

David Oliveira de Figueiredo

***O Método de Monte Carlo na solução de problemas
de mínima energia***

Fortaleza - CE, Brasil

02 de Dezembro de 2011

David Oliveira de Figueiredo

***O Método de Monte Carlo na solução de problemas
de mínima energia***

Monografia apresentada para obtenção do Grau
de Bacharel em Física pela Universidade Fede-
ral do Ceará.

Orientador:

Raimundo Nogueira da Costa Filho

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza - CE, Brasil

02 de Dezembro de 2011

Monografia de Projeto Final de Graduação sob o título “*O Método de Monte Carlo na solução de problemas de mínima energia*”, defendida por David Oliveira de Figueiredo e aprovada em 02 de Dezembro de 2011, em Fortaleza, Estado do Ceará, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho
Orientador

Prof. Dr. Ascânio Dias Araújo
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira
Universidade Federal do Ceará

Dedico este trabalho aos meus pais.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus pais: Marcelo Nasaré de Figueredo e Flora Maria Mendes Oliveira. Por todo o apoio, amor, incentivo e confiança ao longo da minha vida que me proporcionaram ter uma boa educação e cursar uma faculdade de renome como a UFC. Agradeço também especialmente ao meu irmão Mateus Oliveira de Figueiredo, minha namorada Natália Fernanda Feitosa Cruz e toda a minha família.

Agradeço aos amigos do departamento e remanescentes da turma de 2007.1: Bruno Gondim, César Menezes e Paulo Vítor pela companhia e os vários momentos de estudo e discussão durante o curso, fundamentais para a minha formação.

Agradeço ao Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho pela orientação deste trabalho, também ao Prof. Dr. Ascânio Dias Araújo e ao Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira por comparecerem à banca desta monografia.

Por fim, agradeço à todos que de alguma forma que contribuíram para a minha formação.

“Hey Einstein! I’m on your side!”

Falco Lombardi, Star Fox 64

Resumo

Este trabalho é dedicado à resolução de problemas de mínima energia através do método de Monte Carlo. São abordados os principais conceitos teóricos sobre energia potencial e sobre o método de Monte Carlo. Após isso, o método é utilizado para resolver alguns problemas de sistemas eletrostáticos formados por cargas pontuais, buscando encontrar os estados de mínima energia desses sistemas, além da análise das características apresentadas por esses estados através de resultados obtidos por simulação computacional. Trata-se de um texto de caráter introdutório, porém o algoritmo utilizado aqui na solução dos problemas é amplamente utilizado na comunidade científica e é de grande importância.

Abstract

This work is dedicated to solving minimum energy problems through the Monte Carlo method. It covers the key theoretical concepts about potential energy and the Monte Carlo method. The method is used to solve some problems of electrostatic systems formed by punctual charges, trying to find the minimum energy states of these systems, as well as analysis of the features presented by these states through the results obtained by computer simulation. This is a text of an introductory nature, but the algorithm used in solving the problems here is widely used in the scientific community and is of great importance.

Sumário

Lista de Figuras

1	Introdução	p. 12
2	Introdução aos estados de mínima energia	p. 14
2.1	Considerações gerais	p. 14
2.1.1	Sistema unidimensional com partícula única	p. 14
2.1.2	Energia potencial em três dimensões	p. 17
2.1.3	Energia potencial num sistema de partículas	p. 20
2.2	Uma abordagem termodinâmica	p. 22
3	O método de Monte Carlo	p. 25
3.1	Médias temporais e médias de ensemble	p. 25
3.2	Cálculo de propriedades por integração	p. 26
3.3	Cadeias de Markov e o algoritmo de Metropolis	p. 28
4	Aplicações do método de Monte Carlo	p. 33
4.1	Implementação do algoritmo de Metropolis	p. 33
4.2	Aplicações	p. 34
4.2.1	Conjunto de cargas vinculadas a uma circunferência	p. 35
4.2.2	Conjunto de cargas vinculadas a uma elipse	p. 37
4.2.3	Conjunto de cargas vinculadas a um ovóide	p. 41
5	Conclusão	p. 44

Lista de Figuras

- 2.1 Função de energia potencial para movimento unidimensional p. 16
- 2.2 Dois caminhos entre \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , formando a curva fechada Γ p. 18
- 3.1 Cálculo de uma integral unidimensional utilizando o método dos trapézios.
A área sob a curva é aproximadamente a soma das áreas dos trapézios. p. 27
- 4.1 Resultado das simulações de Monte Carlo para duas cargas numa circunferência. Em (a), após 100 iterações, a energia do sistema apresenta um erro de 4,2% em relação ao valor correto 0,1 ergs. Em (b), após 1000 iterações, a corda que liga as duas cargas é igual ao diâmetro da circunferência, indicando que o estado de mínima energia foi atingido. p. 35
- 4.2 Disposição das cargas elétricas no estado de mínima energia ocupando os vértices de um polígono regular inscrito na circunferência a qual estão vinculadas. Para 50 cargas a diferença entre os lados do polígono e a circunferência é imperceptível. p. 36
- 4.3 Distribuição do estado de mínima energia para o caso de 50 cargas na circunferência, onde a reta horizontal $(\theta_{i+1} - \theta_i) = 7.2^\circ$ representa a situação ideal de mínima energia de acordo com a Eq. (4.11). p. 37
- 4.4 Resultado das simulações de Monte Carlo para duas cargas numa elipse. Em (a), após 100 iterações, a energia do sistema apresenta um erro de 5,3% em relação ao valor correto 0,1 ergs. Em (b), após 1350 iterações, no estado de mínima energia, as cargas encontram-se sobre o semi-eixo maior como esperado. p. 38
- 4.5 Disposição das cargas elétricas no estado de mínima energia na elipse a qual estão vinculadas. p. 39
- 4.6 Distribuição do estado de mínima energia para o caso de 50 cargas na elipse. A reta horizontal $(\theta_{i+1} - \theta_i) = 7.2^\circ$ está marcada à título de comparação com a disposição considerada ideal numa circunferência com 50 cargas. p. 40

4.7	Configuração dos estados de mínima energia das cargas no ovóide para diferentes valores de e e p	p. 42
4.8	Distribuição do estado de mínima energia para o caso de 100 cargas num ovóide com os parâmetros $e = 0.1$ e $p = 4$	p. 43

1 *Introdução*

A importância dos computadores na forma como nossa sociedade está organizada é cada vez maior. Assim como qualquer nova tecnologia, eles afetam a maneira como aprendemos e pensamos. A computação tornou-se parte integral da ciência contemporânea, e os físicos estão na vanguarda do desenvolvimento de novos softwares e hardwares^[1].

Mas qual a razão da computação ganhar tanta importância em física? Uma delas é o fato de grande parte dos métodos analíticos serem mais adequados à análise de problemas lineares. Entretanto, muitos fenômenos da natureza possuem um caráter não linear, onde uma pequena mudança numa variável pode acarretar uma grande mudança em outra^[1]. Assim, sendo apenas um pequeno número de problemas solucionados analiticamente, o computador nos fornece uma nova ferramenta para explorar os fenômenos não lineares. Outra razão da importância da computação é o crescente interesse em sistemas complexos e com vários graus de liberdade.

No estudo dos sistemas complexos, o método de Monte Carlo trata-se de uma poderosa ferramenta de simulação computacional. Uma simulação de Monte Carlo faz mudanças aleatórias nas espécies constituintes do sistema, gerando diferentes configurações do mesmo, mas seguindo um critério para analisar quando certa configuração é ou não permitida. Nesse trabalho, utiliza-se o método de Monte Carlo na solução de problemas de mínima energia, em particular o algoritmo desenvolvido na década de 50 por Nicholas Metropolis e seu time de pesquisadores, conhecido como algoritmo de Metropolis.

Da Termodinâmica, sabemos que estados de mínima energia são de grande importância. Pois tomando a representação de energia, na qual a energia U do sistema é função da entropia S e dos parâmetros extensivos do sistema X_j , podemos facilmente obter o princípio da mínima energia. Ele nos diz basicamente que num sistema fechado e com entropia fixa, a energia decresce até atingir um valor mínimo, fazendo o sistema alcançar um estado de equilíbrio.

Nesse trabalho será feito o estudo de sistemas eletrostáticos, com cargas elétricas discretas e vinculadas a uma curva no plano bidimensional. Nos limitaremos a três curvas: circunferência, elipse e o ovóide. Porém, o número de partículas do sistema será incrementado gradualmente para cada uma delas, obtendo então algumas propriedades e características dos vários estados de mínima energia.

2 *Introdução aos estados de mínima energia*

Visando salientar a importância dos estados de mínima energia nos sistemas físicos, esse capítulo será dedicado a um pequeno estudo sobre esses estados, ao mesmo tempo clarificando com que se quer dizer com o termo “estados de mínima energia”.

2.1 *Considerações gerais*

Estados de mínima energia são caracterizados por sua estabilidade. Esse caráter estável do sistema se deve a configuração de equilíbrio atingida pelos seus elementos constituintes. Logo, a energia de interesse é a energia de *configuração do sistema*, ou seja, a energia potencial. Então, os estados procurados são aqueles nos quais a energia de configuração (energia potencial) do sistema em questão assume seu menor valor. Vamos analisar alguns casos:

2.1.1 *Sistema unidimensional com partícula única*

Esse com certeza é o caso mais simples de ser analisado, mas é de grande importância pois é possível visualizar com clareza como o estado de mínima energia potencial é de fato um estado de equilíbrio estável. Considere uma partícula de massa m sujeita à uma força F que só é função da coordenada x :

$$m \frac{dv}{dt} = F(x). \quad (2.1)$$

Sendo $\frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dx} \frac{dx}{dt} = v \frac{dv}{dx}$, temos:

$$\begin{aligned} mvdv &= F(x)dx, \\ m \int_{v_0}^v vdv &= \int_{x_0}^x F(x)dx, \\ \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{2}mv_0^2 &= \int_{x_0}^x F(x)dx. \end{aligned} \quad (2.2)$$

A integral à direita é o trabalho realizado pela força quando a partícula vai de x_0 até x . A *energia potencial* $V(x)$ é definida como o negativo do trabalho quando a partícula desloca-se de um ponto de referência x_{ref} até x , ou seja:

$$V(x) = - \int_{x_{\text{ref}}}^x F(x) dx. \quad (2.3)$$

Em termos de $V(x)$, pode-se escrever a integral da Eq. (2.3), como se segue:

$$\int_{x_0}^x F(x) dx = V(x_0) - V(x). \quad (2.4)$$

Com o auxílio da Eq. (2.4), a Eq. (2.2) torna-se:

$$\frac{1}{2}mv^2 + V(x) = \frac{1}{2}mv_0^2 + V(x_0). \quad (2.5)$$

A expressão do lado direito é constante durante o movimento pois só depende das condições iniciais. Ela é denominada *energia total* E . Assim, foi obtida a lei de conservação da energia cinética mais energia potencial, válida quando a força só depende da posição^[2]:

$$\frac{1}{2}mv^2 + V(x) = K + V = E. \quad (2.6)$$

Resolvendo a Eq. (2.6) para v , temos:

$$v = \frac{dx}{dt} = \pm \sqrt{\frac{2}{m} [E - V(x)]^{1/2}}. \quad (2.7)$$

Para obtermos a função $x(t)$ devemos resolver a Eq. (2.7) para x :

$$\sqrt{\frac{m}{2}} \int_{x_0}^x [E - V(x)]^{1/2} dx = t - t_0. \quad (2.8)$$

Da Eq. (2.3) e do teorema fundamental do cálculo, a força é expressa em termos da energia potencial:

$$\begin{aligned} V(x) &= - \int_{x_s}^x F(x') dx', \\ \frac{dV}{dx} &= - \frac{d}{dx} \int_{x_s}^x F(x') dx', \\ F(x) &= - \frac{dV}{dx}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Esta equação nos mostra o significado físico da energia potencial, que é uma função cuja derivada negativa é igual à força. O resultado de mudar-se a coordenada do ponto de referência x_{ref} é adicionar uma constante a $V(x)$. Como é a derivada de V que entra nas equações da dinâmica, a escolha de x_{ref} não têm importância, pois uma constante pode ser sempre somada ao potencial

