

Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos

Kaline Coutinho (kaline@umc.br) Novo email: kaline@if.usp.br

Universidade de Mogi das Cruzes/CCET
CP: 411, 08701-970 Mogi das Cruzes, SP

Neste texto, descreveremos métodos de simulação computacional de sistemas moleculares com enfoque no método Monte Carlo. Discutiremos o modelo para o potencial de interação, a escolha de ensemble para simulação, a técnica de amostragem de Metropolis, um gerador de números aleatórios, o cálculo de propriedades termodinâmicas e estruturais do sistema e o cálculo de médias, erros e eficiência. Enfim, as condições necessárias para realizar uma boa simulação com o método Monte Carlo.

1 Introdução

Em 1940, Lennard-Jones inicia um artigo de revisão[1] sobre o estado líquido da matéria dizendo:

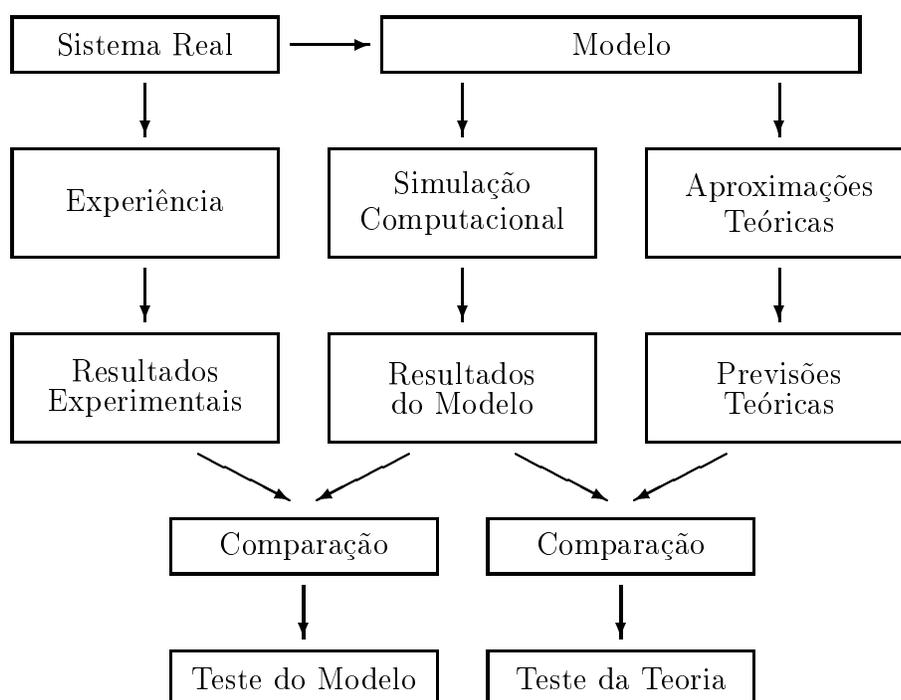
Enquanto os estados sólido e gasoso da matéria têm sido estudados experimentalmente e teoricamente, de uma forma extensa e detalhada, o estado líquido tem sido lembrado sempre como algo misterioso, e tentativas de explicar as propriedades observáveis dos líquidos em termos de estruturas atômicas não foram bem sucedidas. Nós sabemos, de forma geral, que líquidos são como uma multidão densa, porém nós não temos técnica matemática satisfatória para tratar multidões.

Hoje a realidade é diferente. Existe uma técnica matemática muito poderosa para tratar multidões que é a simulação computacional. O livro do Allen e Tildesley[2] é uma referência básica neste assunto.

A simulação computacional permite estudar efeitos complexos e coletivos de multidões através das regras de comportamento de indivíduos. Em sistemas moleculares, as propriedades de estados complexos e densos, como o estado líquido, podem ser estudadas através de simulações computacionais, a partir de modelos para o potencial de interação molecular, ou atômico.

A simulação computacional fornece resultados exatos para modelos, a menos de um erro estatístico. Este erro é ocasionado pelas limitações computacionais (a memória que limita o tamanho do sistema ou o número de moléculas envolvidas na simulação, e a CPU que limita o tempo de observação ou o número de passos da simulação). Este erro pode ser controlado ao ponto de ter magnitude de erros experimentais.

A simulação computacional tem um papel importante na ciência contemporânea por ser o elo entre as previsões teóricas e os resultados experimentais. Por isto, muitos acreditam que a simulação, hoje, é uma via de abordagem tão importante quanto a experimental ou a teórica.



2 Métodos de Simulação

A simulação computacional gera informações sobre um sistema ao nível microscópico, como as posições e velocidades atômicas. A conversão destas

informações detalhadas em termos macroscópicos, como energia interna, pressão, etc., é determinada pela mecânica estatística.

Numa simulação computacional de líquidos, o sistema é representado por N átomos, ou moléculas, que interagem através do potencial U . Os átomos são confinados numa caixa e o conjunto de posições atômicas $\mathbf{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ definem uma configuração i , denotada por $\Gamma_i(\mathbf{r})$. De acordo com o método de simulação, regras que definem os movimentos atômicos são estabelecidas. A cada novo conjunto de posições atômicas, \mathbf{r} , uma nova configuração $\Gamma_i(\mathbf{r})$ é gerada e a evolução da simulação se dá através do movimento sucessivo dos átomos, ou seja, da geração sucessiva de configurações. Todas as configurações geradas através da simulação pertencem ao espaço de configurações $\{\Gamma_i\}$. No equilíbrio térmico deseja-se gerar configurações de acordo com a distribuição de probabilidades de Gibbs, proporcional a $\varrho_{NVT}(\Gamma_i) = e^{-U(\Gamma_i)/kT}$, onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Existem dois processos para gerar as configurações $\Gamma_i(\mathbf{r})$, o determinístico e o estocástico. O processo determinístico é implementado no método de simulação conhecido como Dinâmica Molecular. Neste método, a partir do potencial de interação $U(\mathbf{r})$, as forças que atuam sobre os átomos são calculadas, $F = -dU/dr$, e as equações de movimento são resolvidas para um intervalo de tempo, δt . Neste processo determinístico, as posições atômicas sucessivas são calculadas e novas configurações são geradas. Na Dinâmica Molecular, os átomos se movem em trajetórias geradas a partir da integração das equações de movimento, e as propriedades observáveis são obtidas através de médias temporais sobre as trajetórias dos átomos.

O processo estocástico para gerar configurações, é implementado no método de simulação conhecido como método de Monte Carlo. Neste método, posições atômicas sucessivas são selecionadas aleatoriamente e novas configurações são geradas, de tal forma a satisfazerem a distribuição de probabilidades de Gibbs.

Todo desenvolvimento teórico feito sobre simulações computacionais é baseado na hipótese de que tanto o processo determinístico quanto o estocástico para gerar configurações são ergódicos[3]. Isto significa que em simulações infinitamente longas, todo o espaço de configurações é visitado, ou seja, todas as configurações acessíveis pertencentes ao espaço de configurações são geradas pela simulação. Portanto, existe equivalência entre os dois processos, ou os dois métodos de simulação, Dinâmica Molecular

e Monte Carlo. Entretanto, em simulações finitas não existe garantia de equivalência entre eles. Porém é esperado que em simulações suficientemente longas, exista uma certa semelhança na distribuição de configurações geradas pelos dois métodos, pois regiões do espaço de configurações mais densas com trajetórias (geradas com Dinâmica Molecular) são regiões mais prováveis e portanto mais acessíveis na simulação com Monte Carlo.

É senso comum afirmar que Monte Carlo e Dinâmica Molecular são métodos equivalentes para estudar propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas líquidos. Entretanto só a Dinâmica Molecular pode ser usada para estudar dependências temporais das propriedades destes sistemas. A imagem pictórica que podemos fazer dos dois métodos é a de uma série fotográfica de um evento. Na Dinâmica Molecular as fotos são apresentadas na ordem cronológica, enquanto que no Monte Carlo as fotos são misturadas e apresentadas numa ordem aleatória. Em ambos os casos, as mesmas informações do evento são apresentadas, entretanto só na ordem cronológica é que existe o conceito de sucessão temporal de estados, ou de configurações. Portanto, embora a Dinâmica Molecular seja um método mais abrangente, o Monte Carlo é um método vantajosamente mais rápido e mais simples para implementação computacional e generalizações. Por isto, considerando que não estamos interessados em estudar propriedades com dependência temporal, escolhemos simular sistemas líquidos utilizando o método Monte Carlo.

