

Monte Carlo em Mecânica Estatística

Uma explicação simples com argumentos cinéticos

Fernando M.S.Silva Fernandes

Laboratório de Simulação Molecular
Departamento de Química e Bioquímica, e CECUL,
Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa

Resumo:

O objectivo deste artigo é apresentar uma explicação simples e intuitiva do método de Monte Carlo em Mecânica Estatística. Sugere-se que o método de Monte Carlo pode ser facilmente introduzido aos alunos de Ciências sem recorrer ao conceito de cadeia de Markov.

Abstract:

The purpose of this article is to present a simple and intuitive explanation of the Monte Carlo method in Statistical Mechanics. It is suggested that the Monte Carlo method can be easily introduced to students of Science without the concept of Markov chain.

O presente trabalho constitui um complemento de outros que publicámos nesta revista [6-8] sobre os métodos e aplicações da Simulação Computacional em Mecânica Estatística (...)

1. Introdução

Ao Principado do Mónaco estão associados dois nomes célebres: Grace Kelly, uma das atrizes preferidas do fantástico Alfred Hitchcock e o casino de Monte Carlo, um luxuoso laboratório de processos estocásticos, isto é, processos que evoluem no

tempo sujeitos a flutuações aleatórias.

No fim da 2ª Guerra Mundial, von Neumann, Ulam e Metropolis, em Los Alamos, USA, desenvolveram um método estocástico para o estudo da difusão de neutrões em matéria fissionável. Designaram-no por método de Monte Carlo [1] simbolizando, porventura, um casamento idílico entre a arte e o jogo!

Em 1953, o método de Monte Carlo entrou definitivamente na Mecânica Estatística através do célebre artigo: "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines" de Metropolis et al. [2]. Trata-se de uma técnica poderosa que permite simular os diferentes ensembles (ou colectividades) estatísticos e calcular propriedades termodinâmicas e estruturais.

Sob o ponto de vista

computacional o método é simples de implementar. O mesmo não se passa, contudo, relativamente à sua fundamentação teórica. De facto, a demonstração rigorosa do método exige o recurso à teoria dos processos estocásticos, em particular à teoria das cadeias de Markov [3, 4]. O estudo desses processos não faz parte, em geral, dos conteúdos programáticos das licenciaturas em Química, o que dificulta o ensino do método de Monte Carlo mesmo a alunos avançados como os de Estágio, Mestrado e Doutoramento.

O objectivo deste artigo é apresentar uma explicação simples e intuitiva do método, inspirada nos argumentos de Friedman [5]. Pensamos que é importante divulgá-la, pois torna mais fácil a compreensão do método de Monte Carlo, sem a necessidade de recorrer ao conceito de cadeia de

(...) o casino de Monte Carlo, um luxuoso laboratório de processos estocásticos, isto é, processos que evoluem no tempo sujeitos a flutuações aleatórias.

Markov. Acreditamos, também, que essa explicação facilitará a compreensão da literatura mais avançada e estimulará o estudo da teoria dos processos estocásticos.

O presente trabalho constitui um complemento de outros que publicamos nesta revista [6-8] sobre os métodos e aplicações da Simulação Computacional em Mecânica Estatística, nomeadamente os métodos da Dinâmica Molecular e de Monte Carlo. Recomendamos a sua consulta, pois algumas definições e conceitos, a que recorreremos, foram abordados nesses artigos e não serão repetidos aqui. Sugerimos, também, a consulta dos livros de Allen e Tildesley [9], de Gould e Tobochnik [10] e de Frenkel e Smit [11] onde os leitores poderão encontrar muitos conceitos e técnicas, uma vasta bibliografia assim como algoritmos e listagens de programas. Sob o ponto de vista mais geral da Química Computacional recomendamos um artigo que publicamos recentemente [12].

2. Uma questão de viciar o jogo

Um problema fundamental em Mecânica Estatística é o cálculo do valor médio de uma dada propriedade configuracional, $D(\mathbf{r}^N)$, onde $\mathbf{r}^N \equiv \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$

são os vectores de posição de N moléculas, as quais consideramos monoatómicas por facilidade de exposição. A energia potencial e a pressão são exemplos de propriedades configuracionais [6, 9]. No âmbito do formalismo do ensemble canónico esse valor médio é expresso por:

$$\langle D(\mathbf{r}^N) \rangle = \frac{\int \dots \int D(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} \quad (1)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta) e $U(\mathbf{r}^N)$ é a energia potencial intermolecular [6, 9].