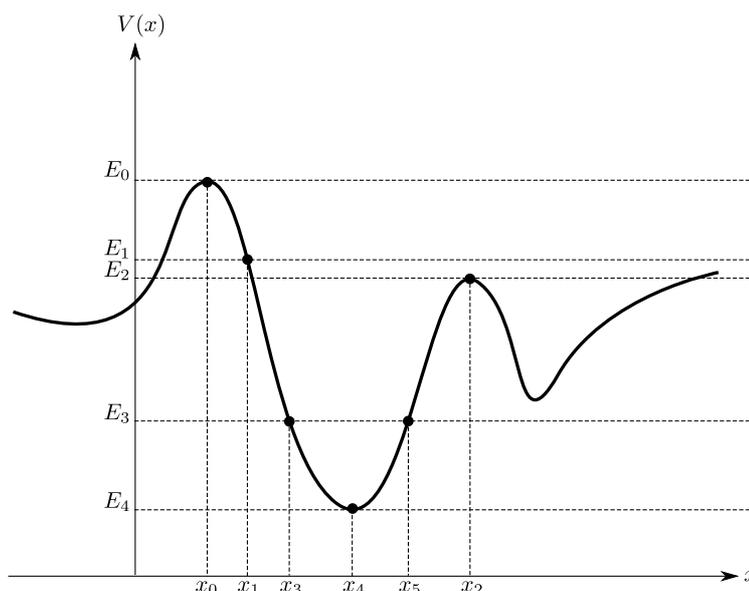


Figura 2.1: Função de energia potencial para movimento unidimensional

$V(x)$ sem alterar o resultado físico^[2].

Mesmo nos casos em que não é fácil o cálculo da integral da Eq. (2.8) ou em que não se possa resolver a equação resultante, para fornecer uma solução para $x(t)$, a energia E da partícula nos dá informações sobre a solução. Para uma dada energia E , pode-se ver claramente na Eq. (2.7) que a partícula se encontra confinada nas regiões onde $V(x) \leq E$. Além disso, a velocidade é proporcional à raiz quadrada da diferença entre E e $V(x)$. Fazendo um gráfico de $V(x)$ em função de x , é possível descrever de maneira qualitativa os possíveis tipos de movimentos^[2]. Como exemplo, para o potencial $V(x)$ na Fig. (2.1), a menor energia possível é E_4 . Nesse caso, a partícula só pode permanecer em repouso no ponto x_4 , nesse caso diz-se que a partícula está em *equilíbrio estável*. Com a energia E_3 , a partícula está confinada no intervalo entre x_3 e x_5 ; sua velocidade diminui quando se aproxima de x_3 ou x_5 e nula quando atinge um desses dois pontos, nesse momento ela para e inverte o sentido do seu movimento. Os pontos x_3 e x_5 denominam-se *pontos de retorno* do movimento. Com a energia E_1 haverá somente um ponto de retorno; se a partícula se deslocar para a esquerda sua velocidade irá diminuir até zerar em x_1 , a partir daí a partícula inverte seu movimento e acelerará nas descidas e desacelerará nas subidas, mas seu movimento não sofrerá mais inversões. Um partícula dotada de energia E_2 pode oscilar num dos dois vales de potencial, pois o ponto x_2 é um ponto de retorno. A energia E_0 e sua respectiva abscissa x_0 caracterizam um ponto de *equilíbrio instável*, pois apesar de nesse ponto a partícula estar parada, qualquer perturbação que ela chegue a sofrer fará com que se desloque e acelere para direita ou para a esquerda (dependendo da perturbação) e nunca mais retorne à posição de equilíbrio inicial.

Como mencionado anteriormente, um ponto onde $V(x)$ tem um mínimo denomina-se ponto de equilíbrio estável. Uma partícula em repouso nesses pontos permanecerá em repouso, pois como se trata de um mínimo da função $V(x)$ então $-dV/dx = F = 0$ e $d^2V/dx^2 > 0$. Se a partícula for deslocada de uma distância pequena, sofrerá a ação de uma força restauradora (pois $F(x) = -dV/dx$) tendendo a retornar ao ponto de equilíbrio e oscilará em torno deste ponto. Um ponto onde $V(x)$ tem um máximo chama-se ponto de equilíbrio instável. Teoricamente, uma partícula pode permanecer em repouso nesse ponto, porém se for deslocada ligeiramente dessa posição, a força que atua sobre ela a empurrará para longe da posição de equilíbrio, uma força repulsiva. Poderíamos ter ainda uma região de *equilíbrio indiferente*, no caso de $V(x)$ ser constante nessa região, pois a partícula pode sofrer um pequeno afastamento sem que a força restauradora ou repulsiva atue sobre ela^[2].

Com esta discussão, é possível ter uma melhor compreensão da importância dos estados de mínima energia potencial, pois realmente eles representam estados de equilíbrio estável, e são esses estados que desejamos obter com o método de Monte Carlo, mas para sistemas mais complexos.

2.1.2 Energia potencial em três dimensões

Esse caso é apenas uma generalização do anterior, agora a força \mathbf{F} é uma função vetorial da posição $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Assim, o trabalho realizado por essa força quando a partícula desloca-se de \mathbf{r}_1 para \mathbf{r}_2 é dado pela integral de linha ou de caminho^[2]:

$$\int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

Analogamente ao caso anterior, a energia potencial é função da posição da partícula $V(\mathbf{r}) = V(x, y, z)$ e é definida como o negativo do trabalho realizado sobre a partícula quando ela se desloca de um ponto de referência fixo e conhecido \mathbf{r}_{ref} para um ponto arbitrário \mathbf{r} :

$$V(\mathbf{r}) = - \int_{\mathbf{r}_{\text{ref}}}^{\mathbf{r}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \quad (2.11)$$

Como $V(\mathbf{r})$ deve ser apenas função das coordenadas (x, y, z) do ponto \mathbf{r} , e a integral da Eq. (2.11) depende do caminho de integração entre \mathbf{r}_{ref} e \mathbf{r} , somente no caso em que a integral for independente do caminho de integração a definição de $V(\mathbf{r})$ será válida^[2].

Suponhamos então que a força $\mathbf{F}(x, y, z)$ é de tal maneira que a integral de caminho da Eq. (2.11) seja independente do caminho de integração de \mathbf{r}_{ref} até \mathbf{r} . Assim, a definição de $V(\mathbf{r})$ é válida e só depende de \mathbf{r} e \mathbf{r}_{ref} . A variação de V quando a partícula se desloca de \mathbf{r} para $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$

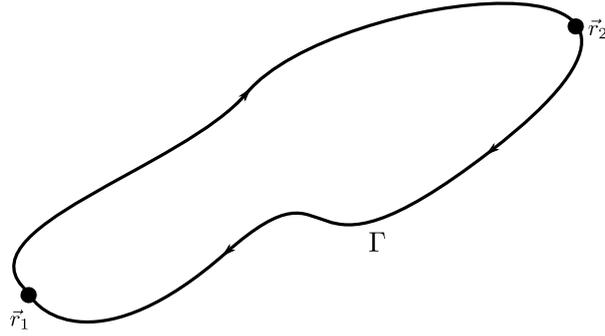


Figura 2.2: Dois caminhos entre \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , formando a curva fechada Γ .

será então:

$$dV = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \quad (2.12)$$

Do cálculo diferencial, a diferencial de uma função $f(x, y, z)$ na direção de um vetor $d\mathbf{r}$ é dada por $df = \nabla f \cdot d\mathbf{r}$. Daí vem que:

$$dV = \nabla V \cdot d\mathbf{r}. \quad (2.13)$$

Comparando então a Eq. (2.12) com a Eq. (2.13), temos:

$$\mathbf{F} = -\nabla V. \quad (2.14)$$

Daí vem que:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{F} &= -\nabla \times \nabla V, \\ \nabla \times \mathbf{F} &= 0. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Como a Eq. (2.15) foi obtida admitindo a existência da função potencial, ela é uma condição necessária que deve ser satisfeita por $\mathbf{F}(x, y, z)$ para que a função potencial possa ser definida. Porém, pode-se mostrar que ela também é uma condição suficiente para a existência de $V(\mathbf{r})$. Consideremos então uma curva Γ fechada no espaço que delimita uma superfície S , calculando o trabalho da força \mathbf{F} nesse caminho fechado e utilizando o teorema de Stokes, temos^[2]:

$$\oint_{\Gamma} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \iint_S (\nabla \times \mathbf{F}) \cdot d\mathbf{S}. \quad (2.16)$$

Admitindo-se que a Eq. (2.15) seja válida e como o caminho Γ é arbitrário, então a integral de caminho é nula para qualquer percurso fechado Γ , daí vem que:

$$\oint_{\Gamma} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = 0. \quad (2.17)$$

Logo, se o trabalho realizado por \mathbf{F} ao longo de qualquer percurso fechado é nulo, então o trabalho realizado para ir de \mathbf{r}_1 até \mathbf{r}_2 será independente do caminho seguido. Consideremos

então dois caminhos entre os pontos \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 e a curva Γ obtida quando se vai de \mathbf{r}_1 para \mathbf{r}_2 por um caminho e se retorna pelo outro como na Fig. (2.2). Como o trabalho realizado ao longo de Γ é zero, temos:

$$\begin{aligned} \oint_{\Gamma} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} &= \int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} + \int_{\mathbf{r}_2}^{\mathbf{r}_1} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = 0, \\ \int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} &= - \int_{\mathbf{r}_2}^{\mathbf{r}_1} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}, \\ \int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} &= \int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

A equação acima pode parecer sem sentido e óbvia a primeira vista, mas deve-se lembrar que a integral do lado esquerdo da equação é calculada ao longo do percurso de ida e a integral do lado direito é calculada no percurso da volta, ou seja, ambas são calculadas em caminhos distintos e arbitrários, o que significa que o trabalho realizado pela força de \mathbf{r}_1 até \mathbf{r}_2 independe do caminho de integração. Logo, aplicando esse resultado para a definição de $V(\mathbf{r})$ na Eq. (2.11) está demonstrado que a Eq. (2.15) é uma condição necessária e suficiente para a existência do potencial $V(\mathbf{r})$ quando a força é função da posição $\mathbf{F}(\mathbf{r})$. Assim, temos:

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} &= \int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_{ref}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} + \int_{\mathbf{r}_{ref}}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}, \\ \int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} &= V(\mathbf{r}_1) - V(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Como no caso unidimensional, estamos interessados nos pontos de equilíbrio estável, pontos correspondentes aos valores de mínima energia potencial, como agora $V(\mathbf{r}) = V(x, y, z)$, temos:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy + \frac{\partial V}{\partial z} dz. \quad (2.20)$$

Desejamos os pontos de mínimo, fazendo então $dV = 0$ para valores arbitrários de dx , dy e dz , ficamos com as seguintes condições satisfeitas pelos pontos de equilíbrio estável:

$$\frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3), \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} > 0. \quad (2.22)$$

onde $x = x_1$, $y = x_2$ e $z = x_3$. Esses pontos representam o fundo dos “vales de potencial” de $V(\mathbf{r})$. O caso para um sistema de partículas é semelhante como veremos a seguir.

