura eletrônica que são executados em tempo real, à medida que a trajetória é gerada. As aplicações deste método permeiam o estado da arte da química, permitindo a simulação de compostos biológicos, desenvolvimento de novos fármacos e materiais, compreensão de mecanismos moleculares e reacionais, interações de curto e longo alcance, identificação de estados de transições e compreensão de comportamentos cinéticos não convencionais. Este trabalho tem como objetivo fornecer os fundamentos teóricos das principais abordagens dentro da dinâmica molecular *ab initio*: Dinâmica molecular de Erhenfest, Dinâmica molecular de Born-Oppenheimer e Dinâmica molecular de Car-Parrinello.

Palavras-chave: *dinâmica molecular ab initio; dinâmica molecular de born-oppenheimer; dinâmica molecular de car-parrinello.*

Molecular dynamics emerges as a powerful tool in describing the microscopic dynamic behaviors of different types of systems found in science. The equations used to obtain the positions and velocities of atoms in the system are based on Newton's laws. The simplicity of these equations, coupled with the development of increasingly robust potentials has allowed the interpretation and solution of various challenges in modern chemistry. Recently, the development of more efficient computers has enabled the progress of *ab initio* molecular dynamics, where the forces acting on the nuclei are calculated from electronic structure calculations that are performed on-the fly as the trajectory is generated. The application of this method permeates the state-of-the-art in chemistry, allowing for the simulation of biological molecules, the development of new drugs and materials, understanding of molecular and reactive mechanisms, short and long-range interactions, identification of transition states, and understanding of unconventional kinetic behavior. This paper aims to provide the theoretical fundamentals of the main approaches within *ab initio* molecular dynamics: Erhenfest Molecular Dynamics, Born-Oppenheimer Molecular Dynamics, and Car-Parrinello Molecular Dynamics

Keywords: *erhenfest molecular dynamics; born-oppenheimer molecular dynamics; and car-parrinello molecular dynamics.*

Introdução

O aumento no desempenho de computadores ao longo das últimas décadas, juntamente com avanços na matemática, química e física, levou ao nascimento de uma nova forma de fazer ciência, que está na intersecção da teoria com o experimento, referida como ciência computacional, que permite elaborar experimentos computacionais sob condições perfeitamente controláveis e reproduzíveis.¹ Atualmente, os resultados obtidos através das simulações computacionais^{2,3} estão cada vez mais condizentes com os resultados experimentais, chegando, em alguns casos, a realizar boas previsões a respeito de dados que não são facilmente mensuráveis.⁴⁻⁷

Dentro deste contexto, uma técnica bastante promissora é a dinâmica molecular, que tem como objetivo modelar o comportamento dinâmico microscópico de diferentes tipos de sistemas encontrados na química,⁸⁻¹⁰ física¹¹ e biologia.¹²⁻¹⁴ A história da Dinâmica Molecular começa nos anos 1950, quando os primeiros computadores realizaram simulações de sistemas simples.¹⁵ Nas duas últimas décadas o crescimento desta técnica foi exponencial, proporcionando em 2013, que pesquisadores da área ganhassem o prêmio Nobel de Química.¹⁶

Um dos maiores desafios da Dinâmica Molecular consiste no cálculo das forças interatômicas.^{17,18} Nas simulações clássicas elas são calculadas a partir de funções empíricas as quais reproduzem dados experimentais ou obtidos a partir de cálculos acurados por estrutura eletrônica.^{17,19} As equações utilizadas para se obter as posições e as velocidades dos átomos no sistema são baseadas nas leis de Newton. Essas equações são integradas numericamente e o resultado são as posições e as velocidades dos átomos. Devido a simplicidade das equações envolvidas na Dinâmica Molecular Clássica, esta é uma excelente ferramenta no estudo de sistemas grandes, o que gera um tempo de cálculo que é relativamente curto quando comparado com dinâmicas quânticas e semiquânticas.^{17,20}

No entanto, as Dinâmicas Moleculares Clássicas (DMC) possuem algumas limitações. Fenômenos essencialmente

quânticos, como o tunelamento, não podem ser descritos. Outra dificuldade própria da DMC é a necessidade antecipada da determinação dos potenciais fixos. Apesar dos progressos na elaboração desses potenciais, muitas vezes a possibilidade de transferência para sistemas diferentes dos quais tenham sido providos é restrito.

Com o objetivo de eliminar tais dificuldades, as dinâmicas moleculares onde as forças são calculadas a partir de cálculos de estrutura eletrônica têm sido muito atrativas. As dinâmicas moleculares *ab initio* (DMAI) calculam as forças que atuam sobre o núcleo a partir de cálculos de estrutura eletrônicas que são executados em tempo real (*on-the-fly*) à medida que a trajetória é gerada. Diferentemente da DMC (método semiempírico), na dinâmica *ab initio* as variáveis eletrônicas são calculadas a cada passo da simulação e não mais definidas *a priori* como potenciais de interação fixo.²⁰ A principal vantagem dessa ferramenta é que ela contabiliza vários fenômenos físico-químicos sob diferentes condições externas (pressão, temperatura e ambiente molecular) sem precisar da superfície de energia potencial.