Como a energia potencial não é factorizável em termos unimoleculares, os integrais 3N-dimensionais da expressão anterior não são, em geral, analiticamente resolúveis. Assim, é imprescindível recorrer a métodos numéricos. Poder-se-ia pensar em utilizar a regra de Simpson, por exemplo, mas o cálculo seria proibitivo como já discutimos noutro artigo [7]. Os métodos mais convenientes para a resolução de integrais multidimensionais são baseados nos argumentos que se seguem.

Consideremos o integral unidimensional

$$F = \int_a^b f(x) dx \quad (2)$$

podemos reescrevê-lo como:

$$F = \int_a^b \left(\frac{f(x)}{\rho(x)} \right) \rho(x) dx \quad (3)$$

onde $\rho(x)$ é uma função densidade de probabilidade arbitrária. Note-se que a expressão anterior não é mais

do que o valor médio da função $f(x)/\rho(x)$ considerando que x tem a distribuição estatística $\rho(x)$.

Suponhamos que se realizam um número de tentativas, τ_{max} , consistindo cada uma na escolha dum número aleatório τ no intervalo (a,b) com distribuição $\rho(x)$. O valor do integral (3) pode, então, ser estimado por:

$$F \approx \frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \frac{f(\tau)}{\rho(\tau)} = \left\langle \frac{f(\tau)}{\rho(\tau)} \right\rangle \quad (4)$$

Uma escolha simples para $\rho(x)$ é a distribuição uniforme, isto é, em que os diferentes valores de x têm probabilidades iguais:

$$\rho(x) = \frac{1}{b-a} \quad a \leq x \leq b \quad (5)$$

Com esta distribuição a expressão (4) toma a forma:

$$F \approx \frac{b-a}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} f(\tau) \quad (6)$$

O que acabamos de expor constitui a base do método de Monte Carlo tradicional.

Suponhamos, agora, que temos 100 moléculas monoatómicas numa caixa cúbica com lados de comprimento L. Teremos um espaço configuracional com 300 coordenadas e gerando uniformemente τ_{max} pontos desse espaço (cada ponto obtido pela geração de 300 números aleatórios no intervalo [0, L]) o valor da média canónica (1) pode ser estimada por:

$$\langle D(\mathbf{r}^N) \rangle \approx \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} D(\tau) \exp[-\beta U(\tau)]}{\sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \exp[-\beta U(\tau)]} \quad (7)$$

se aplicarmos expressões análogas a (6) ao numerador e denominador de (1).

A geração uniforme de pontos do espaço configuracional levanta, contudo, um problema: parte das configurações geradas têm moléculas sobrepostas ou quase, sendo a sua energia potencial muito elevada e positiva. Tais configurações contribuem muito pouco para os somatórios em (7) porque os correspondentes *factores de Boltzmann*, $\exp[-\beta U(\tau)]$, são praticamente nulos. Isto significa que o “jogo”, não viciado, da geração uniforme de configurações leva a um cálculo proibitivo, sob o ponto de vista computacional, se pretendermos uma estimativa rigorosa de $\langle D(\mathbf{r}^N) \rangle$, pois obriga a que se percorra todo o espaço configuracional disponível. Além disso, o método implica o cálculo explícito do numerador e denominador da expressão (7).

A função de distribuição $\rho(x)$ da expressão (3) é, como vimos, arbitrária. No entanto, as configurações que mais contribuem para a média são as de maior probabilidade. No equilíbrio termodinâmico a probabilidade de cada configuração, no ensemble canónico, é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\rho(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N} \quad (8)$$

Parece óbvio, então, que o “jogo” deve ser viciado de modo a gerar configurações não uniformemente, mas de acordo com a distribuição de Boltzmann. Utilizando esta distribuição na expressão (4) e aplicando-a na expressão (1) é fácil concluir que:

$$\langle D(\mathbf{r}^N) \rangle \approx \frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} D(\tau) \quad (9)$$

se notarmos que o integral do denominador de (8), designado por *integral configuracional*, é uma constante para um dado sistema, volume e temperatura.

Assim, escolhendo configurações com probabilidade proporcional ao factor de Boltzmann, o espaço configuracional vai ser preferencialmente percorrido nas zonas de maior probabilidade e a convergência de (9) é, obviamente, mais rápida do que a de (7). Repare-se, também, que, já não é necessário, como na expressão (7), calcular numericamente o integral configuracional, pois ele foi simplesmente eliminado na dedução da expressão (9)

Esta variante do método de Monte Carlo foi estabelecida por Metropolis et al. no artigo da referência [2] já citado na Introdução.

Em resumo, podemos dizer que no método de Monte Carlo tradicional as configurações são geradas uniformemente, mas pesadas com o factor de Boltzmann. No método de Monte Carlo de Metropolis, as configurações são geradas com probabilidade proporcional ao factor de Boltzmann, mas pesadas uniformemente.