2.1.3 Energia potencial num sistema de partículas

Primeiramente, vamos introduzir o conceito de *força conservativa*. Uma força é dita conservativa quando deriva de algum tipo de potencial $V(\mathbf{r})$. Como exemplo, nos casos anteriores $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ era uma força conservativa pois $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V$.

Seja então um sistema de N partículas com massas m_i ($i = 1, \dots, N$) e a força total sobre cada partícula é dada pela seguinte expressão:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{(e)} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij}. \quad (2.23)$$

Admitindo que as forças externas admitam uma função de energia potencial $V^{(e)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ tal que:

$$\mathbf{F}_i^{(e)} = -\nabla_i V^{(e)}. \quad (2.24)$$

Sendo $\nabla_i = \hat{\mathbf{x}}\partial/\partial x_i + \hat{\mathbf{y}}\partial/\partial y_i + \hat{\mathbf{z}}\partial/\partial z_i$ o operador nabla em relação à variável \mathbf{r}_i . Da Eq. (2.23) temos que o trabalho realizado pelas forças externas e internas para a i -ésima partícula se deslocar de \mathbf{r}_i para $\mathbf{r}_i + d\mathbf{r}_i$ será:

$$dW_i = \mathbf{F}_i^{(e)} \cdot d\mathbf{r}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i. \quad (2.25)$$

E a diferencial de trabalho total dW :

$$\begin{aligned} dW &= \sum_{i=1}^N dW_i = \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i^{(e)} \cdot d\mathbf{r}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i), \\ dW &= \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i^{(e)} \cdot d\mathbf{r}_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Assim, o trabalho total realizado sobre todas as partículas para levar o sistema de uma configuração A para uma configuração B é dado por:

$$\begin{aligned} W_{AB} &= \int_A^B dW = \int_A^B \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i^{(e)} \cdot d\mathbf{r}_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i \right), \\ W_{AB} &= \sum_{i=1}^N \int_A^B \mathbf{F}_i^{(e)} \cdot d\mathbf{r}_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Tomemos então o primeiro termo do lado direito da Eq. (2.27), ele depende somente das forças

externas que atuam sobre o sistema, pela suposição da Eq. (2.24), vem que:

$$\sum_{i=1}^N \int_A^B \mathbf{F}_i^{(e)} \cdot d\mathbf{r}_i = - \int_A^B \sum_{i=1}^N \nabla_i V^{(e)} \cdot d\mathbf{r}_i = - \int_A^B dV^{(e)} = V_A^{(e)} - V_B^{(e)}. \quad (2.28)$$

Quanto as forças internas, o interesse é para o caso no qual $\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, ou seja, é função apenas das posições relativas entre as partículas. Pode acontecer que seja possível definir uma função de energia potencial^[2]:

$$\begin{aligned} V_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) &= - \int_{\mathbf{r}_{ref}}^{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot d(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \\ V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) &= - \int_{\mathbf{r}_{ref}}^{\mathbf{r}_{ij}} \mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot d\mathbf{r}_{ij}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

A definição acima será válida se como no caso de uma única partícula:

$$\nabla_{ij} \times \mathbf{F}_{ij} = 0. \quad (2.30)$$

Onde as derivadas do rotacional são em relação as coordenadas relativas x_{ij} , y_{ij} e z_{ij} . Então, se \mathbf{F}_{ij} for conservativa, de forma que V_{ij} possa ser definida, temos:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ij} &= -\hat{\mathbf{x}} \frac{\partial V_{ij}}{\partial x_{ij}} - \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial V_{ij}}{\partial y_{ij}} - \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial V_{ij}}{\partial z_{ij}}, \\ \mathbf{F}_{ij} &= -\hat{\mathbf{x}} \frac{\partial V_{ij}}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial x_{ij}} - \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial V_{ij}}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial y_{ij}} - \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial V_{ij}}{\partial z_i} \frac{\partial z_i}{\partial z_{ij}}, \\ \mathbf{F}_{ij} &= -\hat{\mathbf{x}} \frac{\partial V_{ij}}{\partial x_i} - \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial V_{ij}}{\partial y_i} - \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial V_{ij}}{\partial z_i}, \\ \mathbf{F}_{ij} &= -\nabla_i V_{ij}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Pela terceira lei de Newton (forma fraca):

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ij} &= -\mathbf{F}_{ji} = \hat{\mathbf{x}} \frac{\partial V_{ji}}{\partial x_{ji}} + \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial V_{ji}}{\partial y_{ji}} + \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial V_{ji}}{\partial z_{ji}}, \\ \mathbf{F}_{ij} &= -\hat{\mathbf{x}} \frac{\partial V_{ji}}{\partial x_i} - \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial V_{ji}}{\partial y_i} - \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial V_{ji}}{\partial z_i}, \\ \mathbf{F}_{ij} &= -\nabla_i V_{ji}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Comparando as Eqs. (2.31) e (2.32), vemos que $V_{ij} = V_{ji}$. Finalmente, tomemos então o segundo membro do lado direito da Eq. (2.27), que depende somente das forças internas ao sistema, pela Eq. (2.31):

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i = \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i, \quad (2.33)$$

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i = \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \mathbf{F}_{ji} \cdot d\mathbf{r}_j. \quad (2.34)$$

Somando as Eqs. (2.33) e (2.34), temos:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i + \mathbf{F}_{ji} \cdot d\mathbf{r}_j = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \mathbf{F}_{ij} \cdot d(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \\ \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i &= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \nabla_i V_{ij} \cdot d(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \\ \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \mathbf{F}_{ij} \cdot d\mathbf{r}_i &= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int_A^B \nabla_{ij} V_{ij} \cdot d\mathbf{r}_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N V_{ij} \Big|_A^B. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Pois $\nabla_i = \nabla_{ij}$. Dos resultados obtidos, pode-se escrever uma função de energia potencial total para um sistema onde as forças externas derivam de um potencial $V^{(e)}$ e as forças internas de potenciais V_{ij} da seguinte forma:

$$V = V^{(e)} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N V_{ij}. \quad (2.36)$$

Sendo o segundo termo do lado direito da (2.36) chamado de energia potencial interna do sistema. Nas aplicações do método de Monte Carlo, a energia potencial dos sistemas estudados será inteiramente interna.

2.2 Uma abordagem termodinâmica

Na formulação da termodinâmica de equilíbrio, que como o próprio nome diz trata dos sistemas que atingiram o equilíbrio termodinâmico, um dos postulados fundamentais é o da máxima entropia. Basicamente, ele nos diz que existe uma função chamada de entropia S , dos parâmetros extensivos do sistema, definida para todos os *estados de equilíbrio*, que possui a seguinte propriedade: os valores assumidos pelos parâmetros extensivos, na ausência de um vínculo interno, são aqueles que maximizam a entropia sobre os possíveis estados de equilíbrio^[3]. Ou seja, esse postulado introduz a função entropia:

$$S = S(U, X_1, X_2, \dots). \quad (2.37)$$

Onde (X_1, X_2, \dots) são os parâmetros extensivos do sistema, como o volume V e o número de partículas N_i dos diversos constituintes do sistema. Essa equação é de caráter fundamental,

válida apenas para os estados de equilíbrio.

Conhecendo a função entropia S , é possível obter todas as características macroscópicas do sistema. Entretanto, pode-se desenvolver toda a termodinâmica através de outra representação, a de energia, na qual a energia U do sistema é função das propriedades extensivas do sistema:

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots). \quad (2.38)$$

Assim como na representação da entropia, na representação da energia também há um “princípio extremo”, o princípio da mínima energia. Ele nos diz que para um dado valor da entropia S , os parâmetros internos não vinculados do sistema assumem valores que minimizam a energia no estado de equilíbrio. Esse princípio é equivalente ao de máxima entropia^[3]. Para mostrar que os dois princípios se equivalem, ou seja, que as condições de equilíbrio de ambos são equivalentes, partimos então do princípio de máxima entropia:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0. \quad (2.39)$$

Onde X representa um dos parâmetros extensivos do sistema, sem perda de generalidade, vamos considerar que apenas o parâmetro extensivo X sofre variação e os outros são mantidos fixos. Seja então $S = S_0$ o valor de máxima entropia dado pelas Eqs. (2.39). Na representação de energia, $S = S_0$ corresponde a um plano no espaço de configuração termodinâmico. Daí vem:

$$S(U, X) = S_0 = \text{constante}. \quad (2.40)$$

Calculando a diferencial dS :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X dU + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U dX = 0. \quad (2.41)$$

E “dividindo” por dX :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0, \quad (2.42)$$

ou ainda:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X}. \quad (2.43)$$

Como pela Eq. (2.39) $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$ e utilizando a relação $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X$, a Eq. (2.42) torna-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S &= 0, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S &= 0. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Logo, vemos que U possui um extremo. Para verificar se o extremo corresponde a um máximo, mínimo o ponto de inflexão, devemos calcular sua derivada segunda. Daí vem que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= \frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{\partial U}{\partial X}\right]_S = \frac{\partial}{\partial X} \left[-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_X} \right]_U, \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= -\frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U}{\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_X} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}_{=0} \frac{\partial^2 S}{\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_X^2}, \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Como $T > 0$ e pela Eq. (2.39) $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$, pode-se concluir que $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U > 0$. Logo, para uma dada entropia $S = S_0$ ficamos com as seguintes condições para a energia U :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{S=S_0} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_{S=S_0} > 0, \quad (2.46)$$

ou seja, U assume um valor de mínimo no equilíbrio, para um valor máximo de entropia.

O objetivo dessa seção era mostrar que por uma abordagem diferente da mecânica, é possível concluir que os estados de mínima energia de um sistema correspondem aos estados de equilíbrio do mesmo.

3 *O método de Monte Carlo*

Neste capítulo, será feita uma abordagem do ponto de vista teórico do método de Monte Carlo, com o objetivo de embasar a teoria necessária para o entendimento das simulações e exemplos que serão abordados no capítulo seguinte. Essa abordagem teórica está fortemente ligada à mecânica estatística de equilíbrio, sendo interessante rever alguns conceitos básicos deste assunto necessários para a compreensão do método.

