

University of Groningen

Free energy evaluation by molecular dynamics simulations. Analysis of a perturbation method and a thermodynamic integration technique

Straatsma, Tjerk Pieter

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1987

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Straatsma, T. P. (1987). *Free energy evaluation by molecular dynamics simulations. Analysis of a perturbation method and a thermodynamic integration technique.* s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

ional to the twelfth
other repulsive shape
e radial distribution
el. The second peak
e pronounced and in
mproved structure in
f the diffusion coeffi-
e better represented

ring the polarization
in effective pair po-
in which the second
nction characteristic
model, notably the
ll. This result shows
ed, indeed has to be

oves results consider-
d in potential models
e polarization effects.
n the development of
model including three

SAMENVATTING

Vrije energie berekeningen met behulp van moleculaire dynamica simulaties

Een belangrijke conclusie uit de chemische thermodynamica is dat een verandering in een systeem in thermisch contact met een warmtebad alleen spontaan kan verlopen als de vrije energie van het beschouwde systeem afneemt. Dit maakt de vrije energie een van de belangrijkste thermodynamische grootheden. Met de ontwikkeling van computersimulatietechnieken is ook een aantal methoden voorgesteld om deze grootheid te berekenen. In het algemeen is de vrije energie niet direct toegankelijk, en worden verschillen in vrije energie berekend. Voor de vrijwel alle toepassingen is de kennis van deze verschillen voldoende. Veel van de genoemde methoden zijn ontwikkeld voor speciale modelsystemen. Slechts enkele methoden lijken algemeen toepasbaar. Met de snel toegenomen computerfaciliteiten worden deze methoden ook steeds meer toegepast op fysisch realistische systemen. De doelstelling van het werk dat in dit proefschrift wordt beschreven is de analyse van de toepassingsmogelijkheden en beperkingen van de storingsmethode en de thermodynamische integratie, twee van de meest voor grote systemen gebruikte methoden om vrije energie verschillen te berekenen, met behulp van moleculaire dynamica simulaties. Het proces waarop deze methoden zijn toegepast is de hydratatie van edelgassen en één-atomige ionen. Dit proces kan goed worden gedefinieerd, maar bevat anderzijds voldoende complexiteit om als een voor deze methoden gevoelige test te fungeren.

Na een korte introductie en een beschrijving van de belangrijkste aspecten van moleculaire dynamica simulaties in de eerste twee hoofdstukken, wordt in hoofdstuk 3 een overzicht en beschrijving gegeven van de belangrijkste methoden die zijn voorgesteld om met behulp van computersimulaties vrije energieën en verschillen in vrije energie te berekenen.

In hoofdstuk 4 wordt de voor de hydratatie belangrijke grootheid gedefinieerd, de Gibbs vrije energie verandering voor overbrenging van een mol deeltjes van de ideale gasfase bij standaard temperatuur en druk naar een ideale oplossing met mol fractie 1 bij dezelfde temperatuur en druk. Deze grootheid is bepaald voor de hydrofobe edelgassen in hoofdstuk 5, waarbij de nadruk ligt

op de toepassing van de storingsmethode. Bij de beschrijving van de resultaten voor de vrije energie van hydratatie van ionen in hoofdstuk 6 ligt het accent op de thermodynamische integratie. De belangrijkste conclusies van dit onderzoek zijn samengevat in hoofdstuk 7. De storingsmethode is zeer beperkt toepasbaar. De berekende vrije energie verschillen mogen niet groter zijn dan ten hoogste een aantal malen RT . Maar ook moet de storingspotentiaal passen bij het referentieensemble. Een quantitative formulering van deze beperking is voor bolsymmetrische potentialen gegeven in hoofdstuk 4. De thermodynamische integratie is veel algemener toepasbaar, al moeten bepaalde parameters met zorg worden gekozen. Onderzocht is hoe de resultaten afhangen van de gekozen simulatie tijd, tijdstap, systeemgrootte en afbreekstraal. Aangegeven wordt hoe in bepaalde gevallen resultaten kunnen worden verbeterd door een ander integratiepad te kiezen of het integratiepad niet overal even snel te doorlopen. Voor beide methoden is eveneens aangegeven hoe de nauwkeurigheid van de resultaten kan worden bepaald.

Bij de storingsmethode wordt het resultaat verkregen als het gemiddelde van een reeks getallen. Om de precisie van dit gemiddelde te bepalen moet een methode worden gebruikt waarbij met de correlatie van de reeks rekening wordt gehouden. De bestaande methoden om de statistische fout van een gecorreleerde reeks te bepalen reduceren de reeks om de correlatie te verwijderen of vooronderstellen een bepaalde correlatie. Beide benaderingen zijn niet bevredigend. In hoofdstuk 8 is de ontwikkeling van een nieuwe methode beschreven die algemeen toepasbaar is en de statistische fout van een gecorreleerde reeks bepaald door expliciet gebruik te maken van de autocorrelatiefunctie van de reeks.

In het laatste hoofdstuk wordt de reparametrisering van het simple point charge (SPC) model voor de intermoleculaire potentiaal functie voor water beschreven. Deze reparametrisering is nodig omdat in het oorspronkelijke model geen rekening was gehouden met de zelfenergie van het geïnduceerde dipoolmoment in de energie uitdrukking. Deze correctie moet worden toegepast bij effectieve paarpotentialen waarin de gemiddelde geïnduceerde dipolen worden gerepresenteerd door vergrote ladingen. Het gecorrigeerde SPC/E model voor water geeft een verbetering van een aantal eigenschappen, met name de zelfdiffusiecoëfficiënt.

Bibliogra

1. L.E.Reichl, in *A*...
sity of Texas Pr
2. M.Rigby, E.B.S...
molecules, (Oxf
3. F.Franks, in *Wa*
4. *Water - A comp*...
New York, 1971
5. *Water Science E*...
bridge, 1985).
6. B.J.Alder and T
7. B.J.Alder and T
8. L.Verlet, *Phys.*
9. L.Verlet, *Phys.*
10. R.W.Hockney a...
(McGraw-Hill, I
11. Schofield, *Phys.*
12. Schofield, J. Ch
13. Schofield, *Comp*
14. H.J.C.Berendsen...
statistical-mecha...
edited by G.Cico
15. W.B.Street, D.J
16. J.L.Finney, J.Co
17. R.D.Swindoll an
18. O.Teleman and
19. C.Y.Lee, J.A.Mc
20. W.W.Wood and
21. J.A.Barker and
22. J.P.Valleau and...
techniques, edite
23. D.N.Theodorou
24. M.Neumann and
25. L.R.Pratt and S
26. L.R.Pratt and S
27. A.J.Stace and J.
28. G.Cicotti and A
29. A.Tenenbaum, C
30. H.L.Friedman, M