

Simulação Computacional de Líquidos

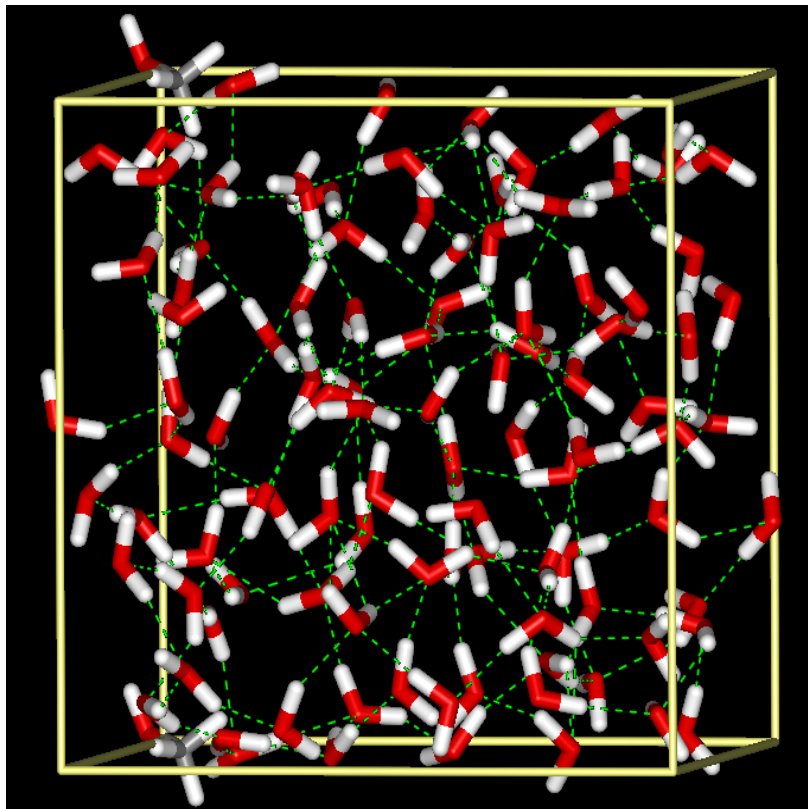
Profa. Kaline Coutinho

kaline@if.usp.br

Instituto de Física da USP

Aula 11: Método Monte Carlo:

- Introdução histórica;
- Amostragem de Metropolis para sistemas atômicos no ensemble NVT;
- Gerador de números aleatórios.



Histórico:

- **Neumann, Ulam e Metropolis (1945-1947)**

Neumann e Ulam [1945] perceberam que problemas determinísticos podem ser transformados num análogo probabilístico que pode ser resolvido com amostragem aleatória. Eles estudavam difusão de nêutrons em material fissionado.

Metropolis sugere o nome (número aleatórios \Rightarrow jogo \Rightarrow Cidade de Monte Carlo) e propõe amostragem preferencial.

Experimentalmente esse método já era bem conhecido. (Exemplo: Kelvin usou 5000 trajetórias aleatórias para estudar colisões elásticas de partículas em paredes em 1901.)

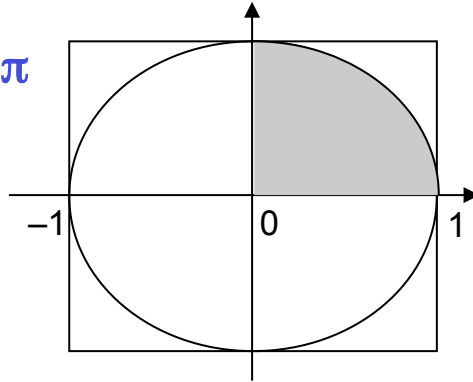
Histórico:

Resolver problemas com amostragem aleatória significa gerar vários números aleatórios (amostras) e repetir operações matemáticas para cada amostra.