(...)“jogo”, não viciado, da geração uniforme de configurações leva a um cálculo proibitivo, sob o ponto de vista computacional(...)

O problema, agora, é gerar configurações com uma dis-

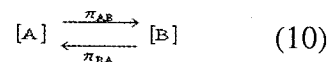
tribuição diferente da distribuição uniforme, o que estudaremos a seguir.

3. Metropolis em Monte Carlo

Consideremos N moléculas numa caixa cúbica, de lado L, dispostas numa configuração qualquer A. Suponhamos que existe um processo (que será definido mais adiante) de mover as moléculas de modo a gerar, com probabilidade finita, todas as configurações possíveis (A, B, C, ...) do espaço configuracional disponível na caixa cúbica. Isto significa que teremos transições, por exemplo, do estado A para qualquer outro estado B, e vice-versa, gerando-se, deste modo, um ensemble (ou colectividade) de configurações ou estados. Cada configuração (ou estado) é definida pelos valores dos vectores de posição das moléculas, $\mathbf{r}^N \equiv \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$.

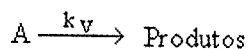
As fracções n_A / τ_{\max} e n_B / τ_{\max} , onde n_A , n_B e τ_{\max} são, respectivamente, o número de configurações no estado A, no estado B e o número total de configurações no ensemble, podem ser interpretadas como as “concentrações das espécies” A e B que designaremos por [A] e [B] respectivamente.

Assim, a transição de A para B, e vice-versa, pode ser interpretada como um processo cinético reversível de 1ª ordem:



onde π_{AB} e π_{BA} são, respectivamente, as probabilidades de transição do estado A para o estado B e vice-versa. Ou seja, são as

“constantes de velocidade” dos processos directo e inverso. Recorde-se que para uma reacção química de 1ª ordem, em que a substância A se decomponha:



a respectiva velocidade é dada por:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_v [A]$$

onde k_v é a constante de velocidade.

Ao fim de um número suficientemente grande de transições deverá atingir-se um equilíbrio dinâmico em que as “velocidades” dos processos directo e inverso, do esquema (10), se igualam:

$$[A]_{\text{eq}} \pi_{AB} = [B]_{\text{eq}} \pi_{BA} \quad (11)$$

donde:

$$\left(\frac{[A]}{[B]} \right)_{\text{eq}} = \frac{\pi_{BA}}{\pi_{AB}} \quad (12)$$

A equação (11) traduz o princípio da reversibilidade microscópica, isto é, o número de vezes que o sistema sai de um estado B qualquer, iguala, em média, o número de vezes que o sistema entra nesse estado. Ou seja, no equilíbrio, a fracção de estados B no ensemble (a probabilidade de B) é aproximadamente constante.

O que se pretende é que no equilíbrio $[A]$ e $[B]$, ou seja, as probabilidades do estado A e do estado B, $\rho(A)$ e $\rho(B)$ respectivamente, obedeçam à distribuição de Boltzmann (8). Portanto:

$$\frac{\rho(A)}{\rho(B)} = \frac{\pi_{BA}}{\pi_{AB}} = \frac{\exp[-\beta U(A)]}{\exp[-\beta U(B)]} = \exp[-\beta(U(A) - U(B))] \quad (13)$$

Então, tudo o que resta fazer é escolher as probabilidades de transição, π_{AB} e π_{BA} , de modo que a igualdade (13) se verifique.

A escolha de Metropolis foi:

$$\begin{aligned} \text{Se } U(B) \leq U(A) \quad \pi_{AB} &= c \\ \text{Se } U(B) > U(A) \quad \pi_{AB} &= c \rho(B) / \rho(A) \end{aligned} \quad (14)$$

onde c é uma constante que definiremos mais adiante. É claro que, para a mesma relação energética entre os estados A e B, as probabilidades de transição do estado B para o estado A serão:

$$\begin{aligned} \text{Se } U(B) \leq U(A) \quad \pi_{BA} &= c \rho(A) / \rho(B) \\ \text{Se } U(B) > U(A) \quad \pi_{BA} &= c \end{aligned} \quad (15)$$

Suponhamos que $U(B) < U(A)$. Então, de acordo com (14) e (15):

$$\frac{\pi_{BA}}{\pi_{AB}} = \frac{c \rho(A) / \rho(B)}{c} = \frac{\rho(A)}{\rho(B)} \quad (16)$$

o que verifica a igualdade (13).