As aplicações das dinâmicas moleculares *ab initio* permeiam o estado da arte em diferentes campos da ciência, possibilitando a simulação de compostos biológicos, o desenvolvimento de novos fármacos e materiais, compreensão de mecanismos moleculares,^{21,22} identificação de interações de curto e longo alcance,^{22,23} e de estados de transições, bem como a compreensão de comportamentos cinéticos não convencionais.²⁴⁻²⁹ Dentre deste contexto, este estudo pretende fornecer uma visão abrangente da DMAI, com foco nos fundamentos teóricos e abordagens das principais abordagens dentro desse campo. Especificamente, discutiremos três métodos proeminentes da DMAI: Dinâmica molecular de Erhenfest, Dinâmica molecular de Born-Oppenheimer e Dinâmica molecular de Car-Parrinello.^{20,30}

O artigo está organizado da seguinte forma: As seções 2 e 3 fornecem uma base teórica da dinâmica molecular, incluindo as equações que governam as simulações. A seção 4, 5 e 6 aprofundam nos três mais conhecidos métodos da DMAI, discutindo seus conceitos subjacentes, pontos fortes e

limitações. Nas seções 7 e 8 são apresentados os conceitos de ondas planas e pseudopotenciais que são amplamente utilizados para a solução da estrutura eletrônica nas DMAI. Na seção 9 são discutidas algumas das propriedades que podem ser extraídas a partir das DMAI. Por fim, a seção 10 conclui o artigo e delinea direções futuras e desafios no campo da DMAI.

Equações do Movimento

A dinâmica Molecular é fundamentada nos princípios da mecânica clássica e consiste basicamente na solução numérica, passo-a-passo, das equações clássicas do movimento. Considerando um sistema com N partículas que se move sob a influência de um potencial, e que estas partículas podem ser descritas por suas posições e pelo momento, a união de todas as posições (ou momento) é definido como $(\mathbf{R}^N)$. Desta forma, o Hamiltoniano do sistema é definido como:

$$\mathcal{H}(\mathbf{R}^N, \mathbf{P}^N) = \sum_{I=1}^N \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + U(\mathbf{R}^N). \quad (1)$$

As forças em cada partícula são derivadas a partir do potencial

$$\mathbf{F}(\mathbf{R}^N) = - \frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (2)$$

Assim, as equações do movimento podem ser obtidas a partir da formulação clássica de Hamilton,

$$\dot{\mathbf{R}}_I = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{P}_I} = \frac{\mathbf{P}_I}{M_I}, \quad (3)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_I = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{R}_I} = \mathbf{F}_I(\mathbf{R}^N). \quad (4)$$

As equações do movimento também podem ser derivadas a partir do formalismo Lagrangeano, onde a Lagrangeana

$$\mathcal{L}(\mathbf{R}^N, \dot{\mathbf{R}}^N) = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - U(\mathbf{R}^N) \quad (5)$$

e a equação de Euler-Lagrange associada

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (6)$$

levam ao mesmo resultado. As duas formulações são equivalentes, no entanto, é mais comum na literatura o uso do formalismo Lagrangeano para descrever dinâmicas moleculares *ab initio*.¹⁷

O procedimento padrão para a solução das equações do movimento consiste em discretizar as equações diferenciais acopladas, ou seja, transformá-las em diferenças finitas. Então, partindo da conjectura de que o potencial de interação, e, portanto, as forças entre as partículas, são funções contínuas e diferenciáveis, assim, se as condições iniciais do sistema no instante t_0 são conhecidas, a posição e a velocidade e qualquer outra variável dinâmica podem ser adquiridas em um instante posterior $t + \Delta t$ com a precisão adequada. Esse processo é conhecido integração numérica.

Integração das Equações do Movimento

O principal objetivo da integração numérica das equações de movimento é encontrar uma expressão que defina as posições $\mathbf{R}(t+\Delta t)$ em termos das já conhecidas posições no tempo t . Existe uma variedade de algoritmos, todos baseados em expansões do tipo da série de Taylor. Devido a simplicidade e precisão, os algoritmos mais utilizados nas dinâmicas moleculares são o Verlet e o *Velocity Verlet*.¹⁷ O algoritmo de Verlet utiliza as posições e as acelerações dos átomos no tempo t e as posições do passo anterior $\mathbf{R}(t-\Delta t)$, para determinar as novas posições no tempo $t+\Delta t$, de acordo com as seguintes equações:

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (7)$$

$$\mathbf{R}(t - \Delta t) = \mathbf{R}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (8)$$

Somando-se as duas equações e isolando, obtêm-se:

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2. \quad (9)$$

Substituindo a aceleração na Equação (9), obtêm-se:

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}}{M}(t)\Delta t^2 \quad (10)$$

