

# MÓDULO PARA SIMULAÇÃO DE COMPONENTES LÍQUIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO MONTE CARLO

**Adriane Santana Fernandes<sup>1</sup>, Carolina Barros Dias Leão Costa<sup>2</sup>, Priscila Camacho<sup>3</sup>, Roosevelt Alves da Silva<sup>4</sup>**

<sup>1-4</sup> Universidade do Vale do Paraíba – Faculdade de Ciência da Computação  
Av. Shishima Hifumi, 2911 CEP 12244-000 São José dos Campos – SP – Brasil, [adriane.s.f@bol.com.br](mailto:adriane.s.f@bol.com.br)<sup>1</sup>,  
[karolaleao@hotmail.com](mailto:karolaleao@hotmail.com)<sup>2</sup>, [pri.camacho@gmail.com](mailto:pri.camacho@gmail.com)<sup>3</sup>, [roosilva@univap.br](mailto:roosilva@univap.br)<sup>4</sup>

**Resumo** – O presente trabalho reporta um módulo de simulação Monte Carlo desenvolvido para estudos de componentes líquidos, testado para um sistema tipo água e óleo. Um modelo simplificado fora da rede (contínuo) e bidimensional é empregado para representar o sistema, sendo as moléculas de água e óleo descritas por esferas de raio  $R$  e distribuídas numa mesma proporção. Os movimentos de cada molécula são realizados perturbando aleatoriamente as coordenadas de cada esfera limitadas de uma quantia máxima de  $\delta$ . Condições periódicas de contorno são devidamente tratadas no sistema. O módulo permite a visualização da dinâmica do sistema em tempo real e a entrada de dados é feita diretamente pela interface. Partindo de uma mistura randômica entre água e óleo, e considerando temperaturas (em unidades de  $KT$ ) entre 1.0 e 2.0, a configuração final obtida após serem geradas  $10^6$  configurações (passos Monte Carlo) revela a completa separação dos componentes, conforme é previsto num sistema real pelo efeito hidrofóbico. O módulo foi desenvolvido utilizando a linguagem de programação *Java*.

**Palavras-chave:** Simulação de Líquidos, Monte Carlo, Modelo fora da rede.

**Área do Conhecimento:** Ciência da Computação, Química, Física.

## Introdução

Os estudos de líquidos por meio de simulações requerem, em geral, detalhes que tornam muitas vezes inviável o tratamento do sistema para reproduzir completamente o sistema real. Isto força a simplificação do sistema real para modelos teóricos simples, capazes de fornecer informações úteis sobre um determinado estudo. Assim, devido a dificuldades no tratamento matemático das equações envolvidas, os estudos geralmente são restritos a abordagem de líquidos formados por moléculas relativamente simples. Foi somente através do desenvolvimento de técnicas computacionais e experimentais que tornou-se possível abordar estudos de líquidos qualitativamente e quantitativamente [1-3]. Especificamente, após a formulação estatística de Boltzmann e Gibbs para estados microscópicos da matéria [4] é que surgiram avanços nas teorias analíticas capazes de descreverem o estado líquido.

As primeiras simulações que de fato deram início a descrição de sistemas líquidos ocorreram em 1953, com a publicação dos trabalhos de Metropolis et al. [5] usando o método Monte Carlo, técnica que ainda é uma das principais nas investigações de líquidos moleculares complexos.

Nas simulações computacionais de líquidos, os modelos empregados para descrever o sistema

físico real de interesse geralmente são baseados em funções de energia potencial que dependem das posições das moléculas ou dos átomos do sistema. A forma mais comum de descrever a energia potencial intermolecular em simulações numéricas, é considerar a soma das interações de Van der Waals (potencial de Lennard-Jones) e eletrostática (Coulomb). O efeito de vários corpos, isto é, a influência de um terceiro átomo na energia potencial não é explicitamente considerada. As energias em geral são do tipo aditivas devido aos potenciais de pares serem os únicos do sistema [6].

