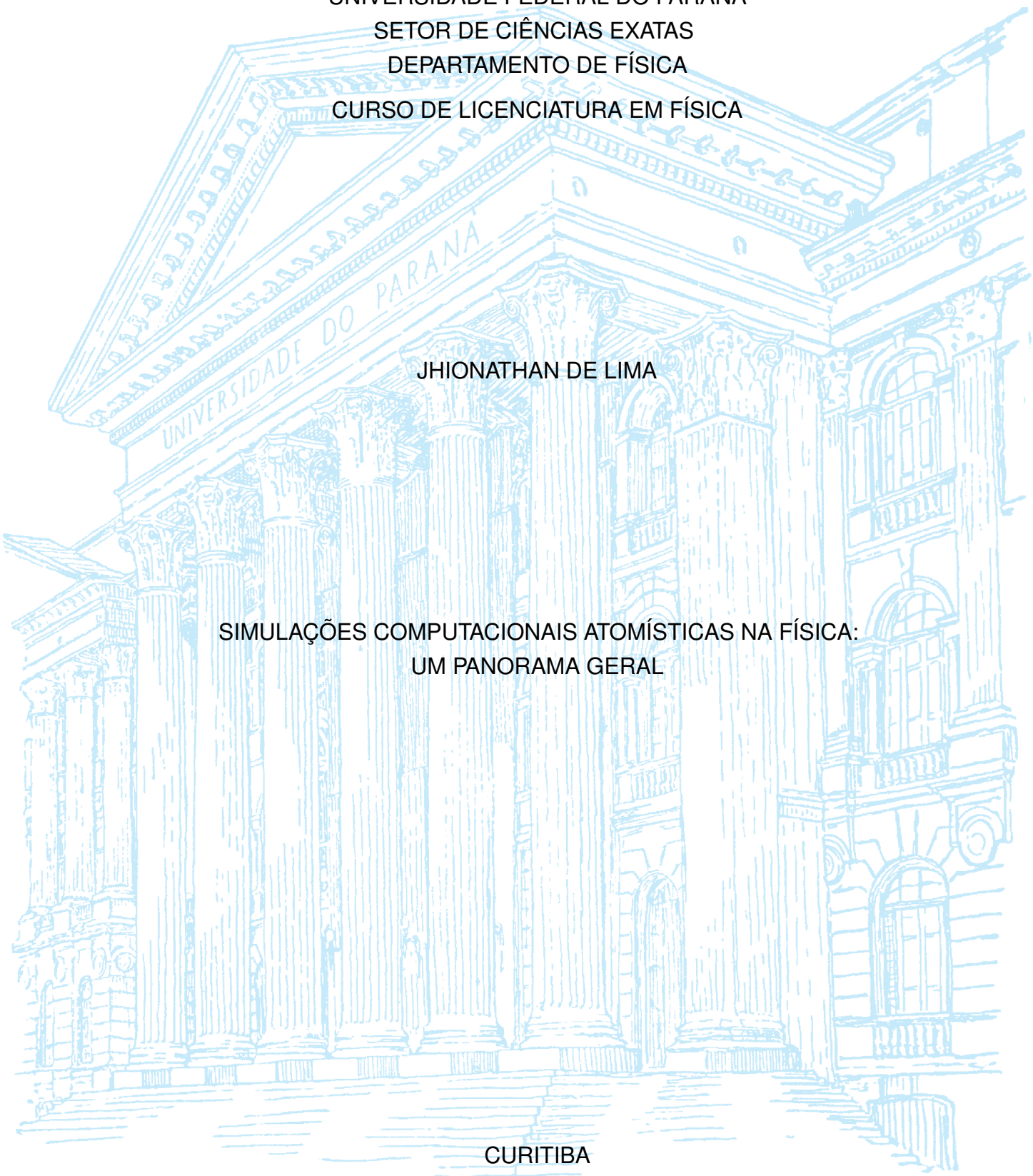
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA



JHIONATHAN DE LIMA

SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS ATOMÍSTICAS NA FÍSICA: UM PANORAMA GERAL

CURITIBA
2021

JHIONATHAN DE LIMA

SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS ATOMÍSTICAS NA FÍSICA: UM PANORAMA GERAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Física, no curso de Licenciatura em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner

CURITIBA

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ATA DE REUNIÃO

ATA DA APRESENTAÇÃO E ARGUIÇÃO ORAL DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 15 dias do mês de dezembro de 2021, as 14 horas, reuniram-se remotamente usando a Plataforma Microsoft Teams, disponibilizada pela Agência de Tecnologia da Informação e Comunicação da UFPR, o acadêmico **Jhionathan de Lima**, estudante do Curso de Licenciatura em Física do Setor de Exatas da Universidade Federal do Paraná, para fazer a apresentação e arguição oral relativa ao s e u **Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)**, intitulado "**Simulações computacionais atomísticas na Física: um panorama geral.** ", orientado pelo Professor Dr. Cristiano Francisco Woellner, perante a banca examinadora, que foi assim constituída: Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner, como Presidente da Banca, o Prof. Dr. Luiz Gustavo Davanse da Silveira, como 1° Membro da Banca e o Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire, como 2° Membro da Banca. Após assistirem a exposição do acadêmico, acima nomeado, e arguirem-no sobre diferentes aspectos do TCC apresentado, os membros da banca reuniram-se para atribuição da nota final, a qual foi **99** (**noventa e nove**), de acordo com o **Relatório de Avaliação de TCC**, que acompanha esta Ata, estando o acadêmico aprovado na disciplina TCCB, com a recomendação de que todas as sugestões de correções indicadas pela Banca sejam atendidas e que a versão definitiva do TCC seja entregue conforme as regras estabelecidas pelo Colegiado de Curso e no prazo fixado. A nota final foi comunicada ao acadêmico. Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente da Banca declarou encerrada a seção e todos os membros da Banca assinaram eletronicamente a presente Ata.

Documento assinado eletronicamente por **CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER**, **PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/12/2021, às 16:03, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.

Documento assinado eletronicamente por **JOSE ARRUDA DE OLIVEIRA FREIRE**, **PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/12/2021, às 16:05, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.

Documento assinado eletronicamente por **LUIZ GUSTAVO DAVANSE DA SILVEIRA**, **PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/12/2021, às 16:06, conforme art. 1º, III,

"b", da Lei 11.419/2006.

Documento assinado eletronicamente por **JHIONATHAN DE LIMA**, **Usuário Externo**, em 16/12/2021, às 17:26, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.

A autenticidade do documento pode ser conferida aqui informando o código verificador **4124476** e o código CRC **CB945AE9**.

Referência: Processo nº 23075.072754/2021-26 SEI nº 4124476

Este trabalho é dedicado às crianças adultas que, quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, Judite, por sempre me apoiar e me incentivar a correr atrás dos meus sonhos e objetivos.

Ao professor Cristiano, por ter me orientado na iniciação científica e na produção deste trabalho, por me incentivar a aprender sempre mais e buscar conhecer novas ferramentas, principalmente computacionais, e por estar sempre disposto a conversar sobre a vida acadêmica.

Aos meus amigos de faculdade, João, Yohan, Matheus, Marcelo e Egbert, por compartilharem comigo os bons e maus momentos durante a graduação.

Aos integrantes do Cursinho Conexão, especialmente os(as) estudantes e professores(as) da turma de 2016.

À Universidade Federal do Paraná, por me proporcionar um ensino de qualidade e gratuito.

A todos os funcionários da secretaria e do departamento de Física da UFPR.

À PRAE (Pró-reitoria de Assuntos Estudantis), pelo apoio financeiro e por me proporcionar a experiência de ser tutor e poder ajudar outros estudantes.

Aos professores José Arruda de Oliveira Freire e Luiz Gustavo Davanse da Silveira, pelas sugestões que tornaram este trabalho melhor e por participarem da banca.

A todos os professores e professoras, e outras pessoas que, de alguma forma, puderam me ensinar alguma coisa e contribuir para minha formação como físico, como professor e como pessoa.

“Durante toda a minha vida, as novas descobertas sobre a natureza me alegraram como uma criança.”

(Marie Curie)

RESUMO

O computador, tal como conhecemos hoje, passou por diversas transformações e aperfeiçoamentos ao longo da história, tentando suprimir uma necessidade de contar inicialmente atrelada às tarefas diárias da civilização, passando por projetos de cunho militar e científico, até se transformar em um instrumento de comunicação e interação social. Com o passar dos anos, o computador deixou de se basear num sistema puramente mecânico para trabalhar de forma automática, utilizando válvulas e relés que posteriormente foram trocados por transistores e microchips, permitindo a construção de máquinas cada vez menores e mais potentes. Tudo isso proporcionou aos cientistas uma excelente ferramenta para realizar cálculos enormes e complicados de forma rápida e precisa, o que tornou as simulações computacionais o terceiro pilar da ciência, especificamente da Física, ligando experimento e teoria. Várias técnicas de simulações computacionais têm surgido ao longo dos anos, com o intuito de simular sistemas nas mais diversas escalas de tempo e tamanho. Na Física, particularmente, estamos interessados nas técnicas de partículas, que tratam de elétrons, átomos e moléculas. Dentro dessa classe, se destacam o método de Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade, no contexto quântico, e a Dinâmica Molecular e Monte Carlo, no contexto clássico. Ao longo deste trabalho, são abordadas de forma geral e qualitativa essas quatro técnicas de simulação computacionais, com foco principal nos princípios e modelos físicos e aproximações utilizadas por cada uma delas, com o propósito de dar uma visão geral sobre o assunto, com público alvo pessoas leigas a respeito dessa área e que queiram saber mais sobre as possibilidades que a simulação computacional proporciona para o estudo de fenômenos e sistemas físicos. Portanto, não nos preocupamos em entrar nos detalhes técnicos e matemáticos que envolvem a implementação dos algoritmos ou dedução das equações utilizadas. Através de uma perspectiva histórica, mostramos como os computadores têm mudado a forma como produzimos conhecimento e fazemos ciência. Seguimos mostrando a ideia principal da simulação em multiescala e por fim, abordamos as quatro técnicas propriamente ditas. É certo que assim como no presente, no futuro ferramentas computacionais tais como simulações e linguagens de programação serão indispensáveis para a formação de qualquer cientista. Dessa forma, gostaríamos de incentivar todos e todas a buscarem conhecimento sobre tais ferramentas, e esperamos que este trabalho possa despertar no leitor o interesse em conhecer mais sobre simulações computacionais, que estão marcando um novo paradigma na ciência.

Palavras-chave: Simulação computacional. Simulação em multiescala. Hartree-Fock. Teoria do Funcional da Densidade. Dinâmica Molecular. Monte Carlo.

ABSTRACT

The computer, as we know it today, has gone through several transformations and improvements throughout history, trying to suppress the need for counting linked to the daily tasks of civilization, going through military and scientific projects, until it became an instrument of communication and social interaction. Over the years, the computer shifted from a purely mechanical system to work automatically, using valves and relays that were later exchanged for transistors and microchips, allowing the construction of increasingly smaller and more powerful machines. All of this provided scientists with an excellent tool to perform huge and complicated calculations quickly and accurately, which made computational simulations the third pillar of science, specifically in Physics, linking experiment and theory. Several computer simulation techniques have emerged over the years, with the aim of simulating systems in the most diverse scales of time and size. In Physics, particularly, we are interested in particle techniques, which deal with electrons, atoms and molecules. Within this class, the Hartree-Fock method and the Density Functional Theory, in the quantum context, and the Molecular Dynamics and Monte Carlo, in the classical context, stand out. Throughout this work, these computer simulation techniques are approached in a general and qualitative way, with a main focus on the principles and physical models and approaches used by each one of them, with the purpose of giving an overview of the subject, with targeted audience inexperienced people in this area that want to know more about the possibilities that computer simulation offers for the study of phenomena and physical systems. Therefore, we are not concerned with the technical and mathematical details that involve implementing the algorithms or deducing the equations used. Through a historical perspective, we show how computers have changed the way we produce knowledge and do science. We continue showing the main idea of multiscale simulation and finally, we approach the four techniques themselves. It is certain that, as in the present, in the future computational tools such as simulations and programming languages will be indispensable for the training of any scientist. Thus, we would like to encourage everyone to seek knowledge about such tools, and we hope that this work may arouse the reader's interest in knowing more about computer simulations, which are marking a new paradigm in science.

Key-words: Computer simulation. Multiscale simulation. Hartree-Fock. Density Functional Theory. Molecular Dynamics. Monte Carlo.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1.1 – Interação entre experimento, simulação e teoria. 13
FIGURA 1.2 – Esquema de modelagem teórica. 14
FIGURA 1.3 – Esquema de modelagem computacional. 14

FIGURA 2.1 – Um ábaco representando o número 6302715408. 17
FIGURA 2.2 – ENIAC, o primeiro computador eletrônico. 19
FIGURA 2.3 – Macintosh Plus de 1986, o terceiro modelo do Macintosh Line. . . 20
FIGURA 2.4 – Os quatro paradigmas da ciência, como propostos por Gray. . . . 23

FIGURA 3.1 – Representação das principais técnicas utilizadas dentro de cada escala de tempo e tamanho. 25

FIGURA 4.1 – Esquema representando a relação entre a densidade eletrônica e o potencial externo. 39
FIGURA 4.2 – Representação pictórica do *ansatz* de Kohn-Sham. 41
FIGURA 4.3 – Fluxograma de aplicação do processo autoconsistente nos métodos HF e DFT. 44

FIGURA 5.1 – Esquema bidimensional do uso das condições de contorno periódicas na MD. 51
FIGURA 5.2 – Ilustração comparando as metodologias da MD e do MC. 57

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Paralelo entre as equações utilizadas no método Hartree-Fock e na DFT. 43

TABELA 5.1 – Comparação entre os métodos de Dinâmica Molecular e Monte Carlo. 57

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2 COMPUTADORES, DO ÁBACO AO QUARTO PARADIGMA DA CIÊNCIA 16

2.1 O que é um computador? 16

2.2 Uma breve história da evolução dos computadores 17

2.3 *E-Science* e o quarto paradigma da ciência 21

3 SIMULAÇÃO EM MULTIESCALA 24

3.1 Técnicas de simulação em multiescala 24

3.2 A ponte entre o micro e o macro 26

4 TÉCNICAS BASEADAS EM MECÂNICA QUÂNTICA 29

4.1 Hartree-Fock - HF 31

4.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT 38

5 TÉCNICAS BASEADAS EM MECÂNICA CLÁSSICA 46

5.1 Dinâmica Molecular - MD 47

5.2 Monte Carlo - MC 52

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 59

REFERÊNCIAS 61

CAPÍTULO 1

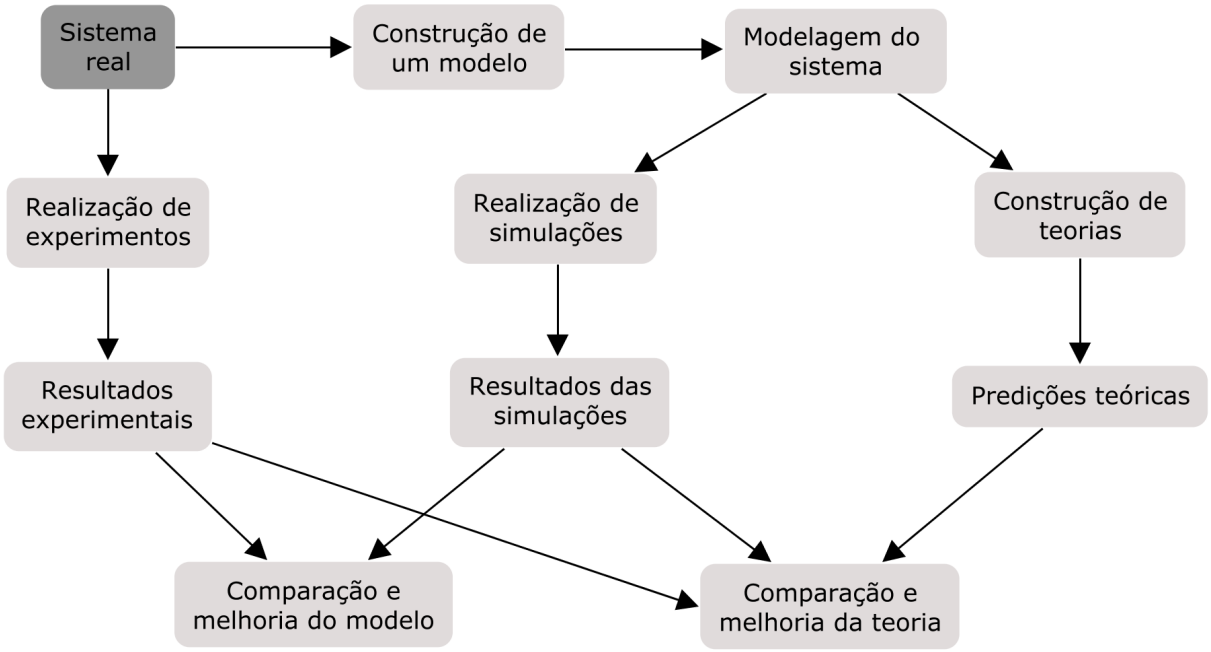
INTRODUÇÃO

O entendimento da natureza através da ciência requer basicamente dois protocolos que estão fortemente interligados: observação e compreensão. Sem observação não há perguntas a serem feitas e, portanto, fatos a serem compreendidos; sem compreensão dos fenômenos a ciência seria somente documentação [1]. A observação levanta perguntas, que levam a hipóteses, que podem ser testadas. Aceitando as ideias que passam nos testes, rejeitando as que não passam, podemos possivelmente formular uma teoria. Esse conjunto de regras rigorosas estabelecido pelo método científico é o que faz a ciência tão poderosa [2]. A teoria, construída por um conjunto de hipóteses testadas e validadas e regida pela linguagem da ciência teórica, a Matemática, é o que nos permite compreender e inferir predições acerca dos fenômenos e seus comportamentos. Por muito tempo a ciência foi dividida em duas vertentes: experimental e teórica. Com o passar dos anos e com avanço da tecnologia e da ciência, uma nova "classe" ganhou espaço nessa divisão, as *simulações computacionais*, criando uma ponte que permite experimento e teoria conversarem de forma mais próxima [3, 4].

Estudar um sistema do ponto de vista da Física requer, na maior parte do tempo, resolver equações diferenciais ordinárias ou parciais [5, 6]. Exceto os casos nos quais fazemos algumas aproximações ou idealizações, geralmente não conseguimos estabelecer uma solução analítica do problema. As teorias, embora sejam rigorosas e capazes de descrever vários fenômenos de forma satisfatória, em sua maior parte se baseiam em princípios que necessitam de aproximações que tornam as contas possíveis. Ou seja, sabemos escrever a equação, mas não resolvê-la. Essa simplificação das contas com aproximações, sejam analíticas ou numéricas, nos fazem perder muitas informações sobre o fenômeno estudado. A simulação então, embora se baseie na teoria, tenta contornar esse problema, através de cálculos mais elaborados, que na prática, exigem um custo (computacional) elevado [4]. Além da dificuldade em realizar certos cálculos matemáticos na mão, nosso entendimento sobre os fenômenos através de experimentos também é limitado. Alguns necessitam de equipamentos de alta precisão, ambiente e condições adequadas, sendo de alto custo. Outros simples-

mente são complicados demais para serem realizados ou até mesmo perigosos. Estes fatos ressaltam a importância da simulação computacional nesse aspecto, uma vez que o computador se torna o laboratório virtual, no qual um sistema será estudado. Vale ressaltar que as simulações computacionais não substituem experimentos reais, uma vez que também possuem limitações. Assim como no experimento, os resultados podem ser inesperados e os dados de saída (*output*) de qualquer simulação devem ser tratados pelos mesmos métodos estatísticos usados em análise de dados de experimentos reais, para estimar a confiabilidade e amostragem adequada. Dessa forma, a simulação conversa tanto com a área teórica quanto a experimental, sendo capaz de dar explicações sobre fenômenos observados e também de prever comportamentos ainda não registrados, possibilitando melhorarmos nossos modelos e teorias [3] (Figura 1.1) . Seja para validação de dados que já conhecemos, seja para o conhecimento de novas informações, a ponte estabelecida pela simulação computacional entre teoria e experimento tem permitido um avanço significativo na ciência, especificamente na área de ciência dos materiais.

FIGURA 1.1 – Interação entre experimento, simulação e teoria.