As forças podem ser calculadas usando a equação $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{R}^N)$. Este algoritmo tem a vantagem de ser simples, acurado, estável e ser bastante popular entre os simuladores. No entanto, tem a desvantagem de não calcular as velocidades diretamente a partir das forças. Embora não sejam necessárias para encontrar as novas posições, o seu conhecimento é por vezes necessário, como por exemplo, para calcular a energia cinética K , cuja avaliação é necessária para testar a conservação da energia total e verificar se as simulações de DM estão procedendo de forma correta. No algoritmo de Verlet as velocidades podem ser calculadas como:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{R}(t + \Delta t) - \mathbf{R}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (11)$$

Como referido anteriormente, a principal limitação do algoritmo de Verlet é que as velocidades no instante t só são calculadas após obter as posições no instante t , provocando um grande armazenamento de dados na memória do computador. Com o objetivo de sanar tal dificuldade, modificações no algoritmo de Verlet foram feitas, dando origem ao *Velocity Verlet*. As posições no instante $t + \Delta t$ são derivadas usando a expansão de Taylor:

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}\Delta t^2. \quad (12)$$

A Equação (12) depende das velocidades, a qual pode-se calcular como segue:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}'(t)}{2}\Delta t^2. \quad (13)$$

Usando o método das diferenças finitas para frente, $\mathbf{a}'(t)$ é obtido:

$$\mathbf{a}'(t) = \frac{\mathbf{a}(t + \Delta t) - \mathbf{a}(t)}{\Delta t}. \quad (14)$$

Substituindo (14) em (13):

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t + \Delta t) - \mathbf{a}(t)}{2\Delta t}\Delta t^2, \quad (15)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t + \Delta t) + \mathbf{a}(t)}{2}\Delta t, \quad (16)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t) + \mathbf{F}(t)}{2M}\Delta t. \quad (17)$$

Este algoritmo é, com certeza, um dos mais frequentemente utilizados em simulações moleculares, devido, principalmente, à sua facilidade de implementação. Uma estratégia geral é o seguinte:

- Dado $\mathbf{R}(t)$ e $\mathbf{v}(t)$ e no instante t , primeiramente é calculada a força em cada partícula, usando o campo de força;
- Novas posições são obtidas aplicando a Equação 12;
- Novas forças são calculadas para novas posições;
- Volta a etapa 1..

Após conhecer as trajetórias das partículas no espaço de fase, o próximo passo consiste em obter as propriedades macroscópicas do sistema. Partindo da hipótese de ergodicidade, essas propriedades podem ser facilmente obtidas ao realizar médias temporais a partir da solução das equações do movimento.

Deste modo, pode-se determinar, a temperaturas finitas, as propriedades termodinâmicas, como capacidade térmica, energia livre, entropia e pressão, bem como, a estrutura microscópica do sistema, que envolvem, por exemplo, comprimento de ligação e distribuição de ângulos de ligação.

CONTROLE DA TEMPERATURA

As simulações padrões de DM ocorrem no *ensemble* microcanônico, onde a temperatura não é uma variável fixa e predefinida. No entanto, é interessante que a simulação de uma infinidade de sistemas físico-químicos ocorra a uma temperatura média controlada.¹⁷

Durante estas simulações o controle da temperatura pode ser obtido através de um processo conhecido como termostato, que nada mais é, do que acoplar ao sistema um banho térmico com uma temperatura fixa. O termostato mais utilizado, atualmente, nas simulações de dinâmica molecular é conhecido como Termostato de Nosé-Hoover.³¹

A proposta feita por Nosé, consiste em implementar uma Lagrangeana estendida, na qual é introduzida um grau de liberdade extra e seu momento conjugado, que acopla o sistema simulado e o banho térmico externo.

Assumindo que um sistema com N partículas, com coordenadas $\mathbf{R}'_i$, massa M'_i , energia potencial $U(\mathbf{R}^N)$ e momento $\mathbf{P}'_i$, um grau de liberdade adicional, s é introduzido ao sistema agindo como sistema externo a este sistema simulado. Também são introduzidas variáveis virtuais (posição $\mathbf{R}_i$, momento, $\mathbf{P}_i$, e tempo, t) as quais são relacionadas com as variáveis reais ($\mathbf{R}'_i, \mathbf{P}'_i, t$) como:

$$\mathbf{R}'_i = \mathbf{R}_i, \quad (18)$$

$$\mathbf{P}'_i = \frac{\mathbf{P}_i}{s}, \quad (19)$$

$$\Delta t' = \frac{\Delta t}{s} \quad (20)$$

$$s' = s$$

A Lagrangeana estendida do sistema, em função do número de partículas N e da variável s em termos das variáveis virtuais é dada por:

$$\mathcal{L}_{\text{NOSE}} = \sum_{i=1}^N \frac{M_i s^2 \dot{\mathbf{R}}_i^2}{2} - U(\mathbf{R}^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - g k_B T \ln s, \quad (21)$$

onde Q é massa efetiva associada a variável s e o parâmetro g é igual ao número de graus de liberdade do sistema. A dependência logarítmica do potencial sobre a variável s é essencial para controlar a temperatura.