A energia de interação entre dois sítios  $i$  e  $j$  localizados em duas moléculas distintas, ou dois átomos quaisquer, e separados por distâncias  $r_{ij}$  é dada por,

$$E(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

onde  $q_k$  é a carga parcial de um sítio  $k$ ,  $\epsilon_{kk}$  e  $\sigma_{kk}$  são os parâmetros de Lennard-Jones obtidos pela regra de combinação geométrica:  $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$  e  $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2}$ . Este parâmetros podem ser determinados por métodos empíricos, semi-empíricos ou por *ab initio*. A energia entre duas moléculas **a** e **b** ( $E_{ab}$ ) é obtida pela soma sobre todos os sítios dessas moléculas,

$$E_{ab} = \sum_{i \in a} \sum_{j \in b} E(r_{ij}) \quad (2)$$

## Materiais e Métodos

### Modelo Água e Óleo

Considerando que as moléculas de água e óleo são relativamente pequenas e que numa abordagem simplificada do sistema os detalhes são desnecessários, isto é, pretende-se estudar somente as propriedades fenomenológicas do mesmo, então é plausível e suficiente tratar cada uma das moléculas somente como esferas de raios  $R$ , sendo a distinção entre a água e óleo feita diretamente através da função potencial considerada.

A energia potencial do sistema aqui considerado trata os mesmos termos descritos pela Eq.1 acima de forma equivalente, mas simplificada, isto é,

$$E(r_{ij}) = E_{hidrof}(r_{ij}) + E_{hardcore}(r_{ij}) \quad (3)$$

onde  $E_{hidrof}$  é a contribuição associada a hidrofobicidade dos grupos químicos e  $E_{hardcore}$  a energia envolvendo a estereo-química do sistema. O termo  $E_{hidrof}$  da Eq.3 é, efetivamente, equivalente as contribuições do termo eletrostático (primeiro termo) da Eq.1, cujas contribuições de longo alcance são tratadas aqui pela expressão,

$$E_{ij} = \alpha_{ij} \delta(r_{ij}) \quad (4)$$

onde  $\alpha_{kk}$  define a matriz hidrofobicidade para as moléculas envolvidas no sistema, e

$$\delta(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{se } |r_{ij}| \leq 3R \\ 0 & \text{de outra forma} \end{cases} \quad (5)$$

onde  $3R$  é a distância mínima entre dois sítios  $i$  e  $j$  para que ocorra a contribuição a  $E_{hidrof}$ . Os valores da hidroafinidade envolvendo as interações entre água e óleo, descritos acima por  $\alpha_{kk}$ , são dados pela tabela abaixo:

**Tab.1** – Hidroafinidade do Sistema Água e Óleo

* $\alpha_{kk}$	Água	Óleo
Água	-1	1
Óleo	1	-2

\* valores definidos em unidades de KT

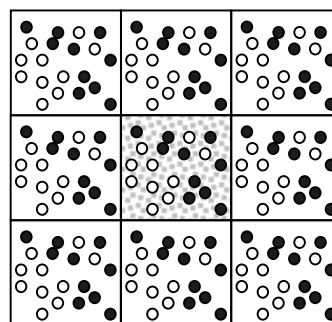
O segundo termo  $E_{hardcore}$  da Eq.3, que descreve o termo repulsivo da energia de van der Waals da Eq.1 (termo com potência 12), é aproximado aqui por um potencial do tipo esferas rígidas (*hardcore*), cuja contribuição é fornecida conforme a equação abaixo,

$$E_{hardcore}(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & \text{se } |r_{ij}| \geq 2R \\ \infty & \text{de outra forma} \end{cases} \quad (6)$$