3 Monte Carlo

Só com o aparecimento dos rápidos computadores modernos, é que o método de simulação Monte Carlo ganhou ímpeto como método científico, pois para conseguir toda sua potencialidade é preciso gerar e processar uma grande quantidade de procedimentos aleatórios. O método Monte Carlo pode ser usado com vários graus de sofisticação e o mais conveniente e eficiente caminho para implementar este método depende largamente do problema considerado.

Devido a variedade e complexidade de simulações de sistemas moleculares optamos por fazer aqui uma descrição geral do método Monte Carlo, tal qual implementado em nosso próprio código computacional desenvolvido em FORTRAN/77. Chamamos este código de DICE¹[4]. Em seguida, discutiremos

¹Palavra do inglês que significa dado

em detalhes alguns pontos importantes como:

- Modelo para o potencial de interação;
- Escolha de ensemble;
- Técnica de amostragem de Metropolis;
- Médias, erros e eficiência e
- Gerador de números aleatórios.

3.1 Descrição Geral

Iniciamos uma simulação Monte Carlo (MC) com uma configuração inicial qualquer de um sistema com N moléculas confinadas em uma caixa de volume V a uma temperatura T . A evolução da simulação se dá através de sucessão de passos, conhecidos como passos MC. Em nossas simulações, definimos um passo MC quando N moléculas do sistema são visitadas aleatoriamente. Em cada visita, 5 números aleatórios são gerados: δx , δy , δz num intervalo de $\pm\delta r_{max}$, $eixo = \{x, y, z\}$ e $\delta\Theta$ num intervalo de $\pm 15^\circ$. Estes números definem um movimento molecular aleatório composto por uma translação de $\delta r = (\delta x, \delta y, \delta z)$ e uma rotação de $\delta\Theta$ num eixo sorteado. Nem todos os movimentos moleculares são aceitos. É a técnica de amostragem que estabelece as regras de aceitação, ou rejeição, dos movimentos. Existem várias técnicas de amostragem e todas elas têm como objetivo gerar configurações de acordo com a distribuição de equilíbrio de um ensemble. No caso do ensemble NVT , a distribuição de equilíbrio é a distribuição de probabilidades de Gibbs² proporcional a $\varrho_{NVT}(\Gamma_i) = e^{-(U_i/kT)}$. Nós usamos a técnica de amostragem de Metropolis (detalhes na seção 3.4) que usa a variação de energia entre as configurações como termo decisivo na regra de aceitação de uma nova configuração. Para gerar uma boa descrição de um sistema molecular, é muito importante ter um bom modelo para o potencial de interação U . Na próxima seção discutiremos este tópico.

Os efeitos de superfície, provocados pela interação das moléculas com as paredes da caixa, são evitados através da utilização do método das réplicas, ou das imagens, acoplado com o uso de condições de contorno periódicas.

²A notação com subscrito i é referente a configuração Γ_i , como $U_i = U(\Gamma_i)$.

Este método consiste em replicar a caixa com o sistema original em todas as direções, fazendo com que as moléculas da caixa original não interajam mais com as paredes, mas sim com outras moléculas que são réplicas das existentes na caixa original. Na figura 1, ilustramos o método das réplicas num sistema bidimensional com caixa quadrada. Usando este método, todas as moléculas do sistema (pertencentes a caixa original) percebem o ambiente equivalente ao de dentro do volume e não mais da superfície. Uma desvantagem deste método é a introdução de periodicidade que pode ser facilmente eliminada através da utilização de um raio de corte r_c , significando que cada molécula só interage com outras que estão separadas por uma distância menor que o raio de corte. Se este for menor que meio comprimento da caixa, então nenhuma molécula interage simultaneamente com uma molécula original e sua réplica. É importante observar que independentemente do uso do método das réplicas, só as coordenadas das moléculas da caixa original são consideradas na configuração Γ do sistema.

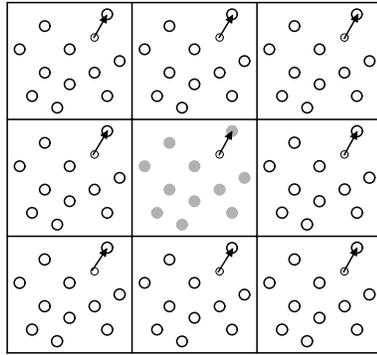


Figura 1: Ilustração do método das réplicas num sistema bidimensional com caixa quadrada. A caixa central representa a caixa original e as demais são as réplicas.

Em resumo, iniciando a simulação com uma configuração qualquer, selecionamos uma molécula i qualquer, fazemos um movimento aleatório nesta molécula; aplicamos o teste de aceitação; caso o movimento seja aprovado, a nova posição é aceita; caso contrário, ela é rejeitada; selecionamos outra molécula e repetimos o mesmo procedimento adotado com a molécula i até

completarmos um ciclo com as N moléculas. Ao final do ciclo, temos um passo MC; salvamos a configuração e começamos um novo ciclo. Ao final da simulação, temos uma cadeia de configurações que descrevem a evolução da simulação.

Em geral, a evolução de uma simulação pode ser dividida em dois estágios. O primeiro é um estágio não estacionário, conhecido como termalização e o

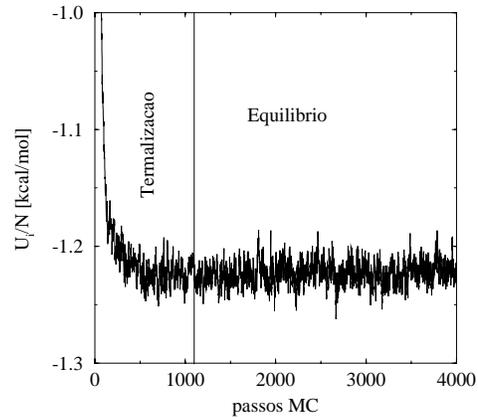


Figura 2: Gráfico da evolução da energia por átomo durante a simulação de argônio líquido no ensemble NVT ($\rho = 1.247 \text{ g/cm}^3$ e $T = 110\text{K}$). Nele, podem ser identificados os dois estágios da simulação, a termalização e o equilíbrio.

segundo é um estágio estacionário, que é conhecido como estágio de equilíbrio ou estágio de médias. Estes dois estágios da simulação podem ser facilmente observados no comportamento da energia do sistema durante a simulação, pois o sistema sai da energia inicial U_o e gradualmente atinge um valor de energia $\langle U \rangle$, no qual fica flutuando. Na figura 2, este comportamento é ilustrado. Só as configurações geradas no estágio de equilíbrio são consideradas nos cálculos das propriedades estruturais e termodinâmicas, portanto a forma como o sistema chega ao equilíbrio não é relevante. Em nossas simulações, a configuração inicial é gerada aleatoriamente e geralmente possui energia muito maior que a energia média do equilíbrio, $U_o \gg \langle U \rangle$. Levando em conta que o sistema leva muitos passos MC para chegar ao equilíbrio, optamos por usar um procedimento inicial diferente, que é o de não usar Metropolis nos primeiros passos, e sim usar um processo onde só são aceitas

configurações que diminuem a energia do sistema. Desta forma, o sistema sai rapidamente da energia U_o para energias mais próximas a $\langle U \rangle$.

3.2 Modelo para o potencial de interação

Durante o século XIX, acreditou-se que seria possível encontrar leis de fora universais que descrevessem todas as forças moleculares, equivalentemente às leis de Newton para as foras gravitacionais. Entretanto, no começo do século XX, reconheceu-se que as forças moleculares não tinham natureza simples e a busca de uma única lei de força deu lugar a busca menos ambiciosa de leis empíricas ou semiempíricas para o potencial de interação molecular que descrevessem propriedades específicas. Infelizmente, foi observado rapidamente que uma grande quantidade de potenciais diferentes (formas funcionais e parâmetros) podiam descrever os mesmos resultados experimentais. Mostrando assim que as forças, ou potenciais, moleculares empíricos são de grande utilidade, entretanto não esclarecem a natureza destas forças.

