

# INTRODUÇÃO AO MÉTODO DE MONTE CARLO EM SIMULAÇÃO MOLECULAR E FLUÍDOS CONFINADOS

GABRIEL DUARTE BARBOSA

ORIENTADOR: FREDERICO W. TAVARES

LABORATÓRIO: ATOMS

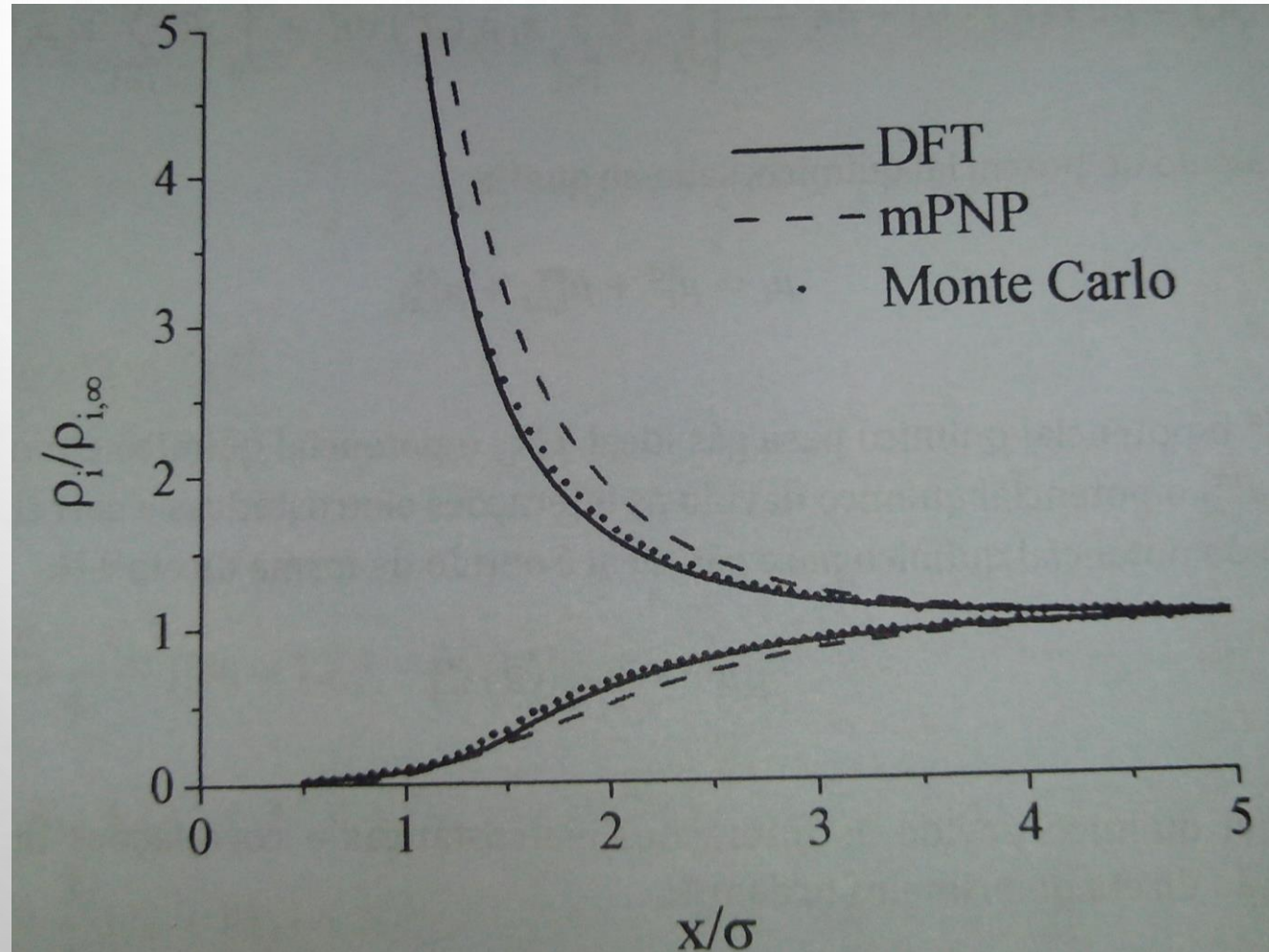
APPLIED THERMODYNAMICS AND MOLECULAR SIMULATION

[HTTP://ATOMS.PEQ.COPPE.UFRJ.BR/](http://atoms.peq.coppe.ufrj.br/)

