

# Cinquentenário da Simulação Computacional em Mecânica Estatística

## II. Desenvolvimento e Aplicações Fundamentais

FERNANDO M. S. SILVA FERNANDES\*

### 1. Introdução

Num artigo recente [1] abordámos, numa perspectiva histórica, os primeiros passos da simulação computacional em mecânica estatística através do método de Monte Carlo de Metropolis [2]. Destacámos as contribuições dos principais protagonistas assim como as objecções iniciais sobre o procedimento, levantadas por John Kirkwood, cuja resolução teve um papel crucial no reforço e na divulgação do método de Monte Carlo.

Neste artigo descrevemos o desenvolvimento da simulação computacional com a introdução do método da dinâmica molecular e comparamos os dois métodos. Referimos, também, algumas aplicações fundamentais e a situação do domínio em Portugal.

O cinquentenário da simulação computacional em mecânica estatística comemora-se no período de 2003 a 2007 correspondendo, respectivamente, às introduções definitivas do método de Monte Carlo em 1953 e do método da dinâmica molecular em 1957. Para além de justamente assinalar a efeméride, outro dos nossos objectivos é estimular os leitores que utilizam alguma forma de simulação molecular a contribuírem, para *Química-Boletim da SPQ* com artigos sobre aplicações relevantes na sua investigação e docência. É certamente um dos modos de conhecer melhor a comunidade científica portuguesa neste domínio, a qual sendo ainda relativamente pequena tem fortes possibilidades de aumentar com o entusiasmo

das sucessivas gerações de investigadores.

### 2. Dinâmica Molecular versus Monte Carlo

Em 1957, Alder e Wainwright [3] introduziram o método da dinâmica molecular em mecânica estatística aplicando-o ao estudo da transição de fase de esferas rígidas, em consonância com as simulações por Monte Carlo de Wood e Jacobson [4]. Em trabalhos posteriores [5,6] de 1959 e 1960, fundamentaram o método e os respectivos algoritmos numéricos. Realizaram, de certa forma, o sonho dos Pais da Mecânica Estatística (Boltzmann, Maxwell, Gibbs e Einstein), isto é, a determinação de médias de propriedades mecânicas sobre o tempo. Em rigor histórico, no entanto, deve destacar-se que em 1955, Fermi, Ulam e Pasta [7] já tinham utilizado a técnica num estudo de osciladores não lineares relativamente ao problema da ergodicidade e da equipartição da energia. Fermi e Ulam também tiveram um papel relevante em Monte Carlo como referimos no artigo anterior [1].

Dada uma propriedade mecânica,  $f(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) \equiv f(t)$ , a sua *média temporal* sobre um intervalo de tempo  $\tau$  (o tempo total de observação experimental que é muito maior do que o tempo médio das relaxações moleculares) é expressa por:

$$\langle f \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(t) dt \quad (1)$$

Recorde-se que uma propriedade mecânica, num instante  $t$ , depende explicitamente do microestado do sistema, o

qual é definido, classicamente, pela indicação dos vectores posição e momento linear de cada uma das  $N$  moléculas do sistema no instante  $t$ :

$$[\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t); \mathbf{p}_1(t), \mathbf{p}_2(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)] \equiv [\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] \quad (2)$$

Por exemplo, a temperatura e a pressão de um microestado (propriedades mecânicas instantâneas) são definidas a partir do teoremas da equipartição de energia e do virial, respectivamente:

$$T_{\text{inst}} = \frac{1}{3Nk} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad (3)$$

$$P_{\text{inst}} = \frac{1}{3V} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right] \quad (4)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $m_i$  a massa da molécula  $i$ ,  $V$  o volume do sistema,  $\mathbf{r}_{ij}$  o vector distância entre as moléculas  $i$  e  $j$ , e  $\mathbf{F}_{ij}$  o vector força exercida na molécula  $i$  pela molécula  $j$ .

Se as  $N$  moléculas forem monoatómicas existem  $3N$  graus de liberdade. Num espaço  $6N$ -dimensional (*o espaço das fases ou espaço fásico*,  $\Gamma$ , com  $3N$  eixos coordenados para as componentes das posições e  $3N$  eixos para as componentes dos momentos lineares) o microestado do sistema, no instante  $t$ , é representado por um único ponto.

Considere-se que a dinâmica do sistema de  $N$  moléculas obedece às equações do movimento de Newton:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} = - \frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i}; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5)$$

\*Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, E-mail: fsilva@fc.ul.pt

de Newton ou, de modo equivalente, às equações de Hamilton:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\partial H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{\partial \mathbf{p}_i} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6)$$

onde  $\mathbf{F}_i$  é a força exercida na molécula  $i$  pelas restantes  $N-1$  moléculas, derivada da energia potencial intermolecular  $U(\mathbf{r}^N)$ , e

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N) \quad (7)$$

é o Hamiltoniano, ou seja, a soma das energias cinética e potencial do sistema.

Uma vez conhecidas as forças, ou a energia potencial intermolecular, a integração das equações do movimento permite calcular deterministicamente os microestados do sistema em instantes sucessivos, a partir de um microestado inicial  $[\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)]$ . Por outras palavras, é possível traçar a trajectória do sistema no espaço das fases  $e$ , sobre ela, determinar as médias temporais das propriedades mecânicas através do integral (1). Como essas médias correspondem às propriedades observáveis do sistema pode, aparentemente, conhecer-se tudo acerca do seu futuro e do seu passado, dado que as equações do movimento são simétricas em relação ao tempo. Esta é a base da histórica declaração de Laplace [8]:

*"Uma inteligência que, num dado instante, conhecesse todas as forças de que a natureza está animada, e a situação respectiva dos seres que a compõem, se além disso fosse suficientemente vasta para submeter estes dados à análise, abarcaria na mesma fórmula os movimentos dos maiores corpos do universo e os do mais leve átomo: nada seria incerto para ela, e o futuro, tal como o passado, estariam presentes a seus olhos. O espírito humano oferece, na perfeição que soube dar à astronomia, um pálido esboço de uma tal inteligência"*

Até que ponto as convicções de Laplace eram seguras transparece, soberbamente, quando Napoleão lhe disse, na

apresentação da 1.<sup>a</sup> edição da *Mécanique Céleste* (citado em [9]):

*"Senhor Laplace, dizem-me que escreveu este longo livro acerca do sistema do universo e nem sequer mencionou o seu Criador"*

ao que Laplace respondeu prontamente: *"Não tive necessidade dessa hipótese"*. As coisas, no entanto, não são realmente assim. Por um lado, a mecânica quântica impõe restrições na definição dos microestados instantâneos. Por outro lado, é impossível resolver analiticamente as equações do movimento para um sistema de multicorpos, o que impede a determinação da trajectória contínua do sistema no espaço fásico.

Quanto ao primeiro problema, o melhor que pode fazer-se, classicamente, é definir os microestados com uma certa imprecisão, ou seja, em vez de (2) deve escrever-se:

$$[\mathbf{r}^N \pm \Delta \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N \pm \Delta \mathbf{p}^N] \quad (8)$$

sendo  $\Delta \mathbf{r}^N \Delta \mathbf{p}^N \geq (h/4\pi)^{3N}$ , com  $h$  a constante de Planck, de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg. Isto significa que quando se fala num microestado do sistema tal não deve ser compreendido como um ponto exacto do espaço fásico, mas como um hipervolume desse espaço centrado no ponto  $\mathbf{v} \equiv [\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N]$ . Assim, existe uma incerteza implícita, pois nesse hipervolume cabe uma infinidade de pontos.

Relativamente ao segundo problema, teremos de recorrer à análise numérica o que implica aproximações. A incerteza, afinal, é inevitável mesmo em sistemas determinísticos!