Os argumentos anteriores mostram claramente:

- 1) Ao fim de um número suficientemente grande de transições deve atingir-se um equilíbrio em que cada estado do ensemble tem uma probabilidade proporcional ao factor de Boltzmann conforme se pretendia.
- 2) A escolha das probabilidades de transição não é única. Qual-

A aritmética computacional no campo real é finita, donde haverá um número muito grande, mas finito, de novas posições (...)

quer conjunto de probabilidades que verifique a igualdade (13) pode ser considerado.

3) Para utilizar o método de Monte Carlo noutros ensembles, basta introduzir em (13) as funções de probabilidades adequadas ao ensemble considerado.

4. Implementação do jogo de Metropolis em Monte Carlo

O método de Metropolis pode ser programado num computador a partir do seguinte algoritmo:

a) Dar posições iniciais \mathbf{r}^N a N moléculas distribuídas numa caixa cúbica (a caixa MC) de lado L . Essas posições podem corresponder às da rede cristalina da substância em estudo (cúbica de faces centradas, por exemplo). As posições iniciais definem um estado inicial, A, caracterizado pela energia potencial $U(A)$ e densidade numérica N/L^3 .

b) Escolher, aleatoriamente, uma molécula i do sistema:

$$i = \text{int} (\text{RNG}(s) * N + 1) \quad (17)$$

onde **int** representa uma função intrínseca que retorna a parte inteira de um número decimal e **RNG**(s) representa uma função que retorna números aleatórios distribuídos uniformemente no intervalo $[0, 1[$.

c) Deslocar, aleatoriamente, a molécula i para uma nova posição contida num subcubo R , centrado na molécula, e com

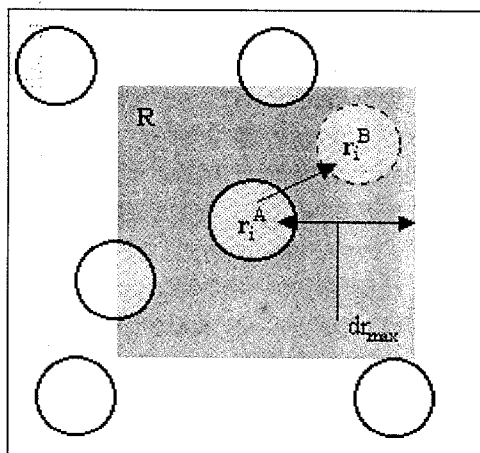


Figura 1. Secção da caixa MC e do subcubo R. O estado B é gerado a partir do estado A deslocando, com probabilidade uniforme, a molécula i do ponto r_i^A para qualquer ponto r_i^B da região sombreada.

lado $2dr_{\max}$. A nova coordenada $xn(i)$ da molécula será:

$$xn(i) = x(i) + [2 * \text{RNG}(s) - 1] * dr_{\max} \quad (18)$$

com expressões análogas para as outras coordenadas. dr_{\max} é um parâmetro arbitrário, mas ajustável, designado por deslocamento máximo (ver Figura 1). Mais adiante discutiremos a sua escolha. A aritmética computacional no campo real é finita, donde haverá um número muito grande, mas finito, de novas posições, N_R , dentro do subcubo R. Dado que a geração de novas posições é uniforme, a probabilidade de cada uma é $1/N_R$.

d) Ao deslocar-se a molécula i para uma nova posição, define-se um novo estado, o estado B, caracterizado pela energia potencial $U(B)$. Por outras palavras, gera-se uma nova configuração para o sistema (ver Figura 1). Então:

$$\text{Calcular } \Delta U_{BA} = U(B) - U(A).$$

Se $\Delta U_{BA} \leq 0$ então

$U(B) \leq U(A)$ e aceita-se a configuração B como um novo elemento do ensemble. Tal

corresponde à probabilidade de transição:

$$\pi_{AB} = c = 1/N_R$$

de acordo com a equação (14). Definimos, assim, a constante c.

Senão

$U(B) > U(A)$ e a configuração B será aceite com probabilidade:

$$\begin{aligned} \rho(B) / \rho(A) &= \exp[-\beta (U(B) - U(A))] \\ &= \exp[-\beta \Delta U_{BA}] \end{aligned}$$

Para isso, gera-se um número aleatório $\xi \leftarrow \text{RNG}(s)$:

Se $\exp[-\beta \Delta U_{BA}] > \xi$ então

Aceita-se a configuração B como um novo elemento do ensemble.

Senão

Rejeita-se a configuração B e considera-se a configuração anterior, A, como um novo elemento repetido do ensemble. Tal corresponde, afinal, à possibilidade do sistema permanecer no mesmo estado.