# INTRODUÇÃO

- FLUÍDOS EM CONFINAMENTO
- GÁS DE XISTO
- MODELAGEM DE FLUÍDOS CONFINADOS:
  - SIMULAÇÃO MOLECULAR : MÉTODO DE MONTE CARLO E DINÂMICA MOLECULAR;
  - TEORIA DENSIDADE FUNCIONAL(DFT);
  - EQUAÇÕES DE ESTADO;

# INTRODUÇÃO



# INTRODUÇÃO

- DINÂMICA MOLECULAR
  - PROPRIEDADES DE TRANSPORTE
  - INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE MOVIMENTO PARA UM DETERMINADO CAMPO DE FORÇAS

# INTRODUÇÃO

• DFT

$$\Omega = F[\rho(\mathbf{r})] - \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$$

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{id}[\rho(\mathbf{r})] + F_{exc}[\rho(\mathbf{r})] + F_{ext}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r})$$

$$F_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$F_{id}[\rho(\mathbf{r})] = k_b T \int \rho(\mathbf{r}) [\text{LN}(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1] d\mathbf{r}$$

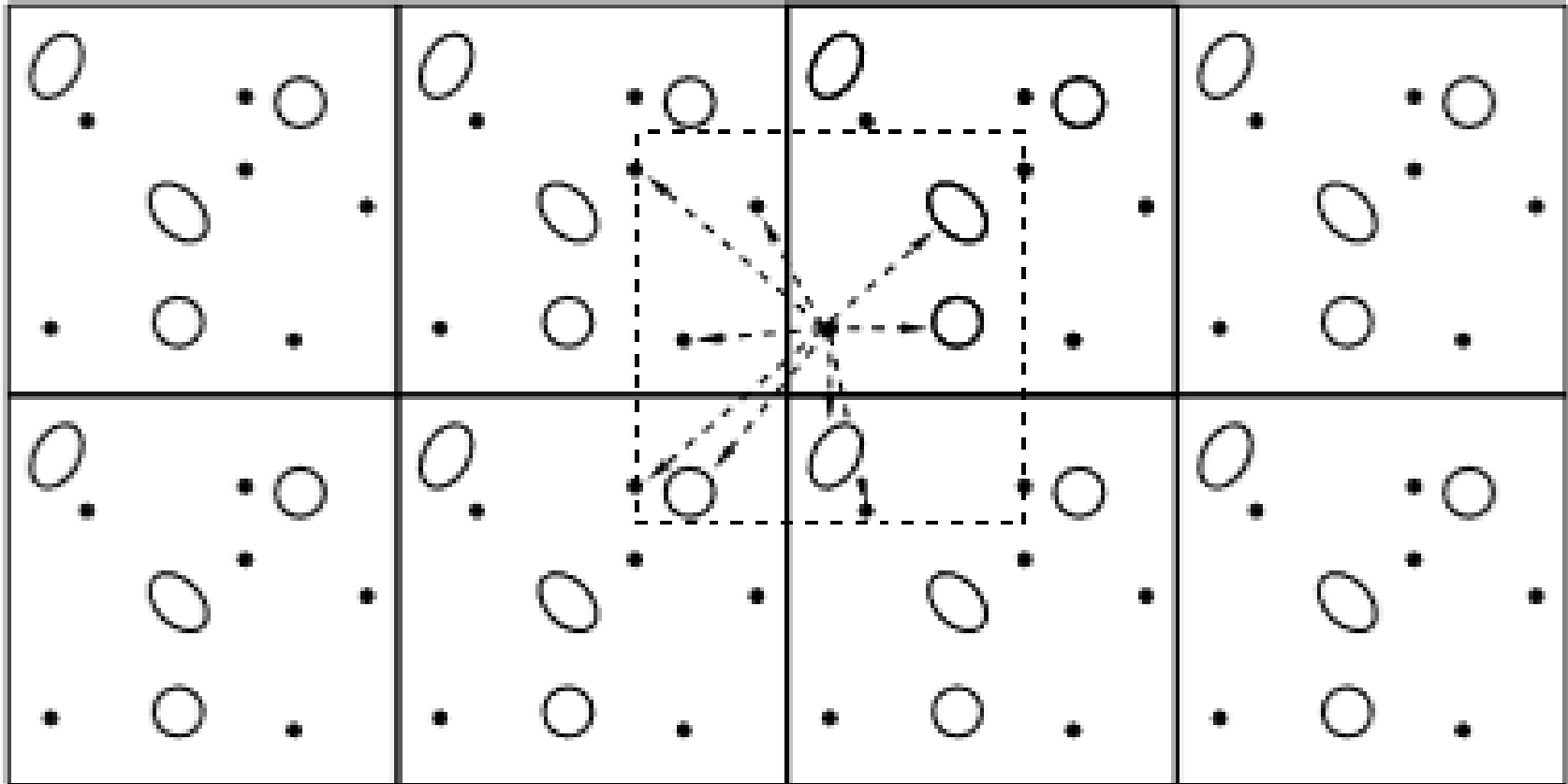
$$\rho(\mathbf{r}) = \text{EXP} \left[ \beta\mu - \beta v_{ext}(\mathbf{r}) - \frac{\delta\beta F_{ni}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right]$$