Suponhamos que o tempo total de observação,  $\tau$ , é dividido num número de intervalos,  $n_t$ , de comprimento constante e finito,  $\Delta t$ , tal que  $\tau = n_t \Delta t$ . Introduzindo esta expressão em (1) e considerando  $dt \approx \Delta t$ , obtem-se o integral numa forma discretizada:

$$\langle f \rangle_\tau \approx \frac{1}{n_t} \sum_{n=0}^{n_t} f(n \Delta t) \quad (9)$$

Escolhendo um algoritmo numérico para a integração das equações do movimento de Newton, por exemplo, o seguinte algoritmo de Euler modificado [10]:

$$\mathbf{v}_i [t + \Delta t] \approx \mathbf{v}_i [t] + (\mathbf{F}_i [t] / m_i) \Delta t$$

$$\mathbf{r}_i [t + \Delta t] \approx \mathbf{r}_i [t] + \mathbf{v}_i [t + \Delta t] \Delta t \quad (10)$$

é fácil implementá-lo num computador e gerar um conjunto de microestados, ou seja, traçar a sua trajectória do sistema de  $N$  moléculas no espaço fásico. Contudo, essa trajectória não é contínua, mas discreta, com os pontos separados por um intervalo de tempo constante  $\Delta t$  (o passo da integração numérica) que deverá ser inferior ao tempo das relaxações moleculares ( $\sim 10^{-16}$ - $10^{-13}$  segundos) de forma a considerar os detalhes das respectivas colisões. Uma vez traçada a trajectória com  $n_t$  microestados, os valores médios das propriedades mecânicas são calculados sobre ela de acordo com a expressão (9). *Este é o fundamento do método da dinâmica molecular.*

Se o sistema for isolado a trajectória do sistema no espaço fásico percorrerá uma hipersuperfície finita de energia constante,  $S_E$ , cuja dimensão é  $6N-1$ . Dada a reversibilidade no tempo das equações do movimento, é plausível admitir-se, grosseiramente, que quando o sistema atingir o equilíbrio termodinâmico a sua trajectória no espaço fásico passa repetidamente *por quase todas* as hiper-regiões ( $R$ ) de  $S_E$ . Como o princípio da incerteza de Heisenberg impõe que a cada microestado corresponda um hipervolume do espaço fásico, e não um único ponto, poderemos visualizar esse espaço discretizado numa quantidade numerável, mas arbitrária, de hiper-regiões ( $R_v$ ), cada uma centrada (e identificada) por um ponto  $\mathbf{v} \equiv [\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N]$ . Então, a expressão (9) pode ser reescrita na forma:

$$\langle f \rangle_\tau \approx \sum_v \frac{\text{número de vezes que } R_v \text{ é visitada}}{\text{número total de pontos gerados, } n_t} f(\mathbf{v}) = \sum_v P_v f(\mathbf{v}) \quad (11)$$

$P_v$  é a fracção do tempo total consumido nas visitas do sistema ao microestado  $\mathbf{v}$ , ou melhor, à correspondente hiper-região  $R_v$  do espaço fásico, o que não é mais do que a probabilidade de ocorrência do microestado  $\mathbf{v}$ .

A expressão (11) sugere que se for possível estabelecer a função de probabilidade,  $P_v$ , teremos um processo equivalente para calcular as médias das

propriedades mecânicas evitando a integração das equações do movimento. E, assim, entramos na *teoria dos ensembles estatísticos* desenvolvida essencialmente por Boltzmann e Gibbs. A ideia fundamental é a seguinte. Consideremos um conjunto com um número muito grande de cópias virtuais,  $M$ , dum sistema real em equilíbrio, cada cópia não necessariamente no mesmo microestado e sem uma sequência temporal definida, mas todas no mesmo estado termodinâmico de modo a que a totalidade dos microestados compatíveis com esse estado esteja representada. A esse conjunto chama-se *ensemble representativo do sistema termodinâmico*.

No caso particular do sistema ser isolado ( $N, V, E$  constantes), o conjunto designa-se por *ensemble microcanónico*, sendo representado por uma nuvem difusa de pontos cobrindo a hipersuperfície  $S_E$  do espaço fásico. A fracção de tempo que o sistema passa numa hiperregião  $R_V$  durante a sua evolução temporal (a probabilidade  $P_V$ ) deverá ser equivalente à fracção da superfície  $S_E$  ocupada pela área de  $R_V$ , isto é, à razão entre o número de pontos englobados pela área de  $R_V$  e o número total de pontos na superfície  $S_E$ . Assim, as médias das propriedades mecânicas obtidas sobre os  $M$  elementos do ensemble, designadas por *médias de ensemble*,  $\langle f \rangle_{\text{ens}}$ , devem ser iguais às médias temporais:

$$\langle f \rangle_t = \langle f \rangle_{\text{ens}} \quad (12)$$

Esta assunção, designada por *hipótese quase-ergódica*, constitui um dos postulados da mecânica estatística. A demonstração rigorosa desta equivalência levanta, no entanto, problemas de difícil resolução matemática, mas de interesse teórico fundamental como referiremos adiante.

Algumas considerações heurísticas conduzem à determinação da função de probabilidade  $P(N, V, E)$  para o ensemble microcanónico. As equações de Hamilton (6) indicam claramente que o hamiltoniano do sistema controla a dinâmica do sistema e, por conseguinte, também deve determinar as probabilidades de ocorrência dos microestados. Num sistema isolado, o hamiltoniano

(ou seja, a energia total do sistema) é uma constante do movimento o que sugere que os respectivos microestados devem ser equiprováveis. Deste modo, se o sistema tiver  $\Omega(N, V, E)$  microestados a condição de normalização impõe que para o ensemble microcanónico  $P(N, V, E) = 1/\Omega$  no equilíbrio termodinâmico. Esta assunção constitui outro dos postulados da mecânica estatística. Embora a energia total seja constante no ensemble microcanónico, a temperatura e a pressão instantâneas, por exemplo, sofrem *flutuações*, mas as médias de ensemble e temporal deverão ser iguais aos valores termodinâmicos de equilíbrio,  $T$  e  $p$  respectivamente.

Suponhamos, agora, que o sistema termodinâmico se encontra nas condições de temperatura, número de moléculas e volume constantes. Neste caso, a energia total flutua, isto é, na sua evolução temporal o sistema percorre hipersuperfícies com energias diferentes,  $E(i)$ . A este sistema corresponde o *ensemble canónico* ( $N, V, T$ ). Assumindo que o termostato e o sistema constituem, por sua vez, um sistema isolado em equilíbrio, para o qual já se estabeleceu a respectiva função de probabilidade, é fácil [11] deduzir a distribuição de probabilidade para o ensemble canónico:

$$P(N, V, T) = \frac{\exp[-\beta E(i)]}{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta E(i)]} \quad (13)$$

com  $\beta = 1/kT$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann. A função (13) é a utilizada no método de Monte Carlo de Metropolis que referimos no artigo anterior [1]. Note-se que  $E(i)$ , na equação (13), representa a energia total, mas na equação (1) do artigo anterior representa a energia potencial.

O método de Monte Carlo gera estocasticamente ensembles estatísticos em que os seus elementos (microestados) não têm uma sequência temporal definida, mas uma determinada distribuição estatística de acordo com os constrangimentos termodinâmicos do sistema. Pelo contrário, o método da dinâmica molecular gera deterministicamente um conjunto de microestados dispostos sequencialmente no tempo. *A igualdade entre as médias de ensemble e temporais, assumida anteriormente, implica*

*que os dois métodos devem, em geral, ser equivalentes.*

Em 1953, Metropolis et al. [2] estabeleceram o método de Monte Carlo no formalismo canónico, ao passo que em 1957, Alder e Wainwright [3] desenvolveram o método da dinâmica molecular no formalismo microcanónico. Porém, note-se que se no método canónico de Monte Carlo utilizarmos como valor da temperatura o valor médio  $\langle T_{\text{inst}} \rangle$  obtido no método de dinâmica molecular microcanónico, então, o valor médio da energia  $\langle E(i) \rangle$  calculado em Monte Carlo deverá ser igual à energia constante,  $E$ , da dinâmica molecular, desde o momento que  $N$  e  $V$  sejam os mesmos nos dois cálculos. Isto é, existe uma equivalência entre os dois ensembles, podendo escolher-se um ou o outro (ou ainda outros formalismos) conforme o que se entender mais apropriado.

Para implementar o método da Dinâmica Molecular (DM) é imprescindível, para além das posições e velocidades iniciais, o conhecimento da força exercida em cada molécula, a qual é derivada do potencial intermolecular  $U(\mathbf{r}^N)$ , e um algoritmo para a integração numérica das equações do movimento. O método faz a amostragem simultânea dos espaços configuracional e das velocidades gerando, deterministicamente, um conjunto de microestados com uma sequência temporal bem definida.

O método de Monte Carlo (MC) na sua versão mais típica apenas faz, como vimos [1], a amostragem do espaço das configurações, gerando estocasticamente um ensemble de configurações com probabilidades de transição proporcionais à distribuição canónica de Boltzmann. Dado que o tempo não é uma variável do método, as configurações não têm uma sequência temporal definida como em dinâmica molecular. Por outro lado, como a geração das configurações é determinada pela energia potencial do sistema não é necessário calcular as forças. Assim, para a implementação de MC teremos de conhecer a configuração inicial, a energia potencial intermolecular e a lei de probabilidade do ensemble.

De acordo com a hipótese quase-ergódica, os dois métodos devem ser equiva-

lentes no que respeita a propriedades termodinâmicas de equilíbrio. No entanto, devido à natureza dos métodos, DM é essencial para o estudo de propriedades dependentes do tempo. Todavia, é possível interpretar MC em termos de funções de correlação de modelos com dinâmica estocástica [12] permitindo, nessa perspectiva, a simulação de alguns processos dinâmicos. Em resumo, os dois métodos complementam-se e a sua utilização depende directamente dos casos objectivos que se pretendam estudar.