Os momentos conjugados de $\mathbf{R}'_i$ e s são:

$$\mathbf{P}_i = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{NOSE}}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} = M_i s^2 \dot{\mathbf{R}}_i, \quad (22)$$

$$\mathbf{P}_s = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{NOSE}}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}. \quad (23)$$

Assim, a Hamiltoniana estendida do sistema para N partículas em função da variável s em termos das variáveis virtuais é:

$$\mathcal{H}_{\text{NOSE}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i s^2} + U(\mathbf{R}^N) + \frac{\mathbf{P}_s^2}{2Q} + g k_B T \ln s. \quad (24)$$

Partindo do formalismo Hamiltoniano as equações de movimento são definidas como:

$$\frac{d\mathbf{R}_i}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NOSE}}}{\partial \mathbf{P}_i} = \frac{\mathbf{P}_i}{M_i s^2}, \quad (25)$$

$$\frac{d\mathbf{P}_i}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NOSE}}}{\partial \mathbf{R}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_i} = \mathbf{F}_i, \quad (26)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NOSE}}}{\partial \mathbf{P}_s} = \frac{\mathbf{P}_s}{Q}, \quad (27)$$

$$\frac{d\mathbf{P}_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{NOSE}}}{\partial s} = \frac{\sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{M_i s^2} - g k_B T}{s}, \quad (28)$$

Vale ressaltar que a hamiltoniana estendida, $\mathcal{H}_{\text{NOSE}}$ é conservada quando o sistema estendido envolve as equações de movimento. Assim, este método produz um *ensemble* microcanônico para o sistema estendido.

Mesmo sendo uma boa ferramenta, o termostato de nosé apresenta limitação. As velocidades são escalonadas em função de s (que é variável durante a simulação). Desta forma, não há correspondência direta entre as velocidades e tempo no sistema estendido e real. Em 1986, Hoover desenvolveu uma formulação alternativa que resolvia este problema introduzindo um coeficiente de atrito termodinâmico, ξ . A nova hamiltoniana estendida é descrita como:

$$\mathcal{H}_{\text{NH}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + U(\mathbf{R}^N) + \xi^2 \frac{Q}{2} + g k_B T s, \quad (29)$$

e as equações do movimento:

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \frac{\mathbf{P}_i}{M_i}, \quad (30)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial \mathbf{R}_i} - \xi \mathbf{P}_i, \quad (31)$$

$$\dot{\xi} = \frac{s' \mathbf{P}'_s}{Q}, \quad (32)$$

$$\dot{\xi} = \frac{\left(\sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} - g k_B T \right)}{Q}, \quad (33)$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{d \ln s}{dt} = \xi. \quad (34)$$

As mudanças implementadas por Hoover nas equações de movimento, consistem na adição de um termo semelhante ao termo de atrito na equação da força (Equação 31) e a equação que governa a mudança do coeficiente ξ é dada pela equação 33. Assim o mecanismo de resposta, trabalha para manter a média da energia cinética em um valor constante. Desta forma, a energia cinética flutua em torno de um valor médio e a temperatura é controlada em T. Note que novamente Q é um importante parâmetro de escolha que ajusta o acoplamento entre o banho térmico e o sistema.¹⁷

No entanto, as vezes o termostato de Nosé-Hoover apresenta problemas de ergodicidade. Essa dificuldade pode ser resolvida pela termostatização do termostato original por outro termostato ou por uma cadeia de termostato. Esse método é conhecido como termostato de cadeia. Esta técnica possui maior eficiência no controle da temperatura, além de restaurar a ergodicidade do sistema. Assim, a quasi-Hamiltoniana de um sistema com N partículas acopladas a M cadeias de Nosé-Hoover é dada por

$$\mathcal{H}_{NHC} = U(\mathbf{R}^N) + \sum_{I=1}^N \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + \sum_{j=1}^M \frac{Q_j \xi_j^2}{2} + gK_B T s_1 + \sum_{j=2}^M K_B T s_j \quad (35)$$

E as equações do movimento:

$$\dot{\mathbf{R}}_I = \frac{\mathbf{P}_I}{M_I}, \quad (36)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_I = \mathbf{F}_I - \xi_1 \mathbf{P}_I, \quad (37)$$

$$\dot{\xi}_1 = \frac{1}{Q_1} \left(\sum_I \frac{P_I^2}{M_I} - gK_B T \right) - \xi_1 \xi_2, \quad (38)$$

$$\dot{\xi}_j = \frac{1}{Q_j} (Q_{j-1} \xi_{j-1}^2 - K_B T) - \xi_1 \xi_{j+1}, \quad (39)$$

$$\dot{\xi}_M = \frac{1}{Q_M} (Q_{M-1} \xi_{M-1}^2 - K_B T). \quad (40)$$

É importante destacar que a adição de $M - 1$ equações de movimento formam uma cadeia unidimensional simples, o que facilita sua implementação. Consequentemente, as cadeias de Nosé-Hoover se destacam como uma das abordagens mais eficientes para termostatizar um sistema canônico.