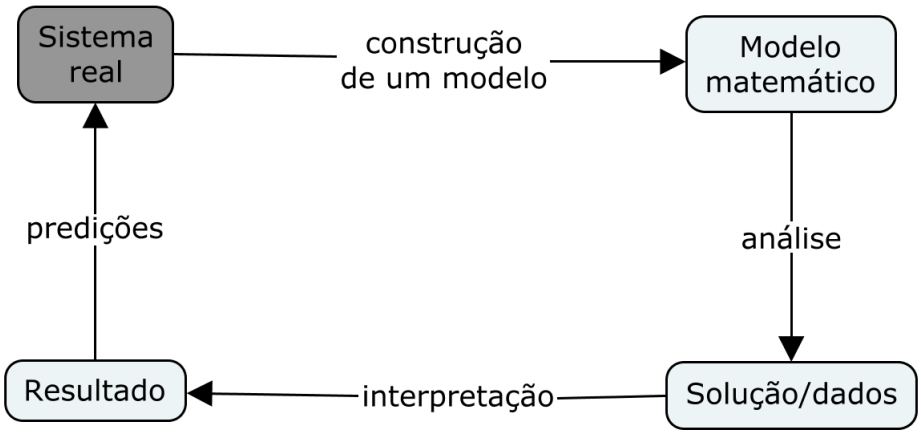
Fonte: Adaptada de: https://en.wikipedia.org/wiki/Computer_simulation.

Para realizarmos uma simulação computacional em Física precisamos necessariamente de um modelo matemático. Um modelo teórico é uma idealização do comportamento do mundo real, isto é, uma representação simplificada de certo fenômeno baseada apenas em algumas características consideradas importantes para a descrição, selecionadas intuitivamente ou por conveniência matemática [7, 3]. Sua criação se dá no contexto da teoria, quando fatos estabelecidos pela observação e hipóteses são correlacionados por leis e princípios que são transcritos em linguagem

matemática, permitindo prever quantidades e comportamentos. O propósito de um modelo é simplificar a realidade do fenômeno para que ele possa ser analisado [8].

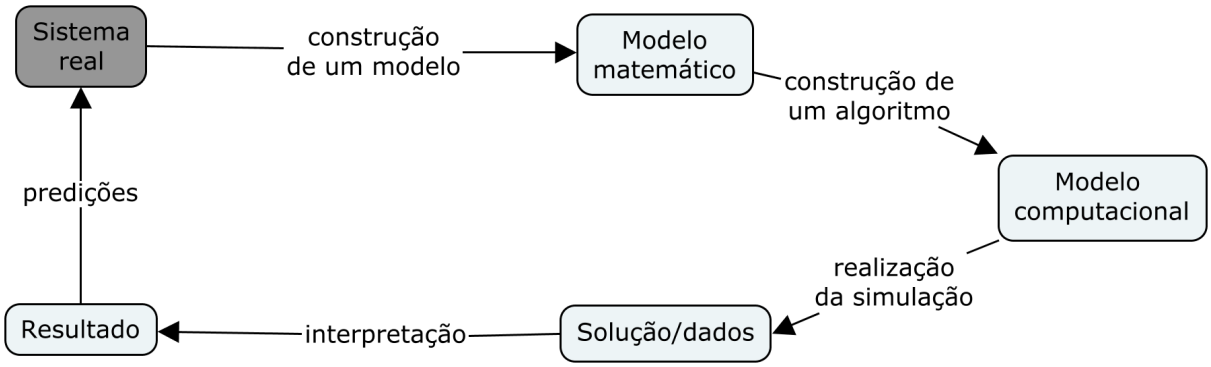
Simulações computacionais consistem, em palavras gerais, em transformar um modelo em um algoritmo, ou seja, uma sequência passo a passo de instruções que o computador irá executar para resolver o problema [9], que é implantado no computador por meio de um programa (que pode ser visto como uma coleção de algoritmos menores combinados de um modo único [10]), nos permitindo estudar fenômenos através da modelagem computacional, isto é, solucionar o problema resolvendo as equações através de métodos numéricos [3] (Figuras 1.2 e 1.3). Uma variedade de técnicas de modelagem computacional em ciências tem sido desenvolvida ao longo dos anos, cada uma estabelecendo suas aplicabilidades e limitações [11]. Do nível atômico ao macroscópico, um olhar sobre a escala do sistema a ser estudado nos informa qual técnica utilizar, quais as limitações e poder de predição.

FIGURA 1.2 – Esquema de modelagem teórica.



Fonte: O autor (2021).

FIGURA 1.3 – Esquema de modelagem computacional, a partir da implantação do modelo matemático no computador através de um algoritmo.



Fonte: O autor (2021).

O objetivo deste trabalho é fazer uma exposição geral das principais técnicas computacionais atomísticas utilizadas no contexto da Física e da ciência dos materiais.

Começamos com uma breve revisão histórica sobre a evolução dos computadores e como tais máquinas têm mudado a maneira como fazemos ciência. No capítulo 3 damos um panorama geral sobre simulação em multiescala, a justificativa de se ter várias técnicas de simulação e apresentamos as quatro técnicas de simulação atomísticas mais comuns na área de Física, e que serão abordadas neste trabalho: Hartree-Fock (HF), Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Dinâmica Molecular (MD) e Monte Carlo (MC). Em seguida abordamos em cada seção tais técnicas citadas anteriormente, as quais separamos em duas classes: técnicas baseadas em Mecânica Quântica - as quais se enquadram HF e DFT - e em Mecânica Clássica - as quais se enquadram[1] MD e MC. Não vamos nos atentar aos procedimentos técnicos de como criar um modelo computacional ou algoritmo, ou nos aprofundar nas sutilezas por detrás de cada método e como implementá-los computacionalmente. O que se propõe aqui é uma abordagem qualitativa e didática acerca dessas quatro técnicas computacionais, focando principalmente nos princípios físicos, modelos e aproximações utilizadas por cada uma delas, com o propósito de dar uma visão geral sobre o assunto, com público alvo pessoas leigas a respeito dessa área e que queiram saber mais sobre as possibilidades que a simulação computacional proporciona para o estudo de fenômenos e sistemas físicos.

[1] Vale ressaltar que existem abordagens dessas técnicas no contexto da MQ, mas neste trabalho vamos abordá-las no contexto clássico, como será comentado mais adiante.

CAPÍTULO 2

COMPUTADORES, DO ÁBACO AO QUARTO PARADIGMA DA CIÊNCIA

2.1 O QUE É UM COMPUTADOR?

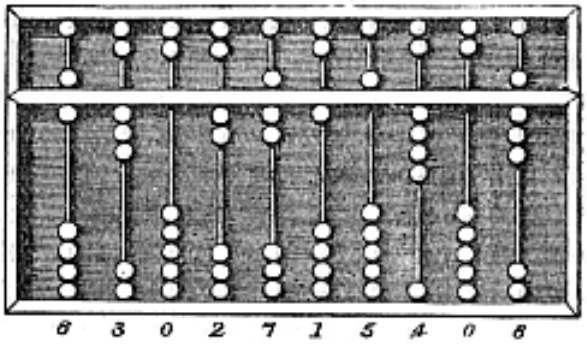
Apesar dos computadores eletrônicos só terem surgido na década de 1940, os fundamentos em que se baseiam remontam aos primórdios da civilização, há milhares de anos. Se formos levar em conta que o termo computador vem do verbo computar, que por sua vez significa calcular, contar, efetuar operações aritméticas, então um computador seria um mecanismo ou máquina que realiza essas tarefas de forma rápida e precisa [12]. Ao longo da história o termo computador obteve diferentes atributos, sendo que até 1935 um computador era uma pessoa que executava cálculos aritméticos. Desde então o termo passou a se referir a uma máquina ao invés de uma pessoa [13]. Assim, um computador seria uma máquina que executa tarefas ou cálculos de acordo com um conjunto de instruções. Mas o que uma máquina deve fazer para ser chamada de computador? Segundo a arquitetura de máquina moderna proposta por von Neumann [14, 15], um computador seria um dispositivo que aceita dados de entrada por meio de um conjunto de instruções (programas), armazena seus programas no mesmo espaço de memória que os dados, processa e devolve dados de saída. Ou seja, o que diferencia o computador de outras máquinas é a forma como o processamento e armazenamento de dados são feitos.

O computador, tal como conhecemos hoje, passou por diversas transformações e aperfeiçoamentos ao longo da história, tentando suprimir uma necessidade de contar inicialmente atrelada às tarefas diárias da civilização, passando por projetos de cunho científico e militar até se transformar em um instrumento de comunicação e interação social. Com o passar dos anos, o computador deixou de se basear num sistema puramente mecânico para trabalhar de forma automática, utilizando válvulas e relés que posteriormente foram trocados por transistores e microchips, permitindo a construção de máquinas cada vez menores e mais potentes.

2.2 UMA BREVE HISTÓRIA DA EVOLUÇÃO DOS COMPUTADORES

Há muito tempo, contar tem sido uma tarefa necessária na vida do homem. Inicialmente, utilizava-se os dedos para realizar tal feito, o que levou ao surgimento dos primeiros sistemas de contagem (como o sistema decimal) e ao termo dígito, que vem da palavra latina “digitus”, que significa dedo [12]. À medida que o homem abandonou seus hábitos nômades e começou a criar as primeiras aldeias e tribos, a necessidade de realizar cálculos mais elaborados (muitas vezes impostas por situações do dia a dia, como a contagem do tempo, delimitando épocas de plantio e colheita) o levou a construir instrumentos que auxiliassem na tarefa de contagem. Por volta de 3000 anos atrás surgiu então a primeira máquina de computar [16], o ábaco (Figura 2.1), um instrumento mecânico que consistia de fios paralelos e contas ou arruelas deslizantes que permitia a representação e manipulação de quantidades (números), de acordo com a posição dos marcadores.

FIGURA 2.1 – Um ábaco representando o número 6302715408.



Fonte: Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Abacus_6.png

Desde a Idade Antiga até meados de 1622 a Humanidade desenvolveu algumas formas primitivas e rudimentares de representação de números e certos instrumentos simples (como o ábaco, a régua de cálculo e os bastões de Napier, criado por John Napier, inventor dos logaritmos [16]) para realizar cálculos baseados em situações básicas. Nessa época começou a brotar um maior interesse pela engenharia, economia e astronomia, surgindo então a necessidade de cálculos repetitivos e mais elaborados, o que levou à automatização da tarefa de computar. A matemática, assim como em diversas áreas, teve um papel importante na evolução da computação [17], permitindo, com a criação do conceito de algoritmo, da criptografia e do zero como dígito, a construção e aperfeiçoamento das primeiras calculadoras mecânicas durante os séculos XVII, XVIII e XIX, como a La Pascaline, criada por Blaise Pascal e aperfeiçoada por Gottfried Wilhelm Leibniz. Tais instrumentos eram máquinas capazes de realizar as quatro operações aritméticas com o simples girar de uma alavanca. Essas máquinas, bem como o tear mecânico criado pelo matemático francês Joseph Marie Jacquard - que tratava-se de um tipo de tear capaz de controlar a confecção dos tecidos através

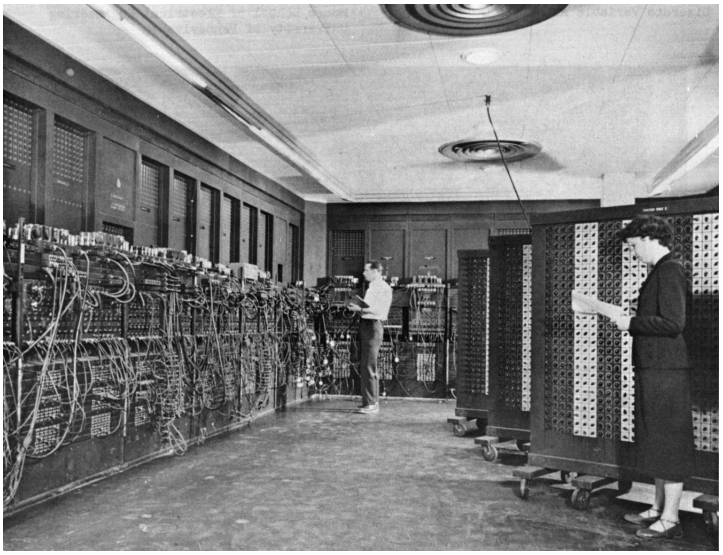
de cartões perfurados - impulsionaram o desenvolvimento da programação, tornando os computadores mais próximos da maneira como são vistos hoje: máquinas programáveis para executar qualquer função computável e não apenas as quatro operações [16]. Esse mesmo período também testemunhou o desenvolvimento da aritmética binária, que se tornou relevante em meados do século XX com a chegada dos computadores eletrônicos, e o surgimento dos primeiros computadores humanos, ou seja, pessoas cuja profissão era executar cálculos repetitivos à mão.

Ainda no século XIX Charles Babbage e Ada Lovelace (intitulada a primeira programadora da história [18]) criaram a primeira máquina analítica, um computador digital mecânico de manivela. Como o desenvolvimento da ciência e tecnologia estão estritamente interligados, as pesquisas realizadas com dispositivos elétricos e relés ao final do século XIX permitiram o surgimento das primeiras máquinas somadoras ou contadoras com base eletromecânica, construídas por Hermann Hollerith, um sistema capaz de computar dados a partir da leitura de cartões perfurados [16]. Os trabalhos de matemáticos como Boole, Frege, dentre outros, proporcionaram um avanço significativo em áreas da Matemática como Álgebra Boolena e lógica, estabelecendo os fundamentos teóricos para a Ciência da Computação, que teve seus primórdios no início do século XX com trabalhos como o de Alan Mathison Turing (matemático britânico que idealizou uma máquina conhecida como Máquina de Turing, capaz de calcular qualquer número e função de acordo com os dados de entrada, e propôs um teste para verificar a capacidade de uma máquina se passar ou não por um humano, conhecido como Teste de Turing).

A virada do século XIX para o XX foi marcada pela expansão de bancos, comércio, indústria e governo e, consequentemente, de uma necessidade cada vez maior de armazenamento e processamento de informações. O surgimento da eletrônica, os avanços na área de memórias magnéticas, bem como a transmissão de voz e dados a distância através de fios e também de sinais eletromagnéticos pela atmosfera com a invenção do telefone, telefax, televisor e telégrafo permitiram a construção de vários componentes que mais tarde se tornaram essenciais para a construção dos primeiros computadores.

Com o advento da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), os governos - principalmente o americano e britânico - motivados pelo poder de tecnologia balística, começaram a construir máquinas automáticas capazes de decifrar códigos inimigos e também calcular trajetórias de mísseis. Isso levou à construção de decifradores como a Bomba de Turing, os Colossi e também ao calculador de trajetórias ENIAC (do inglês *Electronic Numerical Integrator And Computer*)(Figura 2.2), o primeiro computador eletrônico da história, que só ficou pronto depois da guerra, não cumprindo a tarefa para o qual foi criado.

FIGURA 2.2 – ENIAC, pesando 30 toneladas e ocupando uma área de aproximadamente $180\,m^2$, funcionava com cerca de 17.468 válvulas, 1500 relés, 70 mil resistores e 10 mil capacitores.



Fonte: Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Eniac.jpg

Ao final da década de 1940, os relés começarem a ser substituídos por válvulas, que deixaram os processadores mais rápidos, dando início a primeira geração de computadores [19], caracterizados principalmente por serem enormes, consumirem e dissiparem muita energia, utilizarem cartões para armazenamento de dados, quilômetros de fios e serem pouco acessíveis, sendo de domínio de apenas algumas universidades e grandes empresas [16]. Nesse mesmo período emergiu a exploração comercial da computação, primeiramente na Inglaterra com a Ferranti e logo depois nos Estados Unidos com a Remington Rand e IBM (do inglês *International Business Machines Corporation*), computadores passaram a ser produzidos em série, comprados ou alugados.

A década de 1950 presenciou a passagem gradual dos computadores a válvula para computadores transistorizados, com a invenção do transistor em 1947 e das memórias CRT e mercúrio para as memórias de núcleo magnético, que podiam ser muito maiores, rápidas e confiáveis a um custo relativamente baixo. Isso marcou o início da segunda geração de computadores [19], caracterizados por serem menores, mais baratos e conseguirem armazenar dados em suas memórias [16]. Nessa época também começaram a surgir as primeiras linguagens de programação de alto nível, como o FORTRAN, LISP, que ainda são usadas até hoje e a ALGOL, que deixou várias descendentes, além do desenvolvimento dos primeiros jogos eletrônicos, sistemas operacionais e uso dos computadores para tocar música e digitalizar imagens [16].

A década de 1960 vivenciou o nascimento do circuito integrado, permitindo a miniaturização dos equipamentos eletrônicos, possibilitando o início da era dos computadores pessoais, ou a terceira geração de computadores [19]. Começaram a surgir

ideias como compartilhamento de tempo, mouse, computação gráfica, comutação de pacotes, tela sensível ao toque, realidade virtual e aumentada, notebooks, microprocessador, impressora laser e mesmo a rede de computadores, inicialmente ARPANET (ancestral da Internet) [16]. Durante esse período a programação e engenharia de software se tornaram mais populares e, no final dos anos 1960, Margareth Hamilton criou e aperfeiçoou conceitos de engenharia de software que permitiram que o ser humano fosse à Lua e voltasse com segurança.

Os anos de 1970 testemunharam a ramificação da computação com o desenvolvimento dos supercomputadores e o aperfeiçoamento dos computadores pessoais. A consolidação do circuito integrado e a criação do microprocessador marcaram o início da quarta geração de computadores [19], mais rápidos, compactos e confiáveis, começaram a marcar presença não somente nas universidades, grandes corporações e no governo, mas também nas escolas, pequenas empresas e até mesmo nos lares. Nessa década também foram criadas várias linguagens de programação tais como Pascal, Smalltalk, C e Prolog.

1980 foi marcado pela popularização do computador pessoal, com a criação do computador padrão PC, pela IBM, os processadores RISC, os notebooks e até o computador de bolso, e pela interconexão dos computadores à rede, com a criação da *World Wide Web* (Internet www) que revolucionou a comunicação global [12]. Esse período também testemunhou o avanço das interfaces gráficas, com o lançamento pela Apple do Macintosh, o primeiro computador a utilizar ícones e mouse.

FIGURA 2.3 – Macintosh Plus de 1986, o terceiro modelo do Macintosh Line.

Fonte: Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Macintosh822014.JPG

Durante os anos de 1990 houve a expansão e popularização da *World Wide Web* e das ferramentas relacionadas a ela, como os *browsers* Mosaic, Netscape e Internet Explorer, além de buscadores como o Wanderer, Altavista e Google. Linguagens de programação como Java, PHP, Python, Ruby e JavaScript surgiram, mais voltadas

para a *Web*. A miniaturização dos dispositivos de armazenamento de dados progrediu com o surgimento dos *flash drives*. O surgimento do Wi-fi deixou o terreno fértil para a criação do primeiro *smartphone*, o modelo Simon, lançado pela IBM em 1992, no qual era possível criar uma lista de tarefas, adicionar uma agenda e fazer chamadas.

Com o início dos anos 2000 os computadores eram acessíveis à maioria das pessoas e já estavam ligados em uma rede mundial. De lá pra cá o objetivo tem sido torná-los cada vez mais compactos, eficientes e bonitos. Esse período travou uma guerra dos smartphones, impulsionados pelo Simon da IBM. O lançamento do IPhone pela Apple veio seguido do Android, do Google, que conquistou o mercado, sendo um sistema livre, deixando a Apple em segundo e a Microsoft em terceiro. O surgimento das redes sociais, meios de comunicação global e sites de organização do conhecimento humano mudaram paradigmas e trouxeram impactos significativos para a tecnologia: a Wikipédia dominou as enciclopédias, o Skype mudou a telefonia, o YouTube acabou com as videolocadoras, o Facebook criou uma gigantesca comunidade global e o WhatsApp liquidou com as mensagens tarifadas de SMS [16]. Tudo isso contribuiu para uma geração marcada pela tecnologia e para uma evolução cultural encabeçada pelas redes sociais, que se tornaram possíveis com a maior conectividade entre as pessoas conquistada nos anos 1990.

Até o presente, o sonho de Babbage, von Neumannd e outros de uma computação com máquinas minúsculas com poderes de processamento e armazenamento de dados surpreendentes, tem se tornado cada vez mais real. A quinta geração de computadores começou a surgir, marcada pela inteligência artificial (IA), nanotecnologia e computação quântica [20, 21, 22]. Diante de tantos avanços tecnológicos, da ciência e do desenvolvimento de dispositivos e serviços cada vez mais sofisticados, é difícil prever como será a história dos computadores (e da tecnologia como um todo) nos próximos anos.