### 3. Condições de fronteira

Comum a ambos os métodos é o problema das *condições de fronteira*. Os sistemas macroscópicos reais contêm um número de moléculas da ordem de  $10^{23}$ . É obviamente impossível tratar explicitamente esse número por DM ou MC. Na verdade, sendo estes métodos os pilares da área da *simulação molecular*, distinguem-se de outros métodos computacionais, e aproximações teóricas, pelo facto de fazerem evoluir as coordenadas moleculares de acordo com o cálculo rigoroso das energias ou forças intermoleculares. Estamos, claramente, perante um problema de escalas de espaço e de tempo que é necessário otimizar tanto mais quanto maior for a complexidade do sistema. Por conseguinte, representa-se o sistema macroscópico através de uma amostra com um número de moléculas relativamente pequeno ( $\sim 10^3$ - $10^6$ ) que se introduzem numa caixa tridimensional, a *caixa de simulação* (CS), frequentemente cúbica. As dimensões da caixa e o número de moléculas definem a densidade do sistema. A caixa de simulação supõe-se rodeada por imagens virtuais dela própria, estendendo-se por todo o espaço tridimensional, de modo a que as posições relativas e velocidades moleculares (estas no caso de DM) em cada caixa-imagem sejam exactamente iguais às de CS conforme se representa, a duas dimensões, na figura 1. De modo a eliminar os efeitos de superfície, devidos às reduzidas dimensões da amostra, considera-se que cada molécula  $i$  de CS está centrada numa caixa virtual com as mesmas dimensões, obtida pela translação de CS, e que interacciona com as ou-

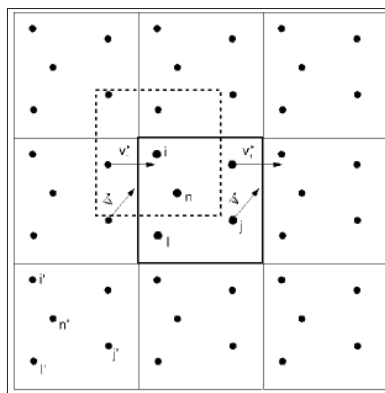


figura 1 Condições de fronteira periódicas (adaptado de [55]).

tras partículas reais, ou com as suas imagens, aquelas que se encontrarem na caixa virtual. Desta forma, apenas é explicitamente tratado um número de moléculas igual ao da amostra. Quando uma determinada molécula sair de CS através de uma parede, então, uma das suas imagens entrará pela parede oposta com a mesma velocidade, conservando-se, assim, a densidade e a simetria do sistema. Como o número de moléculas da amostra e as dimensões de CS são muito pequenas relativamente a um sistema macroscópico, é necessário contabilizar, também, as *contribuições de longo alcance* devidas às moléculas que se encontrem fora de CS. Esses cálculos dependem do tipo do potencial intermolecular e são realizados tirando partido da simetria imposta pelas condições de fronteira [13, 14]. Estas, conferem ao sistema uma periodicidade que, à primeira vista, pode parecer totalmente irreal e sujeita a correlações artificiais, em particular no estado líquido. As condições de fronteira justificam-se considerando, como veremos no próximo parágrafo, que um sistema macroscópico real poder ser visualizado como um conjunto de sub-sistemas independentes com distribuições moleculares semelhantes, desde o momento que o número de moléculas na caixa de simulação seja suficientemente grande. De qualquer modo, os efeitos das condições periódicas e a maneira de os ultrapassar são bem conhecidos [13,14].

Finalmente, no caso particular da simulação de microagregados moleculares ("clusters") no vazio, ou confinados em cavidades microscópicas, uma área

de grande interesse geral [15], é claro que a imposição de condições de fronteira periódicas não é necessária.

### 4. Equilíbrio, Não-equilíbrio, Ergodicidade e Mistura

Quando Boltzmann e Maxwell, na segunda metade do século XIX, estabeleceram os fundamentos da mecânica estatística, reconheceram que as propriedades termodinâmicas observáveis são médias temporais de propriedades microscópicas, expressas pela equação (1). Debateiram-se, no entanto, com dois problemas. Por um lado, a resolução analítica desse integral é impraticável para sistemas de multicorpos pois implica, por sua vez, a prévia integração analítica das equações do movimento a qual é impossível. Na época, a respectiva resolução numérica estava fora de questão por óbvios motivos operacionais. Por outro lado, tinham o problema da irreversibilidade macroscópica versus a reversibilidade microscópica, esta implícita nas equações do movimento. Quando se observa um sistema num estado de "não equilíbrio" ele tende irreversivelmente para o equilíbrio termodinâmico. Nessa evolução, as observáveis macroscópicas dependem explicitamente do tempo, mas mesmo assim são valores médios de propriedades microscópicas. Por outras palavras, enquanto que em estados termodinâmicos de equilíbrio as médias são independentes do tempo, no caso de sistemas em "não equilíbrio" elas dependem explicitamente do tempo.

Como expressar, formalmente, essas *médias de "não equilíbrio"* em cada instante? A observação experimental de um sistema macroscópico, num intervalo de tempo muito curto, fornece-nos efectivamente médias instantâneas das propriedades microscópicas. Na verdade, um sistema macroscópico pode assumir-se como constituído por um conjunto de muitos sub-sistemas. Se estes tiverem dimensões suficientemente grandes, é de esperar que o comportamento molecular num dos sub-sistemas não esteja correlacionado com o comportamento dos restantes e que as distribuições moleculares sejam semelhantes em cada um. A distância através de um desses sub-sistemas será então bastante maior

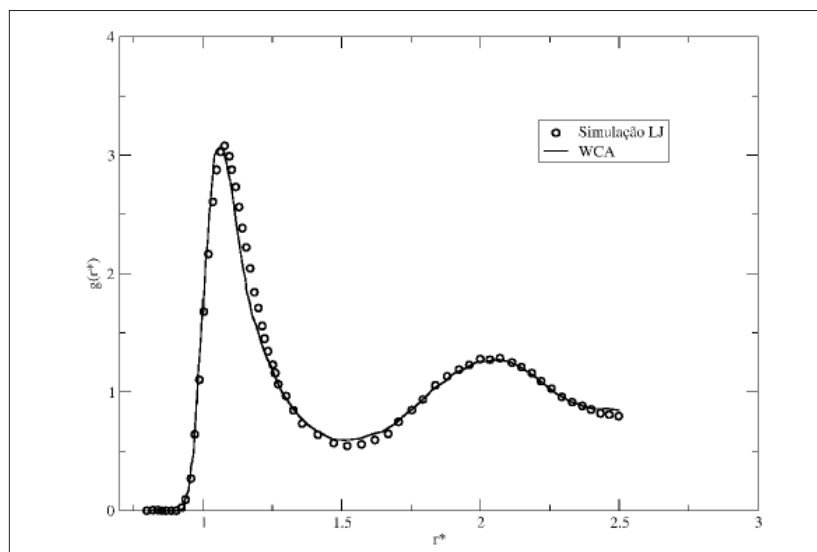


figura 2. Funções de distribuição radial para o Lennard-Jonesium obtidas por simulação e pela teoria WCA (adaptado de [19]).

do que o comprimento ou alcance das correlações espaciais e os sub-sistemas podem também considerar-se macroscópicos. Assim, uma medição instantânea no sistema macroscópico global é equivalente a muitas medições independentes nos sub-sistemas macroscópicos, ou seja, a observação experimental deve corresponder a uma média de ensemble num dado instante. Em resumo, um sistema macroscópico real pode ser visualizado como um ensemble de sub-sistemas macroscópicos e independentes.

A introdução do conceito de ensemble estatístico foi, deste modo, natural e inevitável. Permite uma alternativa à integração das equações do movimento. Adicionalmente, torna possível uma formalização matemática rigorosa tanto dos processos de equilíbrio como dos de “não equilíbrio” e da evolução destes até ao equilíbrio.