Dinâmica Molecular de Ehrenfest

Em 1927 foi proposta a dinâmica molecular de Ehrenfest, nesta dinâmica adota-se uma abordagem clássica para os núcleos atômicos, enquanto para os elétrons a abordagem é quântica. A dinâmica molecular de Ehrenfest assume que a evolução do sistema quântico é dominada pela dinâmica dos elétrons, enquanto os núcleos respondem as mudanças da distribuição eletrônica. Uma das vantagens desta dinâmica é que a função de onda é minimizada uma única vez e propagada ao longo da trajetória. Em contrapartida, devido à grande velocidade dos elétrons em relação aos núcleos, é necessário utilizar um passo de integração pequeno, acarretando alta demanda computacional, o que representa uma desvantagem para este método.³² Na presente dinâmica, o processo é diabático, implicando, na prática, que o sistema pode iniciar em uma superfície de Born-Oppenheimer, progredir nessa superfície por um determinado período e, posteriormente, fazer uma transição para outra superfície.

Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer

Uma boa aproximação para adicionar efeitos quânticos às simulações de dinâmica molecular consiste em resolver o problema de estrutura eletrônica estático para cada passo da dinâmica, dado um conjunto de posições nucleares fixas para um dado instante. Assim, a parte eletrônica do sistema se reduz na solução do problema quântico independente do tempo, ou seja, os núcleos são propagados utilizando as leis da mecânica clássica enquanto os elétrons são resolvidos simultaneamente utilizando a equação de Schrodinger independente do tempo. Desta forma, a dependência temporal da parte eletrônica do sistema é imposta e ditada pela dependência paramétrica da dinâmica dos núcleos.^{33,34}

Então, a separação dos graus de liberdade eletrônicos e nucleares permite efetuar a evolução temporal dos núcleos sob a influência de um potencial $U(\mathbf{R}^N)$ calculado para cada configuração dos núcleos, que é dada por:

$$U(\mathbf{R}^N) = \min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \}. \quad (41)$$

No qual o potencial, $U(\mathbf{R}^N)$ depende apenas das coordenadas eletrônicas. Esse potencial é conhecido como potencial de Born-Oppenheimer.

Assim, a Lagrangeana da dinâmica de Born-Oppenheimer pode ser definida como:

$$\mathcal{L}_{BO} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \}. \quad (42)$$

E as equações do movimento descritas como:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla \left[\min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \} \right], \quad (43)$$

$$E\Psi_0 = H_e\Psi_0. \quad (44)$$

Em princípio pode-se utilizar qualquer método de estrutura eletrônica para a solução das equações da dinâmica molecular de Born-Oppenheimer. No entanto, na prática é necessário que se faça uma escolha criteriosa do método a ser usado levando em consideração o custo computacional agregado. Um dos métodos mais utilizados é a Teoria do Funcional da Densidade, pois oferece um bom equilíbrio entre custo computacional e acurácia dos parâmetros calculados.³³

Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Em 1985, os pesquisadores Roberto Car e Michelle Parrinello formularam a dinâmica molecular de Car-Parrinello, em que uma lagrangeana estendida foi proposta na forma da Equação 45.³⁵ Nesta dinâmica, o sistema é dividido em dois subsistemas: o subsistema iônico, composto pelos núcleos e elétrons da camada interna, o qual é tratado classicamente seguindo as leis de Newton, e o subsistema eletrônico, formado pelos elétrons mais externos, que são tratados quanticamente. Esta abordagem combina a vantagem de minimizar a função de onda uma única vez da Dinâmica Molecular de Erhensfest, e a vantagem de permitir passos de integração maiores, como na dinâmica de Born-Oppenheimer

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} = & \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 + \mu \sum_i \langle \dot{\phi}_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \dot{\phi}_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\ & - \langle \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \\ & + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i(\mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{r}) \rangle - \delta_{ij}). \end{aligned} \quad (45)$$

Observe que o primeiro termo da lagrangeana representa à energia cinética nuclear, sendo que M_{α} representa a massa do núcleo e $\dot{\mathbf{R}}_{\alpha}$ representa as velocidades iônicas. O segundo termo é a energia eletrônica fictícia, onde o parâmetro μ é chamado de massa fictícia, que tem a função de manter a adiabaticidade do sistema, isto é, garantir que não ocorra transferência entre as energias cinéticas dos subsistemas iônicos e eletrônicos. O terceiro termo é dado pela energia potencial do sistema que é tratado quanticamente. O último termo representa restrições holonômicas de ortonormalidade da função de onda. Sendo Λ_{ij} o multiplicador de Lagrange e δ_{ij} o vínculo que garante a ortonormalidade.²⁰ Em geral impõe-se restrição de ortonormalidade apenas as funções de onda eletrônicas, não sendo impostas ao núcleo.