Com o desenvolvimento da mecânica quântica no final da década de 20, foi possível entender a origem das forças moleculares e derivar expressões para o potencial de interação molecular. Foi observado que as forças moleculares são essencialmente de origem eletrostática e que são descritas pela interação Coulombiana entre núcleos e elétrons. A solução da equação de Schrödinger que descreve o movimento de núcleos e elétrons seria então a solução para a descrição das forças moleculares. Embora não se conheça a solução exata para a equação de Schrödinger para mais de três corpos, existe felizmente um número de importantes simplificações que podem ser aplicadas e que tornam o estudo das forças moleculares viável.

A primeira simplificação importante é a aproximação de Born-Oppenheimer que, coloquialmente falando, se baseia no fato dos núcleos serem muito mais pesados que os elétrons. Com esta aproximação, nós podemos resolver o problema eletrônico para uma configuração estática dos núcleos, e deduzir a função de energia potencial U dependendo só das coordenadas nucleares e que pode ser usada para determinar o movimento nuclear.

A segunda simplificação se baseia no fato das forças intermoleculares serem freqüentemente bem mais fracas que as forças intramoleculares. Então, freqüentemente, pode-se ignorar algum acoplamento entre os movimentos intramoleculares e os movimentos da molécula como um todo. O modelo de molécula rígida, é um exemplo de modelo que ignora estes acoplamentos,

pois o potencial de interação molecular depende apenas da posição do centro de massa e da orientação das moléculas. Este tipo de aproximação não se aplica a moléculas muito flexíveis, como polímeros e nem ao estudo de certas propriedades como o espectro vibracional, onde certamente o efeito das forças intermoleculares pode ser observado na vibração intramolecular.

A terceira simplificação, que também vem do fato da massa nuclear ser relativamente grande, é que em muitos casos pode-se descrever o comportamento molecular através da mecânica clássica e da mecânica estatística, complementando onde necessário por correções quânticas. Esta aproximação não é adequada para sistemas leves como hélio ou hidrogênio, porém é adequado para a maioria dos líquidos.

O líquido é um sistema denso, onde as moléculas estão próximas e estão em constante movimento de translação e rotação, difundindo por todo volume disponível e interagindo com toda vizinhança, o que nos leva a uma riqueza de efeitos das forças intermoleculares.

A descrição dos movimentos moleculares e das propriedades termodinâmicas destes sistemas, freqüentemente é feita através de simulações computacionais, com o tratamento clássico-estatístico mecânico. Neste tratamento, o potencial de interações moleculares pode ser escrito como:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (1)$$

onde o primeiro termo do lado direito, u_1 , é o potencial que atua em um corpo e representa o efeito de forças externas no sistema; o segundo termo, u_2 , é o potencial de pares que representa a interação entre dois corpos, $u_2 = u_2(r_{ij})$ onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$; o terceiro termo, u_3 , é o potencial que representa a interação entre três corpos; o termo seguinte, u_4 , representa a interação entre quatro corpos e assim sucessivamente. A contribuição do potencial de quatro corpos e ordens superiores é esperada ser pequena quando comparada a u_2 e u_3 . Portanto, em geral os potencial de interação são truncados em u_3 . O termo u_3 é indubitavelmente significativo em sistemas densos[2, 5, 6]; entretanto as aproximações com potencial de pares são indiscutivelmente boas para descrever propriedades de líquidos, pois os efeitos médios de três corpos, ou muitos, podem ser parcialmente incluídos através da definição de um potencial *efetivo* de pares:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(r_{ij}) \quad (2)$$

onde o potencial efetivo de pares representa todos os efeitos de muitos corpos. Uma consequência desta aproximação é que o potencial efetivo de pares tem que reproduzir dados experimentais e com isto, pode expressar dependências com a temperatura e a densidade, enquanto que o potencial de pares $u_2(r_{ij})$ real, não depende.

Então, considerando sistemas líquidos que não sofrem efeito de forças externas, o potencial de interação de pares é comumente usado:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(r_{ij}). \quad (3)$$

Convenientemente, o potencial de pares é dividido em duas partes: intramolecular e intermolecular. O potencial intramolecular descreve as mudanças geométricas, ou distorções, moleculares. Um modelo clássico bastante usado para este potencial é:

$$U^{intra}(\mathbf{r}) = \sum_{lig.} E_r (r_{ij} - r_{eq})^2 + \sum_{ang.} E_\theta (\theta_{ij} - \theta_{eq})^2 + \sum_{diedro} \frac{E_\psi}{2} [1 + \cos(n\psi_{ij} - \gamma)] \quad (4)$$

onde o primeiro termo do lado direito descreve a variação na distância entre

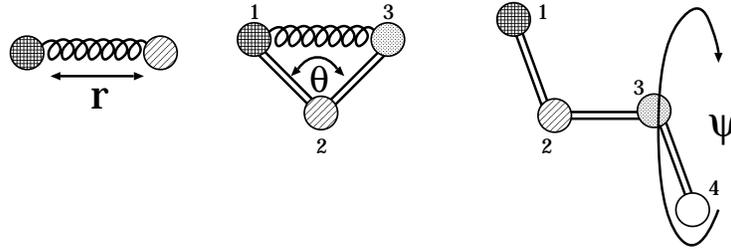


Figura 3: Ilustração dos três termos da equação 4.

dois átomos ligados, o segundo termo descreve a distorção no ângulo entre três átomos ligados e o terceiro termo descreve os possíveis mínimos de energia com respeito ao ângulo diedro entre quatro átomos. Na figura 3, ilustramos os três termos do potencial intramolecular. O desenho da esquerda, representa o primeiro termo da equação, dois átomos ligados por uma mola de constante elástica E_r e comprimento natural r_{eq} . O desenho central,

representa o segundo termo, átomos 1 e 3 ligados ao 2 por uma distância fixa, enquanto que 1 e 3 ligados por uma mola de constante elástica E_θ e comprimento natural tal que o ângulo entre 1, 2 e 3 seja θ_{eq} . O desenho da direita, representa o terceiro termo da equação, onde os átomos 1, 2 e 3 estão ligados e fixos no plano do papel, enquanto átomo 4 esta livre para girar em torno do eixo definido pelos átomos 2 e 3. ψ_{ij} é o ângulo que o átomo 4 faz com o plano do papel. Na figura 4, ilustramos um potencial que descreve os mínimos estruturais de uma molécula com respeito ao ângulo diedro, como apresentado no terceiro termo da equação 4.

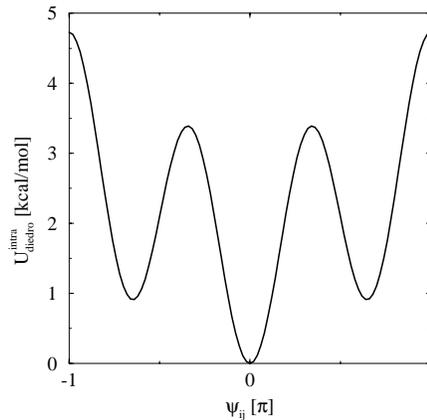


Figura 4: Gráfico do terceiro termo da equação 4, que descreve o potencial intramolecular para o ângulo diedro da molécula de *n*-butano[7].

Como conseqüência da organização interna dos átomos em cada molécula, o potencial intermolecular apresenta dependências radial e angular. Entretanto, devido a complexidade dos termos angulares, em geral, o potencial intermolecular é descrito através do somatório dos potenciais atômicos, ou potenciais de sítios que descrevem a molécula. Neste caso, a interação entre duas moléculas *a* e *b* é descrita por:

$$U_{ab}^{inter} = \sum_i^{\text{em } a} \sum_j^{\text{em } b} U(r_{ij}), \quad (5)$$

onde *i* são os sítios da molécula *a*, *j* são os sítios da molécula *b* e r_{ij} é a distância entre os sítios *i* e *j*. Na figura 5, ilustramos a interação entre

duas moléculas com dois sítios cada. Nesta ilustração, o potencial entre as moléculas a e b é a soma de quatro termos: $U(r_{i_1j_1})$, $U(r_{i_1j_2})$, $U(r_{i_2j_1})$ e $U(r_{i_2j_2})$.