3.1 Médias temporais e médias de ensemble

Suponha que desejamos determinar experimentalmente o valor de alguma propriedade de um sistema, como pressão ou capacidade térmica. Geralmente, tais propriedades dependem apenas da posição e momento das partículas que compõem o sistema. Podemos escrever o valor de A como $A = A(q_1(t), \dots, q_f(t), p_1(t), \dots, p_f(t))$, onde (q_1, \dots, q_f) são as coordenadas generalizadas (f no total) e (p_1, \dots, p_f) são os momentos canônicos conjugados. Obviamente, o valor instantâneo de A varia ao decorrer do tempo como resultado das interações entre as partículas. O valor final obtido experimentalmente é uma média sobre os valores de A medidos ao longo de um certo intervalo de tempo, chamada *média temporal*. Quanto maior o tempo que passamos medindo o valor de A e calculando suas médias, mais a média experimental se aproxima do valor médio real de A ^[4]. No caso em que tempo total das várias medidas realizadas τ for exageradamente grande:

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} A(q_1(t), \dots, q_f(t), p_1(t), \dots, p_f(t)) dt. \quad (3.1)$$

Na mecânica estatística de equilíbrio, utiliza-se a *hipótese ergódica*, a qual afirma que o valor da média temporal (3.1) pode ser obtido por uma média no espaço de fase, a *média de ensemble*:

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \rho(q, p) dq dp. \quad (3.2)$$

O ensemble (“assembléia”) é constituído por várias cópias macroscopicamente iguais ao sistema original, sendo associado um ponto do espaço de fase a cada uma das cópias e de modo

que todos os microestados correspondentes ao macroestado do sistema sejam acessíveis^[5]. Na Eq. (3.1) o tempo total τ é grande o suficiente para que a trajetória do sistema físico no espaço de fase visite todos os pontos do ensemble, justificando portanto a equivalência entre \bar{A} e $\langle A \rangle$.

A *densidade de probabilidade* do ensemble $\rho(q, p)$ representa a probabilidade de encontrar uma configuração com coordenadas generalizadas $\{q_i\}$ e momentos canônicos $\{p_i\}$. Se o número de partículas, o volume e a temperatura do sistema forem constantes, o ensemble é do tipo canônico (o sistema está imerso num banho térmico à temperatura T) e a densidade de probabilidade é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\rho(q, p) = \frac{\exp[-H(q, p)/k_B T]}{Z}. \quad (3.3)$$

Na (3.3), $H(q, p)$ é o Hamiltoniano, Z é a função de partição, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Na mecânica estatística, a função de partição Z é de extrema importância, pois através dela é possível calcular todas as grandezas termodinâmicas. Ela é definida na seguinte forma:

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (3.4)$$

A soma da Eq. (3.4) deve ser feita sobre todos os microestados do sistema. Se forem conhecidas as partículas que compõem o sistema e a forma como interagem entre si, possibilitando encontrar os estados quânticos do sistema e finalmente calcular a soma desejada, então o problema está resolvido do ponto de vista estatístico^[6]. Isto, à primeira vista, pode parecer simples, mas varia muito de sistema para sistema. Há casos em que o cálculo da função de partição é uma tarefa bastante complicada.

3.2 Cálculo de propriedades por integração

Estabelecido como explorar o espaço de fase e determinar importantes propriedades termodinâmicas, veremos como obter estes resultados praticamente. Como exemplo, a energia potencial média, de acordo com a Eq. (3.2), pode ser determinada pela seguinte integral:

$$\langle V \rangle = \frac{\int V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \exp[-V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{\int \exp[-V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}. \quad (3.5)$$

O denominador da Eq. (3.5) é a de integral de configuração, aparecendo quando o potencial V só depende das posições das partículas do sistema. Em muitos casos não é possível resolver essa integral analiticamente, entretanto, poderíamos utilizar métodos numéricos para o cálculo.

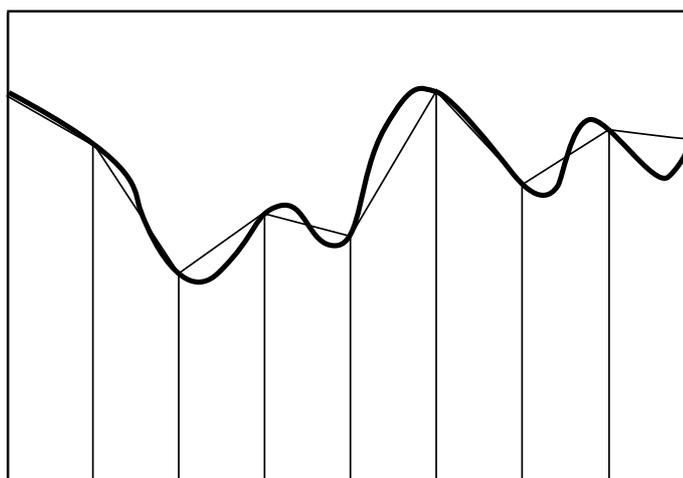


Figura 3.1: Cálculo de uma integral unidimensional utilizando o método dos trapézios. A área sob a curva é aproximadamente a soma das áreas dos trapézios.

Um método muito conhecido é o “método dos trapézios”, que consiste em aproximar a integral por uma série de trapézios entre dois limites, como na Fig. (3.1). Neste caso foram utilizados oito trapézios, o que torna necessário o cálculo da função em nove pontos distintos. Outra alternativa seria pela regra de Simpson, que envolve um procedimento similar e forneceria um resultado melhor para a integral. Para uma função de duas variáveis $f(x,y)$, o número de pontos cujos valores da função deveriam ser calculados seria o quadrado do caso unidimensional. Para uma integral de dimensão $3N$ o número de pontos seriam m^{3N} , onde m é o número de pontos necessários para cada dimensão. Esse número é muito grande mesmo para poucas partículas. Por exemplo, com 50 partículas e três pontos para cada dimensão, teríamos um total de 3^{150} ($\sim 10^{71}$) operações. Conclui-se então que a integração por métodos numéricos não é uma abordagem conveniente.

Outra abordagem seria o método aleatório. Considere então novamente a Fig. (3.1) (porém, sem os trapézios). Para determinar a área sob a curva, deve-se gerar uma sequência de números aleatórios correspondentes a pares ordenados (x,y) contidos no retângulo da figura. Digamos por exemplo que $0 \leq x \leq a$ e $0 \leq y \leq b$. Assim, a área desejada seria o produto da área do retângulo ab com a razão entre o números de pontos gerados que estariam sob a curva e o número total de pontos gerados.

Para o cálculo da Eq. (3.5) utilizando uma simulação de Monte Carlo na forma mais simples, são necessários os seguintes passos:

1. Obter uma configuração aleatória do sistema gerando $3N$ coordenadas cartesianas representando as posições para as partículas.
2. Calcular a energia potencial $V_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ desta configuração.

3. Calcular o fator de Boltzmann, $\exp(-V_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T)$.
4. Adicionar o fator de Boltzmann para um somatório de fatores de Boltzmann acumulados e também a energia potencial para uma soma acumulada de energia potencial. Retornar ao passo 1.
5. Após N_f iterações, calcular o valor médio da energia potencial segundo a expressão:

$$\langle V \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_f} V_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \exp[-V_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T]}{\sum_{i=1}^{N_f} \exp[-V_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T]}. \quad (3.6)$$

Infelizmente, como no caso da integração numérica, esse procedimento não é adequado para calcular propriedades termodinâmicas devido ao grande número de configurações que possuem um fator de Boltzmann muito pequeno (muito próximo de zero), ou seja, sua contribuição é desprezível para a Eq. (3.6). É o caso de configurações altamente energéticas pois quanto maior a energia, menor o valor do fator de Boltzmann.

Finalmente, uma maneira de resolver este impasse é então gerar configurações cuja contribuição para a Eq. (3.6) é significativa. Esse raciocínio é a essência do algoritmo de Metropolis e um ótimo método para encontrar os estados de mínima energia de um sistema. No procedimento de Monte Carlo mostrado acima os estados são gerados com probabilidades iguais e a cada um deles é associado um peso $\exp(-V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T)$. Contrastando com esse procedimento, no algoritmo de Metropolis os estados são gerados com uma probabilidade $\exp(-V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T)$ e o peso associado a cada um deles é o mesmo.

3.3 Cadeias de Markov e o algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis gera estados que formam uma *cadeia* ou um *processo de Markov*. Uma cadeia de Markov satisfaz as seguintes condições:

1. O estado atual do sistema depende somente do estado imediatamente anterior.
2. Cada estado do sistema pertence à um conjunto formado por um número finito de estados.

Seja o sistema num estado qualquer i e a probabilidade de transição do estado i para o estado j denominada π_{ij} . Defini-se então uma matriz, chamada matriz de transição Π de dimensão $N \times N$, sendo N o número total de estados que o sistema pode ocupar. As entradas de Π são dadas por:

$$(\Pi)_{ij} = \pi_{ij}. \quad (3.7)$$

A matriz Π tem uma importante propriedade: a soma de cada uma das suas linhas é igual a um. Pois se o sistema está num estado i e sofre uma transição, ele certamente deverá ocupar após a transição, um dos N estados possíveis. A distribuição de probabilidades entre os N estados possíveis é dado pelo vetor de probabilidade ou vetor de estado \mathbf{x} :

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \rho_1 & \rho_2 & \cdots & \rho_N \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Onde ρ_i é a probabilidade do sistema ocupar o i -ésimo estado. Assim, se $\mathbf{x}^{(0)}$ representa a configuração aleatória inicial, o vetor de probabilidade para a configuração posterior $\mathbf{x}^{(1)}$ é:

$$\mathbf{x}^{(1)} = \mathbf{x}^{(0)}\Pi. \quad (3.9)$$

Para $\mathbf{x}^{(2)}$, obtem-se:

$$\mathbf{x}^{(2)} = \mathbf{x}^{(1)}\Pi = \mathbf{x}^{(0)}\Pi^2. \quad (3.10)$$

Continuando no mesmo processo, na n -ésima configuração:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^{(3)} &= \mathbf{x}^{(2)}\Pi = \mathbf{x}^{(0)}\Pi^3, \\ \mathbf{x}^{(4)} &= \mathbf{x}^{(3)}\Pi = \mathbf{x}^{(0)}\Pi^4, \\ &\vdots \\ \mathbf{x}^{(n)} &= \mathbf{x}^{(n-1)}\Pi = \mathbf{x}^{(0)}\Pi^n. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Impondo uma fraca restrição à matriz de transição Π , na qual existe um número inteiro m tal que todas as entradas de Π^m são positivas, teremos uma matriz de transição regular. Uma cadeia de Markov que é governada por uma matriz de transição regular é chamada *cadeia de Markov regular*. Para uma cadeia de Markov regular, à medida que o número de aplicações da matriz de transição sobre os vetores de estado cresce, os vetores de estado convergem a um vetor fixo. No limite em que o número de aplicações $n \rightarrow \infty$:

$$\mathbf{x}_{\text{lim}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \mathbf{x}^{(0)}\Pi^n. \quad (3.12)$$

O vetor \mathbf{x}_{lim} representa o estado de equilíbrio do sistema, uma distribuição estacionária de probabilidades, pois uma vez que é atingido, aplicações posteriores da matriz de transição sobre ele não são capazes de alterá-lo, ou seja:

$$\mathbf{x}_{\text{lim}} = \mathbf{x}_{\text{lim}}\Pi. \quad (3.13)$$

Um fato interessante é que a distribuição estacionária independe da configuração inicial (aleatória) $\mathbf{x}^{(0)}$. Para os sistemas físicos, a distribuição estacionária deve ser aquela na qual as

probabilidades ρ_i que formam o vetor \mathbf{x}_{lim} são proporcionais aos seus respectivos fatores de Boltzmann^[4].

