

Simulação de microagregados moleculares

I. O método da Dinâmica Molecular

Fernando M.S. Silva Fernandes ^a

1. Introdução

O método da Dinâmica Molecular foi estabelecido por Alder e Wainwright [1,2]. O objectivo do método é a resolução numérica, num computador, das equações de Newton para cada uma das moléculas dum dado conjunto, a partir de posições e velocidades iniciais e do conhecimento da força que actua em cada molécula num instante determinado. Calculam-se, assim, as posições e velocidades de cada molécula do sistema ao fim de intervalos de tempo sucessivos, ou seja, a evolução temporal do sistema. Uma vez obtido um número conveniente de configurações para o sistema em equilíbrio calculam-se as médias temporais das propriedades termodinâmicas e estruturais e pode estudar-se, também, a evolução do sistema até ao equilíbrio.

O método tenta resolver, deste modo, o problema fundamental da Mecânica Estatística supondo que as moléculas obedecem às leis da Mecânica Clássica. O problema da Mecânica Clássica versus Mecânica Quântica será tratado adiante.

O objectivo deste trabalho é introduzir o método da Dinâmica Molecular e aplicá-lo ao estudo de microagregados moleculares, isto é, conjuntos de N moléculas ($N \geq 2$) interagindo segundo potenciais intermoleculares bem definidos.

Um estudo desta natureza oferece a possibilidade de seguir a evolução no tempo dum conjunto de moléculas e de analisar a termodinâmica e a estrutura de sistemas pequenos bem como a sua transição para sistemas macroscópicos. Por outro lado, os microagregados moleculares desempenham um papel muito importante em diferentes áreas nomeadamente no crescimento de cristais, nucleação em fase gasosa, estrutura de materiais amorfos, catálise e química da atmosfera [3]. Neste artigo tratamos dos aspectos computacionais fundamentais do método da Dinâmica Molecular. Em próximos artigos trataremos de aspectos computacionais complementares e apresentaremos resultados de simulações para diferentes tipos de microagregados.

À medida que o número N de moléculas aumenta as exigências em memória central e tempo de computação aumentam também. O tempo de computação cresce proporcionalmente a $\sim N^2$ o que implica que quando $N \sim 10000$ as exigências são de tal modo que podem tornar proibitiva a aplicação do método na maioria dos computadores actuais. O uso de supercomputadores como o CRAY ou o CYBER 205 é, então, inevitável. No entanto, o estudo de sistemas com valores de N pequenos, da ordem de 10, é perfeitamente exequível com microcomputadores.

2. Posições e Velocidades Iniciais

O primeiro passo num programa de Dinâmica Molecular é armazenar em variáveis indexadas as posições e velocidades iniciais das N moléculas. Vamos supor, em primeiro lugar, sistemas simples e de um só componente, isto é, constituídos por moléculas monoatómicas iguais e esfericamente simétricas. A generalização para moléculas poliatómicas e misturas será feita nos próximos artigos.

As posições iniciais, \bar{r}_i , podem ser escolhidas ao acaso. Num cálculo inicial, contudo, elas são usualmente assumidas como as de uma rede cristalina. Alternativamente, podem escolher-se as posições correspondentes a qualquer configuração dum cálculo prévio que tenham sido armazenadas em banda ou disco magnéticos.

As velocidades iniciais, \bar{v}_i , podem também ser escolhidas ao acaso. A única condição é que o momento linear total seja nulo e que as velocidades correspondam a uma temperatura inicial pré-estabelecida, T_0 .

Da Mecânica Estatística sabemos que:

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} NkT \quad (1)$$

A "temperatura instantânea" T_{in} define-se como:

$$T_{in} = \frac{\sum_i m_i v_i^2}{3Nk} \quad (2)$$

onde m é a massa da molécula i e k a constante de Boltzmann.

Para sistemas dum só componente, obtem-se, da eq(2), a velocidade quadrática média:

$$\sqrt{\frac{\sum_i v_i^2}{N}} = \sqrt{3kT_{in}/m} \quad (3)$$

Um modo simples de obter velocidades iniciais correspondentes a uma temperatura T_0 é dar o valor:

$$v_i = \sqrt{3kT_0/m} \quad (4)$$

a todas as moléculas. Substituindo v_i na eq(3) obtem-se $T_{in} = T_0$. Para garantir um momento linear total nulo é suficiente dar a parte das moléculas velocidades em várias direcções do espaço e, à outra parte, precisamente as direcções opostas. Como, posteriormente, o sistema

^a Departamento de Química e CECUL, Faculdade de Ciências de Lisboa.