Isto é facilmente realizado por computadores e por isso o Método Monte Carlo é tão amplo e ganhou tanto destaque em várias áreas do conhecimento, sendo considerado como **“o método mais poderoso e comumente utilizado para tratar problemas complexos”** [Rubinstein, 1981]

Aplicação do Método Monte Carlo:

• Cálculo de π



$$\text{Area}_{\text{arco}} = \frac{1}{4} \pi r^2 = \frac{\pi}{4}$$

$$\text{Area}_{\text{quadr.}} = 1$$

$$\pi = \frac{4\text{Area}_{\text{arco}}}{\text{Area}_{\text{quadr.}}}$$

Experimental: Disparar tiros uniformes na região do primeiro quadrante.

$$\pi = \frac{4 \times (\text{tiros na sombreada})}{(\text{total de tiros disparados} = \tau)}$$

$$\text{Erro} \sim \frac{1}{\sqrt{\tau}}$$

Teórico: Algoritmo (1) gerar x aleatoriamente entre 0 e 1;

(2) gerar y aleatoriamente entre 0 e 1;

(3) calcular o raio;

(4) testar: se $r \leq 1$ incrementar um tiro na área sombreada;

(5) incrementar o número de tiros disparados;

(6) voltar ao passo (1).

Aplicação do Método Monte Carlo:

• **Integração** $F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$ ou $F = \int_{x_1}^{x_2} \frac{f(x)}{\rho(x)} \rho(x) dx$

$\rho(x)$ = função de densidade de probabilidade.

$$F = \left\langle \frac{f(\xi)}{\rho(\xi)} \right\rangle_{\tau}$$

onde ξ = número aleatório entre x_1 e x_2 que satisfaz a distribuição gerada por ρ .

Usando $\rho(x) = \frac{1}{x_2 - x_1}$ chega-se a distribuição mais simples possível, a uniforme. Então:

$$F = \left\langle \frac{f(\xi)}{\rho(\xi)} \right\rangle_{\tau} = \langle f(\xi)(x_2 - x_1) \rangle_{\tau} = (x_2 - x_1) \langle f(\xi) \rangle_{\tau}$$

$$F = (x_2 - x_1) \langle f \rangle_{\tau} = (x_2 - x_1) \frac{1}{\tau} \sum_i^{\tau} f(\xi_i)$$

Exercício desafio 1:

Calcule analiticamente (W_{exato}) e usando o método Monte Carlo (W_{MC}) o trabalho para separar 2 átomos de Argônio interagindo da sua posição de equilíbrio até uma distância infinitamente grande (i.e. 30Å).

Lembre que:
$$W = \int_{r_1}^{r_2} F(r) dr \quad \text{and} \quad F(r) = -\frac{\partial U(r)}{\partial r}$$

Considere: A interação Ar-Ar é bem descrita através do potencial de Lennard-Jones com $\varepsilon = 0.2378$ kcal/mol e $\sigma = 3.41\text{Å}$ [Barker and Henderson, Mol. Phys. 22 (1971) 187].

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \vec{F}_{LJ}(r) = 24\varepsilon \left[2 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right] \hat{r}$$

Quantos passos MC são necessários para gerar o W_{MC} com uma precisão de 0.001% comparativamente com W_{exato} ?

Faça um gráfico do número de passos versus precisão %.

Algoritmo:

- (1) Sortear um número aleatório no seguinte intervalo: $r_{\min} \leq \zeta \leq r_{\max}$;
- (2) Calcular o valor de $F_{LJ}(\zeta)$;
- (3) Acumular este valor numa variável para calcular $\langle F_{LJ}(\zeta) \rangle$;
- (4) Repetir as etapas (1) até (3) por $\tau = 10, 100, 10^3, 10^5$ e 10^6 vezes, calculando W_{MC} e fazendo a diferença percentual com W_{exato} .