Outra matriz, chamada *matriz estocástica*, cujas entradas são as quantidades α_{ij} , está intimamente relacionada com a matriz de transição. A matriz estocástica fornece a probabilidade com que dois estados i e j sejam escolhidos para que ocorra (ou não) uma transição entre eles. Ela é de certa forma uma matriz “oculta” sob a matriz de transição. Se a probabilidade de que uma mudança de i para j (já escolhidos previamente) seja aceita é p_{ij} , então a probabilidade de transição entre os dois estados π_{ij} é:

$$\pi_{ij} = \alpha_{ij}p_{ij}. \quad (3.14)$$

Pois para que se dê uma transição entre dois estados quaisquer, primeiro os dois estados devem ser escolhidos (com a probabilidade de escolha α_{ij}) e depois a mudança deve ser aceita (com probabilidade de aceitação p_{ij}). Geralmente assume-se que a matriz estocástica é simétrica, ou seja, a probabilidade de escolher dois estados i e j é a mesma quer a transição seja de i para j ou de j para i .

Pela a idéia de Metropolis, se na distribuição limite a probabilidade ρ_j é maior que a probabilidade ρ_i (o fator de Boltzmann de j é maior que o de i , pois a energia associada ao estado j é menor que a de i), então $\pi_{ij} = \alpha_{ij}$ (o elemento da matriz de transição π_{ij} é igual a probabilidade de escolha dos estados i e j). Caso contrário, se o fator de Boltzmann de j for menor que o de i , então $\pi_{ij} = \alpha_{ij}(\rho_j/\rho_i)$. Resumindo:

$$\pi_{ij} = \alpha_{ij} \quad (\rho_i \geq \rho_j), \quad (3.15)$$

$$\pi_{ij} = \alpha_{ij}(\rho_j/\rho_i) \quad (\rho_i < \rho_j). \quad (3.16)$$

Comparando as Eqs. (3.15) e (3.14), nota-se que se a transição se dá entre um estado menos provável para um mais provável, então a probabilidade de aceitação p_{ij} é 1, bastando apenas que a escolha dos estados aconteça para que a transição seja aceita. Já no caso da transição de um estado mais provável para um menos provável, comparando as Eqs. (3.16) e (3.14), nota-se que a probabilidade de aceitação da mudança p_{ij} é inversamente proporcional a razão entre os fatores de Boltzmann dos dois estados (ρ_j/ρ_i). Assim, uma transição de um estado muito mais provável i para um muito menos provável j é praticamente impossível, pois nesse caso $p_{ij} = (\rho_j/\rho_i) \rightarrow 0$.

As condições impostas pelas Eqs. (3.15) e (3.16) se aplicam quando os estados i e j são distintos. Se $i = j$, o elemento da matriz de transição é calculado utilizando o fato de que a

soma de cada linha da matriz de transição é igual a 1:

$$\begin{aligned}
 1 &= \sum_j \pi_{ij}, \\
 1 &= \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \pi_{ij} + \pi_{ii}, \\
 \pi_{ii} &= 1 - \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \pi_{ij}.
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

Feitas as considerações anteriores, é possível compreender o algoritmo de Metropolis. Ele consiste nos seguintes passos:

1. Obter uma configuração aleatória do sistema em questão gerando posições para as partículas, um microestado j do mesmo, dado que o sistema está num microestado i .
2. Comparar as energias dos dois estados; se $V_j(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \leq V_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, a transição para j é aceita e se retorna ao passo 1. Caso contrário, passa-se ao passo 3.
3. Seja $\Delta V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = V_j(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) - V_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) > 0$. Gerar um número aleatório r com distribuição uniforme entre 0 e 1; se $r \leq \exp(-\Delta V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T)$, a transição é aceita; se $r > \exp(-\Delta V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T)$, a transição é negada. Retornar ao passo 1.
4. Adicionar a energia potencial para um somatório acumulado de energia. Retornar ao passo 1.
5. Após N_t iterações, calcular o valor médio da energia potencial segundo a expressão:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} V_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \tag{3.18}$$

Algumas conclusões podem ser feitas se o algoritmo descrito acima for analisado sob o ponto de vista mais formal desenvolvido nessa seção. No passo 2, se a energia gerada para o novo estado j for inferior a do estado atual i , então a transição é aceita. Isto está relacionado com a Eq. (3.15), um estado de menor energia é mais provável que um de maior energia, pois o seu fator de Boltzmann é maior. Por isso, nesse caso a probabilidade p_{ij} da transição ser aceita é 1. O passo 3 do algoritmo está, por sua vez, relacionado com a Eq. (3.16), pois o número $\exp(-\Delta V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T)$ é justamente o termo (ρ_j/ρ_i) da Eq. (3.16). Além disso, quanto maior a diferença de energia entre i e j neste caso, ou seja quanto mais improvável for a transição, mais chances ela tem de ser negada, pois $\exp(-\Delta V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T)$ é muito pequeno e provavelmente menor que o número gerado r .

O método desenvolvido por Metropolis pode ser derivado impondo a condição de reversibilidade microscópica: no estado de equilíbrio a transição entre dois estados ocorre à mesma taxa. A taxa de transição do estado i para o estado j é igual ao produto da probabilidade ρ_i com o elemento da matriz de transição π_{ij} . Assim, no equilíbrio^[4]:

$$\pi_{ij}\rho_i = \pi_{ji}\rho_j. \quad (3.19)$$

A razão entre os elementos da matriz de transição é igual à razão entre os fatores de Boltzmann entre os dois estados^[4]:

$$\frac{\pi_{ij}}{\pi_{ji}} = \exp[-(V_j(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) - V_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N))/k_B T]. \quad (3.20)$$

4 Aplicações do método de Monte Carlo

Os exemplos e aplicações do método de Monte Carlo utilizando o algoritmo de Metropolis são o assunto deste último capítulo. Antes de abordá-los, será feita uma breve explicação de como o algoritmo de Metropolis foi implementado. Em seguida, serão analisados sistemas eletrostáticos de cargas pontuais restritos à curvas do espaço bidimensional.

4.1 Implementação do algoritmo de Metropolis

No passo 1 do algoritmo de Metropolis descrito no final da Seç. (3.3), gera-se um novo microestado aleatoriamente e a transição para este estado pode ou não ocorrer. No algoritmo implementado no computador para tratar dos problemas deste capítulo, o microestado foi gerado da seguinte maneira: uma partícula do sistema era sorteada e deslocada ligeiramente de sua posição. A variação em suas coordenadas segue o seguinte critério:

$$x_{\text{novo}} = x_{\text{velho}} + (2\xi - 1)\delta r_{\text{max}}, \quad (4.1)$$

$$y_{\text{novo}} = y_{\text{velho}} + (2\xi - 1)\delta r_{\text{max}}. \quad (4.2)$$

Onde o número ξ é um número aleatório entre 0 e 1. Assim, pelas equações acima pode-se ver que tanto em x quanto em y o deslocamento máximo permitido é δr_{max} , para mais ou para menos. Esse parâmetro δr_{max} é determinado previamente e varia de acordo com o problema. Como regra geral, deve ser tal que aproximadamente 50% das transições sejam aceitas. Se δr_{max} for muito pequeno, muitas transições serão aceitas pois a diferença de energia será tão pequena que mesmo que a energia do microestado sorteado seja maior, o número $\exp[-\Delta V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T]$ será muito próximo de 1, tornando a transição bastante provável, além disso, o espaço de fase será percorrido muito vagarosamente. Por outro lado, se δr_{max} for muito grande, a variação de energia pode ser considerável e o número $\exp[-\Delta V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T]$ será muito pequeno, tornando a transição improvável^[4]. O valor de δr_{max} pode ser ajustado durante as primeiras simulações do programa, contando e comparando o número de transições aceitas com o número de transições negadas. Por exemplo, se o número de transições aceitas for consideravelmente

maior que o número de transições negadas, basta aumentar o valor de δr_{\max} . Caso contrário, se o número de transições negadas for maior que o número de transições aceitas, o valor de δr_{\max} deve ser reduzido.

4.2 Aplicações

Esta seção destina-se ao estudo das aplicações do método de Monte Carlo. Os sistemas abordados são formados por cargas puntuais idênticas em equilíbrio eletrostático, de forma que a única interação entre elas é dada pela lei de Coulomb:

$$\mathbf{F}_{j \rightarrow i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (4.3)$$

Na equação acima, $\mathbf{F}_{j \rightarrow i}$ é a força exercida sobre a partícula i devido à partícula j , q_i e q_j são as cargas das partículas e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Com relação à energia do sistema, sendo as interações do mesmo apenas devido às forças internas, a energia total tem a forma da Eq. (2.36) com termo do potencial externo $V^{(e)}$ nulo. Assim:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N V_{ij}. \quad (4.4)$$

Onde o potencial de interação entre as partículas V_{ij} pode ser obtido através da lei de Coulomb e é da forma:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.5)$$

Substituindo a Eq. (4.5) na Eq. (4.4), obtém-se:

$$V = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.6)$$

Por conveniência, o sistema adotado foi o CGS ou gaussiano, no qual o valor numérico da constante ($1/4\pi\epsilon_0$) é 1. Como as cargas devem ser idênticas, tomemos $q_i = q_j = 1$ statcoulomb (statC). O statcoulomb é a unidade de carga elétrica no sistema CGS e equivale aproximadamente $3,34 \times 10^{-10}$ coulombs (C). Assim, a Eq. (4.6) toma a seguinte forma:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.7)$$

Prosseguindo agora com a análise dos casos:

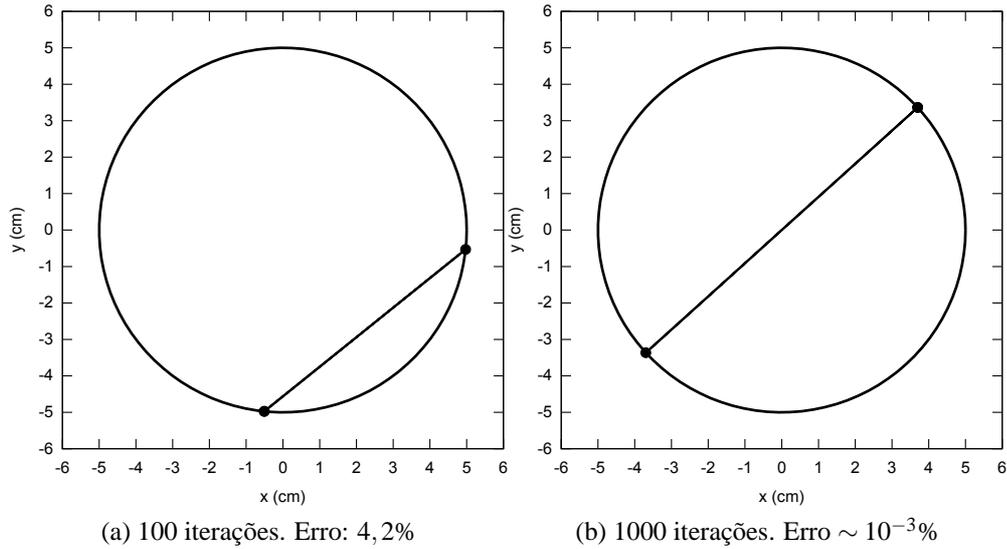


Figura 4.1: Resultado das simulações de Monte Carlo para duas cargas numa circunferência. Em (a), após 100 iterações, a energia do sistema apresenta um erro de 4,2% em relação ao valor correto 0,1 ergs. Em (b), após 1000 iterações, a corda que liga as duas cargas é igual ao diâmetro da circunferência, indicando que o estado de mínima energia foi atingido.