Note-se que, por este processo, a nova configuração B é, na verdade, escolhida com probabilidade $\exp(-\beta \Delta U_{BA})$. De facto, para uma distribuição uniforme no intervalo $[0, 1[$, a probabilidade de obter um número no intervalo $[0, \exp(-\beta \Delta U_{BA})]$ é precisamente $\exp(-\beta \Delta U_{BA})$. A Figura 2, ilustra o processo de aceitação ou rejeição da configuração B. Dela se pode concluir que a nova configuração é aceite com probabilidade:

$$\min[1, \exp(-\beta \Delta U_{BA})]$$

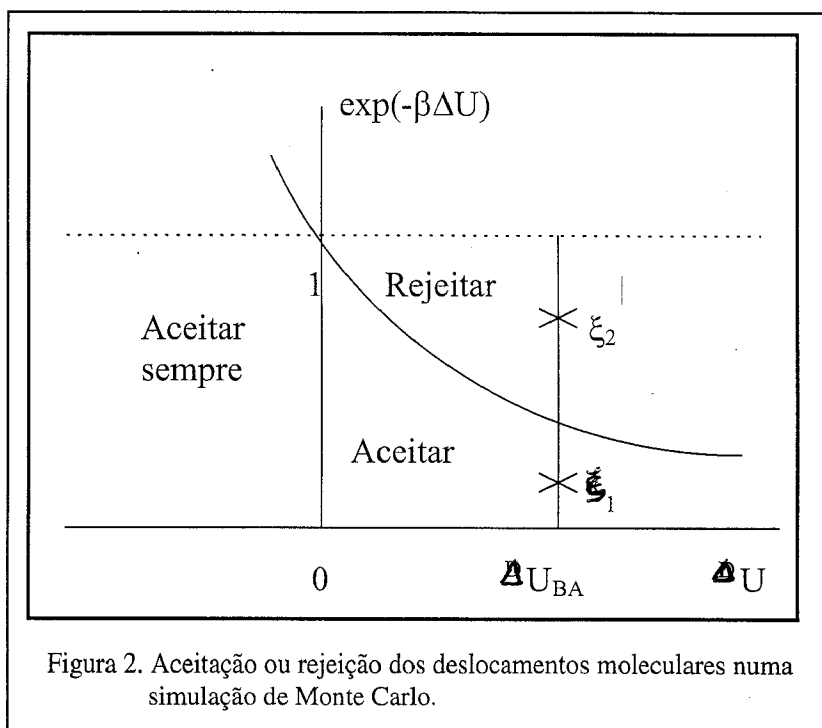


Figura 2. Aceitação ou rejeição dos deslocamentos moleculares numa simulação de Monte Carlo.

onde **min** representa uma função que retorna o mínimo de dois valores.

Repare-se, também, que a probabilidade de transição do estado A para o estado B é, de acordo com a equação (14):

$$\pi_{AB} = c \rho(B) / \rho(A)$$

que não é mais do que a probabilidade do acontecimento conjunto: geração do estado B (cuja probabilidade é $c=1/N_R$) seguida da aceitação definitiva de B (cuja probabilidade é $\rho(B)/\rho(A)$). A probabilidade total é, então, o produto dessas duas probabilidades.

e) Repetir o processo, a partir da última configuração considerada, durante n_e passos (para gerar novos estados ou estados repetidos) até que se atinja o equilíbrio.

f) Continuar durante mais n_p passos necessários para obter uma boa estatística.

g) Calcular as médias das propriedades configuracionais sobre as n_p configurações do sistema.

Os números n_e e n_p dependem do tipo do sistema em estudo. Para sistemas simples são, tipicamente, da ordem de $10^5 - 10^6$. O número de moléculas N no modelo é, geralmente, da ordem de 10^3 .

Vejamos, agora, a escolha do parâmetro de deslocamento máximo dr_{max} . Se o seu valor for muito pequeno é evidente que uma grande fracção de novas configurações serão aceites, uma vez que é pouco provável que o correspondente deslocamento de uma molécula conduza a uma sobreposição com qualquer ou-

tra das moléculas do sistema. No entanto, o espaço configuracional será deficientemente explorado. Se, pelo contrário, o deslocamento for muito grande tal conduzirá a uma rejeição da maioria das configurações geradas, pois as sobreposições das moléculas serão muito prováveis. A experiência indica que dr_{max} deve ser escolhido de modo a que a taxa de aceitação seja da ordem de 50%. Para tal, o parâmetro é ajustado durante a execução do programa controlando a taxa de aceitação [9].