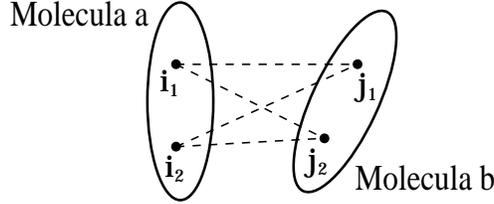


Figura 5: Ilustração da interação entre duas moléculas com dois sítios cada. O potencial entre a e b é composto pelos quatro termos: i_1j_1 , i_1j_2 , i_2j_1 e i_2j_2 .

O potencial intermolecular $U(r_{ij})$ mais usado na descrição de sistemas em fase líquida é o potencial Lennard-Jones (LJ)[8] com o potencial de Coulomb:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (6)$$

onde $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$; $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ ou $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$; ϵ_i e σ_i são os parâmetros LJ e q_i é a carga do sítio i .

O potencial Lennard-Jones, U_{LJ} :

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{C}{r_{ij}^6}, \quad (7)$$

é formado por dois termos: um atrativo e outro repulsivo. ϵ e σ , ou A e C , são parâmetros do potencial efetivo. Para líquido atômicos, ϵ e σ podem ser interpretados como a energia de ligação e a distância para energia potencial zero ($U(\sigma) = 0$), respectivamente (veja figura 6). Neste potencial a distância de equilíbrio é $2^{1/6} \sigma$.

Na figura 6, podemos observar que a forma do potencial LJ apresenta os componentes típico das interações intermoleculares. Existe um potencial atrativo a longas distâncias, causado essencialmente pela correlação entre as nuvens eletrônicas que rodeiam os átomos. Existe um poço negativo,

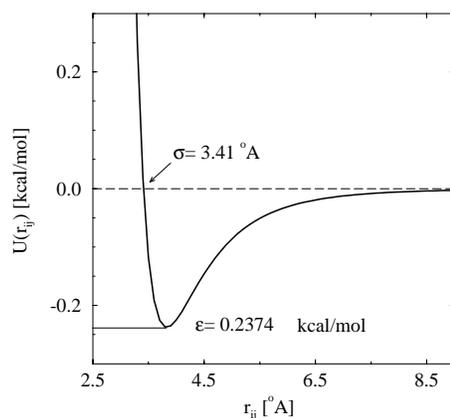


Figura 6: Gráfico do potencial LJ (equação 7) para argônio em fase líquida[9].

responsável pela coesão. Finalmente, existe um potencial repulsivo íngreme a curtas distâncias, causado pela repulsão eletrostática entre os átomos.

O termo atrativo do potencial LJ ($1/r^6$) se baseia na descrição de forças eletrostáticas clássicas e quânticas: interação de Keesom[10], interação de Debye[11] e interação de dispersão de London[12], que são os termos de mais longo alcance na interação de moléculas não carregadas.

Embora o termo repulsivo do potencial LJ tenha razão física, sua forma funcional, $1/r^{12}$, não o tem. Esta forma funcional foi escolhida por ter descrito bem as propriedades observáveis de sistemas em fase sólida, líquida e gasosa, quando combinado com o termo atrativo $1/r^6$.

Para que o sistema seja bem descrito pelo potencial LJ, é essencial a escolha adequada dos parâmetros LJ (A e C ou ϵ e σ) da equação 7, que devem ser estimados com base nos resultados experimentais de propriedades das moléculas, de propriedades termodinâmicas e de propriedades estruturais do sistema.

Os parâmetros LJ são dependentes da temperatura e da densidade, por isto o potencial LJ parametrizado para uma dada condição de temperatura e densidade, não deve necessariamente descrever bem este sistema em outras condições, principalmente se o sistema estudado estiver próximo de uma transição de fase. Esta é uma das razões pela qual o estudo de transições de fase via simulação computacional com potenciais clássicos do tipo LJ é tão

delicado e difícil.

Já o potencial de Coulomb descreve as interações eletrostáticas dos momentos de multipolos permanentes[13] de duas moléculas a e b .

3.3 Escolha de Ensemble

O estado termodinâmico de um sistema é definido por um pequeno número de grandezas como o número de moléculas N , o volume V e a temperatura T . O agrupamento de configurações que tem os mesmos valores destas grandezas formam o ensemble³ correspondente, como o ensemble NVT .

Para fazer uma simulação computacional é necessário escolher o ensemble em que se vai simular, pois o procedimento da simulação muda de acordo com o ensemble. Na seção 3.1, descrevemos uma simulação no ensemble NVT , ou seja, uma simulação em que o número de moléculas N , o volume V e a temperatura T foram mantidas constantes e as grandezas associadas μ (potencial químico), P (pressão) e E (energia interna), foram deixadas livres para flutuar. O ensemble NVT , também conhecido como ensemble canônico é muito usado em simulações de líquidos com Monte Carlo, entretanto outros ensembles como NPT e μPT também são freqüentemente usados.

No limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) todos os ensembles são equivalentes, porém as simulações são feitas com sistemas finitos e por isto, para estudar certo tipo de propriedade, um ensemble pode ser vantajoso em relação a outro.

O ensemble NVT é muito usado no estudo de propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas líquidos. Para calcular as propriedades termodinâmicas (observáveis) são usadas médias e flutuações de 3 grandezas obtidas durante a simulação. Estas grandezas são: a energia U , o primeiro virial $W = -(1/3)r(\partial U/\partial r)$ e o segundo virial $\Theta = (1/9)r(\partial(r\partial U/\partial r)/\partial r)$; e as propriedades termodinâmicas calculadas são[15, 16]:

- Energia interna, E :

$$\langle E \rangle = \frac{3 + \nu}{2} NkT + \langle U \rangle \quad (8)$$

onde ν = são os graus de liberdade além da translação

³Esta palavra foi introduzida na mecânica estatística por Gibbs[14] em 1902 e significa agrupamento, conjunto, etc.

- Calor específico a volume constante, C_V :

$$C_V = \frac{3 + \nu}{2} Nk + \frac{\langle \delta U^2 \rangle}{kT^2} \quad (9)$$

onde $\langle \delta U^2 \rangle = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$

- Pressão, P :

$$\langle P \rangle = \frac{NkT + \langle W \rangle}{V} \quad (10)$$

- Coeficiente de pressão térmica, γ_V :

$$\gamma_V = \frac{Nk}{V} + \frac{\langle \delta W \delta U \rangle}{VkT^2} \quad (11)$$

onde $\langle \delta W \delta U \rangle = \langle WU \rangle - \langle W \rangle \langle U \rangle$

- Compressibilidade isotérmica, κ_T :

$$\kappa_T^{-1} = \langle P \rangle - \frac{\langle \delta W^2 \rangle}{VkT} + \frac{\langle \Theta \rangle}{V} \quad (12)$$

onde $\langle \delta W^2 \rangle = \langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2$

- Coeficiente de expansão térmica, α_P :

$$\alpha_P = \kappa_T \gamma_V \quad (13)$$

- Calor específico a pressão constante, C_P :

$$C_P = C_V + VT\kappa_T\gamma_V^2 \quad (14)$$

Estas expressões podem ser deduzidas[17] a partir das definições: $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$, $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$, onde F a energia livre de Helmholtz, $\gamma_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ e $\kappa_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$.

Para estudar as propriedades estruturais, comumente é usada a função de distribuição radial (RDF) de pares, $G(r)$. Esta função pode ser obtida de experiências com difração de raio-X e nêutrons[18] e espalhamento de raio-X[19, 20, 21]. Ela dá a probabilidade de encontrar um par de átomos

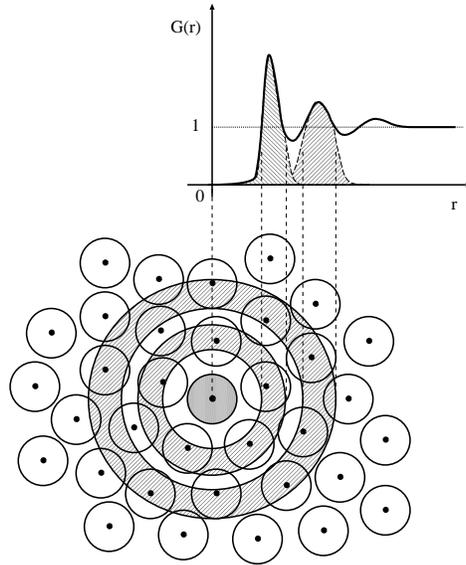


Figura 7: Ilustração esquemática da estrutura de um líquido atômico e a representação dos picos da $G(r)$ correspondente.

a uma distância r , relativa a probabilidade esperada para um sistema de mesma densidade e uma distribuição totalmente aleatória. A distribuição totalmente aleatória é conhecida como distribuição de gás ideal. Na figura 7, mostramos uma ilustração esquemática da estrutura de um líquido atômico e a representação dos picos da $G(r)$ correspondente.