### Arquitetura do Sistema

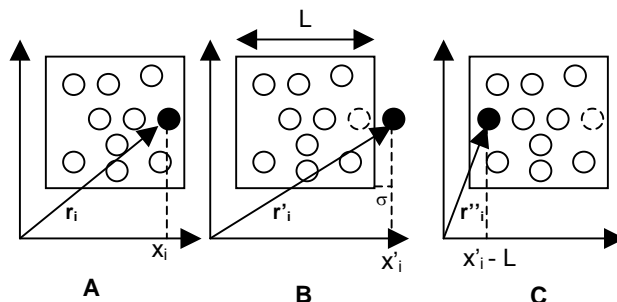
O recipiente que contém as moléculas do sistema real (subsistema) consiste de um quadrante de área  $L^2$  ( $L = 40R$ ), que no início das simulações tem como configuração de partida uma distribuição aleatória de  $n$  moléculas, de forma que nenhuma delas estejam sobrepostas, isto é, que  $|r_{ij}| \geq 2R$ .

Réplicas do subsistema (ver Fig.1) são virtualmente dispostas a partir da vizinhança do mesmo de modo a garantir que as propriedades termodinâmicas do sistema não sejam prejudicadas devido ao número limitado de moléculas do subsistema.



**Fig.1** – Representação esquemática do sistema bidimensional água e óleo considerado. O quadrante central (área hachurada) representa o subsistema (considerado explicitamente nas simulações). Os demais quadrantes são réplicas do subsistema que estão em contato com o mesmo. Os círculos preenchidos denotam as moléculas de óleo e os círculos vazios as moléculas de água.

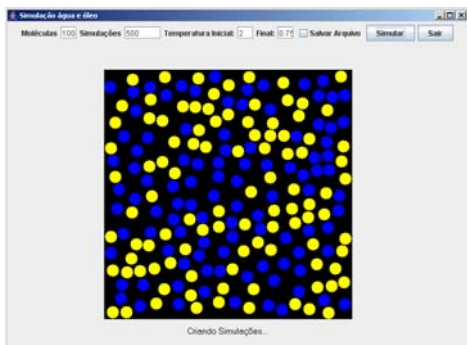
Para evitar que os efeitos de borda resultem em contribuições não esperadas para a energia do sistema as condições periódicas de contorno são consideradas. Se uma partícula  $i$  possui uma posição no quadrante definida por  $x_i$  e após ser deslocada para sua nova posição  $x'_i$  ficar fora do quadrante por uma quantia  $\sigma$  a mesma é recolocada no quadrante numa posição  $x'_i - L$ , onde  $L$  é a largura do recipiente (ver Fig. 2).



**Fig.2** – Ilustração das condições periódicas de contorno consideradas no sistema. Em **A** é mostrada a posição inicial  $r_i$  da partícula sob movimento (disco preenchido), **B** a posição da partícula deslocada  $r'_i$  de uma quantia  $\sigma$ , para fora do quadrante de largura  $L$ , e em **C** a recolocação da partícula no quadrante numa nova posição de abscissa  $x'_i - L$ .

### Configuração Inicial

A configuração inicial do sistema, conforme já foi mencionado anteriormente, é obtida distribuindo aleatoriamente as moléculas de água e óleo numa mesma proporção e sem violar a condição de sobreposição (ver Fig.3). O número de moléculas de água e óleo é definido de forma que a densidade do sistema seja próxima da densidade de um sistema real.



**Fig.3** – Tela de visualização da dinâmica do sistema. Os discos em azul denotam as moléculas de água e amarelo as moléculas de óleo. A configuração atual foi obtida após os primeiros 500 ciclos.