2.3 *E-SCIENCE* E O QUARTO PARADIGMA DA CIÊNCIA

A maneira como fazemos ciência tem mudado drasticamente ao longo dos anos. Essa evolução está estritamente ligada ao desenvolvimento de novas tecnologias, ideias, instrumentos e ferramentas que proporcionam uma quebra de paradigma [23, 24]. Por milhares de anos a ciência foi puramente empírica, baseada em observações e descrições dos fenômenos naturais com base em experimentos, que deram base ao método científico. Há algumas centenas de anos surgiu o segundo paradigma da ciência, marcado pela elaboração de modelos teóricos, leis e generalizações, como as leis de Kepler, de Newton, de Maxwell e a teoria de Einstein. À medida que os modelos ficavam mais complexos e difíceis de serem resolvidos analiticamente, surgiu-se a necessidade de uma ferramenta capaz de realizar cálculos longos e trabalhosos.

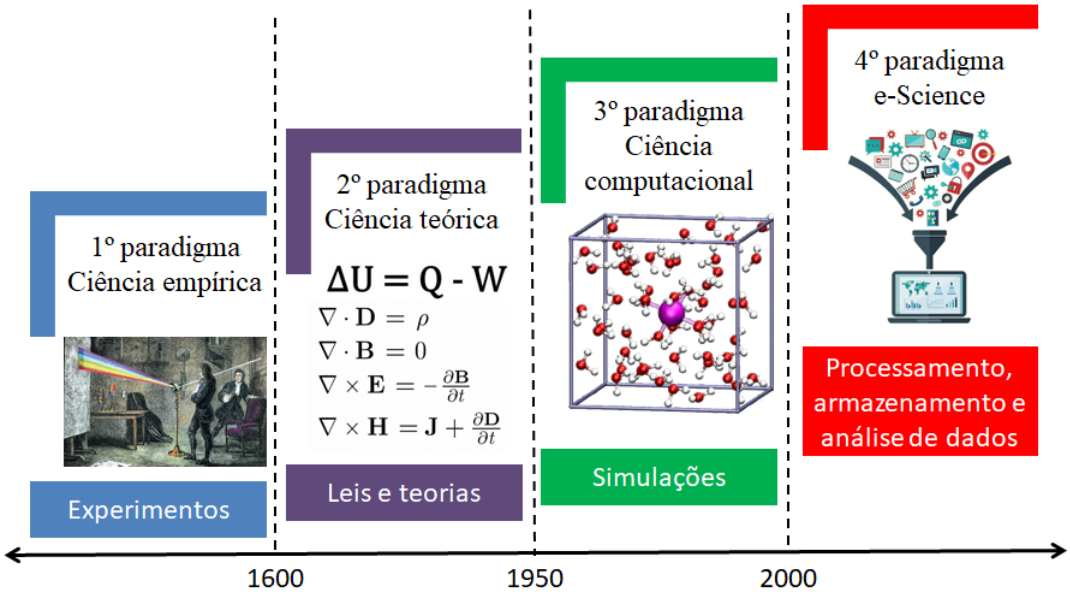
Com o surgimento do computador eletrônico na década de 1940, computadores começaram a ser utilizados por cientistas para realização de simulações de sistemas complexos, baseados nos modelos teóricos do segundo paradigma, impulsionando o desenvolvimento da computação científica. Era o início do terceiro paradigma da ciência, marcado pelo uso de computadores para simular sistemas complexos. Nessa época começaram a surgir as primeiras técnicas de simulação, como métodos baseados em primeiros princípios (*ab initio*), como o método de Hartree-Fock, a Teoria do Funcional da Densidade e outros como a Dinâmica Molecular. Com o desenvolvimento de computadores cada vez mais velozes, compactos e com poder de armazenamento mais sofisticados, em paralelo com os avanços feitos pela ciência da computação, simulações numéricas passaram a ser realizadas em escalas cada vez maiores. Ao passo que as simulações se tornavam uma ferramenta mais presente na ciência, a parte experimental também evoluiu, gerando, junto com as simulações, quantidades imensas de dados. Com os avanços tecnológicos e novos ferramentais computacionais, criou-se uma nova metodologia científica, na qual dados gerados por instrumentos de medida ou simulações são processados por *softwares*, gerando informações que são armazenados e posteriormente analisadas, utilizando métodos estatísticos. A mudança na metodologia "substitui" o processo de "formulação de hipótese $\rightarrow$ experimentação $\rightarrow$ análise de resultados" por "formulação de hipótese $\rightarrow$ busca da resposta no banco de dados" [25]. Esse novo processo, baseado no processamento e análise de uma enorme quantidade de dados, levaram alguns cientistas, como Jim Gray, a proporem o surgimento de um novo paradigma na ciência [26, 27, 28]. Esse quarto paradigma unifica experimento, teoria e simulação, constituindo o *e-Science* (e-Ciência, ou *Data-intensive science* (ciência intensiva em dados), no qual cientistas da computação se unem a pesquisadores de diversas áreas para desenvolver, arquivar e disseminar conhecimento a partir da análise de uma quantidade imensa de dados (comumente chamada *big data*). Assim como as simulações computacionais têm ajudado a melhorar experimentos e teorias, a ciência de dados tem trazido implicações significantes para a ciência, como aponta Jim Gray [26]:

> Quase tudo na ciência está mudando por causa do impacto da tecnologia da informação. A ciência experimental, teórica e computacional está sendo afetada pelo dilúvio de dados, e um quarto paradigma da ciência, 'ciência intensiva de dados', está emergindo. O objetivo é ter um mundo em que toda a literatura científica esteja online, todos os dados científicos estejam online e eles interajam uns com os outros. Muitas ferramentas novas são necessárias para fazer isso acontecer. (HEY e TANSLEY, 2007, p.30).

Desde seu surgimento, computadores têm desempenhado um papel importante no processo de evolução da ciência, estando presente nos últimos dois dos quatro paradigmas propostos por Gray (Figura 2.4). Gradualmente a computação está

deixando de ser apenas uma ferramenta de apoio no meio científico para se tornar parte fundamental do processo de descoberta do conhecimento [26, 28]. A evolução das redes de computadores, a maior capacidade de armazenamento, processamento e transmissão de dados e o barateamento de componentes eletrônicos têm impulsionado a construção de banco de dados online, acessíveis a qualquer pessoa conectada à internet. A computação em nuvem tem oferecido vários recursos computacionais (como armazenamento, processamento e aplicações de dados) através de uma interface simples, disponível ao usuário através de uma rede (como a Internet), permitindo que pesquisas e simulações, antes restritas aos que tinham acesso a supercomputadores, possam ser realizadas por qualquer pesquisador.

FIGURA 2.4 – Os quatro paradigmas da ciência, como propostos por Gray [26].



Fonte: O autor (2021).

Neste capítulo, tentamos mostrar como a necessidade de contar está presente na vida do homem desde os primórdios da civilização, e como o computador vem ajudando nessa tarefa, evoluindo e mudando a maneira como produzimos conhecimento. No próximo capítulo, vamos abordar uma das mais importantes aplicações de computadores na ciência, as simulações computacionais em multiescala.

CAPÍTULO 3

SIMULAÇÃO EM MULTIESCALA

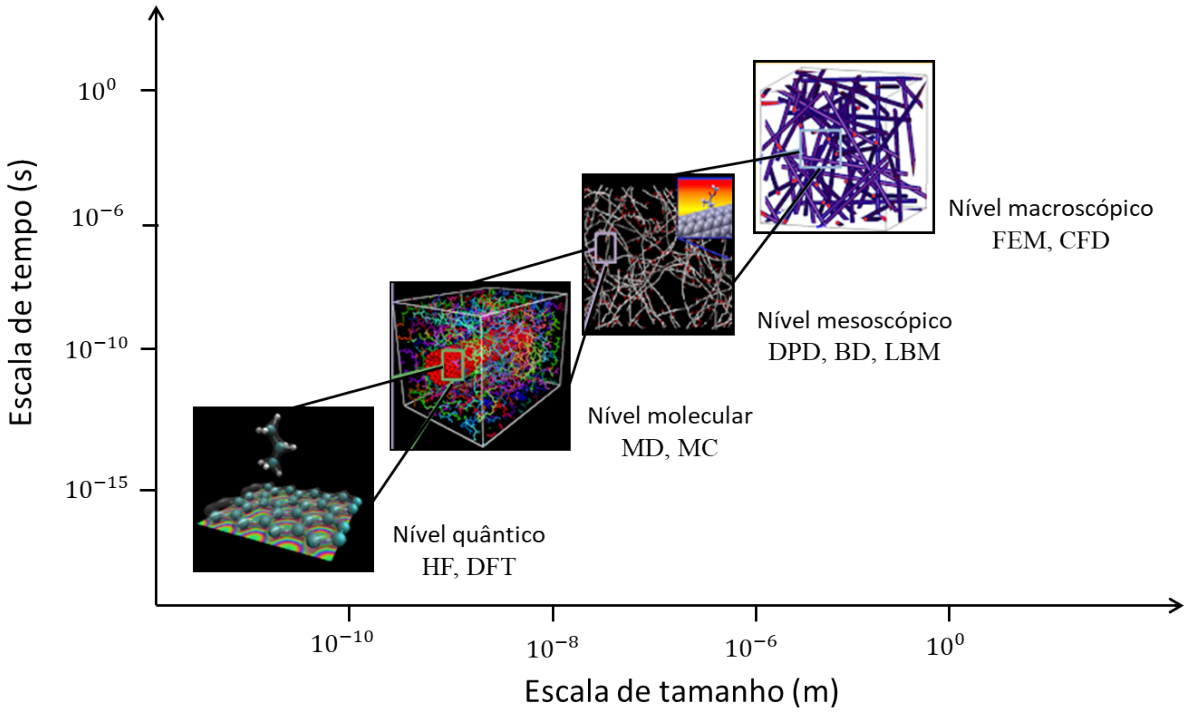
3.1 TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO EM MULTIESCALA

Desde a década de 1950 temos feito uso de computadores para realizar simulações de sistemas muito complexos para serem resolvidos “na mão”. Inicialmente, nosso poder computacional era bem escasso, o que apenas nos permitia simular fenômenos físicos isolados. Porém, sabemos que no mundo real os processos não ocorrem isoladamente. Muitas propriedades físicas de interesse originam-se de fenômenos físico-químicos ocorrendo cooperativamente em diferentes escalas de tempo e tamanho. Além disso, é sabido que as coisas são feitas de átomos e a estrutura eletrônica tem um papel importante em determinar as propriedades dos materiais. Com isso, surge então a necessidade de utilizar a Mecânica Quântica para descrever o comportamento dos elétrons. O fato é que só conseguimos resolver a equação de Schrödinger de forma exata para sistemas monoeletrônicos (o que já é bem difícil). Por outro lado, a maioria dos problemas físicos de interesse envolve um número muito grande de partículas ($\sim 10^{23}$), e resolver a equação de Schrödinger para tais sistemas é impraticável (hoje e talvez num futuro próximo). Dentro do poder de computação atual, o uso direto de métodos computacionais de primeiros princípios (baseados em Mecânica Quântica) é limitado a cerca de 1000 átomos e a uma escala de tempo da ordem de pico a nano segundos. Então como simular sistemas de muitos átomos? Uma possível solução é utilizar aproximações através da modelagem em multiescala, que permite descrever satisfatoriamente fenômenos dentro de certo domínio, exigindo menos poder computacional. Dependendo das características do sistema e do que queremos estudar, diferentes aproximações são possíveis. A modelagem em multiescala equivale a dividir as escalas espaço-temporais em submodelos de escala única [29, 30].

Sabemos que muitos aspectos macroscópicos têm suas origens em processos ocorrendo na escala microscópica. Entretanto, a necessidade de se ter técnicas específicas dentro de determinadas escalas vem do fato da inviabilidade computacional de se tratar microscopicamente todos os fenômenos. Enquanto modelos microscópicos são, por um lado, altamente precisos, são, por outro, caros computacionalmente. Dessa

forma, fazem-se necessários modelos em escalas maiores, computacionalmente mais baratos, que podem nos dar informações relevantes dentro do regime que estamos trabalhando, quando informações microscópicas sobre o sistema podem ser ignoradas numa primeira aproximação (dependendo da escala que estamos olhando, átomos são "visíveis" ou não). Assim, diferentes regimes são interpretados em termos de diferentes modelos, que estão conectados uns aos outros através da ideia de *coarse-graining*, na qual vários átomos são vistos como uma única partícula, "diminuindo" o número de constituintes do sistema. Olhando para a escala de tempo e tamanho do sistema, podemos escolher a técnica e teoria/modelo mais adequadas para descrevê-lo, levando em conta a precisão e viabilidade computacional. Ao longo dos anos, diversas técnicas computacionais foram desenvolvidas para escalas temporais e espaciais específicas, constituindo o que chamamos de simulação em multiescala (Figura 3.1).

FIGURA 3.1 – Representação das principais técnicas utilizadas dentro de cada escala de tempo e tamanho. As técnicas a nível quântico são Hartree-Fock (HF) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A nível molecular têm-se a Dinâmica Molecular (MD) e o método de Monte Carlo (MC). No nível mesoscópico, as principais técnicas utilizadas são a *Dissipative Particle Dynamics* (DPD), a Dinâmica Browniana (BD - do inglês *Brownian Dynamics*) e o *Lattice Boltzmann Methods* (LBM). No nível macroscópico, se destacam o Método de Elementos Finitos (FEM - do inglês *Finite Element Method*) e a Dinâmica dos Fluídos Computacional (CFD - do inglês *Computational Fluid Dynamics*).



Fonte: O autor (2021).

Cada técnica é composta por uma teoria/modelo que descreve o comportamento dos fenômenos naquele nível e que será implantada no computador através de um algoritmo, permitindo a solução das equações e obtenção de dados, que posteri-

ormente serão analisados e interpretados. Assim, com a modelagem em multiescala pretende-se estabelecer um equilíbrio entre precisão e eficiência. As técnicas se baseiam em modelos/teorias, e o comportamento de tal sistema é regido por certas equações. A nível quântico precisamos fazer uso da Mecânica Quântica e resolver a equação de Schrödinger; no nível atômico usamos Mecânica Molecular e resolvemos a equação de Newton; na mesoescala usamos a Teoria Cinética e resolvemos a equação de Boltzmann e, por fim, na macroescala usamos a Teoria do Contínuo e resolvemos as equações de Navier-Stokes.

Podemos agrupar as escalas nos níveis nanoscópico, microscópico, mesoscópico e macroscópico. Esta divisão é arbitrária e outras classificações também são possíveis. Simulações em Física e ciência dos materiais se concentram principalmente na escala atômica (nano e microescala), enquanto problemas que envolvem a escala macroscópica (meso e macroescala) são de maior interesse para as engenharias. Podemos ainda classificar as técnicas em métodos de partículas: que tratam de elétrons, átomos e moléculas; e métodos de redes (ou malhas): que tratam de segmentos. Neste trabalho vamos nos concentrar nas principais técnicas que são de interesse da Física, Química e ciência dos materiais, isto é, as técnicas de partículas.

3.2 A PONTE ENTRE O MICRO E O MACRO

Na maioria dos sistemas físicos de interesse, o elevado número de constituintes do sistema nos leva a trabalhar com propriedades macroscópicas (como densidade, pressão, energia, magnetização etc.). Para isso, dispomos da Termodinâmica, que trata dessas quantidades em situações de equilíbrio termodinâmico (quando as propriedades macroscópicas não variam no tempo ou variam de forma lenta - adiabaticamente). A Termodinâmica, com suas três leis, nos permite fazer uma série de previsões sobre o sistema (em equilíbrio termodinâmico), mas ela não estabelece nenhuma conexão entre a dinâmica microscópica e as variáveis macroscópicas, já que ela é uma teoria fenomenológica que não assume nenhum modelo microscópico da matéria. A área da Física que faz essa ponte entre o micro e o macro é a Mecânica Estatística (ME), na qual um enfoque matematicamente rigoroso nos permite relacionar as propriedades macroscópicas com a distribuição e movimento dos átomos e moléculas de um sistema com N corpos. O papel central aqui é estabelecer a probabilidade de encontrar um microestado (um estado do sistema de N partículas) quando o sistema se encontra em equilíbrio térmico à temperatura absoluta T [31]. Josiah Willard Gibbs desenvolveu os fundamentos da ME baseado no conceito de *ensemble*, que seria a coleção de todos os estados possíveis de um sistema que são diferentes microscopicamente mas têm o mesmo estado macroscópico. Nessa perspectiva, cada estado microscópico tem a mesma distribuição de probabilidade e o sistema é descrito por uma função de

distribuição. Por outro lado, Ludwig Boltzmann desenvolveu os fundamentos da ME baseado no conceito atomístico da matéria. Nessa perspectiva, conhecendo o estado microscópico do sistema, definido pelas posições $(\boldsymbol{r})$ e momentos $(\boldsymbol{p})$ ou velocidades $(\boldsymbol{v})$, temos o espaço de fases do sistema, no qual podemos calcular observáveis, escrevendo-os como funções das posições e momentos.

Quando realizamos uma simulação computacional atomística, obtemos informações no nível microscópico (posições atômicas e velocidades), mas nosso interesse está em propriedades que podem ser mensuráveis (macroscópicas). Então como fazer a conexão entre os dados gerados por uma simulação atomística com as propriedades físicas medidas, como temperatura, pressão, expansão térmica etc.? Como dito anteriormente, essa ponte é feita pela Mecânica Estatística. Embasado na ME, nosso objetivo é explorar as propriedades macroscópicas de um sistema através de dados gerados por simulações microscópicas.

Do ponto de vista experimental, quando realizamos uma medida, temos acesso à média de determinado observável num *ensemble* (acesso aos macroestados do sistema), que é dada pela integração do observável (O) sobre todos os momentos $(\boldsymbol{p})$ e todas as posições $(\boldsymbol{r})$, com um peso dado pela função de probabilidade (P):

$$\langle O \rangle = \int P(\boldsymbol{p}^N, \boldsymbol{r}^N)\, O(\boldsymbol{p}^N, \boldsymbol{r}^N)\, d\boldsymbol{p}^N d\boldsymbol{r}^N \tag{3.1}$$

Do ponto de vista das simulações atomísticas, temos acesso à média temporal de determinado observável, dada por:

$$\overline{O} = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int_0^t O(t')\, dt' \tag{3.2}$$

O fato é que temos uma relação entre esses dois valores, dada pela hipótese ergódica [32], que afirma que a média do *ensemble* é igual à média temporal. Essa hipótese justifica o uso de simulações atomísticas para obtenção de propriedades macroscópicas: conhecendo o espaço de fases e as médias temporais, somos capazes de conhecer as propriedades macroscópicas do sistema. Na prática, não precisamos esperar um intervalo de tempo infinito (como exigido na equação 3.2) para calcular a média temporal, basta esperarmos um tempo suficientemente longo para que o sistema atinja o equilíbrio.

Nos capítulos seguintes, vamos explorar mais detalhadamente as técnicas atomísticas, mostrando os fundamentos físicos em que se baseiam, o contexto histórico em que foram desenvolvidas, como as propriedades de interesse são calculadas e algumas aplicações e limitações de tais métodos. Começamos explorando as técnicas de Hartree-Fock e da Teoria do Funcional da Densidade, que são baseadas na Mecâ-

nica Quântica e então explanamos sobre as técnicas de Dinâmica Molecular e Monte Carlo, na perspectiva da Mecânica Clássica.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS BASEADAS EM MECÂNICA QUÂNTICA

No mundo microscópico, o estado quântico de uma partícula é descrito por uma função de onda complexa $\psi(\boldsymbol{r}, t)$. Se estamos trabalhando com estados estacionários (com energia bem definida), obtemos a função de onda e as possíveis energias E resolvendo a equação de Schrödinger (ES) independente do tempo:

$$\mathcal{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{4.1}$$

Onde $\mathcal{H}$ é o hamiltoniano do sistema. No caso de um sistema com apenas um elétron, como o átomo de hidrogênio:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{Ne}(\boldsymbol{r}) \tag{4.2}$$

Onde o primeiro termo representa a energia cinética e $V_{Ne}(\boldsymbol{r})$ a energia de interação entre o elétron e o núcleo. O fato de haver simetria esférica e o potencial de interação depender apenas da distância entre o núcleo e o elétron nos permite utilizar a técnica de separação de variáveis, escrevendo a solução geral como um produto de três funções $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$. Isso transforma a equação diferencial parcial inicial em três equações diferenciais ordinárias, que podem ser resolvidas utilizando métodos advindos da teoria de equações diferenciais. A princípio, podemos estudar qualquer sistema de uma partícula sob ação de qualquer potencial (mola, Coulomb, degrau, barreira etc.). Como tratar o problema de duas ou mais partículas? O fato é que quando o número de elétrons do sistema é maior que um, temos termos adicionais no hamiltoniano devido às interações eletrônicas, e resolver a ES para esses casos é um problema intratável. Ou seja, sabemos escrever a ES, mas não resolvê-la. Essa situação foi apontada por Paul Dirac em seu trabalho intitulado: *Quantum mechanics of many-electron systems* [33]:

> As leis físicas fundamentais necessárias para a teoria matemática de uma grande parte da física e de toda a química estão, portanto, completamente

> conhecidas, e a dificuldade é apenas que a aplicação exata dessas leis leva à equações muito complicadas para serem resolvidas. Portanto, torna-se desejável que métodos práticos aproximados da aplicação da Mecânica Quântica sejam desenvolvidos, o que pode levar a uma explicação das principais características de sistemas atômicos complexos sem muitos cálculos. (DIRAC, 1929, p.714, tradução nossa).