Num sistema de átomos idênticos a RDF deve ser calculada como uma média sobre os pares de átomos indistinguíveis. Na simulação, a RDF entre átomos do tipo i e átomos do tipo j , $G_{ij}(r)$, é calculada através do histograma de distâncias dos pares de átomos i e j :

$$G_{ij}\left(r + \frac{1}{2}dr\right) = \frac{n_{ij}(r, r + dr)}{n^{id}(r, r + dr)} \quad (15)$$

onde $n_{ij}(r, r + dr)$ é o número de pares ij que estão separados por uma distância entre r e $r + dr$, e n^{id} é o número de pares equivalente num gás ideal de mesma densidade:

$$n^{id}(r, r + dr) = \frac{4\pi}{3}\rho \left[(r + dr)^3 - r^3 \right]. \quad (16)$$

Na figura 8, mostramos funções de distribuição radial típicas calculadas na fase sólida, líquida e gasosa.

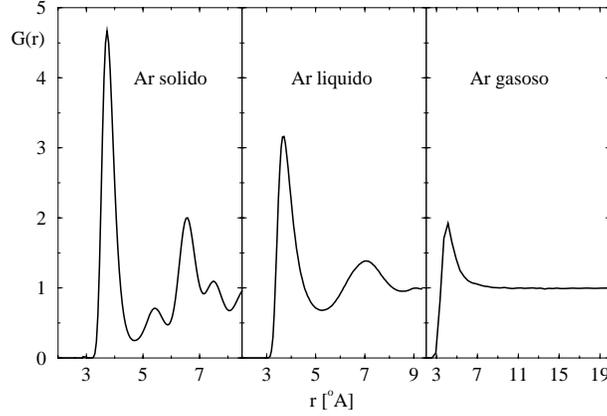


Figura 8: Gráfico da função de distribuição radial, $G(r)$, calculada em simulações de argônio sólido ($P= 1.32$ atm, $T= 50$ K e $\langle\rho\rangle = 1.645$ g/cm³), líquido ($P= 1.32$ atm, $T= 90$ K e $\langle\rho\rangle = 1.368$ g/cm³) e gasoso ($P= 1.32$ atm, $T= 150$ K e $\langle\rho\rangle = 1.067$ g/cm³).

Integrando $G_{ij}(r)$ numa casca esférica, podemos analisar como o número de moléculas que se distribuem radialmente em torno de outra:

$$N_s(r) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^r G_{ij}(r) r^2 dr. \quad (17)$$

O número de moléculas que resulta da integração do primeiro pico é conhecido como número de coordenação e é utilizado para definir a primeira camada de solvatação. A segunda e terceira camadas de solvatação estão associadas as integrações do segundo e terceiro picos da $G_{ij}(r)$, respectivamente.

Através das $G_{ij}(r)$ podemos também analisar o potencial efetivo com que os átomos, ou moléculas, interagem. Este potencial efetivo é provocado pelo campo médio de forças induzidas pelo meio e é definido como o trabalho requerido para trazer dois átomos, ou moléculas, de uma separação infinita até a distância r [22]. Em um ensemble com volume constante, este potencial efetivo é a energia livre de Helmholtz. A magnitude do potencial efetivo dita a probabilidade de encontrar dois átomos, i e j a uma distância r e a distribuição de distâncias é obtida através da $G_{ij}(r)$, calculada na simulação.

Portanto o potencial efetivo, U_{ef} , é dado por[22, 23, 24]

$$U_{ef}(r) = -kT \ln(G_{ij}(r)). \quad (18)$$

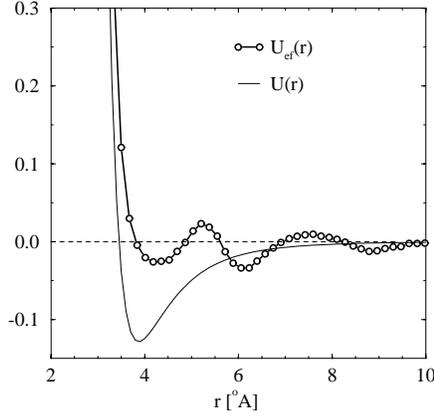


Figura 9: O potencial efetivo, $U_{ef}(r)$ (equação 18) entre os carbonos do benzeno e os oxigênios das águas comparado ao potencial de interação, $U(r)$ destes átomos (equação 6).

Na figura 9, podemos observar que o potencial efetivo, obtido ao final da simulação é muito mais raso que o potencial de interação que utilizamos durante a simulação. Causando, assim, uma menor interação efetiva entre as moléculas de água e a molécula de benzeno, que pode ser interpretado como o primeiro sinal do efeito hidrofóbico que é conhecido em mistura de líquidos apolar e polar, como benzeno e água. Uma exposição detalhada dos nossos estudos da hidrofobia do benzeno em água está apresentada de referência[25].

O ensemble canônico requer cautela quando usado próximo a uma transição de fase de 1ª ordem, pois neste ensemble é possível a coexistência de fases na mesma configuração; ou seja, na mesma configuração parte do sistema se comporta como uma fase e parte como outra. Assim, a coexistência de fases na mesma configuração é difícil de ser identificada, e isto pode provocar erro no cálculo de propriedades.

O ensemble NPT , conhecido como ensemble isotérmico-isobárico, também é adequado para estudar propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas líquidos. Comparativamente ao ensemble NVT , a diferença da simulação está na variação do volume. Durante a evolução da simulação, além das

moléculas serem movidas, o volume é mudado aleatoriamente. A aceitação, ou rejeição, de novos volumes é feita de forma a gerar configurações com uma distribuição de probabilidades proporcional a $\rho_{NPT}(\Gamma_i) = e^{-(U_i+PV_i)/kT}$.

Neste ensemble, para calcular as propriedades termodinâmicas também são usados os valores médios e as flutuações de 3 grandezas obtidas durante a simulação. Estas grandezas são: a energia U , o volume V e a entalpia configuracional $H_c = U + PV$; e as propriedades termodinâmicas calculadas são:

- Entalpia, H :

$$\langle H \rangle = \frac{3 + \nu}{2} NkT + \langle U \rangle + P\langle V \rangle \quad (19)$$

onde ν = são os graus de liberdade além da translação

- Calor específico a pressão constante, C_P :

$$C_P = \frac{3 + \nu}{2} Nk + \frac{\langle \delta H_c^2 \rangle}{kT^2} \quad (20)$$

onde $\langle \delta H_c^2 \rangle = \langle H_c^2 \rangle - \langle H_c \rangle^2$

- Compressibilidade isotérmica, κ_T :

$$\kappa_T = \frac{\langle \delta V^2 \rangle}{\langle V \rangle kT} \quad (21)$$

onde $\langle \delta V^2 \rangle = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2$

- Coeficiente de Expansão Térmica, α_P :

$$\alpha_P = \frac{1}{T} + \frac{\langle \delta V \delta H_c \rangle}{\langle V \rangle kT^2} \quad (22)$$

onde $\langle \delta V \delta H_c \rangle = \langle V H_c \rangle - \langle V \rangle \langle H_c \rangle$

- Coeficiente de Pressão Térmica, γ_V :

$$\gamma_V = \alpha_P / \kappa_T \quad (23)$$

- Calor Específico a Volume Constante, C_V :

$$C_V = C_P - \langle V \rangle T \alpha_P^2 / \kappa_T \quad (24)$$

Estas expressões podem ser deduzidas[17] a partir das definições: $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, $\kappa_T = -\frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial P}\right)_T$ e $\alpha_P = \frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial T}\right)_P$

O estudo das propriedades estruturais é feito através da RDF calculada de forma análoga calculada no ensemble canônico. A única diferença recai na equação 16, onde a densidade ρ é substituída pela densidade média $\langle \rho \rangle$. A figura 8 é calculada no ensemble NPT .