é abandonado a si próprio, ele evoluirá para um estado de equilíbrio e as velocidades moleculares deverão tender para uma distribuição de Maxwell-Boltzmann.

3. Energia Potencial e Forças

Se o potencial intermolecular efectivo for $u(r_{ij})$ a energia potencial das N moléculas é dada por:

$$U_N(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (5)$$

onde $r_{ij} = |r_i - r_j|$.

Um potencial efectivo bastante utilizado na simulação de sistemas simples é o potencial de Lennard-Jones:

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

onde ϵ é a profundidade do fosso de potencial e σ é aproximadamente o diâmetro molecular. Estes parâmetros variam conforme o sistema e para o argon, por exemplo, podem utilizar-se os valores $\epsilon = 119.8$ K e $\sigma = 3.405$ Å.

A componente x da força que actua na molécula i , devido às outras moléculas do sistema, será:

$$F_i^x = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N - \frac{\partial [u(r_{ij})]}{\partial r_{ij}} \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}} = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N x_j F \quad (7)$$

onde $x = x_i - x_j$ e $F = - \frac{\partial [u(r_{ij})]}{\partial r_{ij}} (r_{ij})^{-1}$.

As expressões para as outras componentes das forças são análogas.

Supondo o potencial de Lennard-Jones é fácil concluir que:

$$F = (48\epsilon \sigma^{12}/r_{ij}^{14}) - (24\epsilon \sigma^6/r_{ij}^8) = 24\epsilon \left[2[(\sigma/r_{ij})^{12}/r_{ij}^2] - [(\sigma/r_{ij})^6/r_{ij}^2] \right] \quad (8)$$

Seguidamente apresentamos um algoritmo, em notação algorítmica [4], para a determinação da energia potencial e das forças que actuam em cada molécula supondo que as moléculas interactuam segundo o potencial de Lennard-Jones. A modificação para outros potenciais não é difícil. Tudo o que se encontra entre chaves são apenas comentários.

Repare-se que o algoritmo permite a determinação separada das partes repulsiva e atractiva da energia potencial, PER e PEA respectivamente. A energia potencial será $4 * \text{EPS} * (\text{PER} + \text{PEA})$ e o seu cálculo é feito após o ciclo terminar.

Por outro lado pressupõe-se que as variáveis FX, PER e PEA são inicializadas a zero antes de entrar no ciclo. O ciclo do algoritmo anterior é o ciclo principal num programa de Dinâmica Molecular no que diz respeito a tempo de computação. Para cada configuração o ciclo funciona $1/2 * N(N-1)$ vezes, isto é, o tempo de computação aumenta com $\sim N^2$ como referimos no parágrafo 1.

ALGORITMO PARA A DETERMINAÇÃO DA ENERGIA POTENCIAL E FORÇAS

```
{N-número total de moléculas}
{XNOW(I)-coordenada x da molécula i}
{FX(I)-componente x da força que actua na molécula i}
{SIG ≡ σ; EPS ≡ ε}
SIG6 ← SIG6
E24 ← 24*EPS
K1 ← N-1
Para I variando de 1 a K1 repetir
  K2 ← I+1
  Para J variando de K2 a N repetir
    X ← XNOW(I)-XNOW(J)
    ...{cálculos semelhantes para as outras coordenadas}
    R2 ← X*X+Y*Y+Z*Z
    LJA ← SIG6/(R2*R2*R2)
    LJR ← LJA*LJA
    PER ← PER+LJR
    PEA ← PEA-LJA
    F ← E24*((2*LJR-LJA)/R2)
    XF ← X*F
    FX(I) ← FX(I)+XF
    ...{cálculos semelhantes para as outras componentes}
    FX(J) ← FX(J)-XF {3 lei de Newton em acção!}
    ...{cálculos semelhantes para as outras componentes}
```

4. Integração das Equações de Newton

Uma vez determinadas as velocidades iniciais e a energia potencial da configuração inicial, a energia total do sistema dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + U_N(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) \quad (9)$$

é naturalmente fixada comportando-se o sistema como um sistema isolado. Além disso, como as forças que actuam em cada partícula foram determinadas no ciclo anterior, as configurações do sistema ao fim de incrementos de tempo sucessivos, Δt , podem ser calculadas pela resolução numérica das equações de Newton para cada molécula:

$$m_i \frac{d^2 \bar{r}_i}{dt^2} = - \bar{\nabla}_i U_N(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) \quad (10)$$