Um outro aspecto importante, diz respeito ao cálculo de ΔU_{BA} na alínea d) do algoritmo. Note-se que não é necessário recalculer a energia potencial total da configuração B, apenas as alterações associadas com a molécula que se desloca, i. A variação da energia potencial é determinada computando a energia de interacção da molécula i com as restantes moléculas, antes e depois do deslocamento:

$$\Delta U_{BA} = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N u(r_{ij}^{(B)}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N u(r_{ij}^{(A)}) \quad (19)$$

onde o potencial $u(r_{ij})$ é subentendido como um potencial efectivo [6,9]. O cálculo da energia potencial é normalmente realizado impondo condições de fronteira periódicas ao sistema [6, 9].

Uma prática usual em Monte Carlo é seleccionar as moléculas sequencialmente (por ordem dos índices moleculares, $i = 1, 2, 3, \dots$), em vez de o fazer aleatoriamente como indicado na alínea b) do algoritmo. Esse processo diminui a quantidade de números aleatórios gerados

e é um método igualmente válido para gerar as novas configurações [9].

Uma simulação por Monte Carlo é medida em *ciclos*, sendo o ciclo um conjunto de N movimentos sequenciais aleatórios. Como N é o número de moléculas na caixa, o tempo de execução de um ciclo de Monte Carlo deve ser comparável ao tempo de um passo de integração no método da Dinâmica Molecular [6], onde todas as partículas se movem simultaneamente.

A generalização do método a outros ensembles estatísticos é, agora, muito simples. Basta introduzir, nas probabilidades de transição, as distribuições de probabilidade apropriadas e considerar, no algoritmo, as flutuações adicionais de algumas propriedades.

Por último, uma palavra de alerta sobre o gerador de número aleatórios, indispensável no método de Monte Carlo. Qualquer linguagem de programação possui, em geral, na sua biblioteca de funções, um gerador de números aleatórios. Mais propriamente, de números pseudo-aleatórios, pois eles são gerados determinísticamente. Deste modo, cada gerador tem um *período* próprio, isto é, após uma determinada quantidade de números gerados (o período), a sequência repete-se e pode apresentar correlações que

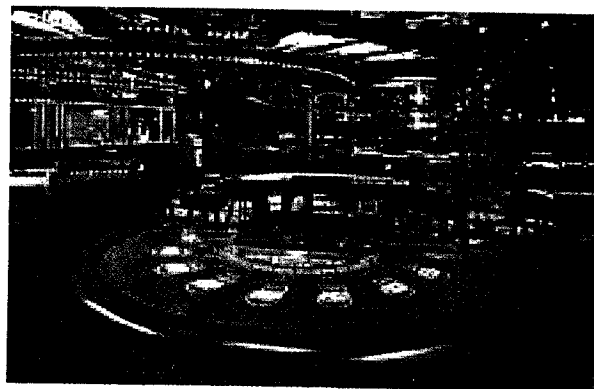
venham a manifestar-se como efeitos fictícios. Assim, é fundamental que, por um lado, a distribuição dos números seja, de facto, uniforme e, por outro lado, que o período seja suficientemente grande. Embora, actualmente, os geradores fornecidos obedeam a rigorosos testes [4,13] é conveniente estarmos alertados para este facto. Um bom exercício será sujeitarmos o gerador utilizado a testes de confiança, especialmente em trabalhos de investigação.

5. Generalização do método de Monte Carlo

O algoritmo anterior mantém o volume V , o número de moléculas N e a temperatura T constantes. Assim, gera um conjunto de configurações (ou estados) pertencentes ao ensemble (ou colectividade) canónico (N, V, T) [9, 11] onde a propriedade que flutua, através dos deslocamentos das moléculas, é a energia do sistema. A generalização do método a outros ensembles estatísticos é, agora, muito simples. Basta introduzir, nas probabilidades de transição, as distribuições de probabilidade apropriadas e considerar, no algoritmo, as flutuações adicionais de algumas propriedades. Assim, por exemplo,

- No ensemble isotérmico-isobárico (N, p, T) as propriedades termodinâmicas que se mantêm constantes são o número de moléculas, a pressão p e a temperatura. Isto significa que além das flutuações da energia, através dos deslocamentos das moléculas,

Interior do casino de Monte Carlo, no Mónaco



teremos de considerar as flutuações do volume e as variações da energia associadas. Pois bem, no correspondente algoritmo de Monte Carlo teremos de impor, também, variações aleatórias do volume e aceitá-las, ou rejeitá-las, de acordo com a lei de probabilidade estabelecida pela Mecânica Estatística [5, 9, 14]. No entanto, o raciocínio é perfeitamente análogo ao que vimos para os deslocamentos aleatórios das moléculas.