Este ensemble é adequado para estudar sistemas próximos a transições de fase. Como cada fase (sólida, líquida ou gasosa) tem densidade ou volume diferentes, então o volume pode mudar de configuração a configuração, então transições de fase tipo sólido \leftrightarrow líquido e líquido \leftrightarrow gás podem ser facilmente identificadas na evolução do volume durante a simulação. Este comportamento é mostrado na figura 10.

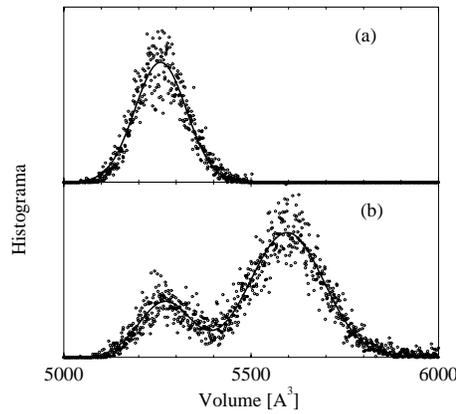


Figura 10: Gráfico do histograma de volumes obtidos durante a simulação de argônio líquido no ensemble NPT , realizada num estado próximo da transição de fase sólido \leftrightarrow líquido ($P= 1.32$ atm e $T= 70$ K). Em a) só existe o estado sólido ($\langle V \rangle = 5262 \text{ \AA}^3$) e em b) podem ser identificados os volumes referentes aos dois estados: sólido ($\langle V \rangle = 5270 \text{ \AA}^3$) e líquido ($\langle V \rangle = 5596 \text{ \AA}^3$).

A simulação feita no ensemble NPT é computacionalmente mais cara que a no NVT , pois além da quantidade de números aleatórios e testes de aceitação serem muito maiores, ainda existem simplificações adicionais que podem ser feitas no algoritmo do ensemble NVT que não podem ser feitas no NPT .

3.4 Técnica de Amostragem de Metropolis

Uma vez escolhido o ensemble no qual se deseja simular, a transformação das informação microscópicas da simulação (coordenadas dos átomos) para as propriedades macroscópicas como a energia interna, calor específico e outras, é determinada através de cálculos de médias sobre o ensemble.

O valor médio sobre um ensemble de uma grandeza mensurável f é

$$\langle f \rangle_{ens} = \frac{1}{Z} \int_{\{\Gamma\}} f(\Gamma) \varrho_{ens} d\Gamma \quad (25)$$

onde Γ representa um espaço configuracional genérico, ϱ_{ens}/Z é a distribuição de probabilidades de um ensemble qualquer (NVT , NPT , etc) e Z , conhecida como função de partição, é o fator de normalização da distribuição

$$Z = \int_{\{\Gamma\}} \varrho_{ens}(\Gamma) d\Gamma. \quad (26)$$

A equação 25 é analiticamente intratável para a maior parte dos modelos usados para descrever o potencial de interação U . Por isto cálculos de valor médio de propriedades são feitos na simulação usando técnicas de amostragem média. Em 1953, Metropolis[26] sugeriu substituir a equação 25 pela seguinte equação:

$$\langle f \rangle_{ens} = \langle f \rangle_l = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l f(\Gamma_i) \quad (27)$$

onde o problema é gerar uma seqüência de configurações aleatórias Γ_i pertencentes ao espaço de configurações $\{\Gamma\}$ que ao final da simulação cada configuração tenha ocorrido na proporção devida. A solução deste problema é gerar uma cadeia markoviana de configurações, que tenham como distribuição limite ϱ_{ens} . Esta cadeia pode ser gerada por uma matriz de transição π que satisfaz condições especiais. Considerando que duas configurações Γ_i e Γ_j estão ligadas por π_{ij} , que é a probabilidade de transição de Γ_i para Γ_j , a matriz π deve ser uma matriz de transição estocástica

$$\pi_{ij} \geq 0 \quad \text{e} \quad \sum_i \pi_{ji} = 1 \quad \text{para todo } j, \quad (28)$$

que satisfaz a reversibilidade microscópica:

$$\varrho_i \pi_{ij} = \varrho_j \pi_{ji}. \quad (29)$$

Metropolis sugeriu a matriz de transição π como:

$$\begin{aligned}\pi_{ij} &= 1 && \text{se } \varrho_j \geq \varrho_i && \text{para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= \frac{\varrho_j}{\varrho_i} && \text{se } \varrho_j < \varrho_i && \text{para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= 1 - \sum_{i \neq j} \pi_{ij} && && \text{para } i = j\end{aligned}\quad (30)$$

Podemos observar que esta matriz de transição satisfaz as condições de estocasticidade (equação 28) e a da reversibilidade microscópica (equação 29).

No caso prático da simulação no ensemble NVT , temos que se uma molécula é movida para uma nova posição e a energia do sistema diminui, ($U_{new} < U_{old}$) então esta nova posição é aceita; porém se esta nova posição provoca um aumento da energia ($U_{new} > U_{old}$) então um número aleatório ξ entre 0 e 1 é gerado e se este número for menor ou igual a probabilidade de transição $\pi_{new,old} = \varrho_{new}/\varrho_{old} = e^{-(U_{new}-U_{old})/kT} = e^{-\Delta U/kT}$, a nova posição é aceita, apesar da energia ter aumentado; caso contrário ($\xi > e^{-\Delta U/kT}$) a nova posição é rejeitada. A equação 30 é escrita como:

$$\begin{aligned}\pi_{ij} &= 1 && \text{se } U_j \geq U_i && \text{para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= \frac{e^{-U_j/kT}}{e^{-U_i/kT}} && \text{se } U_j < U_i && \text{para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= 1 - \sum_{i \neq j} e^{-\Delta U/kT} && && \text{para } i = j\end{aligned}\quad (31)$$

Na figura 11, ilustramos a região de aceitação da técnica de amostragem de Metropolis em função de kT .

No caso da simulação no ensemble NPT , o mesmo procedimento é adotado e a diferença só aparece na probabilidade de transição

$$\pi_{new,old} = \varrho_{new}/\varrho_{old} = e^{-(\Delta U + P\Delta V)/kT + N \ln(V_{new}/V_{old})}, \quad (32)$$

onde o último termo decorre do reescalonamento de todas as posições moleculares devido a mudança de volume. Este reescalonamento é implementado na simulação para evitar que as moléculas fiquem fora da caixa quando o volume diminui, ou que existam espaços vazios quando o volume aumenta.

3.5 Médias, Erros e Eficiência

A aplicação do método Monte Carlo com amostragem de Metropolis acima descrito resulta na solução exata da integral da equação 25. É claro

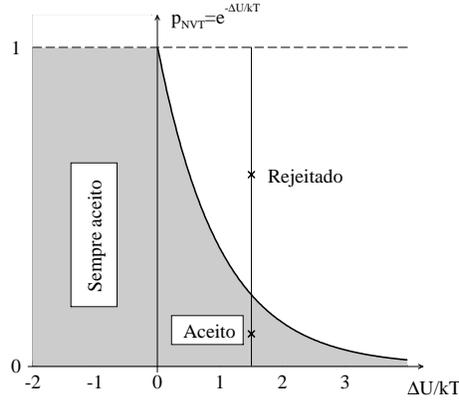


Figura 11: Ilustração da região de aceitação e rejeição na técnica de amostragem de Metropolis.

que o cálculo exato não é factível na prática, pois a cadeia markoviana é finita ($l < \infty$). O erro associado a uma propriedade f , obtida através da média sobre uma cadeia de Markov finita de tamanho l , comparada a média em um ensemble é[27, 28]

$$\langle f \rangle_{ens} = \langle f \rangle_l + \mathcal{O}(l^{-1/2}). \quad (33)$$

Note que o termo $\langle f \rangle_{ens}$ se refere só ao termo configuracional, pois a simulação como descrita na seção anterior só trata da parte configuracional do espaço de fase. O termo cinético, conhecido como o termo de gás ideal, é adicionado após a simulação.