Como o sistema é isolado, a energia total e o momento linear total devem permanecer constantes ao longo da sua evolução temporal. Estas condições devem ser bem obedecidas em qualquer programa de Dinâmica Molecular. É claro que devido aos erros implícitos nos algoritmos de integração e aos erros de arredondamento, inevitáveis num computador, a energia total e o momento não se mantêm precisamente constantes. Flutuam em torno dum valor médio e flutuações entre 0.01% e 0.1% são consideradas aceitáveis.

Existem vários métodos numéricos para a resolução das equações (10), mas um dos métodos mais simples e fiável é o método de Verlet [5]:

$$x_i(t + \Delta t) = 2x_i(t) - x_i(t - \Delta t) + \frac{F_i^x(t)}{m_i} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (11)$$

$$v_i^x(t) = [x_i(t + \Delta t) - x_i(t - \Delta t)] / 2\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (12)$$

Para iniciar este método precisamos saber $x(t - \Delta t)$ que é dado por:

$$x_i(t - \Delta t) = x_i(t) - v_i^x(t) \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (13)$$

$O(\Delta t^n)$ designa a ordem dos erros que afectam as expressões.

As expressões para as outras componentes são análogas. O método anterior deduz-se facilmente desenvolvendo em série $x(t + \Delta t)$ e $x(t - \Delta t)$. Da soma desses desenvolvimentos obtém-se a expressão (11) e da sua diferença, dividida por Δt , obtém-se a expressão (12). Um programa de Dinâmica Molecular implica, assim, a resolução de um sistema de $3N$ equações simultâneas para as N moléculas do sistema. O incremento de tempo, Δt , deve ser suficientemente pequeno de modo a obter uma boa conservação da energia total. Deve, também, ser menor do que os tempos de relaxação molecular de forma a obter trajetórias correctas para as moléculas. Para sistemas simples, como o argon, o tempo de relaxação cinético é da ordem de 10^{-13} s e a experiência mostra que $\Delta t = 10^{-14}$ s é uma boa escolha. O valor de Δt depende, evidentemente, do sistema em estudo e devem realizar-se cálculos prévios para decidir sobre o melhor valor de Δt .

Seguidamente apresentamos um algoritmo para a integração das equações de Newton de acordo com o método de Verlet. Tudo o que se encontra entre chavetas são apenas comentários.

ALGORITMO PARA A INTEGRAÇÃO EQUAÇÕES DE NEWTON

```
{MASSA-massa de cada molécula}
{XNEW ≡ x(t + Δt); XNOW(I) ≡ x(t);
  XOLD(I) ≡ x(t - Δt)}
{VX(I) ≡ vx(t)}
{TSTEP ≡ Δt}
{VCMX-componente x da velocidade do centro
  de massa}
{SQV-soma dos quadrados das velocidades}
VFACT = 1/(2 * TSTEP)
FORF = TSTEP * TSTEP / MASSA
Para I variando de 1 a N repetir
  XNEW = FX(I) * FORF + (XNOW(I) - XOLD(I)) +
    + XNOW(I)
  ...{cálculos semelhantes para as outras coordenada}
  VX(I) = (XNEW - XOLD(I)) * VFACT
  ...{cálculos semelhantes para as outras componentes}
  VCMX = VCMX + VX(I)
  ...{cálculos semelhantes para as outras componentes}
  SQV = SQV + (VX(I) * VX(I) + VY(I) * VY(I) +
    + VZ(I) * VZ(I))
  XOLD(I) = XNOW(I)
  XNOW(I) = XNEW
  ...{cálculos semelhantes para as outras coordenadas}
```

A forma de calcular XNEW, no algoritmo anterior, pode parecer confusa, mas traduz tão somente o princípio bem conhecido de que as somas devem ser realizadas na ordem das quantidades mais pequenas para as maiores. A forma de XNEW, que é perfeitamente equivalente à eq(11) foi sugerida por Adams [6] e melhora notavelmente a conservação do momento total do sistema.

Note-se, também, que no algoritmo anterior são calculadas as grandezas VCMX e SQV a partir das quais se determinam, após o fim do ciclo, o momento linear total, a energia cinética e a temperatura para cada configuração do sistema. É claro que se pressupõe que as respectivas variáveis sejam inicializadas a zero antes de entrar no ciclo. A inicialização das variáveis XOLD é feita no início do programa, após terem sido estabelecidas as posições e velocidades iniciais.