4.2.1 Conjunto de cargas vinculadas a uma circunferência

Esse é o caso mais simples, porém importante para verificar que o algoritmo funciona. Considerando uma circunferência de raio 5 cm, sua equação em coordenadas cartesianas e em coordenadas polares são, respectivamente:

$$x^2 + y^2 = 25, \quad (4.8)$$

$$r = 5. \quad (4.9)$$

Considerando apenas duas partículas, pela Eq. (4.7), a energia potencial do sistema é:

$$V = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (4.10)$$

Neste caso, o resultado esperado é que o estado de mínima energia seja aquele no qual a distância entre as partículas $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ é igual ao diâmetro da circunferência (10 cm). Por conseguinte, pela Eq. (4.10) a energia mínima deve ter o valor de 0,1 ergs ($\sim 10^{-8}$ joules). Na Fig. (4.1), são apresentados os resultados das simulações com os respectivos erros no valor da energia e o número de iterações realizadas.

O caso da circunferência é interessante, pois as configurações de mínima energia para três ou mais cargas caracterizam-se pelo fato das cargas ocuparem os vértices de um polígono regular inscrito na circunferência. Onde o número de lados do polígono é o mesmo do número de

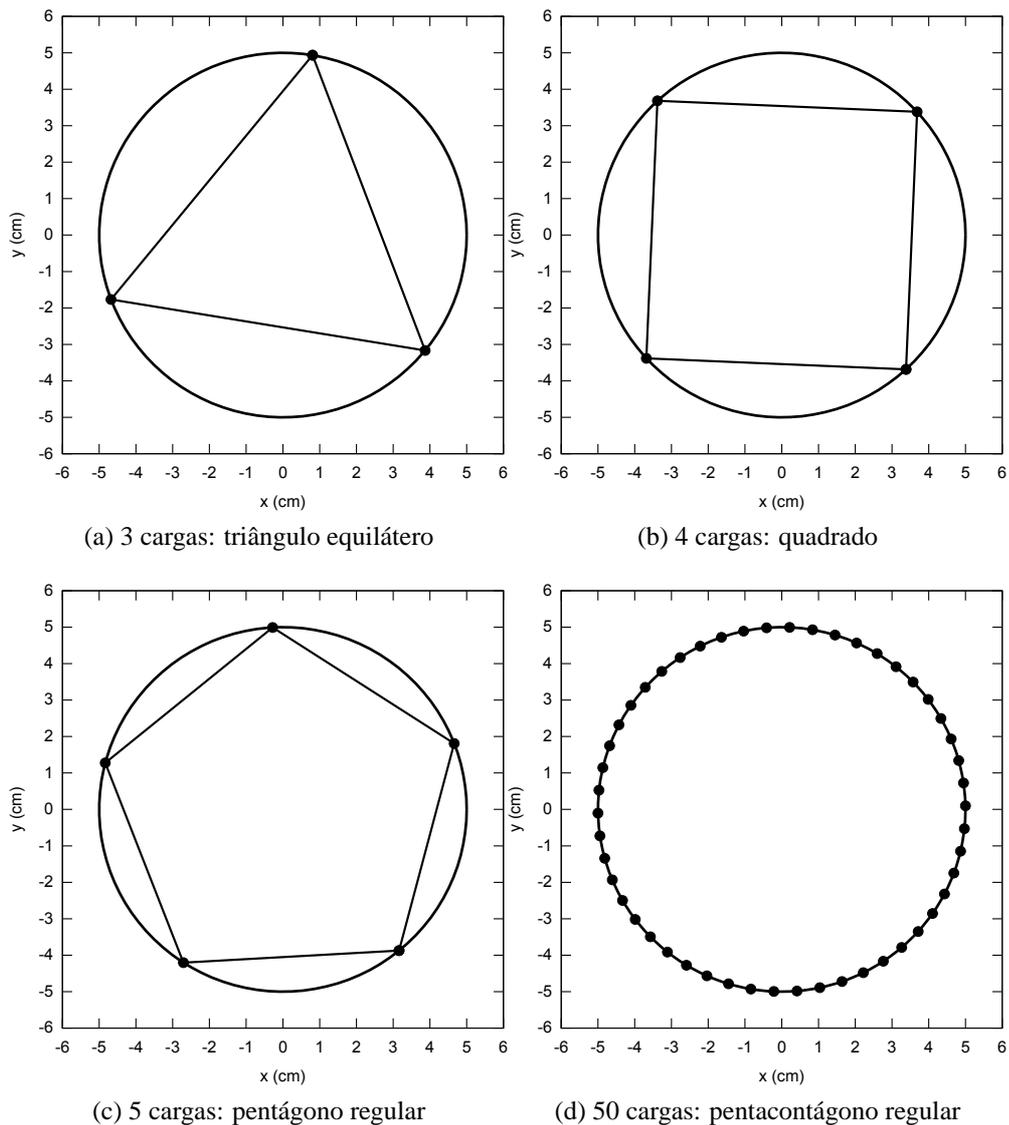


Figura 4.2: Disposição das cargas elétricas no estado de mínima energia ocupando os vértices de um polígono regular inscrito na circunferência a qual estão vinculadas. Para 50 cargas a diferença entre os lados do polígono e a circunferência é imperceptível.

cargas. A Fig. (4.2) ilustra esse fato para números variados de cargas. É importante ressaltar que na circunferência, tem-se uma degenerescência infinita com relação à energia mínima, ou seja, existem infinitos microestados que satisfazem o macroestado de energia mínima. Isso pode ser visto da seguinte maneira: tomando como exemplo as disposições da Fig. (4.2) e conectando-se as cargas com bastões ideais sem massa (os bastões seriam os lados dos polígonos), de modo que fosse possível girar toda a estrutura sem alterar as distâncias entre as cargas, então a energia do sistema não se alteraria, permanecendo em seu valor mínimo.

Considerando agora o caso da Fig. (4.2d), para 50 cargas na circunferência. Façamos um estudo mais detalhado da distribuição das cargas através do gráfico $(\theta_{i+1} - \theta_i) \times i$, onde i re-

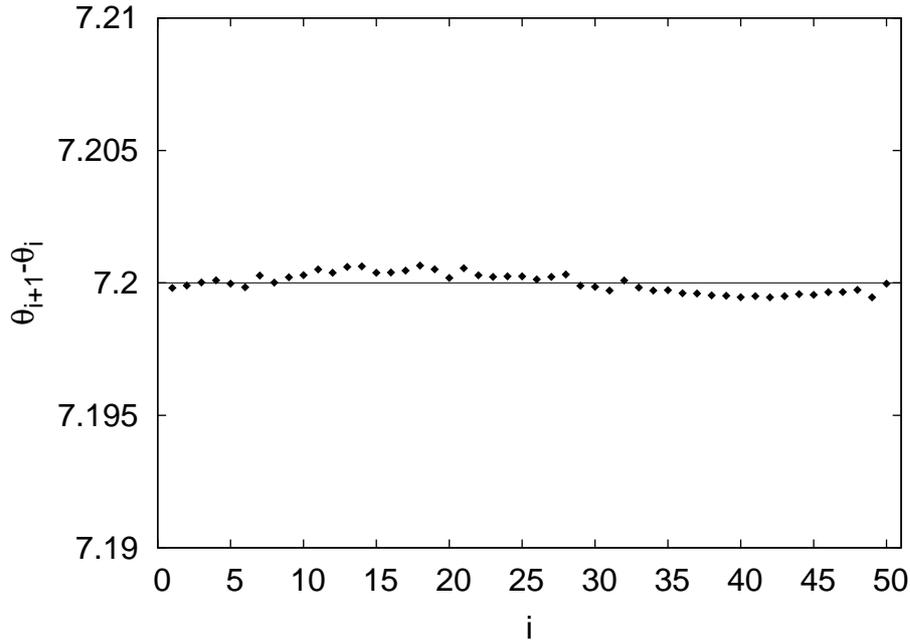


Figura 4.3: Distribuição do estado de mínima energia para o caso de 50 cargas na circunferência, onde a reta horizontal $(\theta_{i+1} - \theta_i) = 7.2^\circ$ representa a situação ideal de mínima energia de acordo com a Eq. (4.11).

representa a i -ésima carga (sua numeração) e $(\theta_{i+1} - \theta_i)$ a diferença entre os ângulos polares da partícula i e sua sucessora $i + 1$. Para o caso da circunferência, as cargas estão igualmente espaçadas, de modo que é esperado que a quantidade $(\theta_{i+1} - \theta_i)$ seja aproximadamente constante, mais precisamente:

$$\theta_{i+1} - \theta_i \approx \frac{360^\circ}{50} = 7,2^\circ. \quad (4.11)$$

Quanto ao número de iterações necessárias para o estado de equilíbrio, ele é consideravelmente maior nesse caso em relação aos anteriores. A título de comparação, no caso de apenas duas cargas, após 1000 iterações o equilíbrio é atingido e a distribuição dos valores de $(\theta_{i+1} - \theta_i)$ apresenta um desvio padrão praticamente nulo ($\sim 10^{-6}$). Em contraste, no caso de 50 cargas, após 100000 iterações, o desvio padrão de $(\theta_{i+1} - \theta_i)$ é 0,02619, caindo para o valor de $3,6 \times 10^{-4}$ após 6300000 iterações. A Fig. (4.3) representa o diagrama de $(\theta_{i+1} - \theta_i) \times i$ para 50 cargas.

4.2.2 Conjunto de cargas vinculadas a uma elipse

Considere uma elipse de semi-eixo maior a paralelo ao eixo x e semi-eixo menor b paralelo ao eixo y com centro na origem do plano cartesiano, suas equações na forma cartesiana e polar

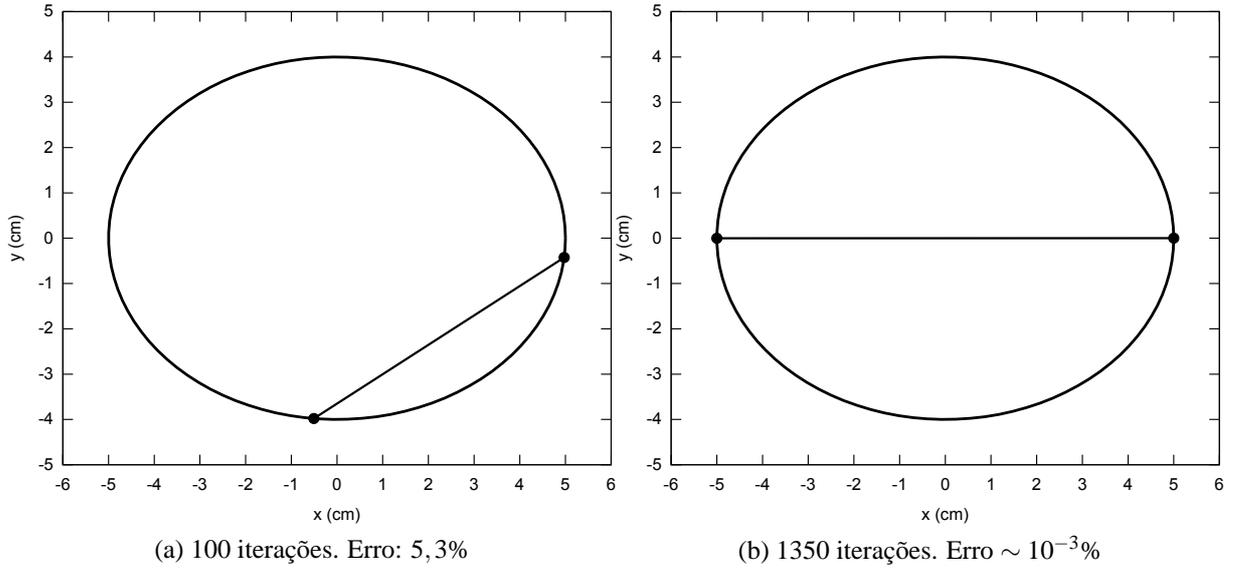


Figura 4.4: Resultado das simulações de Monte Carlo para duas cargas numa elipse. Em (a), após 100 iterações, a energia do sistema apresenta um erro de 5,3% em relação ao valor correto 0,1 ergs. Em (b), após 1350 iterações, no estado de mínima energia, as cargas encontram-se sobre o semi-eixo maior como esperado.

são respectivamente:

$$1 = \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2}, \quad (4.12)$$

$$r(\theta) = \frac{a\sqrt{1-e^2}}{\sqrt{1-(e\cos\theta)^2}}. \quad (4.13)$$

O parâmetro e é chamado de excentricidade da elipse e quanto maior o seu valor mais achatada é a forma da elipse. A excentricidade é dada pela seguinte relação entre os parâmetros a e b :

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}. \quad (4.14)$$

Pela Eq. (4.14), conclui-se que $0 \leq e < 1$. Se $e = 0$, então $a = b$ e obtém-se a equação da circunferência.