Nos casos de átomos multieletrônicos ou moléculas, podemos usar métodos *ab initio* (de primeiros princípios), que são métodos derivados diretamente de princípios teóricos, sem referência a nenhum dado experimental. Esses métodos tentam encontrar uma solução aproximada para a ES.

Uma das simplificações utilizadas quando estamos tratando de um problema envolvendo muitos núcleos e elétrons é a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), que consiste em separar a função de onda nuclear da função de onda eletrônica $(\psi(\boldsymbol{r}) = \psi_e \psi_N)$, com a justificativa que os elétrons possuem massa muito menor do que os núcleos e se adaptam quase que instantaneamente ao movimento destes. Assim, ao invés de resolver a ES para todas as partículas simultaneamente, resolvemos primeiramente para os elétrons[1] e depois lidamos com a parte nuclear. Levando em conta que o termo de interação núcleo-núcleo é constante, a aproximação de BO e negligenciando efeitos relativísticos e interações magnéticas (como o acoplamento spin-órbita), o hamiltoniano eletrônico de um sistema formado por M núcleos com N elétrons, e números atômicos Z_K $(K = 1, 2, 3, \ldots, M)$, em unidades atômicas[2], é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{K=1}^{M} \frac{Z_K}{r_{iK}} \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{4.3}$$

Onde $r_{iK} = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_K|$ e $r_{ij} = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|$, sendo $\boldsymbol{R}_K$ a posição de cada núcleo e $\boldsymbol{r}_{i,j}$ a posição de cada elétron. Na equação (4.3) o primeiro termo da esquerda representa a energia cinética do sistema, o segundo a energia de interação eletrostática núcleo-elétron e o último o termo de interação elétron-elétron. Nesse caso, o termo de repulsão $1/r_{ij}$ nos impede de utilizar separação de variáveis, como no átomo de hidrogênio. Nessa situação, não sabemos como chegar numa solução analítica, então precisamos fazer uso de aproximações via cálculos numéricos de funções de onda aproximadas.

Nas sequência, vamos apresentar duas alternativas para se obter tais aproximações via cálculos numéricos. O método de Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade.

---

[1] A partir de agora vamos omitir o subscrito *e* da função de onda, de tal forma que ψ irá representar a função de onda eletrônica.

[2] Unidades atômicas nos permitem escrever hamiltonianos de uma maneira muito mais "limpa". No restante deste trabalho, todos os hamiltonianos serão escritos nesse sistema de unidades, exceto caso seja dito o contrário.

4.1 HARTREE-FOCK - HF

Em 1927, logo após Schrödinger ter publicado sua famosa equação, Douglas Hartree propôs uma outra maneira de estudar um sistema de átomos envolvendo muitos elétrons. Sua proposta foi utilizar o modelo de partículas independentes (sugerido por Bohr em 1923) e o método variacional para o hamiltoniano de muitos elétrons, tendo como função "teste" (*ansatz*) o produto de funções de onda descrevendo o movimento de cada elétron individualmente (orbitais φ_i), que ficou conhecido como produto de Hartree [34]:

$$\psi(\boldsymbol{r_1}, \boldsymbol{r_2}, \ldots, \boldsymbol{r_N}) = \varphi_1(\boldsymbol{r_1})\varphi_2(\boldsymbol{r_2})\ldots\varphi_N(\boldsymbol{r_N}) = \prod_{i=1}^{N} \varphi_i(\boldsymbol{r_i}) \tag{4.4}$$

Ao impor que a função de onda total pode ser escrita como um produto de orbitais monoeletrônicos, tratando os elétrons com funções de onda independentes, o método de Hartree não leva em consideração a correlação eletrônica, ou seja, o movimento de um elétron independe do movimento dos outros. A questão agora se resume a encontrar as funções orbitais φ_i. Para tanto, partimos da expressão para a energia total do sistema $\langle\psi|\mathcal{H}|\psi\rangle$, com ψ dado pela equação (4.4) e $\mathcal{H}$ dado pela equação (4.3). O princípio variacional afirma que a energia obtida com uma função de onda arbitrária (normalizada e que satisfaça certas condições de contorno apropriadas) é sempre maior ou igual que a energia obtida com a função exata do hamiltoniano (energia exata do estado fundamental), ou seja:

$$\langle\psi|\mathcal{H}|\psi\rangle \geq E_0 \tag{4.5}$$

Com esse princípio, pode-se mostrar [35, 36] que minimizando a energia em relação a variações em cada função orbital, impondo-se o vínculo de ortonormalização das autofunções e empregando-se o método de multiplicadores de Lagrange, chega-se num conjunto de equações denominadas equações de Hartree:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{M}\frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{j\neq i}\mathcal{J}_j(i)\right\}\varphi_i(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_i\varphi_i(\boldsymbol{r}_i) \tag{4.6}$$

Em palavras gerais, a solução do conjunto de N equações fornece os orbitais $\{\varphi_i\}$ que minimizam o funcional $E[\psi] = \langle\psi|\mathcal{H}|\psi\rangle$. Os dois primeiros termos do lado esquerdo da equação (4.6) representam a energia cinética de cada elétron i e a energia potencial de interação de tal elétron com os núcleos, respectivamente. Já o termo $\mathcal{J}_j(i)$ é o operador de Coulomb, definido como:

$$\mathcal{J}_j(i)\varphi_i(\boldsymbol{r_i}) = \left[\int d\boldsymbol{r_j}\varphi_j^*(\boldsymbol{r_j})\frac{1}{r_{ij}}\varphi_j(\boldsymbol{r_j})\right]\varphi_i(\boldsymbol{r_i}) \tag{4.7}$$

Esse termo surge devido a distribuição de carga dos elétrons e representa a energia potencial Coulombiana média devido os $(N-1)$ elétrons restantes. Os elétrons dentro da molécula são vistos como uma distribuição suave de carga negativa. O operador de Coulomb considera a interação de um elétron com a nuvem eletrônica global, de tal forma que não é levado em conta a correlação eletrônica, ou seja a interação elétron-elétron, mas sim uma interação média. Portanto, no método de Hartree cada elétron se move sob ação de um potencial efetivo, representando a atração do núcleo e o efeito médio da repulsão. Essa é a essência do método de Hartree. Definindo o operador de Hartree $\hat{f}(i)$ atuando no elétron i como sendo o termo entre chaves da equação (4.6), podemos reescrever as equações de Hartree como:

$$\hat{f}(i)\varphi_i(\boldsymbol{r_i}) = \varepsilon_i\varphi_i(\boldsymbol{r_i}) \tag{4.8}$$

O que foi feito até aqui é transformar um problema de muitos elétrons em um problema de N equações do tipo equação de Schrödinger, uma para cada elétron. A resolução da equação (4.8) consiste em encontrar as autofunções φ_i do operador $\hat{f}(i)$ e seus respectivos autovalores de energia ε_i. Fica evidente que encontrar essas soluções é inviável analiticamente, de tal forma que o método de Hartree é essencialmente numérico. Para encontrar as funções orbitais precisamos encontrar o potencial efetivo. Para encontrar o potencial efetivo precisamos das funções orbitais. Num primeiro momento isso pode parecer um problema sem solução. Entretanto, Hartree utilizou-se engenhosamente de uma alternativa conhecida como método do campo autoconsistente (SCF - do inglês *Self-Consistent Field*). Primeiramente escolhemos uma configuração inicial $\{\varphi_i^{(0)}\}$ para as autofunções $\varphi_1(\boldsymbol{r_1}), \varphi_2(\boldsymbol{r_2}), \ldots, \varphi_N(\boldsymbol{r_N})$, que podem descrever razoavelmente o problema (tipicamente utiliza-se uma combinação linear dos orbitais do átomo de hidrogênio, que são obtidos analiticamente através da resolução da ES). A partir dessa escolha calcula-se a primeira versão do operador de Coulomb $\mathcal{J}_j^{(1)}(i)$ por meio da equação (4.7) e encontra-se o potencial efetivo. Substitui-se o potencial encontrado na equação (4.6) e resolve-se o problema de autovalor. Como resultado, têm-se um novo conjunto de autofunções $\{\varphi_i^{(1)}\}$ (uma versão melhorada do "chute" inicial) que pode ser utilizado para calcular novamente o potencial efetivo. Com esse novo potencial encontrado, retorna-se na equação (4.6) e encontra-se um novo conjunto de autofunções $\{\varphi_i^{(k)}\}$. Esse processo iterativo continua até que não hajam variações (dentro de certos critérios estabelecidos) no potencial e no conjunto de autofunções. Quando isso acontece, têm-se então o melhor conjunto de orbitais que descrevem o problema. Em suma, Hartree exigiu que o campo médio final calculado a partir da distribuição de carga fosse autoconsistente com o campo considerado inicialmente [34].

Na aproximação de Hartree, a energia total do sistema não é obtida apenas somando todas as energias dos orbitais eletrônicos (ε_i). Quando calculamos (ε_1) através da equação (4.6) estamos considerando uma energia potencial média entre os elétrons 1 e 2, 1 e 3,..., 1 e n. Quando calculamos (ε_2), consideramos um potencial médio entre os elétrons 2 e 1, 2 e 3,..., 2 e n, de tal forma que $\sum_i \varepsilon_i$ levaria em consideração cada repulsão intereletrônica (média) duas vezes. Para compensar a contagem dupla, a energia de repulsão elétron-elétron deve ser subtraída. Portanto, a energia total será dada por:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} \mathcal{J}_{ij} \tag{4.9}$$

A energia orbital (ε_i) é interpretada como sendo um valor aproximado para a energia de ionização do i-ésimo elétron do sistema, sob a suposição que todos os outros autoestados não mudam quando o elétron do orbital $\varphi_i(\boldsymbol{r}_i)$ é retirado [37].

Apesar do método de Hartree fornecer a energia total, a energia de ionização e os orbitais, seus resultados não são muito precisos. Isso vem, em parte, pelo fato do produto de Hartree não levar em consideração que a função de onda total é composta por uma parte espacial e outra de *spin*. Em outras palavras, esse produto não leva em conta que a função de onda de um conjunto de férmions indistinguíveis deve ser antissimétrica (mudar de sinal se dois elétrons são trocados de posição). Por conta disso, na década de 1930 esse método foi reformulado por Vladmir Fock e John Slater, para se considerar o caráter antissimétrico dos elétrons, dando origem ao chamado método Hartree-Fock [34]. Slater mostrou que, como uma primeira aproximação, uma função de onda pode ser descrita como um determinante de funções *spin-orbitais*. Fock desenvolveu a forma explícita do operador de Fock, que atua na função de onda para calcular os níveis de energia atômicos ou moleculares.

O orbital espacial não é suficiente para descrever completamente um elétron, já que também temos que especificar seu *spin*. Se temos duas funções ortonormais $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ representando o *spin up* e *spin down*, respectivamente, podemos definir a função *spin-orbital* $\chi(\boldsymbol{x}) = \chi(\boldsymbol{r}, \omega)$ que descreve simultaneamente o *spin* e a distribuição espacial das partículas. Para cada orbital espacial $\varphi_i(\boldsymbol{r}_i)$ têm-se duas possibilidades:

$$\chi_i(\boldsymbol{x}_i) = \begin{cases} \varphi_i(\boldsymbol{r}_i)\alpha(\omega) \\ \varphi_i(\boldsymbol{r}_i)\beta(\omega) \end{cases} \tag{4.10}$$

Para construir uma função de onda antissimétrica a partir dos *spin-orbitais*, podemos usar um determinante de Slater, proposto por J. Slater em 1929 e dado por:

$$\Phi(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \ldots, \boldsymbol{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\boldsymbol{x}_1) & \chi_1(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \chi_1(\boldsymbol{x}_N) \\ \chi_2(\boldsymbol{x}_1) & \chi_2(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \chi_2(\boldsymbol{x}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_N(\boldsymbol{x}_1) & \chi_N(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \chi_N(\boldsymbol{x}_N) \end{vmatrix} \tag{4.11}$$

Dessa forma, fica incorporado na função de onda o caráter antissimétrico dos elétrons, que proíbe que dois férmions ocupem o mesmo estado quântico, imposto pelo princípio de exclusão de Pauli. A saber, em sistemas moleculares cada orbital é preenchido por dois elétrons, um com *spin up* e outro com *spin down*. Essa propriedade fez com que duas metodologias surgissem para resolver as equações de HF. No método HF irrestrito (UHF - do inglês *Unrestricted Hartree–Fock*) tratamos de um número arbitrário de elétrons, de tal forma que nenhuma restrição é feita em relação aos orbitais moleculares, ou seja, acoplamos (isto é, não separamos) as coordenadas espaciais e de *spin* no determinante de Slater, de tal forma que podemos ter alguns dos elétrons desemparelhados. Já no método HF restrito (RHF - do inglês *Restricted Hartree-Fock*), restringimos que cada orbital espacial seja associado a dois elétrons, um com *spin* α e outro com *spin* β, de tal forma que o átomo ou molécula se encontra numa casca fechada com todos os orbitais duplamente ocupados (todos os elétrons estão emparelhados). Evidentemente, esse método é utilizado para sistemas com um número par de elétrons (camada fechada) e portanto é mais fácil. Podemos utilizar qualquer número de determinantes de Slater para descrever ψ. A aproximação mais simples consiste em representar a função de onda como um único determinante, de tal forma que cada estado eletrônico é representado por uma única configuração $\psi \approx \Phi$. A consequência dessa aproximação é a negligenciação da correlação eletrônica.

Seguindo um procedimento semelhante para se deduzir a equação de Hartree, pode-se mostrar [36] que utilizando agora a função de onda dada pelo determinante de Slater e aplicando-se o método variacional para minimizar o funcional da energia $E[\psi] = \langle\psi|\mathcal{H}|\psi\rangle$, chega-se num conjunto de equações independentes de *spin*,[3] denominadas equações de HF:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{M} \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{j \neq i} \left[\mathcal{J}_j(i) - \mathcal{K}_j(i) \right] \right\} \varphi_i(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\boldsymbol{r}_i) \tag{4.12}$$

Assim como na equação de Hartree, os dois primeiros termos do lado esquerdo da equação (4.12) representam a energia cinética de cada elétron e a energia potencial de interação com os núcleos, respectivamente, o terceiro termo é o operador de

[3] O procedimento padrão considerando $\chi_i(\boldsymbol{x}_i)$ leva à uma equação similar a esta [34], mas como podemos separar a parte espacial da parte de *spin* conforme a equação (4.10), a equação de HF dependente apenas da coordenada espacial se torna mais conveniente.

Coulomb representando a repulsão eletrônica média, por último têm-se um termo extra, o operador de troca ou *exchange* $\mathcal{K}_j(i)$, que não possui análogo clássico e surge devido a natureza indistinguível das partículas quânticas, sendo definido por:

$$\mathcal{K}_j(i)\varphi_i(\boldsymbol{r_i}) = \left[\int d\boldsymbol{r_j}\varphi_j^*(\boldsymbol{r_j})\frac{1}{r_{ij}}\varphi_i(\boldsymbol{r_j})\right]\varphi_j(\boldsymbol{r_i}) \tag{4.13}$$

Note que o operador de troca, diferentemente do de Coulomb, depende do orbital φ_i em que atua. Além disso, percebe-se que para $j = i$ os termos de Coulomb e de troca são iguais (compare (4.7) com (4.13)), de tal forma que no método de HF não é considerado a autointeração, ou seja, o elétron interagindo com ele mesmo, uma vez que para esse caso os termos diagonais dos operadores se cancelam na expressão (4.12).

Considerando que os termos de interação eletrostática gerado pelos núcleos e pelos elétrons podem ser agrupados em um termo geral $V_c(\boldsymbol{r}_i)$ que representa o potencial Coulombiano total (devido às interações núcleo-elétron e elétron-elétron), e que o termo de troca pode ser representado por um potencial $V_x^i(\boldsymbol{r}_i)$, podemos reescrever as equações de HF na seguinte forma:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ef}(\boldsymbol{r}_i)\right\}\varphi_i(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_i\varphi_i(\boldsymbol{r}_i) \tag{4.14}$$

Ou seja, temos uma equação do tipo ES para uma partícula se movendo sob um potencial efetivo $V_{ef}(\boldsymbol{r}_i) = V_c(\boldsymbol{r}_i) + V_x^i(\boldsymbol{r}_i)$ que contém contribuições Coulombianas e de troca.

Definindo o operador de Fock $\mathcal{F}(i)$ como sendo o termo entre chaves da equação (4.12), podemos reescrever as equações de Hartree-Fock como:

$$\mathcal{F}(i)\varphi_i(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_i\varphi_i(\boldsymbol{r}_i) \tag{4.15}$$

A resolução da equação (4.15) consiste em encontrar as autofunções $\varphi_i(\boldsymbol{r}_i)$ do operador $\mathcal{F}(i)$ e seus respectivos autovalores de energia ε_i. O procedimento para encontrar as soluções da equação (4.15) segue os mesmos passos utilizados para resolver a equação de Hartree, ou seja, através de um método autoconsistente, aonde agora têm-se um termo extra (o termo de troca) no cálculo do potencial efetivo.

Assim como no método de Hartree, a energia total no método HF não é dada pela soma das energias orbitais, pelo mesmo argumento de estarmos contando a energia de repulsão média duas vezes. A expressão para a energia do sistema é:

$$E = \sum_{i}^{N} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j>i} [\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}] \tag{4.16}$$

Assim como na equação de Hartree, o termo ε_i é interpretado como sendo (de forma aproximada) a energia necessária para remover um elétron do orbital $\varphi_i(\boldsymbol{r}_i)$ sob a suposição que os outros elétrons não se reorganizam.

O método HF segue o mesmo raciocínio que o método de Hartree, utiliza o princípio variacional para minimizar a energia e então se obter a melhor função de onda. A principal diferença entre o método de Hartree e de Hartree-Fock é que nesse último representamos a função de onda como um determinante de Slater com componentes de spin-orbital ao invés de um simples produto de orbitais espaciais. Como consequência disso, o cálculo para o campo Coulombiano médio no método de Hartree envolve somente a integral de Coulomb, enquanto no método HF temos $\mathcal{J}$ e o termo de troca $\mathcal{K}$, que surge devido a natureza indistinguível das partículas. Variacionalmente pode-se considerar que a energia eletrônica obtida pelo método Hartree-Fock está mais próxima do valor exato do que a energia obtida pelo método de Hartree e, portanto, $E_{\text{Hartree-Fock}} < E_{\text{Hartree}}$. Apesar disso, o termo de troca que aparece no método HF não é facilmente resolvível, uma vez que depende do orbital em que está atuando, o que torna difícil encontrar as funções orbitais através do método autoconsistente. Para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons é possível resolver a equação (4.15) numericamente, porém, mesmo o método autoconsistente não é viável para sistemas maiores. Uma alternativa, primeiramente proposta por Slater em 1929 e depois formalizada por Clemens C. J. Roothaan em 1951 [38] é expandir as funções de onda de 1-elétron (orbital se considerar apenas coordenadas espaciais ou *spin-orbital* se incluir também coordenadas de *spin*) em termos de funções de base, um método conhecido como método de combinação linear de orbitais atômicos:

$$\varphi_i = \sum_{i}^{K} \alpha_{j,i} \phi_i \tag{4.17}$$

Colocando isso dentro da equação de Hartree-Fock, chega-se [38] na equação de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) ou equação de Roothaan:

$$\boldsymbol{FC} = \boldsymbol{SC\epsilon} \tag{4.18}$$

Onde $\boldsymbol{F}$ é a matriz de Fock, $\boldsymbol{C}$ a matriz de coeficientes, $\boldsymbol{S}$ a matriz de recobrimento e $\boldsymbol{\epsilon}$ a energia dos orbitais. Assim como nas equações de Hartree e de Hartree-Fock, a equação de Roothaan deve ser resolvida numericamente através de um método autoconsistente, uma vez que a matriz de Fock depende da matriz $\boldsymbol{C}$.