Analisando uma simulação com l passos MC, ou com l configurações sucessivas, temos que o valor médio de f é:

$$\langle f \rangle_l = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l f_i \quad (34)$$

onde $f_i = f(\Gamma_i)$ é o valor da propriedade f para a configuração i . Se assumirmos que cada configuração i é estatisticamente independente, ou descorrelacionada, o erro da média é simplesmente⁴

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle \delta f^2 \rangle}{l}} \quad \text{que é } \mathcal{O}(l^{-1/2}), \quad (35)$$

⁴Num tratamento mais rigoroso, o denominador l deve ser substituído por $l - 1$.

onde $\langle \delta f^2 \rangle$ é a flutuação de f

$$\langle \delta f^2 \rangle = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (f_i - \langle f \rangle_i)^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2. \quad (36)$$

Sabendo que a cada passo MC, as mudanças configuracionais são pequenas, temos que as configurações sucessivas geradas na simulação são estatisticamente dependentes, ou correlacionadas. As configurações correlacionadas quase não acrescentam nova informação às médias e por isto as correlações estatísticas são indesejáveis. Uma simulação eficiente é aquela que tem pouca correlação entre as configurações.

Uma forma de aumentar a eficiência da simulação é modificar o percentual de aceitação de novas configurações, que é usualmente adotado como 50%. Este percentual como mostra a figura 11 depende do potencial de interação U e da temperatura T , entretanto para um sistema que tenha o potencial e a temperatura fixados, este percentual pode ser mudado através do máximo deslocamento permitido para cada molécula, δr_{max} . Com δr_{max} muito pequeno, as moléculas quase não são mudadas de posição, a variação ΔU é pequena e muitos movimentos são aceitos. Com δr_{max} muito grande, as moléculas são mudadas para posições muito diferentes, tendo assim uma probabilidade grande de colidirem com outras moléculas, a variação ΔU é grande e muitos movimentos são rejeitados. Usualmente numa simulação δr_{max} é auto-ajustável de tal forma a manter o percentual de aceitação em torno de um valor estabelecido para aquela simulação.

Existem poucos estudos na literatura científica que discutem um valor ótimo para o percentual de aceitação. Em 1959, Wood e Jacobson[29] simulando líquidos com modelos de esferas rígidas sugeriram que um percentual de 10% maximiza a eficiência da simulação. Entretanto, observaram que pouca quantidade de movimentos grandes apresenta uma baixa razão de custo/benefício, onde o custo é medido em tempo de processamento e o benefício em número de passos necessários para descorrelacionar as configurações. Recentemente, Mountain e Thirumalai[30] simulando líquidos atômicos com potencial Lennard-Jones discutiram a eficiência do Monte Carlo e encontram que um percentual de 25% chega a duplicar a eficiência quando comparado ao percentual de 50%. Seguindo esta linha, fizemos testes de eficiência em nossas simulações para líquidos moleculares e obtivemos que usando um percentual de 25% a simulação teve apenas um pequeno aumento de eficiência

($\sim 13\%$), e considerando a razão custo/benefício optamos por usar o percentual de aceitação de novas configurações de $\sim 50\%$, que é o comumente usado.

Existem duas quantidades que podem ser utilizadas para analisar a eficiência de uma simulação[31, 32]: o intervalo de correlação τ e a ineficiência estatística s [38]. Estas duas quantidades são calculadas de formas independentes, mas estão relacionadas[2, 33] por:

$$s \approx 2\tau. \quad (37)$$

Calculando τ e s podemos analisar o quão correlacionadas estão as configurações e com isto definir o intervalo para obter configurações decorrelacionadas. Para o sistema de benzeno em CCL_4 , obtivemos $s = 470 \pm 70$ e $\tau = 228$, donde concluímos que são necessários cerca de ~ 500 passos MC para que as configurações geradas na simulação fiquem decorrelacionadas[34].

O intervalo de correlação τ é definido como a integral da função de autocorrelação $C(t)$:

$$\tau = \int_0^\infty C(t) dt \quad (38)$$

onde t significa aqui como um intervalo de passos MC e não tem nenhuma relação com tempo real⁵

A função de autocorrelação de uma propriedade f é definida por

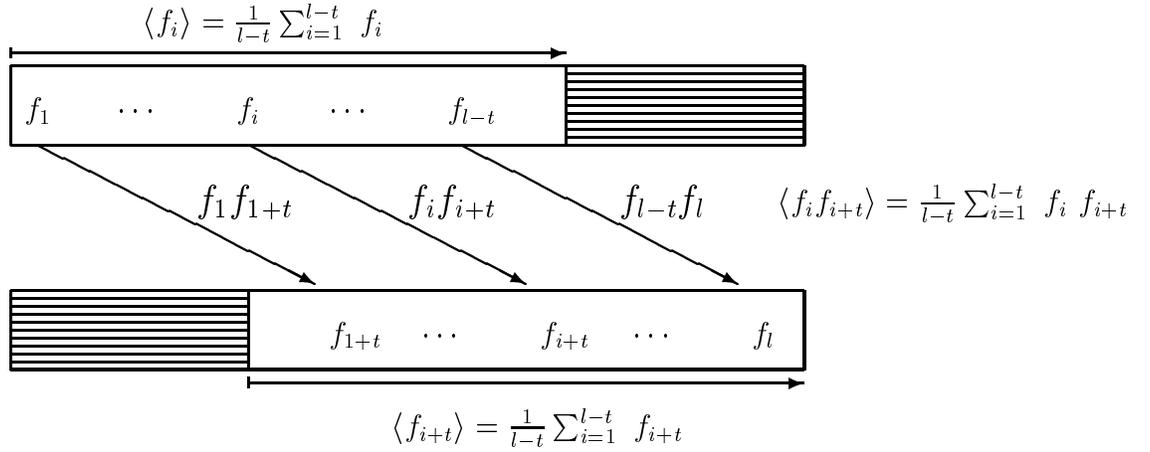
$$C(t) = \frac{\langle \delta f_o \delta f_t \rangle}{\langle \delta f^2 \rangle}, \quad (39)$$

porém na simulação, devido a ergodicidade do sistema a configuração inicial Γ_o pode ser qualquer configuração acessível Γ_i , então reescrevemos a equação acima como

$$C(t) = \frac{\langle \delta f_i \delta f_{i+t} \rangle}{\langle \delta f^2 \rangle} \quad (40)$$

onde $\langle \delta f_i \delta f_{i+t} \rangle = \langle f_i f_{i+t} \rangle - \langle f_i \rangle \langle f_{i+t} \rangle$. Na prática, calculamos o numerador da equação 40 como ilustrado no esquema abaixo:

⁵Esta nomenclatura t é usada devido a origem do cálculo de $C(t)$ que se deu em simulações com Dinâmica Molecular, onde cada passo de simulação representa um intervalo de tempo real.



No cálculo de $\langle f_i \rangle$ as t últimas configurações são desprezadas, enquanto que no cálculo de $\langle f_{i+t} \rangle$ as configurações desprezadas são as t primeiras. Note que nestes cálculos as médias são tomadas sobre $l-t$ configurações e a medida que t cresce o cálculo de $C(t)$ fica cada vez menos preciso. Portanto, não é factível fazer o cálculo do intervalo de correlação (equação 38) através de integração numérica da $C(t)$. A forma usual de calcular τ é fazer a integração analítica da função que melhor ajusta a $C(t)$. Devido a natureza markoviana dos pontos que geram a $C(t)$, ela apresenta um decaimento exponencial do tipo[35]:

$$C(t) = \sum_i^n c_i e^{-t/\tau_i} \quad (\tau_1 > \tau_2 > \dots > \tau_n > 0). \quad (41)$$

Em nossas simulações dois tipos de comportamento foram observados:

$$C(t) = e^{-t/\tau} \quad (42)$$

e

$$C(t) = c_1 e^{-t/\tau_1} + c_2 e^{-t/\tau_2} \quad (43)$$

onde em geral, $\tau_1 \gg \tau_2$. Usando a equação 38, o intervalo de correlação é dado por

$$\tau = c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2 \quad (44)$$

Comportamentos equivalentes aos apresentados na equações 42 e 43, para a função de correlação, foram encontrados e discutidos por outros autores[35, 36, 37].

Na figura 12 mostramos um exemplo de função de autocorrelação calculada numa simulação, o melhor ajuste para $C(t)$ e o intervalo de correlação.