Em todas estas questões está subjacente um aspecto subtil. Vimos que para sistemas em equilíbrio as médias de ensemble deverão, em princípio, ser iguais às médias temporais. Por outras palavras, assume-se que o sistema na sua evolução temporal percorre, grosseiramente, quase todos os microestados acessíveis no espaço fásico, os quais também se assumem estar representados no ensemble. Esta propriedade designa-se por *ergodicidade*. Mas suponhamos um sistema em “não equilíbrio” num determinado instante. Ele será representado no espaço fásico por uma nuvem difusa de pontos. À medida que

o tempo passa, cada ponto do ensemble segue a sua própria trajectória de acordo com as equações do movimento. Será a condição de ergodicidade suficiente para garantir que, ao longo do tempo, as médias instantâneas de ensemble tendem irreversivelmente para os valores de equilíbrio? Mostra-se que a condição de ergodicidade é necessária, mas não suficiente para que tal aconteça [16]. Existe, de facto, uma hierarquia de condições em que a ergodicidade é a menos forte. Para assegurar que os ensembles estatísticos tendem irreversivelmente para o equilíbrio, como nos sistemas reais, é necessária uma outra condição mais forte do que a ergodicidade, designada por *mistura*. Em termos simples, um ensemble possui a propriedade de mistura, ou seja, é *misturante*, se sendo  $Q$  e  $R$  regiões arbitrárias de  $S_E$ , e o ensemble estiver inicialmente distribuído uniformemente em  $Q$ , então a fracção de membros do ensemble com pontos em  $R$  ao fim de um intervalo de tempo suficientemente grande, mas finito, tende para um limite igual à fracção de área de  $S_E$  ocupada por  $R$ . A existência ou não de mistura prende-se directamente com o comportamento de trajectórias cujas condições iniciais difiram infinitesimalmente entre si, isto é, com a instabilidade ou estabilidade das trajectórias. A instabilidade das trajectórias provem do facto de uma ligeira alteração na direcção do movimento de qualquer partícula do sistema, num dado instante, ser amplificada exponencialmente em cada colisão com a

superfície convexa de outra partícula. Assim, ao fim de um certo número de colisões os movimentos das partículas devem estar descorrelacionados com os seus estados iniciais. Tal confere ao sistema um comportamento *caótico*, embora determinístico (o chamado *caos determinístico em sistemas dinâmicos*), podendo justificar a característica probabilística dos sistemas moleculares e a sua irreversibilidade macroscópica. Por exemplo, a instabilidade das trajectórias e a irreversibilidade pode observar-se facilmente em cálculos de dinâmica molecular de sistemas de esferas rígidas: se as equações do movimento forem integradas numericamente do instante 0 ao instante  $t$  e tentarmos recuperar o estado inicial, integrando de modo inverso do instante  $t$  ao instante 0, obteremos não o estado inicial, mas um estado totalmente diferente [16]. Tal deve-se a que a integração numérica é instável relativamente a pequenos erros de arredondamento durante a simulação. Eles desempenham o mesmo papel das inevitáveis perturbações externas num sistema real.

A mistura é uma condição mais forte do que a ergodicidade. Um sistema misturante é ergódico, mas o inverso não é necessariamente verdadeiro. A assunção básica da mecânica estatística é que os sistemas moleculares são ergódicos e pelo menos misturantes devido às sucessivas colisões entre as suas partículas convexas.

Aos leitores interessados nestes aspectos de importância fundamental, que também podem ser analisados por simulação computacional, recomendamos os artigos da autoria de Lebowitz e Penrose [16] e de Varandas [17].

## 5. Aplicações fundamentais

### 5.1. Esferas rígidas

Como já referimos, Alder e Wainwright nos seus trabalhos pioneiros de dinâmica molecular trataram sistemas de esferas rígidas, cujo potencial é:

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{se } r_{ij} \leq \sigma \\ 0 & \text{se } r_{ij} > \sigma \end{cases} \quad (14)$$

onde  $r_{ij}$  é a distância entre as esferas  $i$  e  $j$ , e  $\sigma$  o diâmetro das esferas.

Neste caso particular, a dinâmica das partículas é decomposta em colisões entre pares de esferas, a partir de uma tabela ordenada dos tempos das sucessivas colisões. Entre as colisões, as partículas movem-se em linha recta de acordo com a dinâmica de choques elásticos. Foi determinada a equação de estado e comparada com a obtida por Monte Carlo [4]. Demonstrou-se, inequivocamente, que esse sistema apresenta uma transição fluido-sólido de 1ª ordem, cuja localização exacta foi determinada por Hoover e Ree [18] em 1968, com base na igualdade dos potenciais químicos e pressões no ponto da transição. Este resultado ilustra a capacidade de descoberta da simulação computacional, pois até essa altura duvidava-se da existência de tal transição. E teve como consequência, por exemplo, o estabelecimento da teoria de Weeks, Chandler e Andersen (WCA) [19] que formalizou a chamada *imagem de Van der Waals* dos líquidos, sólidos e transições de fase. Segundo essa imagem, as interacções moleculares atractivas, de longo alcance, contribuem para fixar o volume dos sistemas, mas as distribuições e movimentos das moléculas nesse volume são determinadas, essencialmente, pelo empacotamento e efeitos estéricos locais produzidos pelas forças repulsivas de curto alcance, podendo estas ser modeladas pelo potencial de esferas rígidas. E como este potencial dá lugar a uma transição fluido-sólido, esta deve

estar intimamente relacionada com a fusão e solidificação observadas em sistemas reais. Nesta aproximação simples, as interacções atractivas são tratadas em termos de um campo médio (um potencial uniforme subjacente) cuja força resultante é nula, não tendo efeito na estrutura ou dinâmica molecular, mas apenas conferindo a energia coesiva que torna o sistema estável a uma dada densidade e pressão.

A estrutura de um líquido pode ser analisada, por exemplo, através da *função de distribuição radial*,  $g(r)$ , que mede a densidade local à distância,  $r$ , de uma molécula qualquer. Na figura 2, mostra-se a comparação das funções de distribuição radial para o sistema de Lennard-Jones (que trataremos em particular na próxima secção) obtidas por simulação e pela teoria WCA na zona do ponto triplo. O acordo é excelente.

A teoria WCA é um marco relevante na análise dos sólidos e líquidos densos com implicações na teoria das perturbações. As suas previsões concordam com os resultados da simulação e da experiência para um número considerável de sistemas. Mas sendo uma teoria tem, inevitavelmente, limitações que é necessário remover. Este é o papel essencial da investigação científica. Destaque-se, também, a importância da descoberta realizada pela simulação computacional e como é surpreendente que um modelo tão simples, como o de esferas rígidas, consiga explicar fenómenos complexos da natureza.

As simulações pioneiras de Alder e Wainwright estenderam-se aos aspectos dinâmicos, em particular ao fenómeno da difusão através da análise das funções de auto-correlação da velocidade obtidas por dinâmica molecular.

A função de auto-correlação da velocidade,  $Z_v(t)$ , define-se como:

$$Z_v(t) = \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle \quad (15)$$

onde  $\mathbf{v}_i$  é o vector velocidade da molécula  $i$  e  $\langle \rangle$  indica uma média dupla sobre todas as moléculas do sistema e sobre diferentes origens de tempo.

A mecânica estatística mostra que o coeficiente de auto-difusão,  $D$ , é dado por:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty Z_v(t) dt \quad (16)$$

A figura 3, apresenta formas típicas das funções de auto-correlação da velocidade normalizadas,  $c_v(t) = Z_v(t)/Z_v(0)$ , para líquidos densos e pouco densos. Para além de proporcionarem o cálculo dos coeficientes de auto-difusão é, no entanto, a interpretação dessas funções que se revela verdadeiramente informativa sobre os detalhes microscópicos da dinâmica dos líquidos. Assim, em geral, elas tendem assintoticamente para zero, significando que, ao longo do tempo, as moléculas vão perdendo a "memória" das suas velocidades iniciais. Contudo, previamente e para líquidos densos, existe uma clara retro-difusão das moléculas, indicada pelas correlações negativas. Isto significa que, em média, cada molécula está no interior de uma gaiola, formada pelas suas vizinhas mais próximas, executando modos vibracionais de movimento até que, cooperativamente, a gaiola se abra e permita a difusão definitiva da molécula. Além disso, repare-se que a densidades baixas a cauda da função persiste sistematicamente em valores positivos próximos de zero, enquanto que a densidades elevadas ela persiste em valores negativos próximos de zero. Este fenómeno foi explicado pelas simulações pioneiras de Alder e Wainwright [20] que mostraram a existência do chamado *efeito de vórtice*: o movimento de uma molécula através de um líquido cria à sua volta uma corrente retardada na direcção da velocidade inicial. A densidades baixas, onde a direcção inicial do movimento tem tendência a manter-se, o efeito dessa corrente é "empurrar" a molécula na direcção inicial. Isto resulta numa correlação positiva ao longo do tempo. A densidades elevadas, por outro lado, a direcção inicial do movimento é em média invertida passado pouco tempo. Neste caso, a corrente retardada provoca um arrastamento extra na molécula, em instantes posteriores, dando lugar a uma persistente correlação negativa. Esta interpretação é mais um belo exemplo do poder da simulação molecular no esclarecimento dos processos microscópicos.