O método de HF possui aplicações principalmente na Física Atômica e Molecular e em Química Quântica, como uma alternativa para resolução da equação de Schrödinger para átomos, moléculas, nanoestruturas e sólidos. Com essa técnica podemos obter propriedades eletrônicas tais como: geometria de equilíbrio [39], energias [40, 41], afinidade eletrônica [42], potencial de ionização [43], momentos de dipolo [44] etc. Além disso, uma generalização deste método é utilizada na Física Nuclear, para estudar sistemas quânticos fermiônicos [45].

O método HF apresenta basicamente dois problemas: (i) assume que a função de onda total pode ser representada por um único determinante de Slater, quando na verdade, uma função de onda antissimétrica em geral deve ser escrita em termos de um conjunto completo de determinantes. Fisicamente falando, essa aproximação assume que cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, chamado potencial autoconsistente, que considera as interações de um elétron com os outros elétrons através de uma média, mas os detalhes das interações particulares entre cada par de elétrons ficam perdidos, ou seja, esse método não leva totalmente[4] em conta a correlação eletrônica, de tal forma que a energia fornecida por ele é um pouco maior do que a energia exata; (ii) possui imprecisão devido a aproximação de expandir os orbitais num conjunto de base finito, visto que o cálculo exato exige um conjunto de base completo infinito. Na prática procuramos adicionar o maior número de funções possíveis, a fim de representar o problema da melhor forma possível, estabelecendo um equilíbrio entre precisão e custo computacional. Para tentar resolver esses dois problemas advindos do método de HF, duas novas classes de métodos surgiram ao longo dos anos: a primeira, ainda baseada em primeiros princípios, é chamada de métodos pós-Hartree-Fock [46]. Esses métodos constituem uma versão melhorada do método HF, adicionando nos cálculos a correlação eletrônica e geralmente são utilizados em problemas envolvendo moléculas com poucos elétrons. A segunda classe é chamada de métodos semiempíricos [47]. Esses métodos assumem várias simplificações baseadas em resultados teóricos, além de utilizar alguns dados experimentais (não sendo, portanto, métodos *ab initio*) e geralmente são utilizados em problemas envolvendo inúmeras moléculas pequenas [48] ou poucas macromoléculas, nos quais o método Hartree–Fock é muito caro computacionalmente.

Historicamente, o método HF foi um precursor de muitos métodos mais precisos utilizados atualmente. O que chama a atenção na proposta de Hartree é a ideia de determinar a distribuição eletrônica de átomos empregando a formulação de partículas independentes e resolvendo as equações diferenciais por meio de métodos numéricos. Atualmente, esse tipo de procedimento pode ser posto em prática sem muitas compli-

[4] O método de Hartree não leva em conta nenhuma forma de correlação eletrônica, porém, no método de Hartree-Fock, por considerar que a função de onda total de um sistema de férmions deve ser antissimétrica, pode ser considerado que existe algum tipo de correlação eletrônica.

cações para diversas aplicações utilizando ferramentas computacionais, entretanto, na época de Hartree computadores eram apenas um sonho tecnológico que só viria a se tornar realidade na década de 1940. Por essa razão, pode-se dizer que Hartree foi um visionário, no sentido que anteviu o advento do uso de computadores para resolução de problemas de estrutura eletrônica através de métodos numéricos.

Na próxima seção, veremos como um novo conjunto de ideias, baseadas numa descrição quântica de um sistema, por meio da densidade eletrônica (ao invés da função de onda) surgiu com o intuito de incorporar efeitos de correlação no potencial efetivo e ao mesmo tempo diminuir custos computacionais.

4.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT

No método Hartree-Fock as propriedades de interesse são obtidas a partir da função de onda, que carrega toda a informação necessária para descrever o sistema. Entretanto, problemas envolvendo muitos átomos exigem um custo computacional enorme, mesmo quando são feitas algumas aproximações. Uma possível maneira de diminuir o custo computacional é reduzir o número de coordenadas de integração. A função de onda de um sistema contendo N elétrons depende de $3N$ coordenadas (x, y e z para cada elétron), enquanto a densidade eletrônica $\rho(\boldsymbol{r})$ depende apenas das três coordenadas espaciais, independente do número de elétrons envolvidos. Com esse princípio, ideias de utilizar a densidade eletrônica para se obter informações sobre um sistema multieletrônico começaram a surgir por volta de 1927, com o modelo de Thomas-Fermi, desenvolvido independentemente por Llewellyn Thomas e Enrico Fermi. Nesse modelo, a energia do sistema é aproximada por um funcional da densidade, idealizado a partir do modelo de gás de elétrons homogêneo e não interagente. Evidentemente, essa aproximação não levava em consideração efeitos de correlação e troca entre os elétrons, além de que seus fundadores não deram uma justificativa plausível para considerar a densidade eletrônica como uma variável fundamental. Desse modo, tal modelo não fornecia boas previsões para sistemas moleculares. Em 1930 Paul Dirac melhorou o modelo de Thomas-Fermi adicionando termos de troca, dando origem ao modelo de Thomas-Fermi-Dirac. Ainda assim, esse modelo não mostrava que a energia é um funcional da densidade, mostrava apenas que, após algumas aproximações, ela poderia ser escrita como tal. Foi somente em 1964 que Pierre Hohenberg e Walter Kohn, baseados nas ideias de Thomas e Fermi, publicaram um artigo [49] mostrando que a densidade eletrônica pode ser considerada uma variável básica, de tal forma que todas as propriedades do sistema podem ser consideradas funcionais exclusivos da densidade do estado fundamental.[5] Assim, todas as informações do sistema são trans-

[5] Como a abordagem da DFT feita neste trabalho será baseada no estado fundamental, $\rho(\boldsymbol{r})$ representará a densidade eletrônica do estado fundamental.

feridas da função de onda para a função densidade eletrônica. As ideias de Hohenberg e Kohn podem ser resumidas em dois teoremas básicos, conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn (HK):

Teorema 1 (Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn) *O potencial externo $V_{ex}(\boldsymbol{r})$ sentido pelos elétrons de um sistema de partículas interagentes é determinado, exceto por uma constante, univocamente pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\boldsymbol{r})$ do sistema [49].*

A prova desse teorema é feita por contradição (ou absurdo), tendo como premissa o fato de que dois potenciais externos que diferem por apenas uma constante aditiva podem levar à mesma densidade eletrônica [49]. O número de elétrons é determinado via normalização da densidade eletrônica, integrando-a sobre todo espaço, a saber:

$$N = \int \rho(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \tag{4.19}$$

Uma vez que a densidade determina o potencial externo de forma unívoca e o número de elétrons do sistema, o hamiltoniano (equação (4.20)) é inteiramente determinado, de tal forma que as funções de onda dos muitos corpos são determinadas, e com isso têm-se que qualquer informação do sistema pode ser conhecida (ver esquema na Figura 4.1). Nesse caso, o hamiltoniano é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ex}(\boldsymbol{r}_i) \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{4.20}$$

Ou seja, o teorema vale para qualquer sistema de partículas interagentes sob ação de um potencial externo V_{ex}. Um caso especial desse potencial é aquele gerado por um conjunto de núcleos estáticos (compare as equações (4.20) e (4.3)).

FIGURA 4.1 – Esquema representando a ideia central da DFT: a densidade eletrônica determina de forma unívoca o potencial externo, que leva à obtenção das propriedades do sistema.

$$\rho(\boldsymbol{r}) \rightarrow N, V(\boldsymbol{r}) \rightarrow \mathcal{H} \rightarrow \psi \rightarrow \text{observáveis}$$

Fonte: O autor (2021).

Então, do teorema (1) segue o corolário:

Corolário 1 *Qualquer observável do sistema pode ser determinado a partir da função $\rho(\boldsymbol{r})$.*

Como consequência disso, segue que a energia do estado fundamental (e qualquer outro observável) é um funcional da densidade eletrônica.

Esse teorema garante que podemos escrever a energia como um funcional da densidade do estado fundamental, mas não garante que essa densidade é realmente a do estado fundamental, o que levou Hohenberg e Konh a provarem que para qualquer função tentativa $\rho_t(\boldsymbol{r})$ que satisfaça as condições de contorno: $\int \rho_t(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} = N$ e $\rho_t(\boldsymbol{r}) \geq 0$, leva à desigualdade $E\left[\rho_t(\boldsymbol{r})\right] \geq E_0$, de tal forma que a densidade eletrônica exata para o estado fundamental é aquela que minimiza esse funcional. Assim como no método HF, Hohenberg e Kohn propuseram utilizar o princípio variacional para minimizar o funcional da energia, agora escrito em função da densidade eletrônica, ao invés da função de onda. O segundo teorema de Hohenberg-Kohn garante que:

Teorema 2 (Segundo teorema de Hohenberg-Kohn) *Para qualquer potencial externo $V_{ex}(\boldsymbol{r})$, a energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global deste funcional. Portanto, a densidade eletrônica exata do estado fundamental é aquela que que minimiza o funcional de energia $E\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]$ [49].*

A prova desse teorema tem como argumento que se a densidade for diferente da do estado fundamental, então ela provém de uma função de onda que não é do estado fundamental e portanto $E\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]$ será maior que a energia do estado fundamental [49]. Como consequência desse teorema, segue que:

Corolário 2 *O funcional $E\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]$ sozinho é suficiente para determinar e energia e a densidade eletrônica do estado fundamental.*

De acordo com esses teoremas o funcional da energia é escrito como[6]:

$$E_{HK}\left[\rho\right] = T\left[\rho\right] + V_{ee}\left[\rho\right] + V_{Ne}\left[\rho\right] = F_{HK}\left[\rho\right] + V_{ex}\left[\rho\right] \tag{4.21}$$

Onde F_{HK} é chamado de funcional de Hohenberg-Konh e contém as contribuições de energia cinética T e da repulsão intereletrônica V_{ee}. O último termo representa o potencial externo devido a qualquer campo externo e a interação dos elétrons com os núcleos V_{Ne}.

Com esses dois teoremas, Hohenberg e Konh desenvolveram os fundamentos teóricos para a construção de uma teoria inovadora, independente da função de onda, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - do inglês *Density Functional Theory*). O princípio fundamental da DFT é que qualquer propriedade de um sistema de muitas

[6] A partir de agora vamos representar qualquer funcional da densidade como $f\left[\rho\right]$, omitindo a dependência da densidade com a posição $\boldsymbol{r}$.

partículas interagentes pode ser vista como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\boldsymbol{r})$, ou seja, uma função escalar da posição, denominada densidade eletrônica, em princípio, determina todas as informações necessárias para descrever o problema. O nome "funcional" vem do fato de que a energia do sistema depende de uma função, que por sua vez depende de variáveis, no caso $E[\rho(\boldsymbol{r})]$ (a energia depende da densidade eletrônica, que por sua vez depende da posição dos elétrons). No método HF a energia também era um funcional, mas da função de onda $E[\psi(\boldsymbol{r})]$. Apesar das melhorias feitas por Hohenberg e Konh nas ideias de Thomas-Fermi-Dirac, eles não mostraram como se obter a densidade eletrônica e consequentemente a energia do estado fundamental. Foi em 1965 que W. Kohn e L. J. Sham estabeleceram um método para conseguir tal feito.

Kohn e Sham propuseram resolver o impasse trocando-se o problema original de muitos corpos interagentes por um sistema auxiliar não interagente, e portanto mais fácil de se resolver. O então chamado *ansatz* de Kohn-Sham, define um sistema não interagente auxiliar (rotulado pelo índice NI) de tal forma que reproduza fielmente a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema interagente, que segundo os teoremas de HK, poderia ser usada para calcular as suas propriedades [50] (ver esquema na Figura 4.2).

FIGURA 4.2 – Representação pictórica do *ansatz* de Kohn-Sham. A notação KS indica a aplicação da proposta de Kohn-Sham, enquanto a notação HK indica a aplicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn.

$$V_{NI}(\boldsymbol{r}) \rightarrow \mathcal{H}_{NI} \rightarrow \psi_{NI} \rightarrow \rho_{NI}(\boldsymbol{r}) \overset{KS}{\rightarrow} \rho_{real}(\boldsymbol{r}) \overset{HK}{\rightarrow} N, V_{real}(\boldsymbol{r}) \rightarrow \mathcal{H}_{real} \rightarrow \psi_{real} \rightarrow \text{observáveis}$$

Fonte: O autor (2021).

Baseado nessa proposta, eles reescreveram a equação de Hohenberg-Konh para a energia do estado fundamental (equação (4.21)) em termos da energia cinética não interagente $T_s[\rho]$ e do potencial Coulombiano. Tais termos são subtraídos da energia cinética e do potencial elétron-elétron real, respectivamente, proporcionando desvios da energia cinética e do potencial elétron-elétron. Estes desvios são somados à energia cinética e o potencial elétron-elétron real, constituindo a parte não-clássica, representada pelo termo de troca e correlação (ou termo de *exchange*-correlação) $E_{xc}[\rho]$. A expressão encontrada por Kohn e Sham foi [50]:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ex}[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{4.22}$$

Onde:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i \rangle \tag{4.23}$$

é a energia cinética,

$$J\left[\rho\right] = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r}_1)\rho(\boldsymbol{r}_2)}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \tag{4.24}$$

é o termo de Coulomb, que representa a repulsão média dos elétrons,

$$V_{ex}\left[\rho\right] = \int \rho(\boldsymbol{r}) V(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \tag{4.25}$$

é o potencial externo gerado pelos núcleos e

$$E_{xc}\left[\rho\right] = T\left[\rho\right] - T_s\left[\rho\right] + V_{ee}\left[\rho\right] - J\left[\rho\right] \tag{4.26}$$

Minimizando o funcional da energia (equação (4.22)) com respeito à densidade, chega-se [50] num conjunto de equações denominado equações de Kohn-Sham (KS):

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ef}(\boldsymbol{r}_i)\right\}\psi_i(\boldsymbol{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\boldsymbol{r}_i) \tag{4.27}$$

Com $V_{ef}(\boldsymbol{r}_i) = \int \frac{\rho(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}\, d\boldsymbol{r} + V_{ex}(\boldsymbol{r}_i) + V_{xc}(\boldsymbol{r}_i)$ sendo o potencial efetivo. Note que assim como no método HF, o que foi feito aqui é transformar um problema de muitos corpos num problema de N equações, uma para cada elétron, se movendo sob ação de um potencial efetivo.

Ou ainda, definindo o hamiltoniano monoeletrônico de Kohn-Sham para um sistema não interagente como sendo o termo entre chaves da equação (4.27):

$$\mathcal{H}_{KS}\psi_i(\boldsymbol{r}_i) = \epsilon_i \psi_(\boldsymbol{r}_i) \tag{4.28}$$

As autofunções ψ_i são conhecidas como orbitais de Kohn-Sham e não possuem, a princípio, interpretação física, pois são construídos com o único propósito de obter a função densidade eletrônica:

$$\rho_{NI}(\boldsymbol{r}_i) = \sum_i^N |\psi_i|^2 \tag{4.29}$$

Nesse ponto, é interessante notar a semelhança entre as equações de KS e de HF: no método HF temos um funcional da energia dependendo da função de onda, minimizamos tal funcional e encontramos as equações de HF, que descrevem uma partícula independente sob ação de um potencial efetivo que contém o termo de energia cinética $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$, interação Coulombiana média $V_c(\boldsymbol{r}_i)$ (que incluiu todas as interações eletrostáticas elétron-elétron e elétron-núcleo) e o potencial de troca $V_x^i(\boldsymbol{r}_i)$;

o conjunto de soluções dessas equações fornecem os orbitais, que substituídos no determinante de Slater fornecem a função de onda do sistema, a qual podemos utilizar para calcular propriedades, de acordo com os postulados da Mecânica Quântica. No método DFT temos um funcional da energia dependendo da densidade eletrônica, minimizamos tal funcional e encontramos as equações de KS, que descrevem uma partícula independente sob ação de um potencial efetivo que contém o termo de energia cinética $-\frac{1}{2}\nabla_i^2$, interação Coulombiana $V_c(\boldsymbol{r}_i)$ e o potencial de troca-correlação $V_{xc}(\boldsymbol{r}_i)$; o conjunto de soluções dessas equações fornecem os orbitais de KS, que determinam a densidade eletrônica, que por sua vez, segundo os teoremas de HK, determinam todas as propriedades do sistema. A energia cinética e a energia Coulombiana são idênticas em ambos os métodos, sendo que a única diferença formal entre as equações de HF e de KS é o último termo do hamiltoniano. Na teoria de HF, por definição, o potencial de troca descreve somente efeitos de troca, e depende do orbital ψ_i que o operador de Fock está atuando. Na DFT, por construção, o potencial de troca-correlação contém todos os efeitos dos muitos corpos (troca e correlação) e não depende do orbital [51]. A Tabela 4.1 indica um paralelo entre as equações que regem ambos os métodos:

TABELA 4.1 – Paralelo entre as equações utilizadas no método Hartree-Fock e na DFT.

HF (1928,1930)	DFT (1964,1965)
$E = E[\psi]$	$E = E[\rho]$
$E = \int \psi^* \mathcal{H}_{HF} \psi \, d\tau$	$E = T_s[\rho] + V_{ex}[\rho] + J[\rho] + V_{xc}[\rho]$
$\psi = det\,\lvert\chi_1(\boldsymbol{x}_1)\chi_2(\boldsymbol{x}_2)\ldots\chi_n(\boldsymbol{x}_n)\rvert$	$\rho(\boldsymbol{r}_i) = \sum_i^N \lvert\psi_i\rvert^2$
$\frac{\partial E}{\partial \psi} = 0$	$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0$
$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_c(\boldsymbol{r}_i) + V_x^i(\boldsymbol{r}_i)\right\}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$	$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_c(\boldsymbol{r}_i) + V_{xc}(\boldsymbol{r}_i)\right\}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$

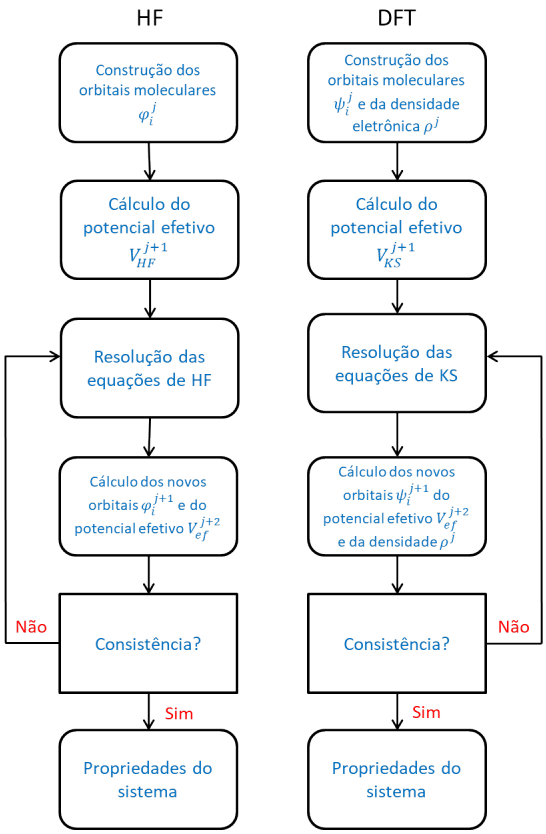
Fonte: Retirada da referência [51].

As equações de KS são, a princípio, exatas, uma vez que conseguem incorporar todos os efeitos de correlação eletrônica. Assim, se o termo de troca-correlação fosse conhecido, saberíamos resolver exatamente o problema de muitos corpos. O fato é que não se conhece uma expressão analítica para o termo de troca-correlação, de tal forma que aproximações via métodos empíricos são necessárias. Diversos trabalhos têm sido feitos para propor diferentes aproximações para tal termo. A aproximação mais simples é chamada Aproximação da Densidade Local (LDA - do inglês *Local Density Approximation*), que se baseia na representação do potencial de troca e correlação com caráter local, assumindo que a densidade eletrônica possui pouca dependência com a posição (varia muito pouco) e, portanto, pode ser tratada como um gás uniforme de elétrons. Para tentar corrigir o problema da dependência da posição do sistema, surgiu

a chamada Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que inclui o caráter não uniforme da densidade eletrônica, introduzindo uma função semi-local relacionada a um gradiente.