A Equação 45 pode ser reformulada utilizando o formalismo da teoria de Kohn-Sham,³⁶ no terceiro termo, resultando na lagrangeana estendida (Equação 46):

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} = & \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 + \mu \sum_i \langle \dot{\phi}_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \dot{\phi}_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle - E_{KS}[\phi_i, \mathbf{R}] \\ & + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i(\mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{r}) \rangle - \delta_{ij}). \end{aligned} \quad (46)$$

O princípio da ação mínima, S , é um postulado fundamental da mecânica clássica, que estabelece que a trajetória seguida por um sistema físico é aquela que minimiza o funcional de ação. Portanto, ao aplicar a equação de Euler-Lagrange (Equação 47) para minimizar o funcional de ação descrito pela Equação (48), considerando $\mathcal{L}$ a Lagrangeana de Car-Parrinello (Equação 46), obtém-se as equações de movimentos do núcleo (Equação 49) e elétrons (Equação 50):

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{q}} - \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta q} = 0, \quad (q = \mathbf{R}_i, \dot{\varphi}_i^*). \quad (47)$$

$$S = \int \mathcal{L}[\varphi(t), \dot{\varphi}(t), R(t), \dot{R}(t), t] dt \quad (48)$$

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = \mathbf{F}_\alpha = - \frac{\partial E_{KS}[\mathbf{R}_\alpha, \varphi_i]}{\partial \mathbf{R}_\alpha}; \quad (49)$$

$$\mu_\alpha \ddot{\varphi}_i = - \frac{\delta E_{KS}[\mathbf{R}_\alpha, \varphi_i]}{\delta \varphi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \varphi_j. \quad (50)$$

Após obter as equações de movimento que fornecem informações sobre sua aceleração, é necessário utilizar algum algoritmo para integrar as equações e obter a trajetória do sistema, conforme seção 2.

Adiabaticidade na Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Preservar a adiabaticidade do sistema no contexto da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello é de extrema importância para assegurar a integridade da função de onda no estado fundamental. Qualquer intercâmbio de energia entre os subsistemas eletrônico e iônico pode resultar na saída do estado fundamental, comprometendo a confiabilidade da simulação. Portanto, as simulações de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello requerem a manutenção da separação energética entre os subsistemas. Para garantir a adiabaticidade, os parâmetros: massa fictícia (μ) e o tamanho dos passos de integração devem ser escolhidos cuidadosamente, levando em consideração critérios que permitam manter um custo computacional razoável para a simulação.^{20,37} Assim, é importante encontrar um equilíbrio entre a precisão das simulações e a eficiência computacional.

Ondas Planas

As funções de onda planas são amplamente empregadas na expansão dos orbitais de Kohn-Sham, oferecendo diversas vantagens. Essas funções de base ondulatória apresentam propriedades ortogonais, o que facilita cálculos e análises. Além disso, a transformada de Fourier permite a conversão

entre o espaço real e o espaço recíproco, proporcionando uma abordagem matemática simples e coerente e possuem formulação simples, conforme demonstrado na Equação (51). Uma característica fundamental das funções de onda planas é a capacidade de considerar a periodicidade do sistema, conforme estabelecido pelo teorema de Bloch.

A principal desvantagem do uso desse tipo de função de base reside na exigência de uma grande quantidade de ondas planas para expandir os orbitais. Portanto, para tornar o conjunto finito, é necessário truncar as funções de base em uma determinada energia de corte, ao expandir os orbitais. Uma abordagem comumente adotada é a utilização de ondas planas exclusivamente para descrever os elétrons de valência, e os pseudopotenciais descrevem os elétrons da camada interna.

$$\varphi_{ik} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_{i,k+G} e^{i(G+k) \cdot r}. \quad (51)$$

Sendo que: Ω é o volume da cela periódica, o termo $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ é a constante de normalização, utilizado para normalizar os coeficientes da expansão de Fourier, G representa o vetor de rede recíproca, que são usados para descrever a periodicidade das funções de onda no espaço recíproco $C_{i,k+G}$ e é o coeficiente de expansão de Fourier, que especifica a amplitude da onda plana.

Pseudopotenciais e Pseudofunções

A aproximação de pseudopotenciais, inicialmente proposta por Phillips em 1958 e posteriormente refinada por Yin em 1982, representa uma abordagem altamente vantajosa na expansão das funções de onda eletrônicas, pois permite uma redução significativa no número de ondas planas necessárias. Esses pseudopotenciais têm a finalidade de substituir os potenciais de Coulomb que descrevem a interação entre os elétrons e o núcleo atômico.

Devido à contribuição limitada nas interações químicas, os elétrons de camada interna, podem ser substituídos, de forma prática, por um pseudopotencial e os elétrons de valência utilizando pseudofunções de ondas, que são mais suaves e desprovidas de nós, o que leva a um número

reduzido de ondas planas durante o cálculo, resultando em um tempo computacional menor. A formulação do pseudopotencial envolve a busca por uma pseudofunção que coincida de maneira precisa com a função real em uma distância específica do núcleo, conhecida como raio de corte. Essa etapa é essencial para garantir a adequada correspondência entre as propriedades dessas funções.

Existem dois tipos de pseudopotenciais: os de norma conservada e os de norma não conservada. No caso dos pseudopotenciais de norma conservada, é fundamental que a função de onda exata coincida com a pseudofunção além do raio de corte. Essa condição garante que a energia e a densidade eletrônica sejam consistentes com a função real para todos os elétrons. Dessa forma, é estabelecida uma coerência precisa entre as propriedades dessas funções.