### Movimentação das Moléculas - O Método Monte Carlo e Algoritmo de Metrópolis

A partir da configuração inicial a simulação é iniciada ao perturbar as coordenadas de uma molécula  $i$  escolhida aleatoriamente. A nova posição  $r'_i(x',y')$  é obtida realizando as atualizações nas coordenadas conforme as equações abaixo:

$$x'_i = x_i + \delta \quad e \quad y'_i = y_i + \delta \quad (7)$$

sendo  $x'_i$  e  $y'_i$  as novas coordenadas da molécula  $i$  e  $\delta$  o valor da perturbação, cuja magnitude é obtida pela expressão,

$$\delta = \delta_{max} (2 \times rand - 1) \quad (8)$$

onde  $\delta_{max}$  é o valor de deslocamento máximo permitido e  $rand$  um número aleatório entre 0 e 1 (incluindo estes valores).

A nova posição é aceita ou não de acordo com sua contribuição para a energia do sistema conforme os critérios abaixo relacionados. Resumidamente, o protocolo padrão para obter um novo estado do sistema ocorre sempre a partir dos seguintes passos:

1. Perturba-se as coordenadas de uma molécula escolhida aleatoriamente de uma quantidade  $\delta$  (Eq.8) e determina-se sua nova posição usando a Eq.7.
2. Calcula-se a energia total do sistema nesta nova configuração  $r'$  conforme a equação abaixo:

$$E'(r') = \sum_i \sum_j (E(r'_{ij}) - E(r_{ij})) \quad (9)$$

ou usando o cálculo da variação de energia somente no local perturbado, isto é, obtém-se a energia local antes e depois do movimento (a variação desta corresponderá a variação da energia total do sistema).

3. Determina-se a variação da energia total (ou local) do sistema, ou seja  $\Delta E = E'(r') - E(r)$ .
4. Se  $\Delta E \leq 0$ , a nova configuração é aceita e retorna-se ao passo 1.
5. Caso contrário, sorteia-se um novo número aleatório que é armazenado em uma variável  $rand$ .
6. Calcula-se a probabilidade de transição de um estado ao outro pela equação abaixo:

$$p = \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right), \text{ sendo } K \text{ a constante de}$$

Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema. Na abordagem simplificada do sistema  $\Delta E$  é obtido em unidades de  $KT$ .

7. Se  $p \geq rand$  a nova configuração é aceita e caso contrário ela é rejeitada.
8. Retorna-se ao passo 1 até serem completados o número de ciclos estabelecidos previamente (passos Monte Carlo).

### Algoritmo de Resfriamento (*simulated Annealing*)

A fim de evitar que o sistema fique aprisionado em estados indesejáveis (estados metaestáveis) o algoritmo de resfriamento estatístico é aplicado. O método é baseado no trabalho apresentado por Aarts *et al.* [7]. De forma simples, a temperatura  $T$  do sistema é baixada linearmente a cada  $m$  ciclos, obedecendo a equação recursiva que segue:

$$T(k) = \begin{cases} T(k-1) & \text{para } MOD(k, m) \neq 0 \\ T(k-1) - \delta T & \text{para } MOD(k, m) = 0 \end{cases} \quad (10)$$

onde  $MOD(k, m)$  é uma função que assume valores iguais a zero somente quando  $k$  (número de ciclos) apresenta um valor múltiplo de  $m$ ;  $\delta T$  é o valor do decremento da temperatura, definido como,

$$\delta T = \frac{T_F - T_0}{(N/m)},$$

sendo  $N$  o número total de configurações do sistema;  $T_0$  e  $T_F$  a temperatura inicial e final, respectivamente.

### Análise de Vizinhança

O método utilizado de análise de vizinhança permite identificar quais vizinhos, em tempos de ciclos de CPU, que se comportam com complexidade  $O(n \log n)$ .

### Visualização Gráfica do Sistema

Para visualizar a dinâmica do sistema, uma janela de  $400 \times 400$  pixels foi definida para mostrar

as mudanças configuracionais no recipiente. Cada molécula de água e óleo tem seu diâmetro ( $2R$ ) representado por 20 pixels (ver Fig.3).