Assim como as equações de HF, as equações de KS são resolvidas numericamente através de um processo autoconsistente. O procedimento começa com uma função densidade tentativa (normalmente construída a partir de uma superposição de densidades atômicas) correspondente a um certo arranjo geométrico dos núcleos. Com esse "chute" inicial calcula-se o potencial Coulombiano. Utilizando uma aproximação conveniente para o potencial de troca-correlação, têm-se o potencial efetivo de modo que as equações de KS podem ser resolvidas. As soluções dessas equações são utilizadas para calcular uma nova densidade eletrônica, através da equação (4.29). Caso essa densidade seja autoconsistente com a anterior, têm-se convergência do resultado. Caso contrário, com essa última versão de ρ, calcula-se o potencial efetivo e resolve-se novamente as equações de KS, as quais fornecerão um novo conjunto de orbitais, que resultarão em uma nova densidade. O processo é realizado iterativamente até haver convergência (dentro de certos critérios estabelecidos). A Figura 4.3 mostra um paralelo entre a resolução das equações de HF e de KS através do processo autoconsistente.

FIGURA 4.3 – Fluxograma de aplicação do processo autoconsistente nos métodos HF e DFT.



Fonte: O autor (2021).

A DFT é utilizada principalmente na área de ciência dos materiais [52] e Química Quântica, para cálculos de propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas, mecânicas e químicas. Algumas propriedades que podem ser obtidas com essa técnica são: a energia total e eletrônica; constantes elásticas, piezoelétricas e dielétricas, como momento dipolar elétrico e magnético [53]; barreiras rotacionais de energia [54]; geometria molecular de equilíbrio [55]; potenciais de ionização [56]; afinidade eletrônica [57], eletronegatividade e reatividade [58]; frequências vibracionais harmônicas e intensidades de absorção no infravermelho [59]. Além disso, ela é utilizada no estudo de estruturas envolvendo constantes de acoplamento hiperfinas [60] e de ligações químicas [61], e na previsão de espectros fotoeletrônicos de ultravioleta [62], dentre muitas outras aplicações [63].

Tudo que foi discutido até aqui era para uma análise estática do estado fundamental de determinado sistema, porém, extensões da DFT têm surgido ao longo dos anos, tais como a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT - do inglês *Time Dependent Density Functional Theory*), que busca resolver a ES para potenciais dependentes do tempo; DFT para estados excitados; DFT dependente da temperatura; energias relativísticas na DFT; sistemas de muitos elétrons em campos magnéticos fortes dentre muitas outras que podem ser consultadas no capítulo 09 da referência [64].

A DFT tem se mostrado uma teoria promissora na descrição de sistemas moleculares. A grande vantagem da DFT em relação aos métodos *ab initio* padrões está no ganho de velocidade computacional e armazenamento de dados. Enquanto o estudo de um sistema arbitrário qualquer modelado por n funções de base exige um custo computacional da ordem de n^4 ou n^5 com métodos baseados no HF, o estudo desse sistema exige um esforço computacional da ordem de n^3 utilizando DFT. Dessa forma, esse método é extremamente útil na descrição de sistemas moleculares orgânicos, inorgânicos, metálicos e semicondutores. Claramente, a limitação e acuracidade da DFT se encontra nas aproximações para o potencial de troca e correlação. Investigações e trabalhos ainda estão sendo feitos com o intuito de obter funcionais mais precisos, encontrar novas extensões da DFT e melhorar as extensões já existentes.

CAPÍTULO 5

TÉCNICAS BASEADAS EM MECÂNICA CLÁSSICA

No mundo macroscópico, se queremos estudar um sistema de corpos formado por partículas puntiformes não muito massivas e nem com velocidades próximas à da luz, podemos usar a Mecânica Clássica. Em tal formalismo, buscamos a solução da equação de movimento (equação de Newton):

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{p}(t) = \boldsymbol{F}(t) \tag{5.1}$$

Ou seja, buscamos especificar o estado do sistema num instante de tempo t (descrito por $\boldsymbol{r}(t)$ e $\boldsymbol{p}(t)$) a partir das condições iniciais $\boldsymbol{r_0} = \boldsymbol{r}(t_0)$ e $\boldsymbol{p_0} = \boldsymbol{p}(t_0)$. Outra forma alternativa é utilizar o formalismo Lagrangeano ou Hamiltoniano. No caso do formalismo Lagrangeano, definimos a função Lagrangeana $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i) = T - V$, que é função das coordenadas generalizadas q_i e das velocidades generalizadas $\dot{q}_i$ (para cada grau de liberdade), com T sendo a energia cinética do sistema e V a potencial. A solução das equações de Lagrange (equação 5.2), a partir das condições iniciais $\{q_i(t_0), \dot{q}_i(t_0)\}$, fornece $\{q_i(t), \dot{q}_i(t)\}$, que definem o espaço de configurações do sistema, no qual é possível calcular observáveis físicos (o índice i corre sobre o número de graus de liberdade n):

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0 \tag{5.2}$$

No caso do formalismo Hamiltoniano, definimos a Hamiltoniana do sistema $\mathcal{H}(p_i, q_i) = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} = T + V$, onde $p_i = \dfrac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$ é definido como o momento conjugado à coordenada q_i. Com isso, a solução das equações de Hamilton (equação 5.3), a partir das condições iniciais $\{p_i(t_0), q_i(t_0)\}$, fornece $\{p_i(t), q_i(t)\}$, que formam o espaço de fases do sistema, no qual observáveis físicos podem ser calculados:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \qquad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \tag{5.3}$$

Resumindo, em Mecânica Clássica: a partir de certas condições inicias resolvemos a equação de Newton (ou as equivalentes de Lagrange ou Hamilton), obtemos as posições e momentos (ou velocidades) dos constituintes do sistema, que definem um espaço no qual podemos calcular observáveis físicos escrevendo estes como funções das posições e momentos (ou velocidades) [65].

Na sequência, vamos apresentar duas alternativas, do ponto de vista de simulações computacionais, para se obter propriedades de sistemas de muitos corpos acessando informações do espaço de fases, são elas a Dinâmica Molecular e o método de Monte Carlo.

5.1 DINÂMICA MOLECULAR - MD

No capítulo anterior mostramos algumas alternativas, do ponto de vista quântico, para tratarmos um sistema envolvendo muitos núcleos e elétrons. Vimos que aproximações são necessárias para contornar o problema (termo de repulsão) que aparece no hamiltoniano eletrônico. Mesmo sendo capazes de dar uma descrição satisfatoriamente boa para sistemas multieletrônicos, os métodos quânticos descritos anteriormente exigem um custo computacional muito alto para sistemas contendo muitos átomos, de tal forma que são inviáveis nesses casos. A pergunta que pode ser feita a seguir seria: se um tratamento quântico exige um custo computacional enorme, que tal a tentativa em descrever sistemas do ponto de vista da Mecânica Clássica? Algumas técnicas de simulações surgiram ao longo dos anos, baseadas na Mecânica Molecular (MM). A MM é um método que se refere ao tratamento de um sistema molecular do ponto de vista da Mecânica Clássica [66]. Nesse método a aproximação de Born-Oppenheimer é considerada válida e a energia potencial total é calculada como uma função exclusivamente das coordenadas nucleares, compondo um campo de forças que fornecerá a força de interação, uma vez que para um sistema conservativo têm-se que o negativo do gradiente da energia potencial determina a força de interação:

$$\boldsymbol{F} = -\nabla V(\boldsymbol{r}) \tag{5.4}$$

As suposições utilizadas na MM são [66]: os elétrons ao redor do núcleo e o próprio núcleo são vistos (em conjunto) como uma esfera perfeita, ou seja, não são considerados efeitos eletrônicos; a energia de interação depende de parâmetros experimentais como constantes de força e valores de equilíbrio; a energia de interação pode ser obtida através da soma de termos individuais, tais como energia de ligação, flexão de ângulo, energias de torção e interações de não ligação. A pergunta é: que campo de forças escolher para se ter uma boa aproximação da interação entre as partículas?

No caso da Mecânica Quântica, precisamos resolver a ES, na MM assumimos que a interação entre as partículas pode ser calculada através de um conjunto de equações pré-definidas chamado campo de forças universal, que contém certos parâmetros a serem ajustados. A expressão geral do campo de forças universal envolve basicamente dois grupos de interações: os termos intermoleculares e intramoleculares, relacionados à átomos ligados e não ligados, respectivamente. Os termos ligados são formados pela energia de ligação, angular e de torção (diedros), que estão representados nessa ordem na equação (5.5).

$$V_{\text{ligado}}(\boldsymbol{r_1, r_2, ..., r_N}) = \sum \frac{1}{2} k_b (b - b_0)^2 + \sum \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum \frac{1}{2} k_\phi \left[1 + \cos\left(n\phi - \delta\right)\right] \tag{5.5}$$

Os termos não ligados descrevem as interações de van der Waals (comumente representada pelo potencial de Lennard-Jones) e eletrostática, representada pelo potencial de Coulomb, e estão representados nessa ordem na equação (5.6).

$$V_{\text{não ligado}}(\boldsymbol{r_1, r_2, ..., r_N}) = \sum \left[\frac{C_{12}(ij)}{{r_{i,j}}^{12}} - \frac{C_6(ij)}{{r_{i,j}}^{6}} \right] + \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \tag{5.6}$$

Nas equações (5.5) e (5.6) os termos em azul estão relacionados com as posições e os termos em vermelho são os parâmetros a serem ajustados. Esses parâmetros são obtidos a partir de experimentos ou de simulações *ab initio* para sistemas pequenos. Quando os cálculos precisam fornecer detalhes mais específicos, são necessários potenciais baseados na Mecânica Quântica.

Há basicamente dois tipos de potenciais, o reativo e o não-reativo. A diferença entre eles é que no primeiro, a conectividade é determinada pelo cálculo da chamada ordem de ligação que, por sua vez, é calculada a partir das distâncias interatômicas, que são atualizadas em cada passo da simulação. No segundo caso, a conectividade é determinada previamente e não se altera ao longo da simulação.

A MM pode ser usada para estudar sistemas de moléculas que variam em tamanho e complexidade, desde sistemas pequenos até grandes sistemas biológicos ou conjuntos de materiais com muitos milhares a milhões de átomos.

O interesse físico em estudar problemas de muitos corpos remonta da época de Isaac Newton, com o estudo de corpos celestes. Com a disponibilidade de computadores para uso não militar, na década de 1950, o estudo de tais sistemas se tornou mais eficaz e rápido, uma vez que o processo de integração das equações de movimento poderia ser feito numericamente. Isso permitiu que não só sistemas gravitacionais mas também sistemas microscópicos pudessem ser explorados. Talvez uma primeira tentativa em resolver as equações de movimento de muitos corpos sujeitos a forças distintas tenha sido de Fermi, com sua proposta em utilizar o MANIAC I, no Laboratório

Nacional de Los Alamos para resolver um problema que ficou conhecido como problema Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou. Já em 1957, Alder e Wainwright introduziram a ideia da Dinâmica Molecular [67], utilizando um computador IBM 704 para simular colisões elásticas perfeitas entre esferas rígidas. Em 1959 Alder e Wainwright publicaram um trabalho [68] propondo o primeiro algoritmo para uma simulação em MD. Em 1960 Gibson *et al.* realizaram simulações do dano causado pela radiação em átomos de cobre sólido utilizando interação repulsiva do tipo Born-Mayer, juntamente com uma força coesiva [69]. Finalmente, em 1964, Aneesur Rahman publicou um artigo sobre simulações de Dinâmica Molecular em argônio líquido, utilizando um potencial do tipo Lennard-Jones, obtendo valores para as propriedades do sistema, como coeficiente de autodifusão, compatíveis com os dados experimentais [70]. Em 1967, Loup Verlet introduziu um algoritmo para gerenciar dados de forma eficiente em uma simulação de MD, que ficou conhecido como algoritmo de Verlet, e um esquema de integração, que desde esse momento se tornou o método de integração padrão usado em simulações de MD [71]. Desde então, vários trabalhos têm sido feitos com o intuito de aprimorar a técnica.

A Dinâmica Molecular clássica[1] é uma técnica computacional para o cálculo de propriedades de equilíbrio ou de transporte de um sistema de muitos corpos interagentes que consiste na resolução numérica das equações de movimento de Newton, a partir de certas condições iniciais [73, 3]. Basicamente, consiste em calcular as forças de interação entre as N partículas do sistema e integrar as equações de movimento:

$$\ddot{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{i}} = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} \frac{\boldsymbol{F}_{i,j}}{m_i} \tag{5.7}$$

Sendo m_i a massa da partícula i, $\ddot{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{i}}$ sua aceleração e $\boldsymbol{F}_{i,j}$ a força que atua sobre ela devido sua interação com a partícula j. Uma vez que a MD assume que as posições e momentos de todas as partículas são exatamente conhecidas durante todo o tempo da simulação, essa é uma técnica determinística. A ideia de determinismo foi expressa por Pierre Simon de Laplace. De acordo com o suas ideias, se alguém conhecesse precisamente a posição e o momento de cada átomo em certo instante de tempo, seus valores passados e futuros para qualquer momento são fixos e podem ser calculados a partir das leis da Mecânica Clássica [74]. Resolvendo as equações

[1] Existe também uma abordagem da MD dentro da perspectiva da Mecânica Quântica [72]. Neste trabalho vamos apenas abordar a MD clássica, e vamos nos referir a ela apenas como MD. Aqui, o contexto clássico é no sentido que é ignorado o movimento dos elétrons, tratando-se as moléculas como um conjunto de partículas, com determinada massa, que estão ligadas entre si por um conjunto de molas e obedecem as leis da Física clássica. Dessa forma, os núcleos são considerados partículas de massa muito maior do que a dos elétrons, se movendo mais lentamente, de tal maneira que os elétrons se ajustem instantaneamente aos movimentos nucleares, de acordo com a aproximação de BO.

diferenciais obtêm-se as trajetórias das partículas. Os dados de posição e momento definem o espaço de fase do sistema, onde é possível calcular observáveis físicos (energia, temperatura, condutividade térmica etc.), escrevendo estes como funções das posições e dos momentos das partículas e utilizando ferramentas da Mecânica Estatística, conforme discutido na seção 3.2.

Para integrar as equações de movimento são utilizados algoritmos. Um procedimento padrão para resolver equações diferenciais ordinárias é usando métodos de diferenças finitas: dados $\boldsymbol{r}(t)$, $\boldsymbol{v}(t)$ e $\boldsymbol{a}(t)$ achamos $\boldsymbol{r}(t+\delta t)$, $\boldsymbol{v}(t+\delta t)$ e $\boldsymbol{a}(t+\delta t)$, sendo δt significativamente pequeno comparado ao tempo que uma molécula leva para viajar seu próprio comprimento $(\delta t \approx fs)$. Nesse método o potencial de interação deve ser suave, caso contrário, como é no exemplo de esferas rígidas, um tratamento explícito para tratar colisões deve ser incluído. Muitos algoritmos foram sugeridos ao longo dos anos. O mais famoso é o algoritmo de Verlet [71], um método numérico usado para estudar as equações do movimento de Newton, no qual a equação de Newton é expandida numa série de Taylor, permitindo chegar-se numa equação que fornece $\boldsymbol{r}(t+\delta t)$, conhecendo-se $\boldsymbol{r}(t)$ e $\boldsymbol{r}(t-\delta t)$. Evidentemente há um erro associado à essa expansão, da ordem de δt^4. Mesmo assim, esse método fornece um erro menor quando comparado com outros [3].

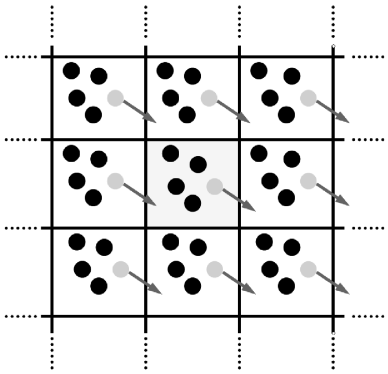
O algoritmo implementado nas simulações computacionais de MD calcula a trajetória de cada partícula no espaço de fase $6N$-dimensional ($3N$ posições e $3N$ momentos). No entanto, essas trajetórias geralmente não são particularmente relevantes por si mesmas. Em vez disso, a MD utiliza a ME que fornece uma maneira de obter um conjunto de configurações distribuídas de acordo com alguma função de distribuição estatística, ou conjunto estatístico. Sendo assim, para acessar as configurações macroscópicas a partir das microscópicas é necessário utilizar o *ensemble* apropriado, pois diferentes *ensembles* resultam em distribuições de probabilidade diferentes [31]. No conjunto microcanônico (ou NVE) são mantidos constantes o número de mols (N), o volume (V) e a energia (E) do sistema. Nesse caso há troca de energia potencial e cinética de tal forma que a energia total é conservada. No conjunto canônico (ou NVT), a quantidade de mols, o volume e a temperatura (T) são mantidos constantes. Nesse caso o sistema físico é colocado em contato com um reservatório térmico de temperatura fixa, através de uma parede diatérmica, fixa e impermeável. No conjunto isotérmico-isobárico (ou NPT) a quantidade de mols, a pressão (P) e temperatura são mantidos constantes. Nesse caso o sistema está em contato com um termostato e um barostato. Essas condições correspondem às condições laboratoriais onde se tem um recipiente aberto sob temperatura e pressão ambiente. Por fim, no conjunto grande canônico ou (μPT) o sistema é colocado em contato com um reservatório térmico e de partículas e com um barostato, de tal forma que o potencial químico (μ), a pressão e a temperatura são mantidos constantes. Esse *ensemble* é ideal para tratar casos com

número de partículas variáveis. No limite termodinâmico $(N \to \infty)$ os *ensembles* são equivalentes, mas para sistemas finitos existem formas de transformações.

Embora a primeira aplicação com sucesso da MD tenha sido no estudo de líquidos, atualmente ela é aplicada em diversas áreas da ciência e engenharia, abrangendo os três estados básicos da matéria. Com essa técnica podemos estudar propriedades de transporte [75, 68] e de equilíbrio [76, 68], como a viscosidade e a capacidade térmica; transições de fase na escala microscópica; coexistência de fase; parâmetros de ordem e fenômenos críticos; propriedades dielétricas e defeitos em cristais. Ela também pode ser aplicada no estudo de dinâmica de fluídos [77]; polímeros; sólidos; cristais; macromoléculas; proteínas [78] e membranas, dentre muitos outros materiais bioquímicos. Além disso, a MD é utilizada em Astrofísica para testar modelos teóricos, com um campo de forças oriundo da energia potencial gravitacional. No campo da Biologia, a MD tem sido aplicada em estudos de *docking* molecular e *design* de medicamentos [79]. Em adição às aplicações tradicionais, essa técnica tem sido utilizada também para análise de processos de não equilíbrio [80, 81].

Apesar da Dinâmica Molecular ser uma técnica muito poderosa e com diversas aplicabilidades, ela também possui suas limitações. Por mais que ela possa simular sistemas com milhares ou milhões de átomos, esse número ainda assim é menor que a quantidade de átomos em sistemas reais. Devido ao alto custo da simulação em termos de maquinário e tempo, faz-se uso das chamadas condições de contorno periódicas. Elas permitem eliminar os efeitos de superfície, fazendo com que as extremidades do sistema "enxerguem", como vizinhos, os átomos da extremidade oposta, simulando, desta maneira uma situação de continuidade ao longo das dimensões relevantes da estrutura. De forma resumida, rodeia-se a célula primária (caixa contendo N átomos confinados num volume V) com suas réplicas, formando uma espécie de rede infinita (Figura 5.1).

FIGURA 5.1 – Esquema bidimensional do uso das condições de contorno periódicas. A trajetória da partícula na célula primária (célula central) é copiada em todas as direções.



Fonte: Retirada da referência [3].

O fato da Dinâmica Molecular ser uma técnica baseada em Mecânica Clássica impõe a seguinte pergunta: quão razoável é um método clássico ser aplicado a sistemas atomísticos? Sabe-se que sistemas no nível atômico devem ser descritos em termos da Mecânica Quântica, e a equação de Schrödinger dever ser usada. Então, para ver a validade da MD no nível atômico podemos comparar o comprimento de onda térmico de De Broglie (λ_t) de um átomo do sistema com as distâncias interatômicas da sua estrutura:

$$\lambda_t = \frac{h}{\sqrt{2\pi m \kappa T}} \tag{5.8}$$

Sendo h a constante de Planck, κ a constante de Boltzmann, m a massa da partícula e T sua temperatura. Se $\lambda_t \ll d$, sendo d a distância média entre as partículas, podemos negligenciar a sobreposição das funções de onda, de tal forma que o tratamento ondulatório é desnecessário [82]. Além disso, pelo fato de considerarmos que os elétrons estão no estado fundamental e se ajustam quase que instantaneamente ao movimento dos núcleos, estados excitados, processos de transferência eletrônica e reações químicas não podem ser tratadas com esse método.