Faça um gráfico de $(W_{MC} - W_{\text{exato}})\%$ versus $\log \tau$

Lembre que $W_{MC} = (r_{\max} - r_{\min}) \langle F_{LJ}(\zeta) \rangle$

Aplicação do Método Monte Carlo: Integração

Esse método não é competitivo com outros métodos de integração para integrais de baixa dimensionalidade, mas para integrais multidimensionais (com amostragem preferencial), ele é hoje o método mais utilizado.

$$\langle f \rangle_{NVT} = \frac{\iint f(\vec{r}) e^{-H(\vec{r}, \vec{p})/kT} d\mathbf{p} d\mathbf{r}}{\iint e^{-H(\vec{r}, \vec{p})/kT} d\mathbf{p} d\mathbf{r}}$$

Sistema de N partículas interagentes num volume V e a uma temperatura T .

onde
$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_i^{3N} \left(p_i^2 / 2m \right) + U(\vec{r})$$

Lembrando que:
$$\langle f \rangle = \langle f \rangle^{\text{cin}} + \langle f \rangle^{\text{conf}}$$

$$\langle f \rangle_{NVT}^{\text{conf}} = \frac{\int f(\vec{r}) e^{-U(\vec{r})/kT} d\mathbf{r}}{\int e^{-U(\vec{r})/kT} d\mathbf{r}} = \frac{\left\langle f(\mathbf{r}) e^{-U(\vec{r})/kT} \right\rangle_{\tau}}{\left\langle e^{-U(\vec{r})/kT} \right\rangle_{\tau}}$$

Com T constante, Monte Carlo é ideal, pois pode-se facilmente desacoplar a parte cinética da configuracional.

$$H(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}) = \sum_i^{3N} \left(p_i^2 / 2m \right) + U(\vec{\mathbf{r}})$$

$$Z_{NVT} = \iint e^{-H(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}})\beta} d\mathbf{p} d\mathbf{r} = \int e^{-K(\vec{\mathbf{p}})\beta} d\mathbf{p} \int e^{-U(\vec{\mathbf{r}})\beta} d\mathbf{r}$$

$$Z_{NVT} = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} Z_{NVT}^{\text{conf}}$$

$$\ln Z_{NVT} = \frac{3N}{2} \ln(2m\pi) - \frac{3N}{2} \ln(\beta) + \ln Z_{NVT}^{\text{conf}}$$

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_{\text{cin}} + \langle A \rangle_{\text{conf}}$$

Exemplo:

$$\langle E \rangle_{NVT} = \frac{1}{Z_{NVT}} \iint H e^{-H\beta} d\vec{p} d\vec{r} = -\frac{1}{Z_{NVT}} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_{NVT}$$

$$\langle E \rangle_{NVT} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{NVT}$$

Lembrando que $\ln Z_{NVT} = c + \frac{3N}{2} \ln \beta + \ln Z_{NVT}^{\text{conf}}$

$$\langle E \rangle_{NVT} = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{NVT}^{\text{conf}} \Rightarrow \langle E \rangle_{NVT} = \frac{3N}{2} k_B T + \langle U \rangle_{NVT} \quad \text{Energia}$$

$$\langle C_V \rangle = \frac{3N}{2} k_B + \frac{\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2}{k_B T^2}$$

Capacidade calorífica a volume constante

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\langle W \rangle}{V} \quad \text{onde} \quad \langle W \rangle = -\frac{1}{3} \left\langle r \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle$$

Pressão

Método Monte Carlo para Integração Multidimensional

Algoritmo:

- (1) gerar uma configuração aleatória (3N coordenadas cartesianas aleatórias entre $-L/2$ até $L/2$);
- (2) calcular $f(\mathbf{r})$ e $\exp(-U(\mathbf{r})/kT)$ e acumular;
- (5) voltar ao passo (1).

$$\langle f \rangle_{\text{NVT}}^{\text{conf}} = \frac{\langle f(\mathbf{r}) e^{-U(\mathbf{r})/kT} \rangle_{\tau}}{\langle e^{-U(\mathbf{r})/kT} \rangle_{\tau}}$$

Muito ineficiente para distribuição uniforme, pois $\exp(-U(\mathbf{r})/kT) \approx 0$ para muitas e muitas tentativas.