Como na circunferência, para verificar que o algoritmo funciona, é interessante simular um caso onde o resultado é conhecido previamente. Considerando apenas duas cargas, a energia do sistema é dada novamente pela Eq. (4.10). Tomando $a = 5$ cm e $b = 4$ cm, o valor esperado de energia mínima será quando a distância entre as cargas $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ assumir o valor máximo, ou seja, quando $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = 2a = 10$ cm (as cargas estão localizadas sobre o eixo maior, em $x = a$ e $x = -a$). A Fig. (4.4) mostra o resultado da simulação de Monte Carlo para esse caso.

A elipse ao contrário da circunferência, não apresenta uma degenerescência infinita. No

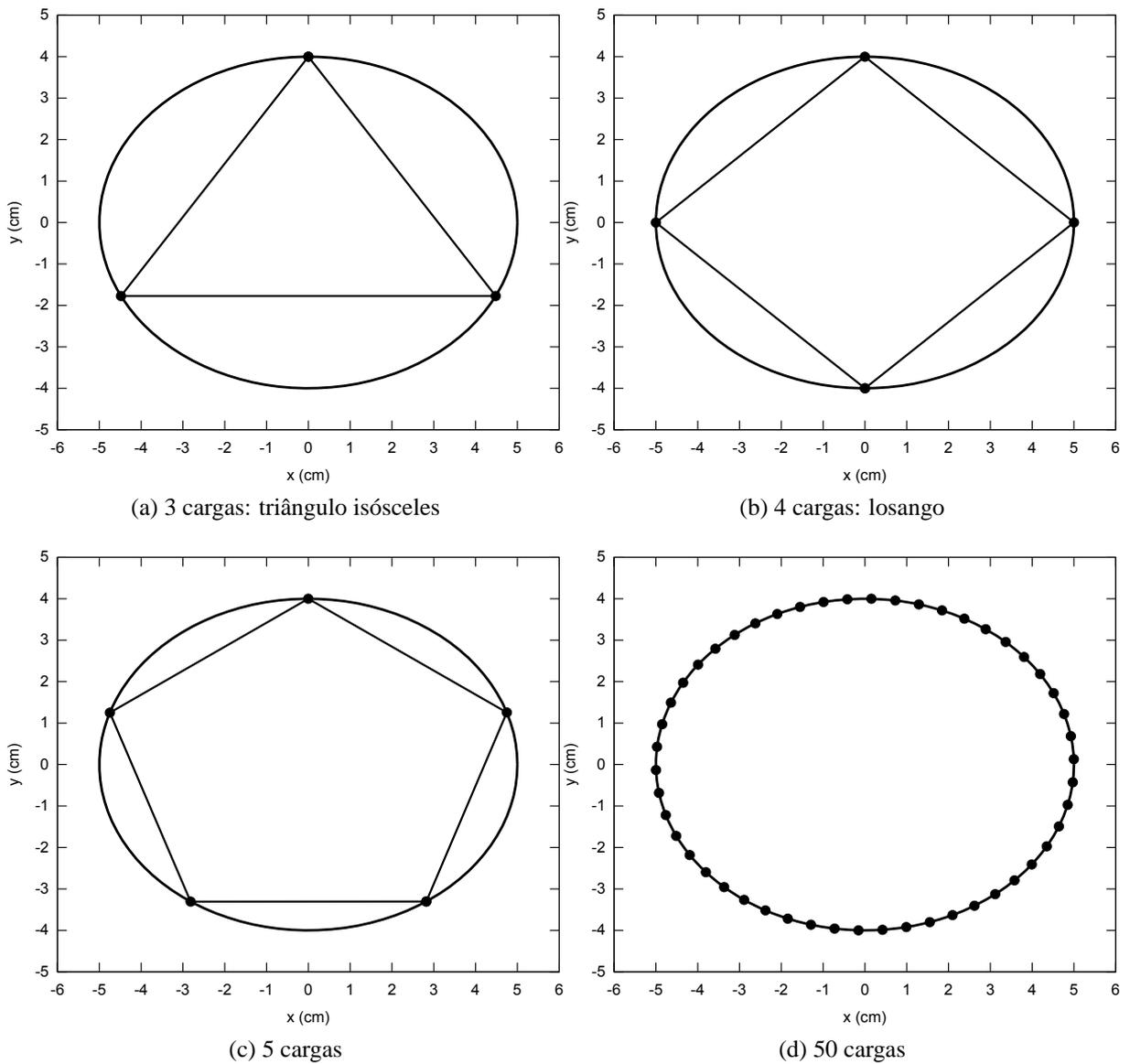


Figura 4.5: Disposição das cargas elétricas no estado de mínima energia na elipse a qual estão vinculadas.

caso de duas cargas discutido acima, sendo as cargas idênticas e portanto indistinguíveis, só há um microestado correspondente ao macroestado de mínima energia, ilustrado na Fig. (4.4b). Uma comparação com os resultados da Fig. (4.2) para a circunferência pode ser feita através da Fig. (4.5).

Analisando a Fig. (4.5), nota-se que para um número ímpar de cargas como nas Figs. (4.5a) e (4.5c), ocorre uma degenerescência dupla, pois virando as figuras de ponta-cabeça teríamos uma nova disposição possível para as cargas mas com a mesma energia de mínimo. Isso acontece pois nestas configurações apenas o eixo y é um eixo de simetria, ao contrário nas configurações para números pares de cargas como nas Figs. (4.5b) e (4.5d) onde ambos

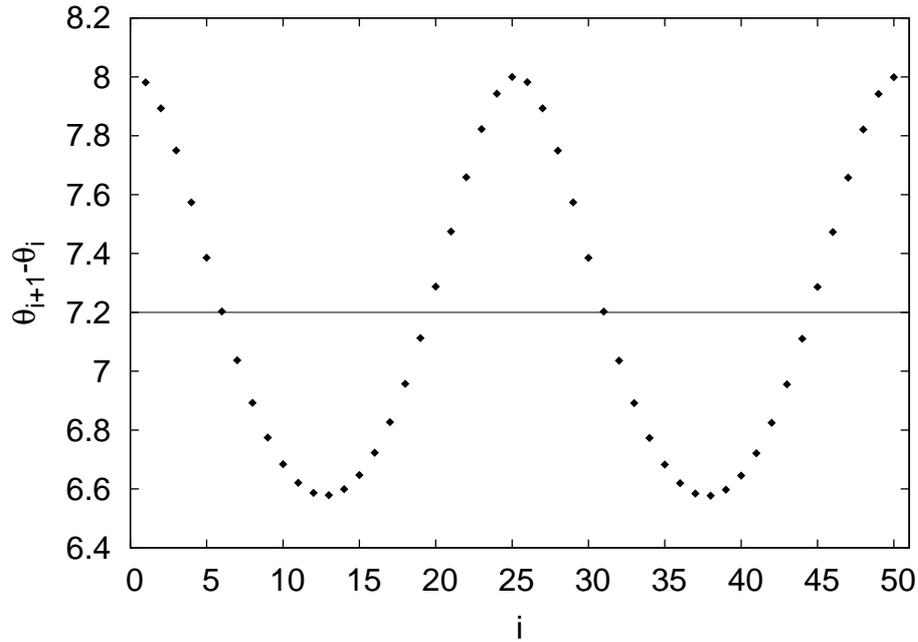


Figura 4.6: Distribuição do estado de mínima energia para o caso de 50 cargas na elipse. A reta horizontal $(\theta_{i+1} - \theta_i) = 7.2^\circ$ está marcada à título de comparação com a disposição considerada ideal numa circunferência com 50 cargas.

os eixos coordenados são eixos de simetria e portanto não há degenerescência. Todas essas considerações são feitas assumindo que as carga são indistinguíveis.

Com relação à distribuição de como as partículas estão separadas, façamos a análise da (4.5d). Neste caso, o gráfico de $(\theta_{i+1} - \theta_i) \times i$ possui uma forma bastante peculiar, como apresentado na Fig. (4.6).

A curva mostrada na Fig. (4.6) é muito semelhante à uma senóide. Para interpretar a razão da disposição das cargas ser desta maneira, é necessário o conceito de curvatura de uma curva, definida como:

$$k = \frac{d\phi}{ds}. \quad (4.15)$$

Onde ds é o comprimento de arco da curva e $d\phi$ é a diferencial do ângulo que as retas tangentes à curva fazem com o eixo horizontal x . No caso em que $y = f(x)$:

$$ds = \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx, \quad (4.16)$$

$$\frac{dy}{dx} = \tan \phi, \quad (4.17)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{dy}{dx}\right). \quad (4.18)$$

Porém, é mais conveniente para este caso considerar equações paramétricas da curva $x = x(t)$

e $y = y(t)$ onde t é o parâmetro qualquer. Como na elipse $x = a \cos \theta$ e $y = b \sin \theta$, então o parâmetro é θ . Em termos de equações paramétricas, as Eqs. (4.16) e (4.18) são da seguinte forma:

$$ds = \sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2} dt, \quad (4.19)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{dy/dt}{dx/dt}\right). \quad (4.20)$$

Diferenciando $d\phi$ e fazendo $dx/dt = x'$, $dy/dt = y'$, $d^2x/dt^2 = x''$ e $d^2y/dt^2 = y''$, obtém-se:

$$d\phi = \frac{x'y'' - y'x''}{[(x')^2 + (y')^2]^{3/2}} dt. \quad (4.21)$$

Finalmente, combinando as Eqs. (4.19) e (4.21):

$$k = \frac{d\phi}{ds} = \frac{x'y'' - y'x''}{[(x')^2 + (y')^2]^{3/2}}. \quad (4.22)$$

Como o neste caso $t = \theta$, de modo que $x' = -a \sin \theta$, $x'' = -a \cos \theta$, $y' = b \cos \theta$ e $y'' = -b \sin \theta$, a curvatura k da elipse é:

$$k = \frac{ab}{[(a \sin \theta)^2 + (b \cos \theta)^2]^{3/2}} \quad (4.23)$$

Essa função assume o valor mínimo para $\theta = \pi/2 + n\pi$ e máximo para $\theta = n\pi$, onde n é inteiro. Assim o valor mínimo da curvatura ocorre nas extremidades do eixo menor e o valor máximo nas extremidades do eixo maior com os respectivos valores:

$$k_{\min} = \frac{b}{a^2}, \quad k_{\max} = \frac{a}{b^2}. \quad (4.24)$$

Como a curvatura de uma curva é inversamente proporcional ao raio de curvatura, então nas extremidades do eixo maior o raio de curvatura é *mínimo* e nas extremidades do eixo menor é *máximo*. Assim, no equilíbrio as cargas tendem a ficar mais espaçadas nos pontos onde o raio de curvatura é menor e menos espaçadas nos pontos onde o raio de curvatura é maior, com intuito de minimizar a energia. Na Fig. (4.6) os picos de máximo ocorrem justamente nas extremidades do eixo maior e os picos de mínimo nas extremidades do eixo menor.