Após a geração das novas posições e velocidades o controlo passa para o ciclo principal (o ciclo do algoritmo do parágrafo 3) e os cálculos são repetidos tantas vezes quantas o número total de configurações, NCONF, que se pretendam gerar para o sistema.

5. Organização de um Cálculo de Dinâmica Molecular

Se estivermos interessados nas propriedades de equilíbrio, antes de calcular as médias temporais das propriedades termodinâmicas e estruturais temos de assegurar que o sistema se encontra em equilíbrio. De facto, as posições e velocidades iniciais impostas não correspondem, em geral, à distribuição mais provável. Sob o ponto de vista termodinâmico um sistema está em equilíbrio quando as propriedades macroscópicas não variam com o tempo. Sob o ponto de vista estatístico, uma condição necessária para o equilíbrio é que se verifique (pelo menos para sistemas com $N \rightarrow \infty$) a distribuição de Maxwell-Boltzmann para as velocidades.

Para examinar se o estado de equilíbrio dum sistema foi atingido, é conveniente fazer-se um cálculo prévio, designado por cálculo de equilíbrio, onde se determinam as médias cumulativas de uma ou várias propriedades termodinâmicas e se segue o seu comportamento ao longo do tempo. Por exemplo, pode seguir-se a média cumulativa da temperatura obtida da eq(2):

$$T = \frac{\langle \sum_i m_i v_i^2 \rangle}{3Nk} \quad (14)$$

Após a geração de um certo número de configurações, a média cumulativa deverá flutuar em torno de um valor médio e, a partir daí, assume-se que o sistema está em equilíbrio. O tempo necessário para tal depende do sistema e do número de moléculas. Sistemas simples serão certamente mais fáceis de equilibrar do que sistemas polares ou iónicos. Por outro lado, um sistema com 2 moléculas será certamente mais difícil de equilibrar, sob o ponto de vista termodinâmico, do que um sistema com 1000 moléculas, por exemplo.

A distribuição das velocidades é uma outra quantidade indicativa do equilíbrio. Pode construir-se um histograma, mas é mais fácil calcular, em cada incremento de tempo, a razão entre a velocidade quadrática média e a velocidade média. Para uma distribuição de Maxwell-Boltzmann essa razão dever ser ~ 1.08 [7].

Parece claro, então, que a análise da evolução de um sistema (por mais pequeno que seja) até ao "equilíbrio termodinâmico" se torna possível através da Dinâmica Molecular.

Logo que um sistema seja considerado em equilíbrio pode iniciar-se um novo cálculo, chamado cálculo de produção, onde são calculadas as médias temporais das propriedades pretendidas. O número de configurações necessárias num cálculo de produção para se obter uma boa estatística depende do sistema em estudo e do número de moléculas no sistema. De qualquer modo, um cálculo de produção nunca deve ter menos do que 1000 configurações.

Podemos esquematizar, agora, a estrutura geral dum algoritmo de Dinâmica Molecular:

```

Estabelecer Posições e Velocidades Iniciais:
  XNOW...VX...
Estabelecer Posições Prévias: XOLD...
Para c variando de 1 a NCONF repetir
  | Calcular Forças
  | Integrar Equações de Newton
  | Calcular Energia Potencial, Energia Cinética,
  |   Energia Total e Temperatura Instantâneas
  | Calcular Médias Temporais
  
```

6. Algumas Questões

Do que dissémos até agora emergem algumas questões que nos parecem importantes sublinhar.

Os microagregados moleculares que propomos analisar pelo método anterior são sistemas isolados de N moléculas com volume e temperatura variáveis e com pressão externa constante e igual a zero. Nestas condições, não devemos esperar que os microagregados possam atingir um estado de verdadeiro equilíbrio. No entanto, poderão atingir estados metaestáveis com tempos de vida suficientemente longos.

É possível impor constrangimentos aos microagregados de modo a manter-lhes o volume constante e a pressão variável ou, então, mantê-los a pressão constante (diferente de zero) e a uma temperatura constante.