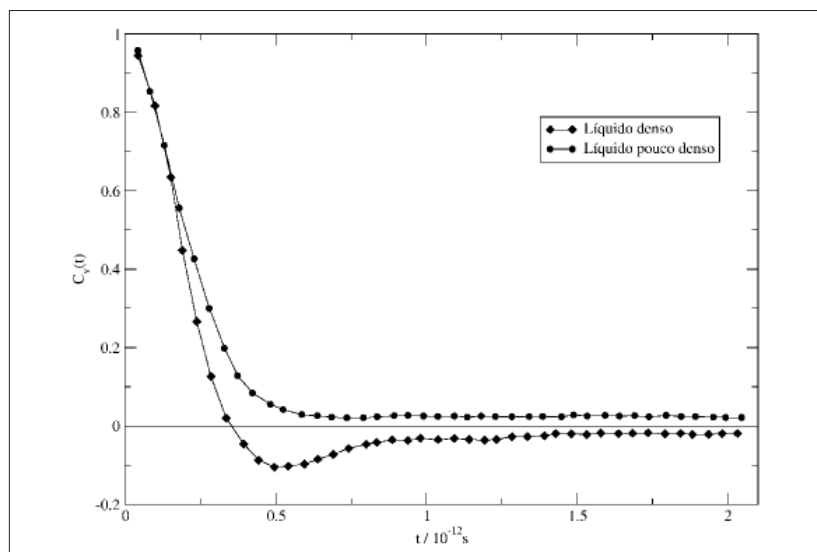


figura 3. Funções de autocorrelação da velocidade ( adaptado de [55] ).

Repare-se que para calcular a função de auto-correlação da velocidade é necessário que os microestados estejam ordenados sequencialmente no tempo. Como tal, o método da dinâmica molecular é o mais adequado para o cálculo dessa propriedade e de outras propriedades dependentes do tempo. De facto, no método de Monte Carlo a variável tempo, como vimos, não é explícita e as configurações são geradas estocasticamente sem uma ordem aparente. Curiosamente, Huitema e Eerden [21] mostraram, recentemente, que é possível estimar um tempo físico em Monte Carlo e calcular funções de correlação da velocidade por ambos os métodos. Embora para escalas de tempo pequenas a dinâmica das partículas seja diferente nos dois métodos, ela torna-se semelhante para escalas de tempo suficientemente grandes.

## 5.2. Lennard-Jonesium

O potencial de Lennard-Jones [22]:

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (17)$$

onde  $\epsilon$  é o fosso do potencial e  $\sigma$  aproximadamente o diâmetro molecular, é o modelo de potencial mais típico em simulação molecular. Reproduz com notável sucesso algumas das propriedades dos gases nobres e outros sistemas com moléculas esfericamente simétricas. Está, também, na base da construção de potenciais efectivos para outras espécies mais complexas incluindo sistemas bioquímicos, bem como no desenvolvimen-

to de novos métodos de simulação e teste de teorias analíticas. Assim, o modelo passou a representar uma "nova espécie química" virtual designada, convencionalmente, por *Lennard-Jonesium* (LJ). Não admira, por conseguinte, que LJ tenha sido utilizado nas simulações pioneiras do argon, por Monte Carlo e dinâmica molecular, realizadas respectivamente por Wood e Parker [23] em 1957 e por Rahman [24, 25] em 1964 e 1966. Seguiram-se, entre outros, os trabalhos fundamentais de Verlet [26, 27], Levesque et al. [28, 29], Hansen e Verlet [30] e McDonald e Singer [31]. Testaram a robustez dos métodos, analisaram alguns aspectos fundamentais das teorias analíticas, traçaram diagramas de fases e implementaram algoritmos e técnicas computacionais básicas que têm prevalecido desde então.

É de sublinhar, contudo, que a primeira simulação por dinâmica molecular de um modelo para um sistema real (com um potencial diferente do de LJ) foi efectuada pelo grupo liderado por Vineyard [32], em 1959, sobre os efeitos da radiação em cristais de cobre.

Nas figuras 4 e 5 apresentam-se, respectivamente, uma equação de estado e o diagrama de fases do Lennard-Jonesium obtidos por simulação e a sua comparação com resultados experimentais para o argon. Utilizam-se unidades reduzidas:  $T^* = T k/\epsilon$ ;  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ;  $r^* = r/\sigma$ ;  $p = p\sigma^3/\epsilon$ .

Os trabalhos de 1960 e do princípio da década de 70 completaram o ciclo da

adolescência da simulação computacional em mecânica estatística. Iniciou-se, então, a sua idade adulta.

## 5.3. Outros sistemas e ensembles

A descrição exhaustiva dos progressos da simulação computacional, desde o fim da década de 60 até ao presente, ultrapassaria a índole deste artigo. Portanto, no que se segue, limitar-nos-emos a considerações de natureza geral e referiremos duas aplicações, na área da Electroquímica, desenvolvidas no nosso grupo de investigação. Um panorama mais detalhado das aplicações da simulação em mecânica estatística pode ser visto, por exemplo, nas referências [7, 10, 13-14, 33-35].

No início da década de 70 houve um incremento considerável do poder computacional. Os supercomputadores começaram a sair de grandes instituições governamentais e a serem acessíveis às universidades. Das primeiras simulações, aplicadas a sólidos e líquidos atômicos, passou-se ao estudo de sistemas de moléculas diatómicas e poliatômicas, iões, sais fundidos, soluções electrolíticas e misturas com complexidade crescente. Foi dada especial atenção aos algoritmos numéricos, às técnicas de optimização, aos efeitos das condições de fronteira periódicas e à dependência dos resultados do número de moléculas utilizado nas simulações. Um dos aspectos essenciais era tratar o maior número possível de moléculas com tempos de cálculo que fossem compatíveis com as máquinas e a partilha dos seus recursos

pelos diferentes grupos de utilizadores. De facto, ainda estava longe a geração dos PC's e estações pessoais dedicadas a um único grupo de investigação.

A inclusão de constrangimentos e de potenciais intramoleculares permitiu a generalização das simulações a sistemas bioquímicos [34]. Ainda que este tipo de simulações tivesse sido tecnicamente possível no início da década de 1980, havia ainda problemas importantes relativos ao conhecimento dos campos de força e ao tempo total sobre o qual as moléculas podiam ser simuladas. No caso da dinâmica molecular, as equações do movimento devem ser numericamente integradas com um incremento de tempo que considere as relaxações moleculares mais rápidas ( $10^{-16}$  a  $10^{-15}$  s) enquanto que o problema de interesse tem escalas de tempo características entre  $10^6$  e 1 s. Tal requiere simulações com centenas de milhões de incrementos de tempo, para além das possibilidades dos computadores mais rápidos então existentes. Um exemplo deste tipo de problema é a simulação completa do enrolamento de proteínas com o objectivo de prever a estrutura terciária a partir da sequência dos seus aminoácidos. É importante sublinhar que a determinação de campos de força adequados e a necessidade de estender os cálculos a grandes escalas de tempo e espaço é ainda, presentemente, um problema que a simulação molecular tem de considerar seriamente.

Como vimos, o método de Monte Carlo foi inicialmente implementado no ensemble canónico em 1953. Nas décadas seguintes foi generalizado aos ensembles isobárico-isotérmico, grandecanónico e microcanónico [13, 14, 36, 37]. Os anos 80 e 90 viram o nascimento dos métodos de Gibbs-Ensemble e de Gibbs-Duhem [14], duas técnicas de crucial importância para a simulação directa do equilíbrio de fases. Ao mesmo tempo, a determinação de energias livres, entropia e potenciais químicos tornou-se vulgar. Sublinhe-se que o cálculo destas propriedades levanta problemas técnicos de particular delicadeza e interesse teórico. De facto, não são propriedades mecânicas, isto é, não estão definidas para cada microestado (como, por

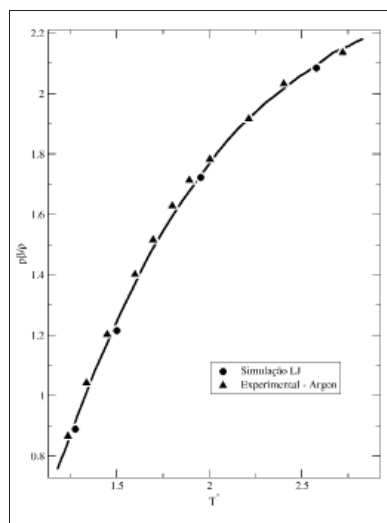


figura 4 Equações de estado de Lennard-Jonesium e argon,  $\rho^* = 0.6$  (adaptado de [55])

exemplo, a pressão e a energia interna), mas dependem directamente do volume total ocupado pelo ensemble de microestados, ou seja, do *volume fásico* do sistema. Assim, requerem métodos de simulação específicos ou, em alternativa, a integração termodinâmica das equações de estado obtidas pelos métodos de simulação usuais [14].

O método da dinâmica molecular, pelo contrário, foi originalmente implementado no ensemble microcanónico e somente nos anos 80 e 90 foi definitivamente generalizado aos restantes ensembles, principalmente através do conceito de *ensemble estendido* no contexto da mecânica de Lagrange e de Hamilton [13, 14, 34, 35]. No entanto, ainda em 1971, Woodcock [38] estendeu o método da dinâmica molecular, embora de forma heurística, a simulações a temperatura constante.