Para calcular $\langle f \rangle$ com uma boa precisão o número de tentativas será computacionalmente infinito.

Exercício desafio 2:

No líquido de Argônio nas condições de 90.0K e 20 atm, é sabido que a densidade do sistema é 1.394g/cm^3 (i.e. com massa atômica de $6,633 \times 10^{-23}$ g, 100 átomos de Ar serão distribuídos numa caixa cúbica de lado $L = 16.819$ Å) e a energia interna média é aproximadamente $E/N = -1.16$ kcal/mol. Usando uma distribuição uniforme e o potencial de interação de Lennard-Jones entre os átomos de Ar, estime o percentual de conformações geradas aleatoriamente estão próximas da distribuição de Boltzmann, i.e. $E/N \pm 6k_B T$ ou -2.0 kcal/mol $\leq E/N \leq 0.0$ kcal/mol. (a) Para cada configuração gerada aleatoriamente, determine a fração de pares de átomos que têm energia de interação positiva. (b) O que podemos concluir sobre isto? (c) A distribuição uniforme é uma boa forma de amostra a distribuição Boltzmann para um sistema líquido? Lembre: $k_B = 0.001985$ kcal/mol.

Algoritmo:

- (1) Ler a quantidade de átomos (N) e calcular o tamanho do lado da caixa cúbica (L);
- (2) Colocar aleatoriamente os N átomos de Ar na caixa de lados: $-L/2$ to $L/2$;
- (3) Calcular a energia de interação dos pares e a fração com energia de interação positiva;
- (4) Calcular a energia total de interação por átomo, $E/N=(3/2)kT+U/N$. Se $-2.0 \text{ kcal/mol} \leq E/N \leq 0.0 \text{ kcal/mol}$, conte esta configuração como próxima. Caso contrário conte como uma configuração distante.
- (5) Repetir as etapas (2) até (4) por 10^6 e 10^9 vezes e estime o percentual de configurações gerada próxima a distribuição de Boltzmann.

Amostragem preferencial

É necessário usar uma amostragem preferencial, ou seja gerar mais configurações ($3N$ coordenadas cartesianas) próximas do $\langle U \rangle$.

$$\rho_{NVT} = e^{-U(\vec{r})/kT} \xrightarrow{\text{Privilegiando valores próximos } \langle U \rangle} \text{Graph of } \rho_{NVT}$$

The graph shows a bell-shaped curve representing the probability density function ρ_{NVT} as a function of energy U . The peak of the curve is marked with a vertical dashed line and labeled $\langle U \rangle$ on the horizontal axis.

$$\langle f \rangle_{NVT} = \frac{\int f(\vec{r})(\rho_{NVT} / \rho) \rho d\mathbf{r}}{\int (\rho_{NVT} / \rho) \rho d\mathbf{r}} = \frac{\langle f \rho_{NVT} / \rho \rangle_{\tau}}{\langle \rho_{NVT} / \rho \rangle_{\tau}}$$

Nesse caso simplificaria muito se $\rho = \rho_{NVT}$
(Amostragem de Metropolis [1953])

$$\langle f \rangle_{NVT} = \langle f \rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \sum_i^{\tau} f(\xi_i)$$

Amostragem preferencial

Como gerar números aleatórios que satisfazem uma distribuição gerada por ρ_{NVT} ?

Solução: Gerar uma cadeia de Markov de configurações $\{\Gamma_i\}$ que satisfaz uma distribuição gerada por ρ_{NVT} .

Formalismo: Um estado Γ_i muda para Γ_j através de uma matriz de probabilidade de transição π , onde o elemento π_{ij} representa a probabilidade de passar de Γ_i para Γ_j .