# INTRODUÇÃO

- DETALHES IMPORTANTES:
- POTENCIAL DE LEANNAR-JONES

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{-12} - \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{-6} \right]$$

$$V^*(r) = 4(r^{*-12} - r^{*-6})$$



# ASPECTOS INTRODUTÓRIOS DE MECÂNICA ESTATÍSTICA

- ENSEMBLE : É UM CONJUNTO DE  $N$  SISTEMAS, CADA UM CONSTRUÍDO PARA SER RÉPLICA NO NÍVEL TERMODINÂMICO DO SISTEMA EM QUE ESTAMOS INTERESSADOS EM ESTUDAR
  - ENSEMBLE CANÔNICO  $(N, V, T)$
  - ENSEMBLE GRAND-CANÔNICO  $(\mu, V, T)$
  - ENSEMBLE MICRO CANÔNICO  $(E, V, N)$



# ASPECTOS INTRODUTÓRIOS DE MECÂNICA ESTATÍSTICA

- QUEREMOS AVERIGUAR O VALOR MÉDIO DA PROPRIEDADE  $\langle A \rangle$  . NO ENSEMBLE CANÔNICO:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{r} \text{EXP}(-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)) A(\mathbf{r}^N)}{\int d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{r} H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}$$

OU

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^N \mathbf{r} \text{EXP}(-\beta U(\mathbf{r}^N)) A(\mathbf{r}^N)}{\int d^N \mathbf{r} U(\mathbf{r}^N)}$$

# ASPECTOS INTRODUTÓRIOS DE MECÂNICA ESTATÍSTICA

- ASSIM TEMOS QUE RESOLVER AS INTEGRAIS ACIMA PARA AVERIGUAR O VALOR MÉDIO DE UMA PROPRIEDADE DE INTERESSE.
- MÉTODOS NUMÉRICOS USUAIS SE MOSTRAM INSUFICIENTES ( $m^{DN}$ )
- METODOLOGIA DE MONTE CARLO PROPOSTO POR METROPOLIS ET. AL. (1953)

# MÉTODO DE MONTE CARLO EM SIMULAÇÃO MOLECULAR

- SUPONHA QUE QUEREMOS OBTER

$$I = \int_a^b f(x)dx$$

- NOTE QUE

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle$$

# MÉTODO DE MONTE CARLO EM SIMULAÇÃO MOLECULAR

- CONFORME VIMOS ANTERIORMENTE, ESTAMOS INTERESSADOS EM

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^N \mathbf{r} \text{EXP}(-\beta U(\mathbf{r}^N)) A(\mathbf{r}^N)}{\int d^N \mathbf{r} U(\mathbf{r}^N)}$$

DEFININDO

$$Z \equiv \int d^N \mathbf{r} U(\mathbf{r}^N)$$

$$N(\mathbf{r}^N) = \text{EXP} \frac{-\beta U(\mathbf{r}^N)}{Z}$$

# MÉTODO DE MONTE CARLO EM SIMULAÇÃO MOLECULAR

- SE DE ALGUMA MANEIRA FOR POSSÍVEL GERAR PONTOS ALEATÓRIOS DE ACORDO COM ESSA DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE.
- PARA ISSO CONSIDERAMOS UM ESTADO

$o$  COM  $\text{EXP}(-\beta U_o)$

E

$n$  COM  $\text{EXP}(-\beta U_N)$

# MÉTODO DE MONTE CARLO EM SIMULAÇÃO MOLECULAR

- ESQUEMA PROPOSTO POR METROPOLIS ET. AL. (1953)
- SEJA  $\pi(o \rightarrow n)$ , A PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO ENTRE OS ESTADOS, ENTÃO IMPOREMOS QUE

$$N(o)\pi(o \rightarrow n) = N(n)\pi(n \rightarrow o)$$

CONHECIDO COMO BALANÇO GERAL

# MÉTODO DE MONTE CARLO EM SIMULAÇÃO MOLECULAR

- $\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n)acc(o \rightarrow n)$
- ASSUMINDO  $\alpha(o \rightarrow n)$  SIMÉTRICA, ENTÃO O BALANÇO GERAL LEVA A