- No ensemble grande-canónico (μ, V, T) as propriedades termodinâmicas que se mantêm constantes são o potencial químico μ , o volume e a temperatura. Então, o número de moléculas do sistema flutuará. No correspondente algoritmo de Monte Carlo teremos de impor variações (aumento ou diminuição) aleatórias do número de moléculas e aceitá-las, ou rejeitá-las, de acordo com a lei de probabilidade apropriada [5, 9].

O sistema de esferas rígidas é de grande interesse teórico e prático, pois constitui um sistema de referência para a teoria das perturbações (...)

Supusemos as moléculas monoatómicas. A generalização do método a moléculas poliatómicas terá de considerar, também, os graus de liberdade rotacionais e internos, pois, nesses casos, a energia do sistema depende não só das posições dos centros de massa das moléculas (graus de liberdade translacionais), mas também das suas orientações relativas, dos comprimentos e dos ângulos das ligações químicas. Numa aproximação clássica, tudo o que há a fazer é complementar o algoritmo de Metropolis anterior com deslocamentos aleatórios das orientações moleculares relativas e dos comprimentos e ângulos intramoleculares [9, 11]. A aproximação clássica é válida para a maioria dos sistemas com interesse químico no que respeita a graus de liberdade translacionais e rotacionais [6]. O mesmo não é verdade, em geral, para graus de liberdade vibracionais. Neste caso, teremos de recorrer a correcções quânticas ou a um tratamento totalmente quântico [9]. No entanto, os fundamentos do método de Monte Carlo continuam, essencialmente, os mesmos.

O método de Monte Carlo foi, também, generalizado aos ensembles adiabáticos [14-16]. Estes ensembles correspondem, como o próprio nome indica, às

situações experimentais onde não exista troca de calor com o exterior. Tais sistemas são caracterizados por manterem certos tipos de energia constantes. Entre eles temos: o ensemble microcanónico (N, V, E) em que o volume, número de moléculas e energia interna, E, se mantêm constantes (sistema isolado); o ensemble isoentálpico-isobárico (H, p, N) em que a entalpia H, pressão e número de moléculas se mantêm constantes. Experimentalmente, este último ensemble corresponde a um sistema com paredes adiabáticas, não-rígidas e fechadas.

Curiosamente, o ensemble microcanónico foi o primeiro a ser tratado pelo método da Dinâmica Molecular, em 1957 [6], mas dos últimos a ser abordado por Monte Carlo. Isso deve-se à dificuldade do tratamento numérico da respectiva função de distribuição de probabilidade (que é expressa em termos da função δ de Dirac). A distribuição de probabilidade é, como vimos, fundamental para o método de Monte Carlo, mas não tem qualquer papel operacional no método da Dinâmica Molecular. Contudo, o raciocínio da aplicação do método de Monte Carlo aos ensembles adiabáticos é exactamente o mesmo que vimos para os outros ensembles.

Finalmente, é de notar que a simulação de um sistema de esferas rígidas é particularmente simples por Monte Carlo. No caso da sobreposição de duas moléculas a variação da energia potencial é infinita e positiva com $\exp(-\beta\Delta U_{BA}) = 0$, logo essas configurações serão imediatamente rejeitadas. Todas as transições que não

envolvam sobreposições serão imediatamente aceites, pois a energia potencial será nula e, então, $\exp(-\beta\Delta U_{BA}) = 1$. O sistema de esferas rígidas é de grande interesse teórico e prático, pois constitui um sistema de referência para a teoria das perturbações, essencial para o cálculo de energias livres absolutas por exemplo. Por outro lado, é interessante referir que o estudo desse sistema demonstrou, pela primeira vez, a capacidade de descoberta da simulação computacional: a da existência de uma transição de fase sólido-fluído para sistemas de esferas rígidas [17].

6. Comentários Finais

Ao longo deste artigo, tentámos dar uma explicação do método de Monte Carlo que nos parece suficientemente simples, e rigorosa, para que qualquer estudante de Ciências (com as bases apropriadas de Análise Infinitesimal, Estatística e Programação) possa executar programas de Monte Carlo sem os utilizar como uma "black box".

Queremos sublinhar que se trata apenas de uma explicação do método e não da sua demonstração. Por exemplo, não provámos que o "jogo viciado" de Metropolis conduz, de facto, a um equilíbrio em que cada estado ocorre com uma probabilidade constante proporcional ao factor de Boltzmann. Mas essa demonstração, como referimos, é do âmbito da teoria das cadeias de Markov que quisémos evitar na presente explicação. No entanto, demos algumas noções dessa teoria num artigo prévio [8].