4.2.3 Conjunto de cargas vinculadas a um ovóide

Esta é a última aplicação do método de Monte Carlo abordada neste trabalho, a curva explorada será o ovóide ou oval. A equação em coordenadas polares do ovóide é:

$$r(\theta) = 1 + e \cos(p\theta). \quad (4.25)$$

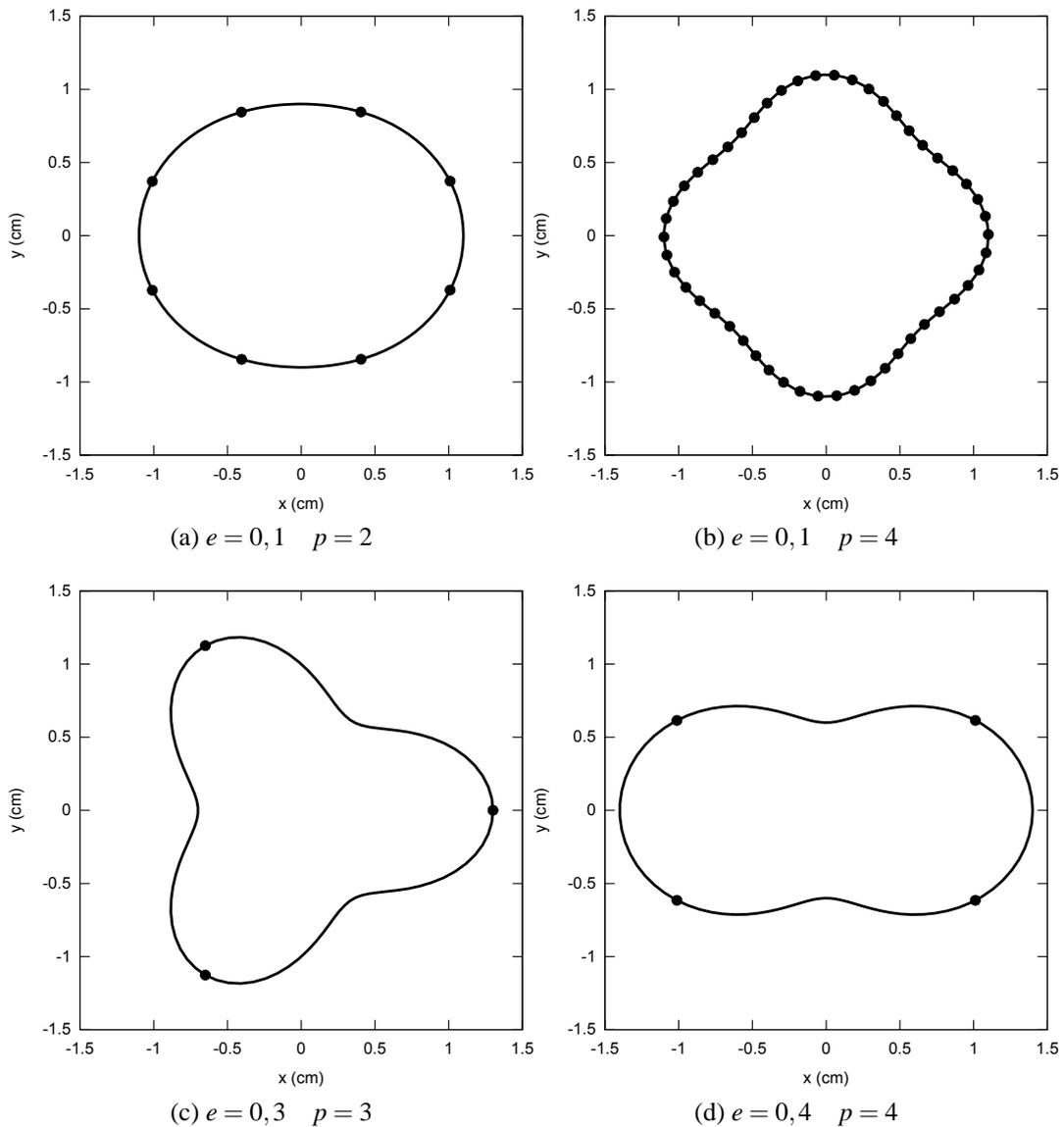


Figura 4.7: Configuração dos estados de mínima energia das cargas no ovóide para diferentes valores de e e p .

Onde e é a excentricidade e p um parâmetro inteiro. Neste caso a abordagem será de uma maneira mais ilustrativa, servindo mais para mostrar a eficácia do método de Monte Carlo. Alguns exemplos dos estados de mínima energia para diferentes quantidades de carga são ilustrados na Fig. (4.7).

Para um estudo mais detalhado da distribuição das cargas no equilíbrio, considere a distribuição da Fig. (4.7a). Se ela fosse plotada, seria muito semelhante a distribuição da elipse mostrada na Fig. (4.6) pois as curvas são bem parecidas. Assim, é interessante analisar a distribuição de um ovóide do tipo da Fig. (4.7b) pois ele difere apenas no parâmetro p . A Fig. (4.8) mostra a distribuição para este tipo de ovóide para 100 cargas elétricas.

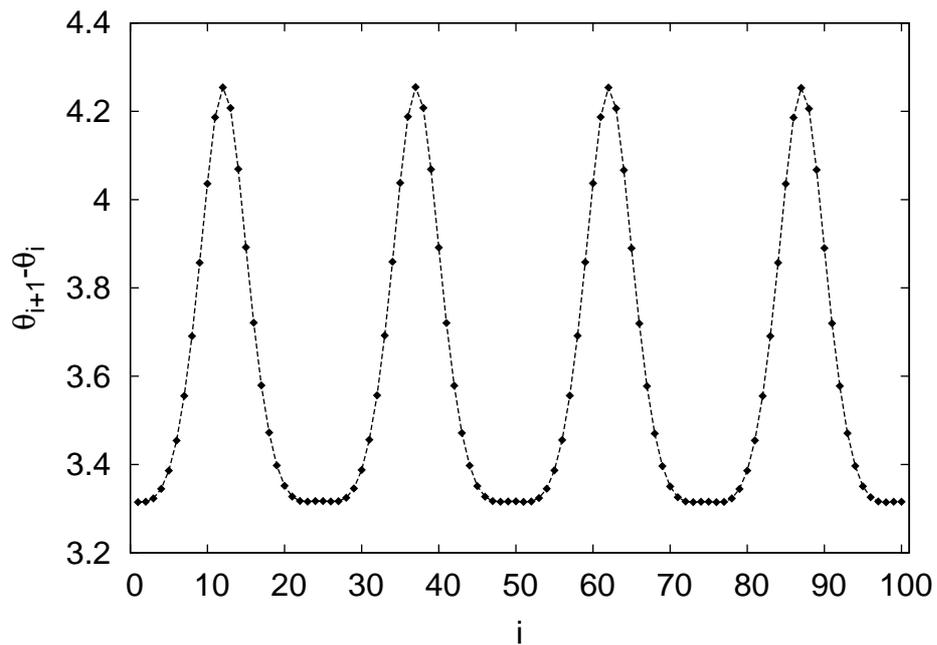


Figura 4.8: Distribuição do estado de mínima energia para o caso de 100 cargas num ovóide com os parâmetros $e = 0.1$ e $p = 4$.

Para uma melhor visualização, foi interpolada uma curva entre os pontos da distribuição. Nota-se que a separação entre as cargas é menor em pontos localizados nas vizinhanças da interseção dos eixos coordenados com o ovóide, sendo aproximadamente constante nessas regiões ($\approx 3,3^\circ$).

5 *Conclusão*

Objetivo deste trabalho consiste de três partes: enfatizar a importância dos estados de mínima energia nos sistemas físicos em geral, apresentar de uma maneira sucinta a teoria por trás do método de Monte Carlo, em especial o algoritmo de Metropolis, e por último, juntar as ambas as partes aplicando o método de Monte Carlo para obter os estados de menor energia em alguns sistemas.

Com relação à primeira parte, tema do Capítulo 2, foi feita uma abordagem mecânica partindo desde o mais simples de todos os sistemas, o caso de uma partícula em uma dimensão. Depois, foi apresentada a generalização para o caso de três dimensões e por fim o tratamento analítico para sistemas constituídos de várias partículas. O final do capítulo destinou-se a uma abordagem do ponto de vista da termodinâmica de equilíbrio, enfatizando o princípio da mínima energia.

No Capítulo 3, procurou-se mostrar uma base teórica sobre o método de Monte Carlo. Para isso, era indispensável que alguns conceitos da mecânica estatística fossem revistos, o que ocupou a maior parte deste capítulo. Porém, nos tópicos finais esses conceitos eram necessários para a compreensão do algoritmo de Monte Carlo mais básico e do algoritmo de Metropolis, este último também abordado pela teoria das Cadeias de Markov.

No que tange as aplicações, assunto do Capítulo 4, o maior objetivo em si era verificar a eficácia do método em obter os estados de menor energia e ilustrar as diversas situações através de figuras e gráficos. Quando possível comentando sobre as simetrias e degenerescências apresentadas pelos sistemas.

Finalmente, apesar da simplicidade deste trabalho, mostrou-se também a importância e de certa forma o poder da física computacional, pois na ampla maioria dos sistemas de cargas abordados aqui, a solução analítica não é possível. Além disso, o algoritmo de Metropolis apresentado possui aplicações não só na física mas em diversas áreas do conhecimento.

Referências Bibliográficas

- 1 HARVEY, G.; TOBOCHNIK, J.; WOLFGANG, C. *An introduction to computer simulation methods: applications to physical systems*. San Francisco: Addison Wesley, 2007.
- 2 SYMON, K. *Mecânica*. Rio de Janeiro: Campus, 1982.
- 3 CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. New York: Jon Wiley & Sons, 1960.
- 4 LEACH, A. R. *Molecular modelling: principles and applications*. Harlow: Prentice Hall, 2001.
- 5 SCHERER, C. *Métodos computacionais da física*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- 6 REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1965.
- 7 SALINAS, S. R. A. *Introdução à física estatística*. São Paulo: EDUSP, 2008.
- 8 NEWMANN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Oxford: Clarendon Press, 1999.