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{N(n)}{N(o)} = \text{EXP}\{-\beta(U_n - U_o)\}$$

# MÉTODO DE MONTE CARLO EM SIMULAÇÃO MOLECULAR

- VÁRIAS ESCOLHAS PARA  $acc(o \rightarrow n)$  SATISFAZEM A RESTRIÇÃO DO BALANÇO
- METROPOLIS ET. AL. PROPÕE

$$acc(o \rightarrow n) = \text{MIN} \left\{ 1, \frac{N(n)}{N(o)} \right\} = \text{MIN} \{ 1, \text{EXP}[-\beta(U_n - U_o)] \}$$



# MÉTODO DE MONTE CARLO EM SIMULAÇÃO MOLECULAR

- ASSIM, NO ENSEMBLE CANÔNICO:
  - SORTEIA-SE UMA PARTÍCULA  $i = \text{inteiro}(N * \text{rand}) + 1$ .
  - PROPÕE-SE UM MOVIMENTO DE COMPRIMENTO  $2\delta r_{max}$ .
  - APLICA-SE O CRITÉRIO DE ACEITAÇÃO COM A UTILIZAÇÃO DE UM NÚMERO ALEATÓRIO.

# MÉTODO DE MONTE CARLO EM SIMULAÇÃO MOLECULAR

- ASSIM, NO ENSEMBLE ISOTÉRMICO ISOBÁRICO (N,P,T):

$$N(n) \propto V^N \text{EXP}[-\beta(U + PV)]$$

- LOGO, ALÉM DAS TRANSLAÇÕES TEMOS

$$acc(o \rightarrow n) = \text{MIN} \left\{ 1, \left( \frac{V_n}{V_o} \right)^N \text{EXP}[-\beta(\Delta U + P\Delta V)] \right\}$$

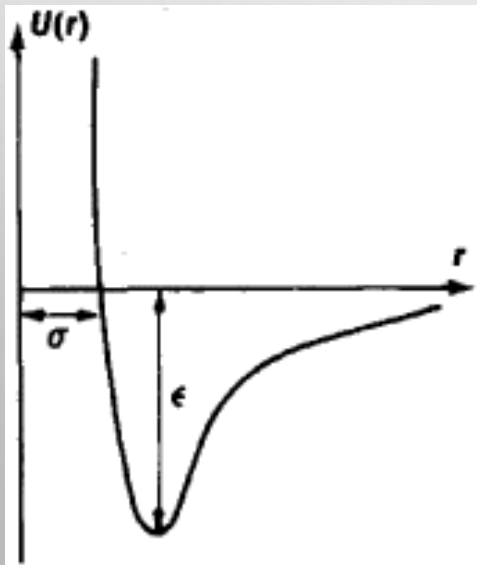
# MÉTODO DE MONTE CARLO EM SIMULAÇÃO MOLECULAR

- ASSIM, NO ENSEMBLE GRAND CANÔNICO  $(\mu, V, T)$ :

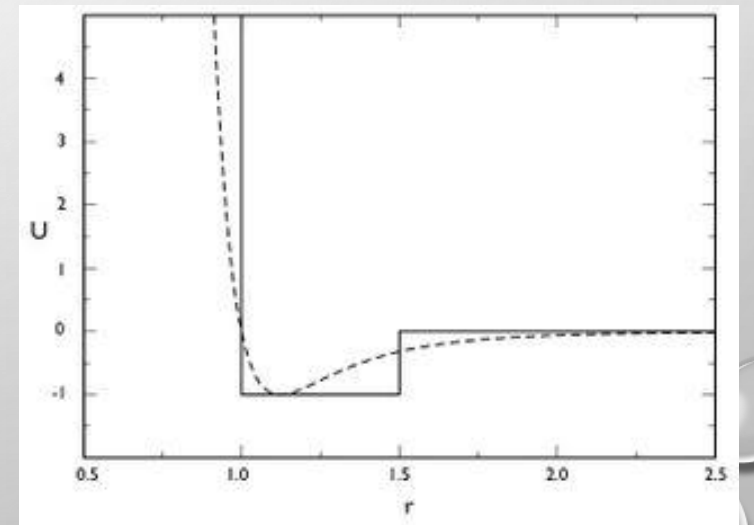
$$N(n) \propto \frac{V^N}{N!} \text{EXP}[-\beta(U + \mu N)]$$