Condições:

(a) Existe uma densidade de probabilidade limite

$$\rho_{NVT} = \lim_{n \rightarrow \infty} \rho^{(0)} \pi^n$$

(b) Atingindo esse limite todas as configurações geradas irão satisfazer uma distribuição de ρ_{NVT} , onde $\rho_i = \rho_{NVT}(\Gamma_i)$.

$$\begin{cases} \rho_{NVT} \pi = \rho_{NVT} \\ \sum_i \rho_i \pi_{ij} = \rho_j \end{cases}$$

(c) Todos os estados são acessíveis (ergodicidade)

$$\sum_i \pi_{ij} = 1$$

Amostragem preferencial

Portanto para gerar uma Cadeia Markoviana é necessário descobrir uma matriz de probabilidade de transição π que satisfaz as condições:

$$\sum_i \rho_i \pi_{ij} = \rho_j \quad \text{e} \quad \sum_i \pi_{ij} = 1$$

Um truque muito usado para encontrar π é substituir a primeira condição acima por uma condição muito mais rígida que é o balanceamento detalhado:

$$\rho_i \pi_{ij} = \rho_j \pi_{ji} \implies \text{Ou seja a probabilidade de estar em } i \text{ e mudar para } j \text{ é a mesma que estar em } j \text{ e mudar para } i.$$

$$\rho_i \pi_{ij} = \rho_j \pi_{ji} \implies \sum_i \rho_i \pi_{ij} = \sum_i \rho_j \pi_{ji}$$

$$\sum_i \rho_i \pi_{ij} = \rho_j \sum_i \pi_{ji} \implies \sum_i \rho_i \pi_{ij} = \rho_j$$

Amostragem preferencial

Normalmente π_{ij} (probabilidade de mudar de i para j) é separada em dois elementos: a probabilidade de gerar j a partir de i (α_{ij}) e a probabilidade de aceitar esta mudança (ac_{ij}): $\pi_{ij} = \alpha_{ij} ac_{ij}$

Metropolis e co-autores [1953] propuseram

$$\rho_i \pi_{ij} = \rho_j \pi_{ji} \Rightarrow \rho_i \alpha_{ij} ac_{ij} = \rho_j \alpha_{ji} ac_{ji} \quad \text{balanceamento detalhado}$$

$$ac_{ij} = 1 \quad \text{se} \quad \Delta U_{ij} \leq 0 \quad \text{para} \quad j \neq i$$

$$ac_{ij} = (\rho_j \alpha_{ji} / \rho_i \alpha_{ij}) \quad \text{se} \quad \Delta U_{ij} > 0 \quad \text{para} \quad j \neq i$$

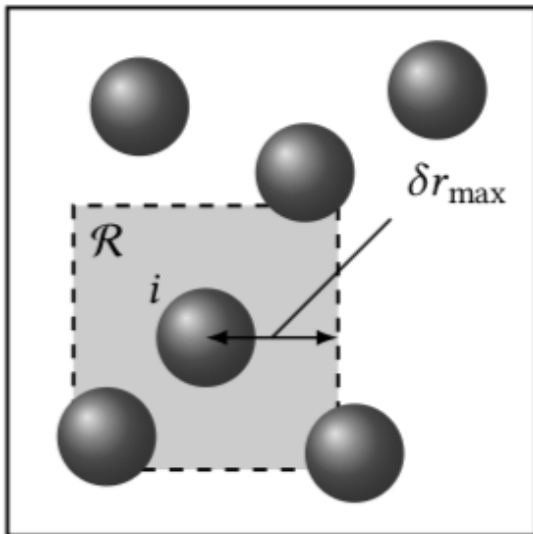
$$\pi_{ij} = 1 - \sum_{j \neq i} \pi_{ij} \quad \text{e considerando} \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \Rightarrow ac_{ij} = (\rho_j / \rho_i)$$

Amostragem de Metropolis

Na implementação dessa amostragem de Metropolis a matriz α é definida pelo subconjunto de configurações acessíveis em uma única transição.

Uma transição = uma tentativa de movimento de uma partícula num deslocamento aleatório δr_{\max} em cada eixo.