As propriedades de transporte podem ser determinadas através das funções de correlação calculadas nos sistemas em equilíbrio, com base nas relações generalizadas de Green-Kubo [39]. Vimos, atrás, o exemplo do coeficiente de auto-difusão. Simultaneamente, tornou-se possível executar simulações por dinâmica molecular de não-equilíbrio [33, 39] introduzindo um gradiente que induza uma corrente apropriada de momento ou de energia. Os coeficientes de transporte podem, então, ser medidos

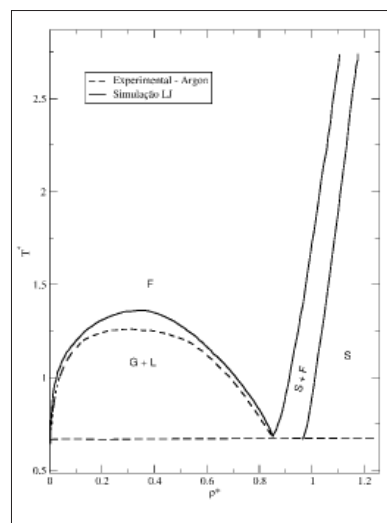


figura 5 Diagrama de fases do Lennard-Jonesium ( adaptado de [30] ).

directamente como a razão entre a corrente e o gradiente.

Os últimos cinquenta anos viram um enorme incremento na complexidade e natureza dos sistemas simulados. É claro que tem sido necessário desenvolver e refinar os algoritmos de simulação, mas a sua habilidade de previsão radica-se mais directamente no significativo crescimento de poder computacional ao longo desse período.

Como sabemos, as primeiras simulações em mecânica estatística foram realizadas em Los Alamos no famoso MANIAC. Uma máquina desse tipo pesava cerca de 30 toneladas e continha mais do que 18000 tubos de vácuo e 6000 interruptores, ocupando uma sala gigantesca. Podia executar 400 a 1000 operações de vírgula flutuante por segundo (flops). No início de 1970, o famoso CDC 7600 tinha uma velocidade de 40 megaflops. Os tubos de vácuo tinham sido substituídos por transistors. No final de 1970, nasceu o elegante CRAY 1. A sua velocidade de relógio de 12.5 ns, obtida através da tecnologia de circuitos integrados, permitia um pico de desempenho da ordem de 170 megaflops. Este desempenho era sustentado pela vectorização ou "pipe-lining" de instruções.

Os anos 90 viram a introdução de máquinas massivamente paralelas com memórias partilhadas ou distribuídas, e a divulgação de pacotes de programas



de utilização geral, comerciais ou académicos, como por exemplo o DL\_POLY [40]. Um representante dessas máquinas, o CRAY T3D, com 256 processadores DEC-alpha trabalhando em paralelo, produzia um pico da ordem dos 40 gigaflops. O desenvolvimento e construção de novos supercomputadores continua na ordem do dia e a velocidade dos teraflop já foi atingida [41]. Apesar disso, com o extraordinário desenvolvimento actual dos "clusters" de PC's e estações pessoais, *software* e *hardware* de intercomunicação e aumento da capacidade das memórias, podem também atingir-se velocidades da ordem dos teraflops com custos relativamente baixos. Tal tem contribuído para uma verdadeira revolução na Química Computacional, da qual a simulação em mecânica estatística (ou simulação molecular) é parte integrante.

Relativamente às estratégias de programação, a grande parte dos códigos para simulação molecular estão implementados em Fortran, a linguagem-mãe do cálculo numérico, cujas últimas versões têm meios poderosos de estruturação e paralelização. Recentemente, a *programação estruturada*, isto é, a decomposição de um problema em algoritmos (codificados na sua maioria em Fortran ou C) constituídos por interfaces com funções e subrotinas, tem evoluído para a *programação orientada por objectos (OOP)*. Esta estratégia tem consideráveis benefícios para a simulação molecular, em termos do desenho, simplificação e reutilização dos códigos [35], especialmente na resolução de problemas complexos. As linguagens mais adequadas para OOP são C++ , Java ou Visual Basic, embora as últimas versões do Fortran tenham também implementados alguns dos seus recursos.

Os métodos de Monte Carlo e de dinâmica molecular descritos até aqui pressupõem posições e velocidades moleculares bem definidas. Isto pode parecer paradoxal, uma vez que o princípio da incerteza de Heisenberg é universalmente válido, em particular às escalas atómica e electrónica. Porém, para graus de liberdade translacionais o limite clássico é adequado quando o comprimento de onda de de Broglie de uma

molécula seja bastante menor do que a distância média entre moléculas vizinhas, o que sucede para a maioria dos sistemas em condições termodinâmicas normais, excepto para o hidrogénio e hélio a temperaturas muito baixas. Quanto aos graus de liberdade rotacionais, a aproximação clássica é também adequada quando o espaçamento entre os níveis de energia seja menor do que  $kT$  e as moléculas estejam, na sua maioria, no estado vibracional fundamental. Pelo contrário, a vibração molecular é, essencialmente, um fenómeno quântico e, em geral, exige métodos de simulação quânticos [13, 42]. Em primeira aproximação, todavia, a vibração molecular pode ser tratada classicamente pela introdução de potenciais harmónicos entre os átomos e a integração das correspondentes equações de Newton. É uma prática usual nos cálculos de *mecânica molecular* ou *minimização de energia* [34]. De qualquer modo, sublinhe-se que mesmo na mecânica estatística clássica as limitações do princípio da incerteza de Heisenberg são aproximadamente consideradas, através da discretização do espaço fásico numa quantidade numerável de hipervolumes como referimos na secção 2.

Em resumo, o uso dos computadores em Química permite resolver a equação de Schrödinger com vários níveis de aproximação e obter previsões detalhadas das propriedades de átomos, moléculas e microagregados. A determinação dos níveis de energia moleculares e de funções de correlação adequadas racionalizam a espectroscopia experimental. As técnicas de mecânica molecular, e as simulações por Monte Carlo e dinâmica molecular, usando campos de força cada vez mais rigorosos, desempenham uma papel essencial na previsão das propriedades de fases condensadas como, por exemplo, líquidos, cristais líquidos, polímeros, surfactantes, materiais supercondutores, diagramas de fase e sistemas bioquímicos. A combinação da teoria do funcional da densidade (DFT) com os métodos de dinâmica molecular *ab-initio* de Car-Parinello [43, 44] permite a simulação de sistemas onde os graus de liberdade electrónicos e nucleares não estão fortemente acoplados como, por exemplo,

nas reacções químicas. Adicionalmente, cálculos detalhados sobre a difusão molecular conduzem à previsão das velocidades de reacções em fase gasosa.

Não queremos deixar de reforçar o que dissémos anteriormente sobre a capacidade de descoberta da simulação computacional e o seu contributo para o esclarecimento dos mecanismos moleculares, mencionando um exemplo recente sobre a interpretação correcta dos resultados experimentais da difracção de neutrões para a água [45]. Postorino et al. [46] apresentaram resultados experimentais para a água supercrítica que indicavam a ausência de pontes de hidrogénio, em contradição com os estudos de simulação molecular que previam a existência dessas pontes. Concluíram, então, que os modelos da água usados na simulação eram inadequados. Porém, simulações moleculares posteriores de Chialvo e Cummings [47], usando modelos refinados para a água, continuaram a prever pontes de hidrogénio. Em sequência, Soper et al. [48] mostraram que os dados experimentais originais estavam incorrectamente analisados e que as pontes de hidrogénio existem efectivamente de acordo com as previsões da simulação. A simulação molecular também é cada vez mais utilizada para resolver conflitos entre resultados para propriedades de difícil medição experimental como, por exemplo, as densidades críticas de alcanos de elevada massa molecular e termodinamicamente instáveis [49].

Por último, deve referir-se a grande importância da simulação computacional no teste de teorias analíticas moleculares. Estas teorias pressupõem diferentes níveis de aproximações matemáticas e têm como *input* fundamental, tal como nos métodos de simulação molecular, um modelo para o potencial intermolecular. Ao comparar os resultados teóricos com os experimentais, se eles não concordarem, a causa do insucesso é ambígua, pois pode ser devida a duas fontes: às aproximações matemáticas ou ao facto do modelo do potencial não ser realístico. Ora a simulação molecular produz resultados exactos (aparte os inevitáveis erros de arredondamento computacionais) para qualquer modelo

de potencial, independentemente de ser real ou não. Assim, se os resultados teóricos forem comparados com os da simulação a ambiguidade desaparece.