Simulações de MD se assemelham muito a experimentos reais. Primeiramente preparamos a amostra, escolhemos um sistema constituído de N partículas; conectamos o sistema a um instrumento de medida (termostato, barostato etc.); escolhemos as condições inicias, que podem ser obtidas em banco de dados especializados ou geradas através de algum programa; calculamos as forças exercidas sobre cada partícula, provindas da interações interatômicas; resolvemos as equações de Newton por um intervalo de tempo suficiente para que as propriedades de interessante não variem mais no tempo (valores médios); somente depois do sistema equilibrado é que calculamos as propriedades físicas de interesse, a partir do arquivo que contém as trajetórias das partículas. Devido às flutuações estatísticas, devemos tomar médias das quantidades calculadas.

Como já mencionado, a MD é uma técnica determinística. Na próxima seção, veremos uma outra maneira de olhar para o espaço de fases do sistema, isto é, visitando os estados mais prováveis, ao invés de todos os estados possíveis. Essa maneira probabilística de tratar um problema de muitos corpos é inerente do método de Monte Carlo.

5.2 MONTE CARLO - MC

Nas técnicas discutidas anteriormente as simulações testavam um problema determinístico previamente compreendido e a amostragem estatística era usada somente para estimar as incertezas nas simulações e calcular observáveis. As simulações de

Monte Carlo invertem essa abordagem, resolvendo problemas determinísticos usando probabilidades meta-heurísticas.

De acordo com os registros, tudo começou em 1946,[2] quando o matemático Stanislaw Ulam tentou calcular as probabilidades de sucesso de uma determinada jogada durante um jogo de paciência utilizando a tradicional análise combinatória. Depois de fazer vários cálculos demorados, Ulam percebeu que uma maneira mais simples seria realizar inúmeras jogadas, por exemplo, cem ou mil, e contar quantas vezes cada resultado ocorria. Nessa época (década de 1940) surgiu o primeiro computador eletrônico ENIAC, e Ulam propôs então a utilização de técnicas de amostragem estatísticas por meio de cálculos numéricos. O nome Monte Carlo surgiu durante o projeto Manhattan, na Segunda Guerra Mundial, quando Ulam, von Neumann e Fermi utilizaram tal método para estudar a difusão de nêutrons em material fissionado [83, 84]. Eles foram capazes de encontrar um análogo probabilístico para esse problema, que poderia ser resolvido por simulações de muitas partículas num caminho aleatório ou por amostragem aleatória de integrais adequadas. A ideia básica de resolver integrais de função de estado por amostragem aleatória de uma distribuição não uniforme de números foi introduzida na década de 1950 por N. Metropolis *et al.*[85]. O nome faz referência ao caráter aleatório proveniente dos jogos de roleta de Monte Carlo no Principado de Mônaco, pelo fato de as simulações por esse método estarem baseadas em eventos que ocorrem aleatoriamente. Desde então o método de MC tem sido utilizado em várias áreas, que transcendem o domínio da ciência e engenharia, como finanças, computação gráfica, jogos, Geologia, análise de projetos, medicina etc. Neste trabalho, vamos dar ênfase ao uso de tal método no contexto da Física.

Resolver problemas através de amostragem aleatória significa gerar vários números aleatórios (amostras) e repetir operações matemáticas para cada amostra. Dessa forma, o método de Monte Carlo pode ser descrito como um método estatístico que se baseia em uma sequência de números aleatórios com grande quantidade de dados para gerar resultados numéricos [86, 87, 88]. Basicamente, tal método utiliza a aleatoriedade de dados e análise estatística para gerar resultados para problemas que são, a priori, determinísticos. Ao estimar a probabilidade de ocorrência de determinado evento, é possível simular um número independente de amostras de tal evento e computar a proporção de vezes em que o mesmo ocorre.

Diferentemente de métodos convencionais, que são geralmente aplicados em sistemas modelados por equações diferenciais, métodos estatísticos (em muitos casos) simulam o processo físico diretamente, sem a necessidade de um modelo matemático que representa o comportamento do sistema, sendo exigido simplesmente que o

[2] Existem registros de que a lógica do método já era conhecida há bastante tempo, sendo que dezenas de anos antes, em 1901, Lord Kelvin havia utilizado um método parecido para discutir a equação de Boltzmann.

processo físico possa ser descrito por uma (ou mais) função de probabilidade (PDF - do inglês *Probability Density Functions*) que delineie o processo do fenômeno observado. Numa simulação convencional, introduzimos alguns parâmetros de entrada em um modelo matemático (equação) que será resolvida e retornará dados de saída [89]. Já no método MC, utilizamos uma (ou mais) função de distribuição que caracteriza os processos referentes aos fenômenos físicos. A partir da distribuição são feitas amostragens aleatórias.

Em suma, temos três conceitos básicos no método de MC [86, 89]: (i) funções de densidade de probabilidade; (ii) gerador de números aleatórios e (iii) técnicas de amostragem. A função de densidade de probabilidade $P(x)$ informa a probabilidade de se observar certo fenômeno x, de tal forma que $P(x) \geq 0$ (desde que probabilidades negativas não tenham significado) e seja normalizada. Existem ainda as funções probabilidade cumulativas (CPF - do inglês *Cumulative Probability Functions*) $P'(x)$, definidas como:

$$\int_{x_{\min}}^{x} P'(x)\, dx' = c\,(x) \tag{5.9}$$

Com as propriedades: $c\,(x_{\min}) = 0$ e $c\,(x_{\max}) = 1$. Podemos ter distribuições discretas, como a distribuição binomial, de Poisson e a distribuição hipergeométrica ou distribuições contínuas, como a distribuição normal, exponencial e gama. Toda simulação de Monte Carlo é alimentada por meio de amostragens das funções de densidade de probabilidade e do uso das funções probabilidade cumulativa. Tais amostragens são feitas através de números aleatórios, advindos de um gerador de números aleatórios. Esses geradores são baseados em algoritmos matemáticos que geram números obedecendo a aleatoriedade. Tais geradores também são chamados de geradores de números pseudoaleatórios, uma vez que os números por eles gerados não são reais, mas simulados. Um conjunto de números definidos dentro de certo intervalo, por exemplo $[0, 1]$, constitui uma sequência de números aleatórios se nenhuma correlação existir dentro dessa sequência e os números estiverem uniformemente distribuídos neste intervalo [89]. Os números aleatórios são utilizados durante a simulação no processo de decisão de escolha, para classificar o resultado em favorável ou não favorável, quando um evento possui vários resultados possíveis. As técnicas de amostragem fazem a conexão entre as funções de probabilidade (PDF e CPF) e os números aleatórios ξ. Para isso consideramos uma distribuição de probabilidades válida num intervalo $[a, b]$ e integrável em tal intervalo, de tal forma que a sua respectiva distribuição cumulativa é dada pela equação (5.9), com $x_{\min} = a$. Sendo $P(x)$ normalizada têm-se que $c\,(b) = 1$. Dado que $0 \leq c\,(x) \leq 1$, é possível mapear tal função por meio da variável ξ uniformemente distribuída neste mesmo intervalo, de modo que $\xi = c\,(x)$, com inversa $x = c^{-1}\,(\xi)$. Com isso, pode-se amostrar um valor x da distribuição a partir de um

número aleatório ξ. Caso a função de distribuição não seja integrável no intervalo ou não admitir inversa (ou seja muito difícil encontrá-la), outras técnicas de amostragem podem ser usadas [90, 87].

De forma geral, uma simulação de MC cria um modelo de resultados possíveis a partir de distribuições de probabilidades. A cada momento será recalculado os resultados sucessivamente, cada vez com um conjunto distinto de números aleatórios dentro de determinado intervalo. Tal processo é repetido inúmeras vezes para produzir um grande número de resultados prováveis. Quanto maior for o número N de vezes que esse processo é feito, melhor será a precisão dos resultados, uma vez que o erro é inversamente proporcional ao número de amostras $\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Nas simulações de MD mapeamos o espaço de fases resolvendo as equações de movimento de Newton. Nas simulações de MC fazemos isso olhando para a probabilidade de transição entre dois estados do sistema. Consideramos que o sistema de interesse se encontra no estado inicial m. Se queremos saber se é energeticamente favorável o sistema ir para o estado n, olhamos para a razão entre as probabilidades de configuração do estado n (P_n) e do estado m (P_m):

$$\frac{P_n}{P_m} = \frac{Z^{-1}e^{-\beta U_n}}{Z^{-1}e^{-\beta U_m}} = e^{-\beta(U_n - U_m)} \tag{5.10}$$

Onde $\beta = \frac{1}{\kappa_B T}$, com κ_B sendo a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema. Nesse caso, não precisamos conhecer a função partição Z do sistema. Um observável é então calculado através da média do *ensemble*, dada pela equação (3.1).

Um dos algoritmos mais utilizados em Física no contexto de simulações de MC é o chamado algoritmo de Metropolis. Tal algoritmo foi apresentado em 1953 num artigo [85] de Nicholas Metropolis *et al.* e generalizado por W. K. Hastings em 1970 [91]. O princípio de funcionamento desse algoritmo consiste em observar como uma possível alteração na configuração do sistema afetaria sua energia, e através de certo critério, definir se essa mudança energética é favorável ou não. O objetivo principal desse algoritmo é calcular valores esperados de propriedades do sistema por meio de uma média sobre a amostra, que segue a distribuição de Boltzmann. De forma geral o fluxograma do algoritmo de Metropolis segue os seguintes passos: *(a)* gera-se uma configuração inicial m aleatória do sistema, com energia potencial U_m; *(b)* gera-se uma nova configuração n com energia potencial U_n, resultado de pequenas alterações nas coordenadas da configuração inicial m; *(c)* se $U_n - U_m \leq 0$, aceita-se a mudança (pois é energeticamente favorável, uma vez que a energia diminuiu), inclui-se a nova configuração na amostra e atribui-se a ela o índice m a partir desse momento; *(c1)* caso contrário $(U_n - U_m > 0)$, gera-se um número aleatório ξ dentro do intervalo $[0, 1]$; *(c2)* se $\xi < e^{-\beta(U_n - U_m)}$, aceita-se tal resultado, inclui-se na amostra a configuração n e atribui-se

a ela o índice m. Caso $\xi \geq e^{-\beta(U_n - U_m)}$ descarta-se o resultado e a configuração antiga é preservada; *(d)* repete-se os processos *(b)* e *(c)* sucessivamente até que algum critério seja satisfeito (por exemplo exceder o número máximo de passos).

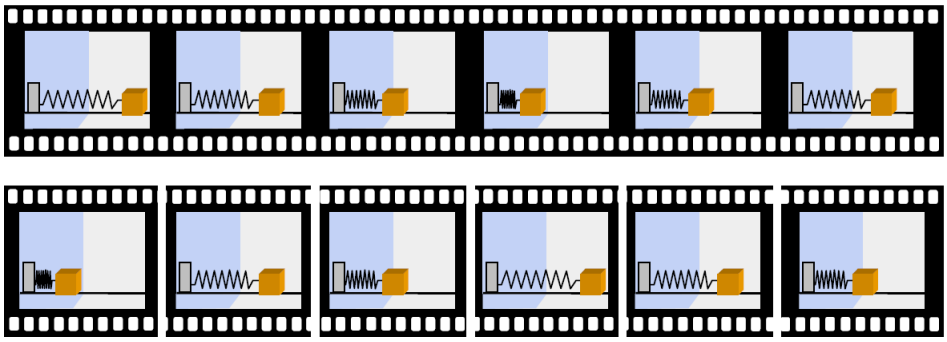
O método de Monte Carlo possui inúmeras aplicações, que transcendem o campo da Física. Essa técnica é comumente utilizada em Matemática como ferramenta para cálculos de áreas e volumes e análise de integrais complicadas, principalmente o valor de integrais em espaços com alta dimensionalidade, onde os métodos numéricos convencionais de integração tipicamente apresentam problemas. O método de MC também recebe destaque na área de finanças e negócios, como por exemplo na estimativa de sucesso de lançamento de um novo produto, a partir das condições advindas do cenário econômico, para saber se a empresa terá prejuízo ou lucro. No campo da Física, há também diversas aplicações desta técnica, como por exemplo: em Física Médica, para a avaliação de dose em procedimentos diagnósticos, modelagem de transporte e absorção de radiação e estudos sobre qualidades de imagens médicas em geral [89]; no estudo de propriedades magnéticas, como o modelo de Ising, para estudar ferromagnetismo em um sistema de *spins* localizados [92, 93]; em cálculos complicados de Cromodinâmica Quântica [94]; na Física de partículas, para projetar e entender o comportamento de detectores, para comparar dados experimentais com a teoria; na Astrofísica, para modelagem da evolução de galáxias e transmissão de radiações [95]; na Meteorologia, em simulações que fornecem a previsão do tempo e em Mecânica Quântica, para resolver o problema de muitos corpos, simulando átomos, moléculas e aglomerados [96]. Essa técnica é utilizada em diversas outras áreas,[3] e sua aplicabilidade tem se expandido cada vez mais.

Vamos terminar o capítulo comparando os métodos de MD e MC. Em termos de funcionamento, a MD consiste em analisar o espaço de fases $6N$-dimensional através da integração das equações de movimento de Newton, que fornece as trajetórias das partículas. Já no MC, visitamos o espaço de fases randomicamente através de uma amostragem de importância, olhando para os estados mais prováveis do sistema. Portando, a MD é um método determinístico e o MC um método probabilístico (ou estocástico). Enquanto nas simulações de MD temos acesso à dinâmica (evolução temporal), que carrega certa "memória" do sistema, em simulações de MC o tempo não tem significado físico, uma vez que tal técnica fornece uma sequência (não necessariamente temporal) dos estados possíveis [97]. Um esquema ilustrando esse fato está representado na Figura 5.2. Além disso, os estados são completamente independentes, sendo que uma configuração nova é construída baseada apenas na configuração anterior. Em outras palavras, em MD precisamos da energia de interação do sistema a cada passo da simulação, enquanto em MC precisamos apenas da diferença de

[3] Outros exemplos podem ser vistos em: https://en.wikipedia.org/wiki/Monte_Carlo_method. Acesso em: 10 fev. 2022.

energia entre o estado atual e o anterior.

FIGURA 5.2 – Ilustração de um sistema massa-mola. Acima, as fotos são apresentadas seguindo uma ordem temporal, representando a metodologia da Dinâmica Molecular. Abaixo, as mesmas fotos são apresentadas seguindo uma ordem aleatória, representando a metodologia de Monte Carlo.



Fonte: Retirada da referência [97].

Assim como a Dinâmica Molecular, o método de Monte Carlo faz uso da hipótese ergódica. Nesse contexto, ao invés de se utilizar a média temporal, utiliza-se a média do *ensemble*. Sendo assim, as duas técnicas fornecem as mesmas propriedades do sistema, sendo que o MC é mais eficiente computacionalmente, uma vez que não oferece detalhes sobre a dinâmica do sistema, visitando não todo o espaço de fases, mas somente os pontos mais importantes. Com isso, podemos obter as propriedades físicas do sistema através de médias, após tais propriedades entrarem equilíbrio. Ou seja, assim como em MD, em MC precisamos monitorar se o sistema entrou em equilíbrio, para depois calcular os observáveis. A Tabela 5.1 fornece um comparativo resumido entre a MD e o MC.

TABELA 5.1 – Comparação entre os métodos de Dinâmica Molecular e Monte Carlo.

MD (1957, 1959)	MC (1946, 1950)
Equação de Newton	Distribuição de probabilidades de Boltzmann
Energia de interação a cada passo	Diferença de energia entre estados
$\boldsymbol{F} = -\nabla U$	$e^{-\beta(U_n - U_m)}$
Técnica determinística	Técnica estocástica (probabilística)
Todo o espaço de fases	Apenas os pontos mais prováveis
Evolução temporal	Sequência aleatória dos estados possíveis
Média temporal	Média do *ensemble*

Fonte: O autor (2021).

Ao longo dos anos, diversos métodos estocásticos têm sido utilizados para estudar problemas de natureza microscópica e macroscópica da matéria. Embora a aplicabilidade desses métodos possibilite a obtenção de propriedades importantes do sistema, eles não são apropriados para obtenção de grandezas dinâmicas, uma vez que não oferecem a evolução temporal do sistema. Nesses casos é mais conveniente o

uso de Dinâmica Molecular. O método de Monte Carlo teve uma importante contribuição na física atômica, quando foi aplicado para resolução da equação de Schrödinger, na década de 1980. Tal aplicação ficou denominada Monte Carlo Quântico [96], e vem se destacando nos últimos anos, sendo denominado um dos métodos mais promissores, em termos de precisão, para resolução da equação de Schrödinger.

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo deste trabalho foi fornecer um panorama geral sobre as quatro principais técnicas de simulações atomísticas utilizadas na Física. Para tanto, iniciamos explanando como as simulações computacionais vêm se tornando a ponte que liga experimento e teoria. Na sequência, abordamos de forma histórica a evolução dos computadores, desde o Ábaco até os computadores de quinta geração, ressaltando a importância que tais máquinas têm desempenhado na vida do homem, e como ferramentas computacionais têm mudado a forma como produzimos conhecimento e fazemos ciência. Por fim, mostramos quatro alternativas, do ponto de vista computacional, para estudar sistemas de muitos corpos: os métodos de HF e DFT foram tratados no regime quântico, enquanto os métodos de MD e MC foram tratados no regime clássico.

A proposta principal deste trabalho foi abordar tais técnicas computacionais de maneira qualitativa, explorando as principais aproximações feitas por cada uma delas, as teorias e modelos envolvidos e tentando dar uma visão sobre suas aplicabilidades nas ciências. Portanto, não nos preocupamos em entrar nos detalhes técnicos e matemáticos que envolvem a implementação dos algoritmos ou dedução das equações utilizadas. Pensa-se que existe muita literatura abordando de forma técnica os métodos aqui apresentados. Este trabalho tentou trazer uma perspectiva diferente para o leitor, com público alvo principalmente pessoas leigas no assunto e que desejam ampliar suas ferramentas de pesquisa, ou embarcar nesse mundo da simulação.

O computador eletrônico, desde seu surgimento na década de 1940, vem ajudando o homem a fazer ciência. Com as simulações computacionais, podemos estudar sistemas complexos, prever resultados antes mesmo de fazermos experimentos, e até mesmo entender resultados já encontrados; com as linguagens de programação, podemos fazer gráficos e análises estatísticas de grandes quantidades de dados; com os dados gerados pelas simulações e experimentos, temos armazenado uma quantidade gigantesca de informações, que, aliados às ferramentas de análise de dados, têm aberto portas para uma nova forma de gerar conhecimento. Com a tecnologia e a ciência avançando a passos largos, é difícil prever qual papel os computadores desem-

penharão para o futuro da ciência. Porém, é certo que com a computação quântica, o desenvolvimento de inteligências artificiais mais sofisticadas, o aprendizado de máquina e a computação em nuvem, grandes descobertas virão. Portanto, gostaríamos de incentivar todos e todas a buscarem conhecimento sobre ferramentas computacionais, principalmente linguagens de programação, que hoje já são ferramentas indispensáveis para qualquer cientista, e no futuro se tornarão ainda mais importantes. Esperamos que este trabalho tenha, de alguma forma, despertado o interesse do leitor em entender e aprender mais sobre o uso de computadores na Física e em outras áreas da ciência.

REFERÊNCIAS

[1] RAPAPORT, Dennis C. **The art of Molecular Dynamics simulation**. Cambridge, New York: Cambridge University Press, 2004. ISBN 978-0521825689. Citado 1 vez na página 12.

[2] THE scientific method. Disponível em: https://www.khanacademy.org/science/biology/intro-to-biology/science-of-biology/a/the-science-of-biology. Acesso em: 23 set. 2021. Citado 1 vez na página 12.

[3] STEINHAUSER, Martin Oliver. **Computer simulation in physics and engineering**. Berlin, Boston: De Gruyter, 2012. Citado 6 vezes nas páginas 12–14, 49–51.

[4] ALLEN, Michael P; TILDESLEY, Dominic J. **Computer simulation of liquids**. Oxford: Oxford University Press, 2017. ISBN 978-0198803201. Citado 2 vez na página 12.