Allen e Tildesley, pp 155



Ou seja o número de configurações j acessíveis de uma configuração i é reduzida no fator de:

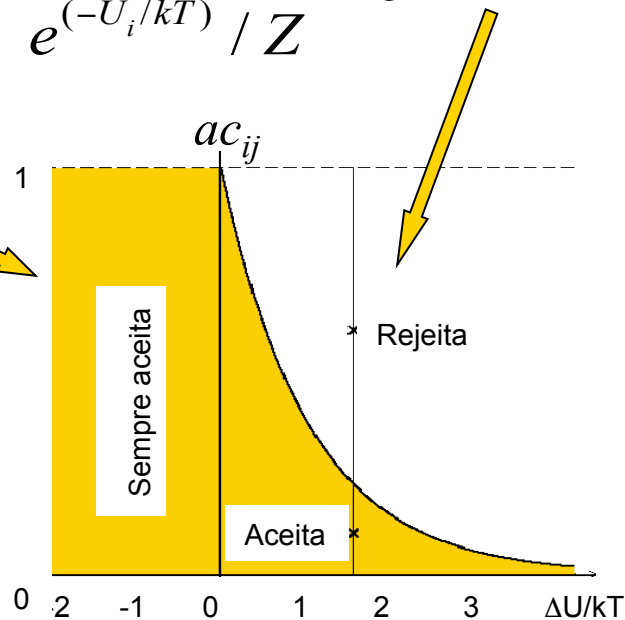
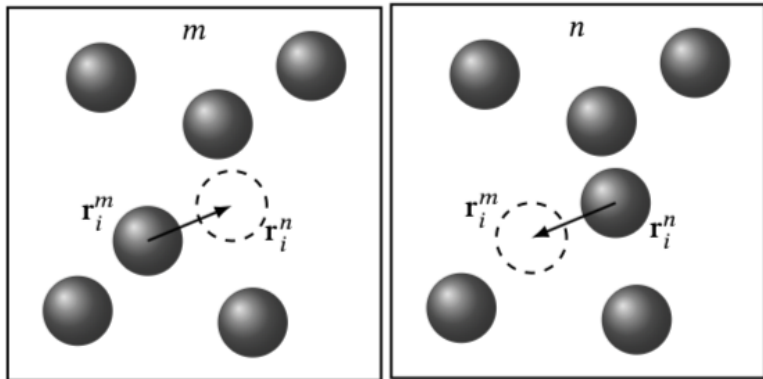
$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \frac{1}{N} \frac{\delta V_{\max}}{V}$$

Amostragem de Metropolis

Uma vez estabelecida a partícula i e o máximo deslocamento δr_{\max} em cada eixo, a probabilidade de transição será

$$ac_{ij} = 1 \quad \text{ou} \quad ac_{ij} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{e^{(-U_j/kT)} / Z}{e^{(-U_i/kT)} / Z} = e^{(-\Delta U_{ij}/kT)}$$

Allen e Tildesley, pp 156



Considerações:

- **Potenciais contínuos e descontínuos:**

O método Monte Carlo com amostragem de Metropolis pode ser usado com qualquer tipo de potencial, uma vez que não necessita do cálculo do seu gradiente.