Existem dois tipos de pseudopotenciais: os de norma conservada e de norma não conservada. O primeiro pseudopotencial usado em Dinâmica Molecular de Car-Parrinello foram de normas conservadas, desenvolvidas por Martins e Troullier.³⁸ Posteriormente Laasonen e seus colaboradores³⁹ aplicar neste tipo de simulações pseudopotenciais de norma não conservada, desenvolvidas por Vanderbilt.⁴⁰

Nos pseudopotenciais de norma conservada,⁴¹ exige-se que a função de onda coincida com a pseudofunção além do raio de corte, assegurando que a energia e a densidade eletrônica coincidam com a função de todos os elétrons. Por outro lado, nos pseudopotenciais de norma não conservada esta situação é mais relaxada, permitindo que as funções de ondas sejam mais suaves, reduzindo a necessidade de muitas ondas planas, gerando como resultado um tempo computacional aprimorado.

Parâmetros Estruturais e Eletrônicas

As simulações de Dinâmica Molecular (DM) são uma poderosa ferramenta para obter informações relevantes sobre sistemas investigados. Elas fornecem *insights* sobre a formação de interações intermoleculares e intramoleculares, como a ligação de hidrogênio, que pode ser explorada

através de diversas abordagens, incluindo a análise de Funções de Distribuição Radial de Pares (FDRP) e de Tempo Médio de Residência (TMR), bem como as propriedades geométricas, como distância interatômica e ângulos internos, e propriedades energéticas, como a Energia de Helmholtz. Essas informações combinadas fornecem uma compreensão abrangente do sistema em estudo, permitindo uma análise detalhada de suas propriedades estruturais e energéticas.

Conclusões

É notável os avanços que estamos sinalizando dentro da abordagem da dinâmica molecular *ab initio*, principalmente, no que diz respeito ao desenvolvimento de novas teorias capazes de descrever eventos raros, transições cônicas e efeitos quânticos, como energia do ponto zero e tunelamento. No entanto, o custo computacional ainda representa um desafio significativo para a aplicação na simulação de sistemas grandes.

À medida que a capacidade computacional continua a evoluir, os futuros desenvolvimentos devem se concentrar na ampliação do tamanho dos sistemas simulados e na expansão da escala temporal com precisão, permitindo assim a investigação de sistemas mais complexos, como grandes biomoléculas e materiais poliméricos, possibilitando uma compreensão mais abrangente e detalhada de seus comportamentos dinâmicos. Acreditamos que os avanços devem ser direcionados ao aprimoramento de algoritmos capazes de acelerar os cálculos de DMAI, reduzir a demanda de memória e aprimorar a escalabilidade das simulações em plataformas de computação de alto desempenho.

Portanto, a dinâmica molecular *ab initio* continua sendo uma ferramenta essencial para o estudo da estrutura e dinâmica de sistemas químicos complexos. Com avanços contínuos e a superação dos desafios computacionais, espera-se que essa abordagem contribua significativamente para o progresso científico e tecnológico, abrindo novas oportunidades para a compreensão e o desenvolvimento de materiais e fármacos mais eficientes e sustentáveis.