O progresso científico processa-se do imperfeito para o mais perfeito. Como tal, parece-nos que as matérias mais complicadas devem ser introduzidas da forma mais simples possível, muitas vezes grosseira, procurando as suas raízes intuitivas. Mas cuidado, para que isso tenha sucesso é necessário, em geral, que os alunos possuam as bases necessárias para apreenderem novos conceitos. Há um certo nível mínimo que não pode ser diminuído. De contrário, na tentativa de simplificar demasiado, podemos cair em exemplos que sejam perversos, no sentido de baralharem mais do que esclarecerem.

O progresso científico processa-se do imperfeito para o mais perfeito. Como tal, parece-nos que as matérias mais complicadas devem ser introduzidas da forma mais simples possível, muitas vezes grosseira, procurando as suas raízes intuitivas.

Não compreendemos o actual sistema curricular, em que determinadas precedências são recomendadas, mas não são obrigatórias. Como pode dominar-se a Mecânica Quântica sem um conhecimento prévio de funções complexas e análise de Fourier? Como pode desenvolver-se a Mecânica Estatística sem uma prática da determinação de extremos condicionados de funções? Como pode planear-se devidamente a síntese de um composto químico sem noções

de Cinética Química, Termodinâmica e Análise Química? De facto, ninguém dominará o piano sem um paciente e prolongado solvejo!

O método de Monte Carlo é, actualmente, uma técnica poderosa no âmbito da Mecânica Estatística e de outras áreas científicas. Como tal, deve pertencer à “caixa de ferramentas” de, pelo menos, qualquer químico ou físico. No nosso Laboratório de Simulação Molecular aplicamo-lo a vários estudos como, por exemplo, determinação dos diagramas de fases de diferentes substâncias, adsorção de moléculas orgânicas em eléctrodos de metais nobres e formação de monocamadas automontadas de tiós em eléctrodos de ouro.

Como em qualquer trabalho escrito serão os leitores, em especial os estudantes, a decidirem sobre a utilidade e a pedagogia do presente artigo. Com a certeza, porém, que quaisquer críticas, sugestões ou pedidos de esclarecimento serão sempre bem-vindos.

Finalmente, não queremos deixar de referir o termo “ensemble” que utilizámos ao longo do artigo. Alguns autores portugueses utilizam os termos equivalentes: “conjunto”, “colec-



Grace Kelly, actriz que participou em vários filmes de Hitchcock.

tividade” ou “assembleia”. Nós preferimos a designação “ensemble”. De facto, trata-se de um neologismo praticamente utilizado em qualquer língua, pelo menos nos meios da Simulação Molecular e da Química Computacional.

Bibliografia

- [1] Metropolis, N. and Ulam, S., *J. Am. Stat. Ass.* 44 (1949) 335-41.
- [2] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H. and Teller, E., *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087-92.
- [3] Feller, W., *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, Vol. I, 3ª edição, John Wiley and Sons, 1970.
- [4] Lowry, G.G., Myhre, J.M. and Fluendy, M., in *Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science*, ed. Lowry, G.G., Marcel Dekker, Inc., 1970.
- [5] Friedman, H.L., *A Course in Statistical Mechanics*, Prentice-Hall, Inc., 1985.
- [6] Fernandes, F.M.S.S., *Ciência*, Série V, 2 (1988) 10-15.
- [7] Fernandes, F.M.S.S. e Ramalho, J.P.P., *Ciência*, Série V, 3 (1989) 7-9.
- [8] Fernandes, F.M.S.S. e Ramalho, J.P.P., *Ciência*, Série VI, 1 (1991) 15-19.
- [9] Allen, M.P. and Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [10] Gould, H. and Tobochnik, J., *An Introduction to Computer Simulation Methods. Application to Physical Systems*, Parts I and II, Addison-Wesley, 1988.
- [11] Frenkel, D. and Smit, B., *Understanding Molecular*

Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, 1996.

[12] Fernandes, F.M.S.S., *Química Computacional. Uma seta na direcção do século XXI.*, em *Cadernos Didácticos de Ciências*, Ministério da Educação e Departamento do Ensino Secundário, Vol. 1 (2001) 55-74.

[13] Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T. and Flannery, B.P., *Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1992.

[14] Fernandes, F.M.S.S. and Rodrigues, P.C.R., *Portug. Electrochimica Acta*, 17 (1999) 61-90.

[15] Fernandes, F.M.S.S. and Ramalho, J.P.P., *Comp. Phys. Comm.*, 90 (1995) 73--80.

[16] Fernandes, F.M.S.S. and Freitas, F.F.M., *Comp. Phys. Comm.*, 102 (1997) 161-165.

[17] Wood, W.W., in *Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems*, Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”, eds. G. Cicotti and W.G. Hoover, North-Holland, Amsterdam, 1986.