### 5.3.1. Duas aplicações em Electroquímica

Embora no nosso grupo de investigação tenhamos aplicado a simulação molecular a diferentes sistemas e processos, aprez-nos referir uma dos nossos trabalhos mais recentes, e em progresso, na área da Electroquímica. Por três motivos. Primeiro, porque se trata de sistemas heterogéneos com uma apreciável complexidade e relevância prática. Segundo, porque é um exemplo da interacção entre os chamados grupos teóricos e experimentais. Por último, mas não de menor importância, porque mostra como modelos semelhantes podem servir para simular sistemas diferentes.

O projecto é desenvolvido em colaboração com dois grupos experimentais de Electroquímica Interfacial: um, liderado por Luísa Abrantes do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa; o outro, liderado por Artur Motheo do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, Brasil. Ambos os projectos incluem alunos de doutoramento.

Os problemas em estudo são, sucintamente, os seguintes:

- Automontagem de alcanotióis em eléctrodos de ouro, a partir de uma solução em etanol. Pretende-se esclarecer o mecanismo do fenómeno desde a adsorção física das moléculas até à sua reacção com o ouro. A automontagem permite a modificação química dos eléctrodos com diversas aplicações como, por exemplo, o desenvolvimento de biosensores.
- Adsorção do fenol, e derivados, em eléctrodos de ouro, a partir de uma solução aquosa. Pretende-se esclarecer o mecanismo do fenómeno com vista à electrooxidação das moléculas e aplicações a problemas de poluição química.

Realizámos simulações por Monte Carlo usando modelos semelhantes para ambos os sistemas, aparte os campos

de força diferentes. Os detalhes do modelo e dos cálculos encontram-se nas referências [50, 51]. Nas figuras 6 e 7 representam-se configurações dos sistemas durante as simulações. O modelo utilizado é o mais simples e plausível possível, mas os resultados estão em boa concordância com a experiência. Por exemplo, o ângulo de inclinação médio do 1-decanotiol previsto na simulação é de  $22 \pm 8^\circ$  e o experimental  $\sim 30^\circ$ . Relativamente ao fenol, prevê-se que, em soluções diluídas, a molécula se aproxima do eléctrodo numa orientação quase perpendicular. Posteriormente, reorienta-se e adquire uma configuração horizontal o que também concorda com resultados experimentais. Uma vez estabelecida a plausibilidade do modelo, o seu refinamento está em progresso com a inclusão de outras características estruturais e a determinação rigorosa dos campos de força por métodos quânticos *ab-initio*.

## 6. A situação do domínio em Portugal

A investigação em Portugal, com base na simulação computacional em mecânica estatística, acompanhou os progressos internacionais pelo menos desde o fim da década de 1960. A tese de doutoramento de Jorge Calado [52], Professor do IST, realizado em 1969 na Universidade de Oxford, UK, inclui uma secção sobre simulações preliminares, por Monte Carlo, de misturas de cripton+xenon e de metano+cripton como complemento do seu trabalho experimental. Na sequência do seu doutoramento, Jorge Calado introduziu, em 1970, os fundamentos dos métodos de simulação no capítulo sobre Propriedades de Gases e Líquidos da disciplina de Complementos de Química, 5.º ano da Licenciatura em Engenharia Química. Simultaneamente, ele teve a intenção de implementar a investigação neste domínio, estimulando alguns colaboradores, entre eles, José António Cotovio. O autor deste artigo recorda-se de ter encontrado José Cotovio num simpósio sobre simulação realizado, em 1975, na Universidade de Oxford [53]. Cotovio, infelizmente, faleceu, mas a inten-

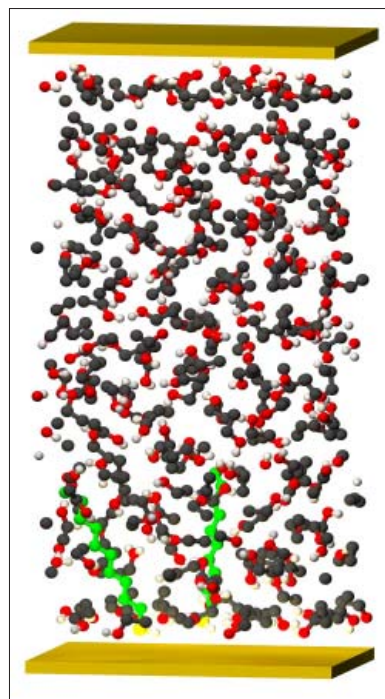
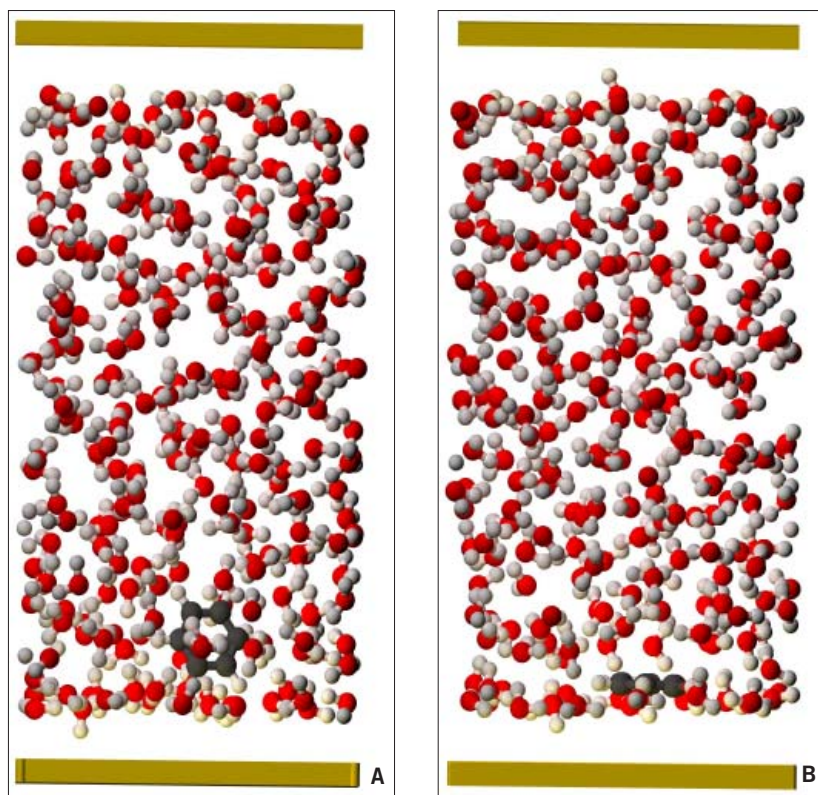


figura 6. Automontagem do 1-decanotiol (em solução de etanol) em eléctrodos de ouro (adaptado de [50])

ção de Jorge Calado concretizou-se posteriormente. Contudo, o primeiro artigo português de revisão sobre o método de Monte Carlo foi, tanto quanto sabemos, publicado em 1972, da autoria de Nieto de Castro, Nunes da Ponte e Meira Soares [54], discípulos de Jorge Calado e, na época, elementos do seu grupo.

O autor deste artigo iniciou o trabalho de doutoramento em 1973, na Universidade de Southampton, UK, e terminou-o em 1977 [55]. Pensamos que foi o primeiro doutoramento de um português neste domínio específico, se não, seguramente dos primeiros. Ele foi o responsável pela criação da área de Química Computacional, em 1979, no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, com a introdução da disciplina de Cálculo Químico no 3.º ano da Licenciatura em Química, de disciplinas de opção na área da simulação e a implementação de várias medidas para o desenvolvimento da investigação.

Presentemente, existem vários grupos de investigação em Portugal aplicando e desenvolvendo métodos de simulação molecular nomeadamente, e tanto quanto é do nosso conhecimento, nas Uni-



**figura 7** Adsorção do fenol (em solução aquosa) em eléctrodos de ouro: **a)** aproximação ao eléctrodo; **b)** posterior reorientação (adaptado de [51])

versidades de Aveiro, Coimbra, Évora, Lisboa, Nova de Lisboa e Porto bem como no IST, ITQB e BIAL. A sua actividade é substancial a nível de publicações originais, doutoramentos, mestrados, cursos de licenciatura e aplicações com viabilidade económico-industrial.

Trata-se de um domínio com consideráveis perspectivas em que Portugal poderá ter um papel relevante. De facto, as infraestruturas necessárias são as humanas e as computacionais. Quanto às primeiras existem com abundância. Relativamente às segundas, tendo em conta a constante descida dos custos do material informático e o aumento do seu desempenho, parece não haver uma actuação correcta e consequente. Diremos, até, que existe um equívoco. Na verdade, com o desenvolvimento espectacular dos PC's e estações pessoais radicou-se em Portugal, a partir do meio da última década, a ideia de que as exigências dos investigadores que pugnam por meios de cálculo com alto desempenho estavam definitivamente resolvidas, através da concessão de financiamento para alguns PC's ou estações. Aparentemente com essa ideia, por exemplo, a Fundação para o Desenvolvimento dos Meios de Cálculo Científico Nacional (FCCN), criada no fim da década de

1980, alterou o seu objectivo original para investir quase exclusivamente nas redes de comunicação. Os grupos de investigação fecharam-se sobre si próprios no que se refere a recursos computacionais. Passaram a equipar-se o melhor que podem recorrendo a projectos de investigação sobre os quais não há garantia de continuidade, pelo menos a médio prazo. Acentuou-se a desigualdade de oportunidades entre os investigadores verdadeiramente interessados na aplicação e desenvolvimento da simulação molecular.