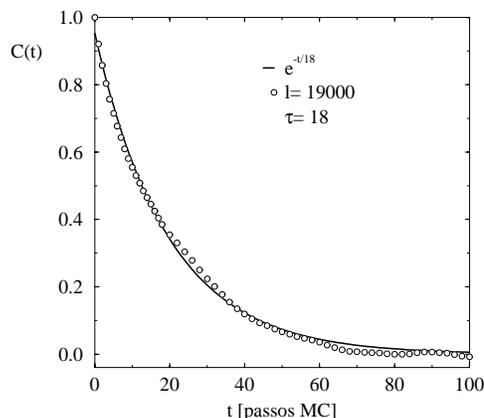


Figura 12: Gráfico da função de autocorrelação para o volume, calculada para uma cadeia com 19 mil configurações obtidas durante uma simulação de argônio líquido no ensemble NPT ($\langle \rho \rangle = 1.237 \text{ g/cm}^3$, $P = 1.32 \text{ atm}$ e $T = 110\text{K}$).

3.6 Gerador de Números Aleatórios

Um pré-requisito básico para obter bons resultados em uma simulação Monte Carlo é ter um bom gerador de números aleatórios. Devido a grande dificuldade de gerar números aleatórios, surgiram os geradores de números pseudo ou quasi-aleatórios, que consistem em pura manipulação aritmética de números grandes, cujos resultados satisfazem propriedades de aleatoriedade, como uniformidade e ausência de correlação, ou independência, estatística.

Atualmente existe uma ampla variedade de geradores e para escolher qual usar em nossas simulações, levamos em consideração: rapidez, portabilidade e periodicidade.

Dentre os mais comuns[39, 40], está o `ran2`[41] que utiliza operações multiplicativas para gerar duas cadeias aleatórias e operações binárias para misturas os bits de números selecionados das duas cadeias. Abaixo mostramos o código FORTRAN/77 do `ran2`, retirado do *Numerical Recipes* e implementado no DICE.

```

      real function ran2(dummy)
c *****
c * Gerador de numeros aleatorios entre 0 e 1
c * Para inicializar coloque dummy = inteiro negativo
c * chame, em seguida, ran2(dummy) para gerar os
c * numeros aleatorios
c *****
      implicit none
      integer dummy, im1, im2, imm1, ia1, ia2, iq1, iq2, ir1, ir2
      integer ntab, ndiv
      real ran2, am, eps, rnmx
      parameter(im1= 2147483563, im2= 2147483399, am= 1./im1,
:             imm1= im1-1, ia1= 40014, ia2= 40692, iq1= 53668,
:             iq2= 52774, ir1= 12211, ir2= 3791, ntab=32,
:             ndiv= 1+imm1/ntab, eps= 1.2e-7, rnmx=1.-eps)
      integer dummy2, j, k, iv(ntab), iy
      save  iv, iy, dummy2
      data  dummy2/123456789/, iv/ntab*0/, iy/0/
c *****
      if (dummy .le. 0)then
         dummy=max(-dummy,1)
         dummy2=dummy
         do j=ntab+8,1,-1
            k=dummy/iq1
            dummy=ia1*(dummy-k*iq1)-k*ir1
            if(dummy .lt.0)dummy=dummy+im1
            if(j .le.ntab)iv(j)=dummy
         enddo
         iy=iv(1)
      endif
      k=dummy/iq1
      dummy=ia1*(dummy-k*iq1)-k*ir1
      if(dummy .lt. 0)dummy=dummy+im1
      k=dummy2/iq2
      dummy2=ia2*(dummy2-k*iq2)-k*ir2
      if(dummy2 .lt. 0)dummy2=dummy2+im2
      j=1+iy/ndiv
      iy=iv(j)-dummy2
      iv(j)=dummy
      if(iy .lt. 1)iy=iy+imm1
      ran2=min(am*iy,rnmx)
      return
      end

```

Referências

- [1] Lennard-Jones, J. E.; *Proc. Phys. Soc.*, **52**, 729 (1940).
- [2] Allen, M. P. and D. J. Tildesley; *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press (1987).
- [3] Ehrenfest, P. and T. Ehrenfest; *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*, Trad. by M. J. Moravcsik, Cornell U. P. (1959).
- [4] DICE: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation, K. Coutinho and S. Canuto, University of São Paulo, Brazil.
- [5] Axilrol, B. M. and E. Teller; *J. Chem. Phys.*, **11**, 299 (1943).
- [6] Doran, M. B. and I. J. Zucker; *J. Phys. C*, **4**, 307 (1971).
- [7] Jorgensen, W. J., J. D. Madura and C. J. Swenson; *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638 (1984).
- [8] Lennard-Jones, J. E.; *Physica*, **4**, 957 (1937).
- [9] Maitland, G. C. and E. B. Smith; *Mol. Phys.*, **22**, 861 (1971).
- [10] Keesom, W. H.; *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **18**, 636 (1915); *Phys. Z.* **22**, 129 (1921); **22**, 643 (1921).
- [11] Debye, P.; *Phys. Z.*, **21**, 178 (1920); **22**, 302 (1921).
- [12] London, F.; *Z. Phys.* **63**, 245 (1930); *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8 (1937).
- [13] Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss and R. B. Bird; *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York (1954).
- [14] Gibbs, J. W.: *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Yale Un. Press, New Haven (1902).
- [15] Jorgensen, W. L.; *Chem. Phys. Lett.* **92**, 405 (1982).
- [16] Jorgensen, W. L. and J. M. Briggs; *Mol. Phys.* **63**, 547 (1988).

- [17] Coutinho, K.; *Modelo Discreto de Solvente. Solvatocromismo no Espectro de Absorção Molecular*, Tese de Doutorado, IFUSP, São Paulo (1997).
- [18] Elliott, S. R.; *Physics of Amorphous Materials*, 2nd ed., New York, Longman Scientific (1990).
- [19] Gingrich, N. S.; *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 90 (1943).
- [20] Guinier, A., G. Fournet, C. B. Walker and K. L. Yudowitch; *Small Angle Scattering of X-Ray*, Wiley, New York, (1955).
- [21] Hansen, J. P. and I. R. McDonald; *Theory of Simple Liquids*, 2nd. ed., Academic Press, New York (1986).
- [22] Ben-Naim, A.; *J. Chem. Phys.*, **54**, 1387 (1971).
- [23] Pratt, L. R. and D. Chandler; *J. Chem. Phys.*, **73**, 3434 (1980).
- [24] Smith, D. E. and D. J. Haymet; *J. Chem. Phys.*, **98**, 6445 (1993).
- [25] Urahata, S. M., K. Coutinho and S. Canuto; *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 269 (1997).
- [26] Metropolis, N., A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller; *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [27] Chung, K. L.; *Markov Chains with Stationary State Probability*, vol. 1. Springer, Heidelberg (1960).
- [28] Wood, W. W.; *Physics of Simple Liquids*, ed. H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson and G. S. Rushbrooke, North Holland, Amsterdam (1968).
- [29] Wood, W. W. and J. D. Jacobson; *Proceedings of the Western Joint Computer Conference*, San Francisco, pp. 261 (1959).
- [30] Mountain, R. D. and D. Thirumalai; *Physica A*, **210**, 453 (1994).
- [31] Coutinho, K. and S. Canuto; *Adv. Quantum Chem.*, **28**, 90 (1997).
- [32] Coutinho, K., M. J. de Oliveira and S. Canuto; *Int. J. Quantum Chem.*, **66**, 249 (1998).

- [33] Henriques V. B.; *Um Estudo do Método Monte Carlo de Campo Médio*, Tese de Mestrado, IFUSP, São Paulo (1992).
- [34] Coutinho, K., S. Canuto and M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9874 (2000).
- [35] Krätschmer, R., K. Binder and D. Stauffer; *J. Stat. Phys.*, **15**, 267 (1976).
- [36] Tang, S. and D. P. Landau; *Phys. Rev. B*, **36**, 567 (1987).
- [37] Müller-Krumbhaar H. and K. Binder; *J. Stat. Phys.*, **8**, 1 (1973).
- [38] Friedberg R. and J. E. Cameron; *J. Chem. Phys.*, **52**, 6049 (1970).
- [39] Park, S. K. and K. W. Miller; *Communications of the ACM*, **31**, 1192 (1988).
- [40] Kirkpatrick, S. and E. P. Stoll; *J. Comp. Phys.*, **40**, 517 (1981).
- [41] L'Ecuyer, P.; *Communications of the ACM*, **31**, 742 (1988).