### Parâmetros de Entrada da Interface

Alguns parâmetros podem ser definidos diretamente pelo usuário na interface:

- número de moléculas ( $n$ );
- número de configurações ( $N$ );
- Temperaturas Inicial  $T_o$  e Final  $T_f$ ;
- Opção de salvar em arquivo a trajetória da simulação (nome definido pelo usuário) usando o formato do programa VMD (Visual Molecular Dynamics).

### Linguagem de Desenvolvimento

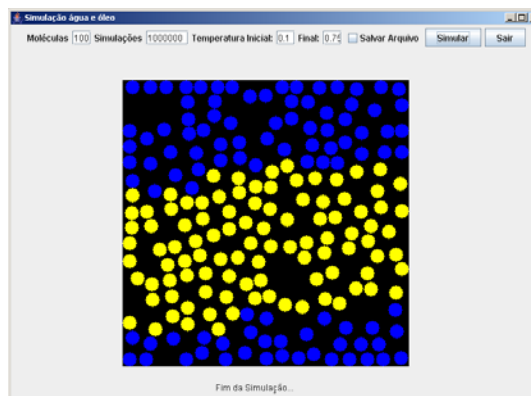
Java.

### Resultados

Para um sistema com  $n=200$  (100 moléculas de água e 100 moléculas de óleo), assumindo uma temperatura inicial (paramétrica) de 2.0 e resfriando até atingir uma temperatura final (paramétrica) de 1.0, foi possível mostrar que o modelo empregado e a arquitetura projetada para o sistema é capaz de descrever o comportamento fenomenológico esperado para o sistema água e óleo. Partindo de uma configuração totalmente randômica foi possível obter, após  $10^6$  configurações, a completa separação dos líquidos água e óleo (ver Fig.4). Os resultados são compatíveis com os esperados para a teoria deste tipo de sistema, revelando a importância do efeito hidrofóbico como principal contribuição para que haja a separação do soluto (óleo) do meio solvente (água).

O módulo desenvolvido permite introduzir diretamente os parâmetros de entrada da simulação e, principalmente, acompanhar o comportamento do sistema em tempo real através de uma janela capaz de descrever explicitamente a dinâmica das moléculas do sistema.

A qualidade das imagens obtidas pelo módulo desenvolvido, quando comparada ao principal programa de visualização molecular existente (VMD - Visual Molecular Dynamics), mostra-se equivalente. Além disso, a complexidade do sistema obtido,  $O(n \log n)$ , permite estudar sistemas com um número elevado de moléculas sem comprometer em demasia o tempo de CPU.



**Fig. 4** – Resultado da simulação após  $10^6$  ciclos. A separação dos componentes água e óleo é nitidamente percebida. Devido as condições de contorno periódicas, a movimentação das moléculas no topo da imagem são continuadas na base da mesma, ou vice-versa.

### Conclusão

O módulo desenvolvido para simulação de sistemas líquidos atende plenamente as necessidades atuais para descrever as simulações de meios simplificados tais como os constituídos por moléculas tipo água e óleo. O desenvolvimento deste módulo permitiu aprimorar as técnicas de programação e fornecer conhecimentos das técnicas de otimização e de métodos gerais de importância capital em aplicações desta natureza.

### Referências

- [1] Allen, M. P.; Tildesley, D. J.; *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford 1987.
- [2] Heerman, D. W.; *Computer Simulations Methods*, Springer-Verlag, Berlin 1986.
- [3] Evans, M. W.; *Dynamical Process in Condensed Matter*, Wiley, New York 1985.
- [4] Hansen, J. P.; McDonald, I. R.; *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London 1986.
- [5] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E.; *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- [6] daSilva, R. A.; *Folding Determinístico de Macromoléculas*. Tese de Doutorado. Dep. de Física – USP-RP (2002).
- [7] Aarts, E. H. L.; Korst, J. *Simulated annealing and boltzmann machines: a stochastic approach to combinatorial optimization and neural computing*. John Wiley & Sons, 1989. 272p.