É claro que não pomos qualquer dúvida sobre a importância das redes de comunicação, *internet*, correio electrónico e afins. São, obviamente, o timbre deste século, das "auto-estradas" da informação e da globalização, bem como um auxílio imprescindível na investigação científica. Mas tão somente isso, um auxílio na hierarquia das componentes imprescindíveis para a investigação científica.

Das alternativas actuais para os recursos computacionais, necessários para uma excelente investigação e desenvolvimento em Portugal no domínio da simulação molecular, não é difícil encontrar soluções com custos baixos e totalmente suportáveis quando compa-

rados com as exigências de outras áreas de investigação. Acreditamos que uma boa coordenação da optimização dos custos e dos recursos computacionais distribuídos pelas universidades, institutos e centros de investigação nacionais, de modo a garantir uma continuidade e actualização constantes, e um acesso com igualdade de oportunidades para todos os investigadores, contribuiria para que Portugal adquirisse uma relevância internacional cada vez maior neste domínio.

Terminamos esta digressão sobre a simulação computacional em mecânica estatística, e os imprescindíveis instrumentos laboratoriais designados por computadores, com uma declaração de John F. Kennedy, em 1963, o ano da sua morte trágica:

"Man is still the most extraordinary computer of all"

Não sabemos exactamente onde e em que circunstâncias Kennedy, um dos estadistas que estimulou significativamente a ciência e a tecnologia, proferiu esta declaração. Cremos que a mensagem continua actual e perdurará por tempos incomensuráveis, a despeito das realizações espectaculares da Robótica e das convicções do núcleo-duro da Inteligên-

cia Artificial. Curiosamente, essa mensagem está inscrita numa camisola desportiva oferecida durante um dos "IBM Europe Institutes" sobre simulação computacional [56-58], realizados na última década na Áustria e para os quais o autor deste artigo teve a honra de ser convidado.

#### Agradecimentos

O autor agradece reconhecidamente ao Professor Jorge Calado a simpatia e a prontidão dos seus esclarecimentos, ao Dr. Rui Fartaria a cuidadosa preparação das figuras e ao avaliador deste artigo as valiosas sugestões.

#### Referências

- [1] F.M.S.S. Fernandes, *Química, Bol. Soc. Port. Quím.*, **90**, 39 (2003).
- [2] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [3] B.J. Alder, T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208 (1957).
- [4] W.W. Wood, J.D. Jacobson, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1207 (1957).
- [5] B.J. Alder, T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **31**, 459 (1959).
- [6] B.J. Alder, T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1439 (1960).
- [7] *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*, editors: G. Ciccolti, W.G. Hoover, North-Holland, 1986.
- [8] P.S. Laplace, *Essai Philosophique sur les Probabilités*, Courcier, Paris, 1814.
- [9] F. Capra, *O Tao da Física*, Editorial Presença, 1983.
- [10] H. Gould, J. Tobochnik, *An Introduction to Computer Simulation Methods. Applications to Physical Systems*, Addison-Wesley, Reading, 1988.
- [11] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, 1987.
- [12] K. Binder, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, 2ª Edição, Springer, Berlim, 1986.
- [13] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [14] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*, 2ª Edição, Academic Press, 2002.
- [15] P.C.R. Rodrigues, F.M.S.S. Fernandes, *Int. J. Quantum Chem.*, **84**, 375 (2001).
- [16] J.L. Lebowitz, O. Penrose, *Physics Today*, **26**, 23 (1973).
- [17] A.J.C. Varandas, *Bol. Soc. Port. Quím.*, **22** (Série II), 25 (1985).
- [18] W.G. Hoover, F.H. Ree, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3609 (1968).
- [19] D. Chandler, J.D. Weeks, H. Andersen, *Science*, **220**, 787 (1983).
- [20] B.J. Alder, T.E. Wainwright, *Phys. Rev. A*, **1**, 76 (1970).
- [21] H.E.A. Huitema, J.P. van der Eerden, *J. Chem. Phys.*, **110**, 3267 (1999).
- [22] J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, **A106**, 441, 463 (1924).
- [23] W.W. Wood, F.R. Parker, *J. Chem. Phys.*, **27**, 720, (1957).
- [24] A. Rahman, *Phys. Rev.*, **136**, A405 (1964).
- [25] A. Rahman, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2585 (1966).
- [26] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**, 98 (1967).
- [27] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **165**, 201 (1968).
- [28] D. Levesque, L. Verlet, *Phys. Rev. A*, **2**, 2514 (1970).
- [29] D. Levesque, L. Verlet, J. Kärkiarvi, *Phys. Rev. A*, **7**, 1690 (1973).
- [30] J.P. Hansen, L. Verlet, *Phys. Rev.*, **184**, 151 (1969).
- [31] I.R. McDonald, K. Singer, *Mol. Phys.*, **23**, 29 (1972).
- [32] J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, G.H. Vineyard, *J. Chem. Phys.*, **120**, 1229 (1960).
- [33] *Simulation of Liquids and Solids*, editors: G. Ciccolti, D. Frenkel, I.R. McDonald, North-Holland, 1987.
- [34] A.R. Leach, *Molecular Modelling. Principles and Applications*, 2ª Edição, Prentice Hall, Londres, 2001.
- [35] R.J. Sadus, *Molecular Simulation of Fluids. Theory, Algorithms and Object-Oriented*, Elsevier, Amsterdão, 2002.
- [36] F.M.S.S. Fernandes, *Rev. Ciência, Série VII*, **2**, 31 (2001).
- [37] F.M.S.S. Fernandes, J.P.P. Ramalho, *Comput. Phys. Commun.*, **90**, 73 (1995).
- [38] L.V. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 257 (1971).
- [39] J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2ª Edição, Academic Press, Londres, 1986.
- [40] D.W. Forrester, W. Smith, *DL-POLY*, CCLRC, Daresbury Lab., Daresbury, UK.
- [41] P. Querido, *Espanha Constrói Supermáquina*, Revista Única (Jornal Expresso), pág. 96, Março 6, 2004.
- [42] F.M.S.S. Fernandes, P.C.R. Rodrigues, *Port. Electrochim. Acta*, **17**, 61 (1999).
- [43] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985).
- [44] D.J. Tildesley, *Faraday Discuss.*, **100**, C29 (1995).
- [45] A.A. Chialvo, P.T. Cummings, J.M. Simonson, R.E. Mesmer, H.D. Cochran, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3921 (1998).
- [46] P. Postorino, R.H. Tromp, M.A. Ricci, A.K. Soper, G.H. Neilson, *Nature*, **366**, 668 (1993).
- [47] A.A. Chialvo, P.T. Cummings, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4466 (1994).
- [48] A.K. Soper, F. Bruni, M.A. Ricci, *J. Chem. Phys.*, **106**, 247 (1997).
- [49] J.I. Siepmann, S. Karaborni, B. Smit, *Nature*, **365**, 330 (1993).
- [50] R.P.S. Fartaria, F.F.M. Freitas, F.M.S.S. Fernandes, *Chemistry Preprint Server, CPS: physchem/0311001* (2003).
- [51] R.S. Neves, A.J. Motheo, F.M.S.S. Fernandes, R.P.S. Fartaria, *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**, 224 (2004).
- [52] J. Calado, *Thermodynamic Studies of Condensed Gas Mixtures*, Ph.D. Thesis, December 1969, University of Oxford, UK.
- [53] *Symposium on Computational Physics of Liquids and Solids*, SRC Atlas Symposium nº 5, University of Oxford, 1975.
- [54] C.A.N. de Castro, M.N. da Ponte, V.A.M. Soares, *Técnica*, **417**, 101 (1972).
- [55] F.M.S.S. Fernandes, *Computer Simulation of Model Systems. Studies of Some Simple Solid and Liquid Systems*, Ph.D. Thesis, October 1977, University of Southampton, UK.
- [56] *Monte Carlo Methods on High-Performance Computers*, IBM Europe Institute, Oberlech, Austria, 1990.
- [57] *Computational Chemistry*, IBM Europe Institute, Oberlech, Austria, 1991.
- [58] *Computer-Aided Chemistry for Molecular Properties and Design*, IBM Europe Institute, Oberlech, Austria, 1992.