As propriedades dum sistema macroscópico com $N \sim 10^{23}$ moléculas não podem, evidentemente, ser reproduzidas por um microagregado com algumas centenas ou milhares de moléculas onde os efeitos de superfície são necessariamente consideráveis. É possível, todavia, impor aos microagregados condições de fronteira apropriadas de modo a poder inferir as propriedades dos correspondentes sistemas macroscópicos. Abre-se, assim, a possibilidade de estudar detalhadamente as leis da Termodinâmica e da Mecânica Estatística, as quais são enunciadas para sistemas macroscópicos, e analisar até que ponto elas são válidas para microagregados. Por outras palavras, como método da Dinâmica Molecular é possível explorar a Termodinâmica e a Mecânica Estatística de sistemas pequenos. Estudos desta natureza conduziram à descoberta surpreendente que mesmo os sistemas simples, com duas ou três partículas, já têm implícito o comportamento dissipativo irreversível descrito pelo segundo princípio da Termodinâmica, o qual é usualmente enunciado para sistemas macroscópicos [8].

Por outro lado, o método da Dinâmica Molecular permite o cálculo de propriedades de transporte e funções de correlação e tem dado uma contribuição importante no estudo dos processos irreversíveis [8,9].

Relativamente ao comportamento clássico que em geral é admitido num cálculo de Dinâmica Molecular é sabido que, correctamente, as partículas microscópicas obedecem às leis da Mecânica Quântica. Para graus de liberdade translacionais, no entanto, o comportamento clássico é aproximado quando o comprimento de onda de de Broglie de uma molécula é menor do que a distância média entre duas moléculas, isto é, quando [10]:

$$\frac{h}{(2mkT)^{1/2}} \ll \Delta r \quad (15)$$

onde h é a constante de Planck, m a massa da molécula, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e Δr o percurso livre médio. A condição (15) verifica-se em geral para a maioria dos sistemas a temperaturas e pressões normais, excepto para os líquidos hidrogénio e hélio. Daqui, que se utilize a Mecânica Clássica na Dinâmica Molecular de sistemas simples.

Para graus de liberdade rotacionais o comportamento clássico é aproximado quando as diferenças de energias entre os níveis rotacionais da molécula livre sejam pequenas em comparação com kT e as moléculas se encontrem praticamente no nível vibracional fundamental. Nestas circunstâncias, e para sistemas moleculares ordinários, as rápidas vibrações intramoleculares estão aproximadamente desacopladas das rotações e translações sendo válida a aproximação do rotor rígido. Tal aproximação é, por conseguinte, frequentemente utilizada na simulação de espécies poliatómicas. Todavia, em muitos sistemas com interesse químico as rotações internas e as vibrações são importantes na determinação do equilíbrio e das propriedades dinâmicas. Em tais casos terão de ser introduzidas correcções quânticas [11].

Nos próximos artigos veremos como é possível complementar o algoritmo apresentado neste trabalho de modo a introduzir constrangimentos e condições de fronteira, assim como o tratamento de moléculas poliatómicas e o cálculo de outras propriedades termodinâmicas e de propriedades estruturais.

Com o presente algoritmo os leitores ficarão aptos a escrever um programa de Dinâmica Molecular e a aplicá-lo a microagregados simples.

Finalmente, esperamos que de alguma forma, este trabalho contribua para interessar os leitores no método da Dinâmica Molecular: uma técnica de investigação poderosa e um bom auxiliar pedagógico.

REFERÊNCIAS

1. ALDER, B.J. e WAINWRIGHT, T.E., *J. Chem. Phys.*, 27, 1208 (1957).
2. ALDER, B.J. e WAINWRIGHT, T.E., *J. Chem. Phys.*, 31, 459 (1959).
3. BRIANT, C.L. e BURTON, J.J., *J. Chem. Phys.*, 63, 2045 (1975).
4. FERNANDES, F.M.S.S. e NEVES, L.A.T.P., *Boletim da Soc. Portug. Quím.*, 22, 67 (1985).
5. VERLET, L., *Phys. Rev.*, 159, 98 (1967).
6. ADAMS, D.J., Comunicação privada.
7. FERNANDES, F.M.S.S., Ph. D. Thesis, University of Southampton (1977).
8. HOOVER, W.G., *Phys. Today*, 37, 44 (1984).
9. HOOVER, W.G., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 34, 103 (1983).
10. WOODCOCK, L.V. in "Organic Liquids", ed. Buckingham, Lippert e Bratos, p. 209, John Wiley (1978).
11. HERMAN, M.F. e BERNE, B.J., *J. Chem. Phys.*, 78, 4103 (1983).