Referências

- CHIN, Y. P.; SEE, N. W.; JENKINS, I. D.; KRENSKE, E. H. ;*Org Biomol Chem* **2022**, 20, 2028.
- VIEIRA, I.; CAMARGO, L. T. F. M.; RIBEIRO, L.; RODRIGUES, A. C. C.; CAMARGO, A. J. ;*J Mol Model* **2019**, 25, 116.
- SANTOS, S. C.; FORTES, G. A. C.; CAMARGO, L. T. F. M.; CAMARGO, A. J.; FERRI, P. H. ;*LWT* **2021**, 137, 110366.
- DITLER, E.; LUBER, S. ;*Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* **2022**, 12.
- SALO-AHEN, O. M. H.; ALANKO, I.; BHADANE, R.; BONVIN, A. M. J. J.; HONORATO, R. V.; HOSSAIN, S.; JUFFER, A. H.; KABEDEV, A.; LAHTELA-KAKKONEN, M.; LARSEN, A. S.; LESCRINIER, E.; MARIMUTHU, P.; MIRZA, M. U.; MUSTAFA, G.; NUNES-ALVES, A.; PANTSAR, T.; SAADABADI, A.; SINGARAVELU, K.; VANMEERT, M. ;*Processes* **2020**, 9, 71.
- COUTINHO, N. D.; MACHADO, H. G.; CARVALHO-SILVA, V. H.; DA SILVA, W. A. ;*Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, 23, 6738.
- CARVALHO, P. DE S.; DINIZ, L. F.; DA SILVA, G. T. S. T.; COUTINHO, N. D.; DOS SANTOS, P. G.; CARVALHO-SILVA, V. H.; RIBEIRO, C.; ELLENA, J. ;*Cryst Growth Des* **2021**, 21, 1122.
- MA, S.; CHEN, P.; XU, J.; XIONG, X. ;*J Mater Sci* **2022**, 57, 1123.
- WANG, J.; JIANG, X. Z.; LUO, K. H. ;*Fuel* **2023**, 331, 125806.
- YAN, Z.; LIU, R.; LIU, B.; SHAO, Y.; LIU, M. ;*Energies (Basel)* **2023**, 16, 1176.
- LIAO, J.; ZHANG, A.; QING, S.; ZHANG, X.; LUO, Z. ;*Powder Technol* **2022**, 395, 584.
- VIDAL-LIMON, A.; AGUILAR-TOALÁ, J. E.; LICEAGA, A. M. ;*J Agric Food Chem* **2022**, 70, 934.
- ZHU, J.; WANG, J.; HAN, W.; XU, D. ;*Nat Commun* **2022**, 13, 1661.
- STEVENS, J. A.; GRÜNEWALD, F.; VAN TILBURG, P. A. M.; KÖNIG, M.; GILBERT, B. R.; BRIER, T. A.; THORNBURG, Z. R.; LUTHEY-SCHULTEN, Z.; MARRINK, S. J. ;*Front Chem* **2023**, 11.
- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. ;*J Chem Phys* **1959**, 31, 459.
- KARPLUS, M. ;*Angewandte Chemie - International Edition* **2014**, 53, 9992.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. Understanding Molecular Simulation. *Understanding Molecular Simulation* **2002**, 63–107.
- MARX, D.; ED, J. G.; NEUMANN, J. VON; MARX, D.; HUTTER, J. *Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation*; NIC Series, 2000; Vol. 1.
- RINO, J. P.; STUDART, N. ;*Quim Nova* **2001**, 24, 838.
- MARX, D.; HUTTER, J. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*; Cambridge University Press, 2009.
- REZENDE, M. V. C. S.; COUTINHO, N. D.; PALAZZETTI, F.; LOMBARDI, A.; CARVALHO-SILVA, V. H. ;*J Mol Model* **2019**, 25, 227.
- SANCHES-NETO, F. O.; COUTINHO, N. D.; CARVALHO-SILVA, V. H. ;*Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19, 24467.
- RODRIGUES, A. C. C.; DE M. CAMARGO, L. T. F.; FRANCISCO LOPES, Y.; SALLUM, L. O.; NAPOLITANO, H. B.; CAMARGO, A. J. ;*J Mol Liq* **2021**, 343, 117451.
- COUTINHO, N. D.; CARVALHO-SILVA, V. H.; DE OLIVEIRA, H. C. B.; AQUILANTI, V. *The HI + OH → H<inf>2</inf>O + I reaction by first-principles molecular dynamics: Stereodirectional and anti-Arrhenius kinetics*; 2017; Vol. 10408 LNCS.
- REZENDE, M. V. C. S.; COUTINHO, N. D.; PALAZZETTI, F.; LOMBARDI, A.; CARVALHO-SILVA, V. H. ;*J Mol Model* **2019**, 25.
- COUTINHO, N. D.; SILVA, V. H. C.; DE OLIVEIRA, H. C. B.; CAMARGO, A. J.; MUNDIM, K. C.; AQUILANTI, V. ;*Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, 6.
- COUTINHO, N. D.; AQUILANTI, V.; SILVA, V. H. C.; CAMARGO, A. J.; MUNDIM, K. C.; DE OLIVEIRA, H. C. B. ;*Journal of Physical Chemistry A* **2016**, 120.
- COUTINHO, N. D.; SANCHES-NETO, F. O.; CARVALHO-SILVA, V. H.; DE OLIVEIRA, H. C. B.; RIBEIRO, L. A.; Aquilanti, V. ;*J Comput Chem* **2018**, 39.
- COUTINHO, N. D.; SILVA, V. H. C.; DE OLIVEIRA, H. C. B.; CAMARGO, A. J.; MUNDIM, K. C.; AQUILANTI, V. ;*J Phys Chem Lett* **2015**, 1553.
- HUTTER, J. ;*Lect. Notes, Phys. Chem. Institute, Univ.* **2002**.
- MARX, D.; HUTTER, J. *Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation*; 2000; Vol. 1.
- EHRENFEST, P. ;*Zeitschrift für Physik* **1927**, 45, 455.
- MARX, D.; ED, J. G.; NEUMANN, J. VON; MARX, D. *Ab initio molecular dynamics : Theory and Implementation*; 2000.
- PAQUET, E.; VIKTOR, H. L. ;*Advances in Chemistry* **2018**, 2018, 1.
- CAR, R.; PARRINELLO, M. ;*Phys Rev Lett* **1985**, 55, 2471.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. ;*Physical Review* **1965**, 140, A1133.
- MARX, D.; HUTTER, J. ;*Modern methods and algorithms of quantum chemistry* **2000**, 1, 301.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. ;*Phys Rev B* **1991**, 43, 1993.
- LAASONEN, K.; LABORATORIES, A. B.; CAR, R.; VANDERBILT, D. **1993**, 47, 142.
- VANDERBILT, D. ;*Phys Rev B* **1990**, 41, 7892.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. ;*Phys Rev B* **1993**, 43, 1993.

Nayara D. Coutinho¹, Lilian T. F. M. Camargo^{2*} & Ademir J. Camargo³

1. Faculdade Senai Roberto Mange, Anápolis, Goiás

2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás - Câmpus Anápolis, Anápolis, Goiás

3. Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO, Brazil

*E-mail: lilianthaty@yahoo.com.br