[5] MACHADO, Kleber Daum. **Equações diferenciais aplicadas à Fısica**. Curitiba: Editora UEPG, 2004. Citado 1 vez na página 12.

[6] SIMÕES, Carla Alexandra Estima. **Equações diferenciais na Fısica**. 2014. Diss. (Mestrado) – Universidade de Évora. Citado 1 vez na página 12.

[7] LESAR, Richard. **Introduction to computational materials science : fundamentals to applications**. Cambridge, New York: Cambridge University Press, 2013. ISBN 978-0521845878. Citado 1 vez na página 13.

[8] BATISTA, I de L; SALVI, Rosana Figueiredo; LUCAS, Lucken Bueno. Modelos cientıficos e suas relações com a epistemologia da ciência e a educação cientıfica. **Atas do ENPEC, Campinas**, 2011. Citado 1 vez na página 14.

[9] WENTWORTH, Peter et al. **How to think like a computer scientist: Learning with Python 3**. [S.l.]: Interactive Python e Open Book Project, 2015. Citado 1 vez na página 14.

[10] ELKNER, Jeffrey; DOWNEY, Allen B; MEYERS, Chris. **How to Think Like a Computer Scientist: Learning with Python Documentation**. [S.l.]: Release, 2010. Citado 1 vez na página 14.

[11] YIN, Chenggang; MCKAY, Alison. Introduction to Modeling and Simulation Techniques. In: LEEDS. PROCEEDINGS of ISCIIA 2018 and ITCA 2018. [S.l.: s.n.], 2018. Citado 1 vez na página 14.

[12] GADELHA, Julia. **A evolução dos computadores**. Disponível em: http://www.ic.uff.br/~aconci/evolucao.html. Acesso em: 28 set. 2021. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17, 20.

[13] MONTECINO, Virginia. **History of Computing**. 2010. Disponível em: http://mason.gmu.edu/~montecin/computer-hist-web.htm. Acesso em: 28 set. 2021. Citado 1 vez na página 16.

[14] LAIRD, Alex. The Von Neumann architecture topic paper# 3. **Computer Science**, v. 319, p. 360–8771, 2009. Citado 1 vez na página 16.

[15] BURKS, Arthur W; GOLDSTINE, Herman H; NEUMANN, John von. Preliminary Discussion of the Logical Design of an Electronic Computing Instrument. **The Institute for Advanced Study**, 1946. Citado 1 vez na página 16.

[16] WAZLAWICK, Raul. **História da Computação**. Rio de Janeiro, Brasil: Elsevier, 2016. ISBN 8535285466. Citado 9 vezes nas páginas 17–21.

[17] SILVA, Sidnéia Almeida et al. Matemáticos na história da computação. **Anais do XVIII Encontro Baiano de Educação Matemática**, Bahia, 2019. Citado 1 vez na página 17.

[18] CREPALDI, Caike; COSTA, Leonardo V; ESCOBAL, Anderson A. A História da Computação: Das Máquinas de Calcular aos Computadores Quânticos. **Instituto de Fısica da Universidade de São Paulo, IF-USP**, v. 9, 2017. Citado 1 vez na página 18.

[19] GUGIK, Gabriel. **A história dos computadores e da computação**. 2009. Disponível em: https://www.tecmundo.com.br/tecnologia-da-informacao/1697-a-historia-dos-computadores-e-da-computacao.htm. Acesso em: 29 set. 2021. Citado 4 vezes nas páginas 19, 20.

[20] FEYNMAN, Richard P. Quantum mechanical computers. **Optics news**, Optical Society of America, v. 11, n. 2, p. 11–20, 1985. Citado 1 vez na página 21.

[21] STEANE, Andrew. Quantum computing. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 61, n. 2, p. 117, 1998. Citado 1 vez na página 21.

[22] RIEFFEL, Eleanor; POLAK, Wolfgang. An introduction to quantum computing for non-physicists. **ACM Computing Surveys (CSUR)**, ACM New York, NY, USA, v. 32, n. 3, p. 300–335, 2000. DOI: 10.1145/367701.367709. Disponível em: https://doi.org/10.1145/367701.367709. Citado 1 vez na página 21.

[23] KUHN, Thomas S. **A estrutura das revoluções cientıficas**. [S.l.]: Editora Perspectiva SA, 2020. Citado 1 vez na página 21.

[24] MUSGRAVE, Alan; LAKATOS, Imre. A crıtica e o desenvolvimento do conhecimento: quarto volume das atas do Colóquio Internacional sobre Filosofia da Ciência, realizado em Londres em 1965. **COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE FILOSOFIA DA CIENCIA**, v. 1, 1965. Citado 1 vez na página 21.

[25] SHAPIRO, Ehud et al. **Towards 2020 Science**. [S.l.]: Microsoft, mar. 2006. Disponível em: https://www.microsoft.com/en-us/research/publication/towards-2020-science-2/. Acesso em: 1 out. 2021. Citado 1 vez na página 22.

[26] HEY, Tony; TANSLEY, Stewart; TOLLE, Kristin M. **Jim Gray on eScience: a transformed scientific method**. [S.l.: s.n.]. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23.

[27] AGRAWAL, Ankit; CHOUDHARY, Alok. Perspective: Materials informatics and big data: Realization of the "fourth paradigm" of science in materials science. **Apl Materials**, AIP Publishing LLCAIP Publishing, v. 4, n. 5, p. 053208, 2016. DOI: 10.1063/1.4946894. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.4946894. Citado 1 vez na página 22.

[28] CORDEIRO, Daniel et al. Da ciência à E-Ciência: paradigmas da descoberta do conhecimento. **Revista USP**, v. 0, n. 97, p. 71–81, 2013. DOI: 10.11606/issn.2316-9036.v0i97p71-81. Disponível em: https://doi.org/10.11606/issn.2316-9036.v0i97p71-81. Citado 2 vezes nas páginas 22, 23.

[29] HOEKSTRA, Alfons G et al. Multiscale computing for science and engineering in the era of exascale performance. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, The Royal Society Publishing, v. 377, n. 2142, p. 20180144, 2019. Citado 1 vez na página 24.

[30] GROEN, Derek; ZASADA, Stefan J; COVENEY, Peter V. Survey of multiscale and multiphysics applications and communities. **Computing in Science & Engineering**, IEEE, v. 16, n. 2, p. 34–43, 2013. Citado 1 vez na página 24.

[31] SALINAS, S. R. **Introduçao a fisica estatistica**. Sao Paulo: EDUSP, 1999. ISBN 978-8531403866. Citado 2 vezes nas páginas 26, 50.

[32] OLIVEIRA, César R de; WERLANG, Thiago. Ergodic hypothesis in classical statistical mechanics. **Revista Brasileira de Ensino de Fısica**, SciELO Brasil, v. 29, p. 189–201, 2007. Citado 1 vez na página 27.

[33] DIRAC, Paul Adrien Maurice. Quantum mechanics of many-electron systems. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, The Royal Society London, v. 123, n. 792, p. 714–733, 1929. Citado 1 vez na página 29.

[34] ROSA, Ramon Gabriel Teixeira. The Hartree-Fock Method. Citado 4 vezes nas páginas 31–34.

[35] MORGON, Nelson. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. ISBN 858832587X. Citado 1 vez na página 31.

[36] SZABO, Attila; OSTLUND, Neil S. **Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory**. Mineola, N.Y: Dover Publications, 1996. ISBN 0486691861. Citado 2 vezes nas páginas 31, 34.

[37] VIANNA, José David M; FAZZIO, Adalberto; CANUTO, Sylvio. **Teoria quântica de moléculas e sólidos : simulação computacional**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2018. ISBN 8588325160. Citado 1 vez na página 33.

[38] ROOTHAAN, Clemens Carel Johannes. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of modern physics**, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951. Citado 2 vez na página 36.

[39] DYCZMONS, V; STAEMMLER, V; KUTZELNIGG, W. Near hartree-fock energy and equilibrium geometry of CH+ 5. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 5, n. 6, p. 361–366, 1970. Citado 1 vez na página 37.

[40] ZIEGLER, Tom; RAUK, Arvi. On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. **Theoretica chimica acta**, Springer, v. 46, n. 1, p. 1–10, 1977. Citado 1 vez na página 37.

[41] BACH, Volker. Error bound for the Hartree-Fock energy of atoms and molecules. **Communications in mathematical physics**, Springer, v. 147, n. 3, p. 527–548, 1992. Citado 1 vez na página 37.

[42] PACANSKY, J.; LIU, B. Hartree–Fock electron affinity of the CN radical. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 66, n. 11, p. 4818–4821, jun. 1977. DOI: 10.1063/1.433818. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.433818. Citado 1 vez na página 37.

[43] O'HARE, P. A. G.; WAHL, Arnold C. Oxygen Monofluoride (OF, 2): Hartree–Fock Wavefunction, Binding Energy, Ionization Potential, Electron Affinity, Dipole and Quadrupole Moments, and Spectroscopic Constants. A Comparison of Theoretical and Experimental Results. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 53, n. 6, p. 2469–2478, set. 1970. DOI: 10.1063/1.1674349. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.1674349. Citado 1 vez na página 37.

[44] COHEN, Howard D.; ROOTHAAN, C. C. J. Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree—Fock Method. I. Theory for Closed-Shell Systems. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 43, n. 10, s34–s39, nov. 1965. DOI: 10.1063/1.1701512. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.1701512. Citado 1 vez na página 37.

[45] RING, Peter. **The nuclear many-body problem**. Berlin, New York: Springer-Verlag, 1980. ISBN 9783540212065. Citado 1 vez na página 37.

[46] MAGNASCO, Valerio. **Methods of molecular quantum mechanics : an introduction to electronic molecular structure**. Chichester, U.K: Wiley, 2009. Citado 1 vez na página 37.

[47] STEWART, James JP. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. **Journal of computational chemistry**, Wiley Online Library, v. 10, n. 2, p. 209–220, 1989. Citado 1 vez na página 37.

[48] ANIKIN, NA et al. LocalSCF method for semiempirical quantum-chemical calculation of ultralarge biomolecules. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 121, n. 3, p. 1266–1270, 2004. Citado 1 vez na página 37.

[49] HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, 3B, b864, 1964. Citado 5 vezes nas páginas 38–40.

[50] KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, 4A, a1133, 1965. Citado 3 vezes nas páginas 41, 42.

[51] LABANOWSKI, Jan K; ANDZELM, Jan W. **Density functional methods in chemistry**. New York, NY: Springer Science & Business Media, 2012. Citado 1 vez na página 43.

[52] NEUGEBAUER, Jörg; HICKEL, Tilmann. Density Functional Theory in materials science. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley, v. 3, n. 5, p. 438–448, jan. 2013. DOI: 10.1002/wcms.1125. Disponível em: https://doi.org/10.1002/wcms.1125. Citado 1 vez na página 45.

[53] CHONG, Delano P; PAPOUSEK, D. Electric dipole moment derivatives for methane computed by a density functional method. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 193, n. 5, p. 399–401, 1992. Citado 1 vez na página 45.

[54] HABIBOLLAHZADEH, Dariush et al. X-NO2 rotational energy barriers: Local density functional calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley, v. 45, n. 1, p. 15–20, 1993. DOI: 10.1002/qua.560450104. Disponível em: https://doi.org/10.1002/qua.560450104. Citado 1 vez na página 45.

[55] GODBOUT, Nathalie et al. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. **Canadian Journal of Chemistry**, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 70, n. 2, p. 560–571, 1992. Citado 1 vez na página 45.

[56] VIJAYAKUMAR, M; GOPINATHAN, MS. Pair-correlation energy and successive ionization potentials of atoms He–Zn. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 97, n. 9, p. 6639–6643, 1992. Citado 1 vez na página 45.

[57] GUTSEV, G. L. Density functional investigation on the electron affinity of the CFnClm series, nm=3 and 4. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 98, n. 9, p. 7072–7080, mai. 1993. DOI: 10.1063/1.464750. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.464750. Citado 1 vez na página 45.

[58] GEERLINGS, Paul; DE PROFT, Frank; LANGENAEKER, Wilfried. Conceptual Density Functional Theory. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 103, n. 5, p. 1793–1874, 2003. Citado 1 vez na página 45.

[59] FAN, Liangyou; ZIEGLER, Tom. Application of Density Functional Theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 96, n. 12, p. 9005–9012, jun. 1992. DOI: 10.1063/1.462258. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.462258. Citado 1 vez na página 45.

[60] MARTELL, Jaime M.; BOYD, Russell J.; ERIKSSON, Leif A. Hyperfine Structures of the Series C2HnF5-n, n = 0-5: A Density Functional Theory Study. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 99, n. 2, p. 623–629, jan. 1995. DOI: 10.1021/j100002a027. Disponível em: https://doi.org/10.1021/j100002a027. Citado 1 vez na página 45.

[61] HOLME, Thomas A; TRUONG, Thanh N. A test of density functional theory for dative bonding systems. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 215, n. 1-3, p. 53–57, 1993. Citado 1 vez na página 45.

[62] GHOSH, Abhik; ALMLÖF, Jan. The ultraviolet photoelectron spectrum of free-base porphyrin revisited. The performance of local density functional theory. **Chemical Physics Letters**, Elsevier BV, v. 213, n. 5-6, p. 519–521, out. 1993. DOI: 10.1016/0009-2614(93)89152-8. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)89152-8. Citado 1 vez na página 45.

[63] MORGON, Nelson H; CUSTODIO, Rogério. Teoria do Funcional de Densidade. **Quımica Nova**, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995. Citado 1 vez na página 45.

[64] KRYACHKO, Eugene S; LUDEÑA, Eduardo V. **Energy density functional theory of many-electron systems**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 4. Citado 1 vez na página 45.

[65] TAYLOR, John. **Classical mechanics**. Mill Valley, California: University Science Books, 2005. Citado 1 vez na página 47.

[66] VANOMMESLAEGHE, Kenno; GUVENCH, Olgun et al. Molecular mechanics. **Current pharmaceutical design**, Bentham Science Publishers, v. 20, n. 20, p. 3281–3292, 2014. Citado 2 vez na página 47.

[67] ALDER, Berni Julian; WAINWRIGHT, Thomas Everett. Phase transition for a hard sphere system. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957. Citado 1 vez na página 49.

[68] ALDER, Berni J; WAINWRIGHT, Thomas Everett. Studies in Molecular Dynamics. I. General method. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959. Citado 3 vezes nas páginas 49, 51.

[69] GIBSON, JB et al. Dynamics of radiation damage. **Physical Review**, APS, v. 120, n. 4, p. 1229, 1960. Citado 1 vez na página 49.

[70] RAHMAN, Aneesur. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. **Physical review**, APS, v. 136, 2A, a405, 1964. Citado 1 vez na página 49.

[71] VERLET, Loup. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. **Physical review**, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967. Citado 2 vezes nas páginas 49, 50.

[72] BEN-NUN, Michal; MARTINEZ, Todd J. Ab initio quantum molecular dynamics. **Advances in chemical physics**, Wiley, New York, NY, v. 121, p. 439–512, 2002. Citado 1 vez na página 49.

[73] FRENKEL, Daan; SMIT, Berend; RATNER, Mark A. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. San Diego: Academic Press, 1996. v. 2. Citado 1 vez na página 49.

[74] SILVEIRA, Fernando Lang da. Determinismo, previsibilidade e caos. **Caderno catarinense de ensino de Física**, Florianópolis, Brasil, v. 10, n. 2, p. 137–147, 1993. Citado 1 vez na página 49.

[75] BARANYAI, András. Calculation of transport properties from Molecular Dynamics simulation. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 101, n. 6, p. 5070–5075, set. 1994. DOI: 10.1063/1.467363. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.467363. Citado 1 vez na página 51.

[76] COVENEY, Peter V.; WAN, Shunzhou. On the calculation of equilibrium thermodynamic properties from Molecular Dynamics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 18, n. 44, p. 30236–30240, 2016. DOI: 10.1039/c6cp02349e. Disponível em: https://doi.org/10.1039/c6cp02349e. Citado 1 vez na página 51.

[77] KOPLIK, Joel; BANAVAR, Jayanth R.; WILLEMSEN, Jorge F. Molecular Dynamics of fluid flow at solid surfaces. **Physics of Fluids A: Fluid Dynamics**, AIP Publishing, v. 1, n. 5, p. 781–794, mai. 1989. DOI: 10.1063/1.857376. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.857376. Citado 1 vez na página 51.

[78] KARPLUS, M.; KURIYAN, J. Molecular Dynamics and protein function. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 102, n. 19, p. 6679–6685, mai. 2005. DOI: 10.1073/pnas.0408930102. Disponível em: https://doi.org/10.1073/pnas.0408930102. Citado 1 vez na página 51.

[79] ALONSO, Hernán; BLIZNYUK, Andrey A.; GREADY, Jill E. Combining docking and Molecular Dynamic simulations in drug design. **Medicinal Research Reviews**, Wiley, v. 26, n. 5, p. 531–568, 2006. DOI: 10.1002/med.20067. Disponível em: https://doi.org/10.1002/med.20067. Citado 1 vez na página 51.

[80] CICCOTTI, Giovanni; KAPRAL, Raymond; SERGI, Alessandro. Non-equilibrium Dolecular Dynamics. In: HANDBOOK of materials modeling. Toronto: Springer, 2005. P. 745–761. Citado 1 vez na página 51.

[81] TODD, Billy D.; DAIVIS, Peter J. **Nonequilibrium Molecular Dynamics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2017. DOI: 10.1017/9781139017848. Disponível em: https://doi.org/10.1017/9781139017848. Citado 1 vez na página 51.

[82] RESNICK, Robert; EISBERG, Robert. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles**. New York, NY: Wiley, 1974. Citado 1 vez na página 52.

[83] METROPOLIS, Nicholas et al. The beginning of the Monte Carlo method. **Los Alamos Science**, v. 15, n. 584, p. 125–130, 1987. Citado 1 vez na página 53.

[84] METROPOLIS, Nicholas; ULAM, Stanislaw. The Monte Carlo method. **Journal of the American statistical association**, Taylor & Francis, v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949. Citado 1 vez na página 53.

[85] METROPOLIS, Nicholas et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **The journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953. Citado 2 vezes nas páginas 53, 55.

[86] RAYCHAUDHURI, Samik. Introduction to Monte Carlo simulation. In: IEEE. 2008 Winter simulation conference. [S.l.: s.n.], 2008. P. 91–100. Citado 2 vezes nas páginas 53, 54.

[87] KALOS, Malvin H; WHITLOCK, Paula A. **Monte Carlo methods**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 53, 55.

[88] WOLLER, Joy. The basics of Monte Carlo simulations. **Physical Chemistry Lab, Spring: University of Nebraska–Lincoln**, 1996. Citado 1 vez na página 53.

[89] YORIYAZ, Hélio. Método de Monte Carlo: princıpios e aplicações em Fısica Médica. **Revista Brasileira de Fısica Médica**, v. 3, n. 1, p. 141–149, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 54, 56.

[90] HAMMERSLEY, JM; HANDSCOMB, DC. Monte Carlo methods, methuen & co. **Ltd., London**, v. 40, 1964. Citado 1 vez na página 55.

[91] HASTINGS, W Keith. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. Oxford University Press, 1970. Citado 1 vez na página 55.

[92] COSTA, Lucas Modesto da. O Modelo de Ising 2D. **Fısica Estatıstica**, 2006. Citado 1 vez na página 56.

[93] WANSLEBEN, S; LANDAU, DP. Monte Carlo investigation of critical dynamics in the three-dimensional Ising model. **Physical Review B**, APS, v. 43, n. 7, p. 6006, 1991. Citado 1 vez na página 56.

[94] DI PIERRO, Massimo. **From Monte Carlo integration to lattice quantum chromodynamics: An introduction**. [S.l.], 2000. Citado 1 vez na página 56.

[95] MACGILLIVRAY, H. T.; DODD, R. J. Monte-Carlo simulations of galaxy systems. **Astrophysics and Space Science**, Springer Science e Business Media LLC, v. 86, n. 2, p. 419–435, set. 1982. DOI: 10.1007/bf00683346. Disponível em: https://doi.org/10.1007/bf00683346. Citado 1 vez na página 56.

[96] ANGELOTTI, Wagner Fernando Delfino et al. Uma abordagem simplificada do método Monte Carlo Quântico: da solução de integrais ao problema da distribuição eletrônica. **Quımica Nova**, SciELO, Brasil, v. 31, n. 2, p. 433–444, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 56, 58.

[97] COUTINHO, Kaline. **Notas de aula da disciplina: Simulação Computacional de Líquidos Moleculares**. São Paulo, Brasil: [s.n.], 2017. Citado 1 vezes nas páginas 56, 57.