- **Escolha do δr_{\max} :**

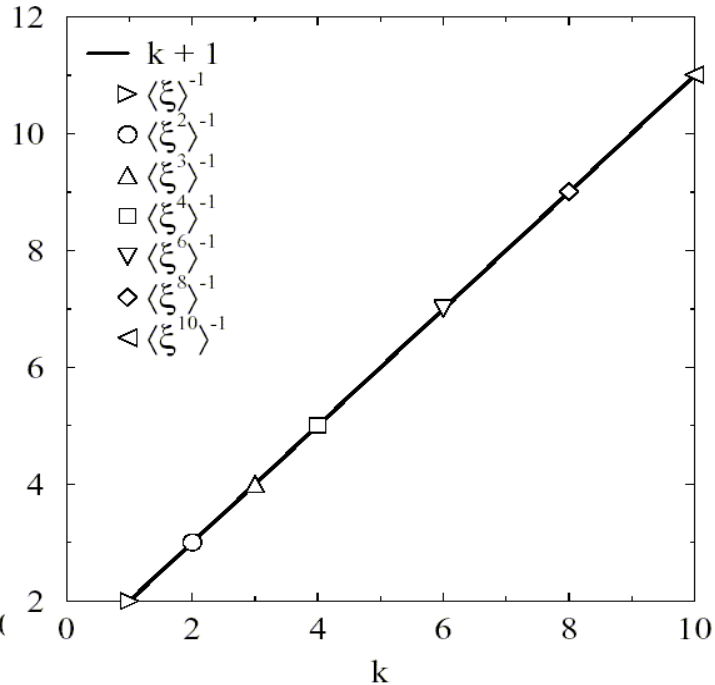
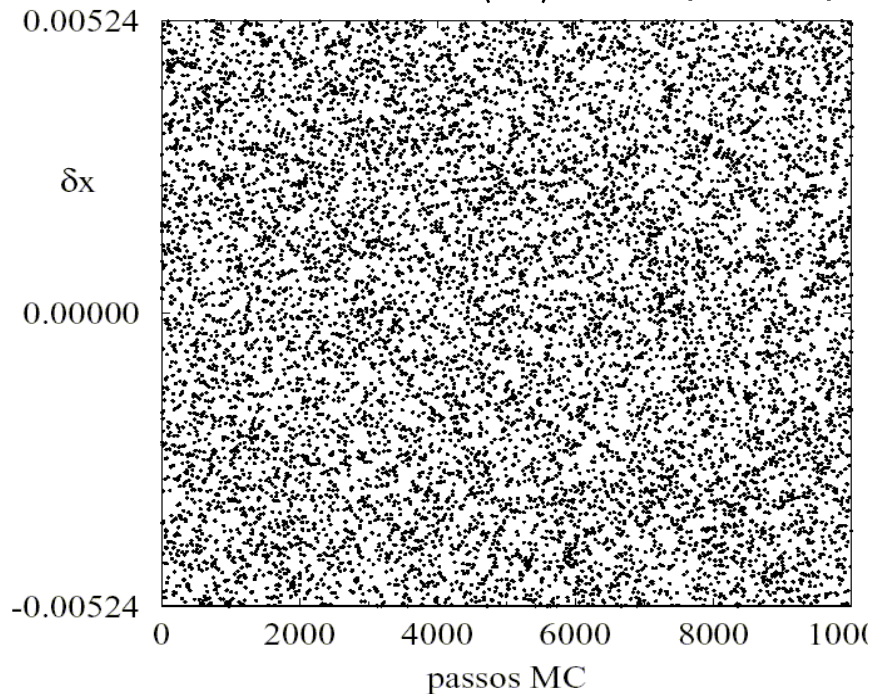
Deslocamentos muito grande provocam colisões ($\Delta U \gg 0$) e muito pequenos provocam pouca mudança ($\Delta U \approx 0$). Então esse máximo deslocamento é auto-ajustado para manter uma percentagem de aceitação próximo de 50% (Mas por que 50%?).

CUIDADO com auto-ajuste para sistemas com alta e baixa densidade!

Recomendo que $0.01 \text{ \AA} \leq \delta r_{\max} \leq 2.0 \text{ \AA}$

Geradores de números aleatórios

- Período longo
- Uniformidade
- Valor médio: $\langle \xi^k \rangle = 1/(k + 1)$ para $k > 0$



Geradores de números aleatórios

- Correlação estatística:

$$C(t) = \frac{\langle \xi_i \xi_{i+t} \rangle - \langle \xi_i \rangle \langle \xi_{i+t} \rangle}{\langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2}$$

MAIS USADO RAN2

$$\xi_i = \text{XOR}(\xi_{i-1}, \xi_{i-2})$$

$$\xi_{i-1} = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \hline \end{array}$$

XOR

$$\xi_{i-2} = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}$$