# CONFINAMENTO DE FLUÍDOS

- RONTINA EM FORTRAN PARA O ENSEMBLE GRAND CANÔNICO  $(\mu, V, T)$
- POTENCIAIS : POÇO QUADRADO E LENNARD-JONES

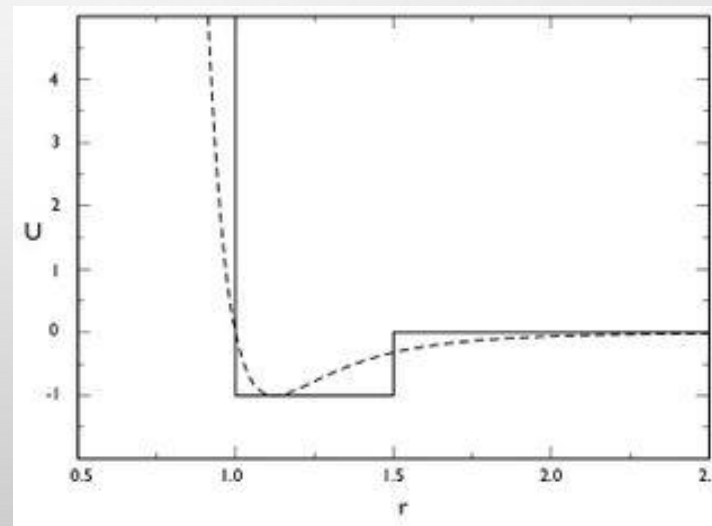


$$V^{\text{ext}}(r, R) = \pi^2 \rho_s \epsilon_{\text{sf}} \sigma_{\text{sf}}^2 \left\{ \frac{63}{32} \left[ \frac{R-r}{\sigma_{\text{sf}}} \left( 1 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-10} \cdot F \left[ -\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] - 3 \left[ \frac{R-r}{\sigma_{\text{sf}}} \left( 1 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-4} \cdot F \left[ -\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \right\} \quad (27)$$

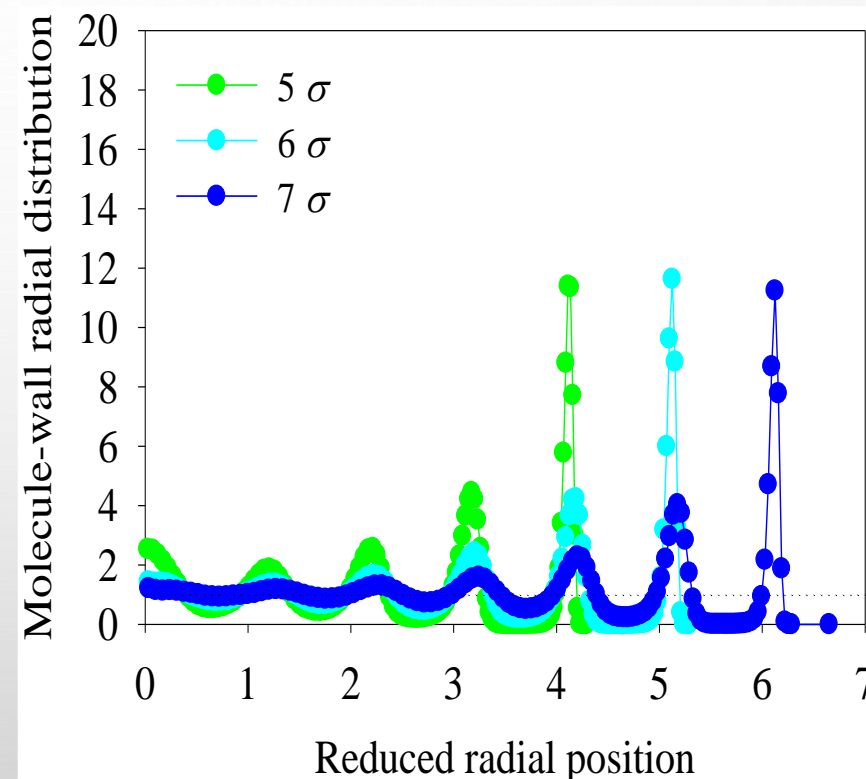
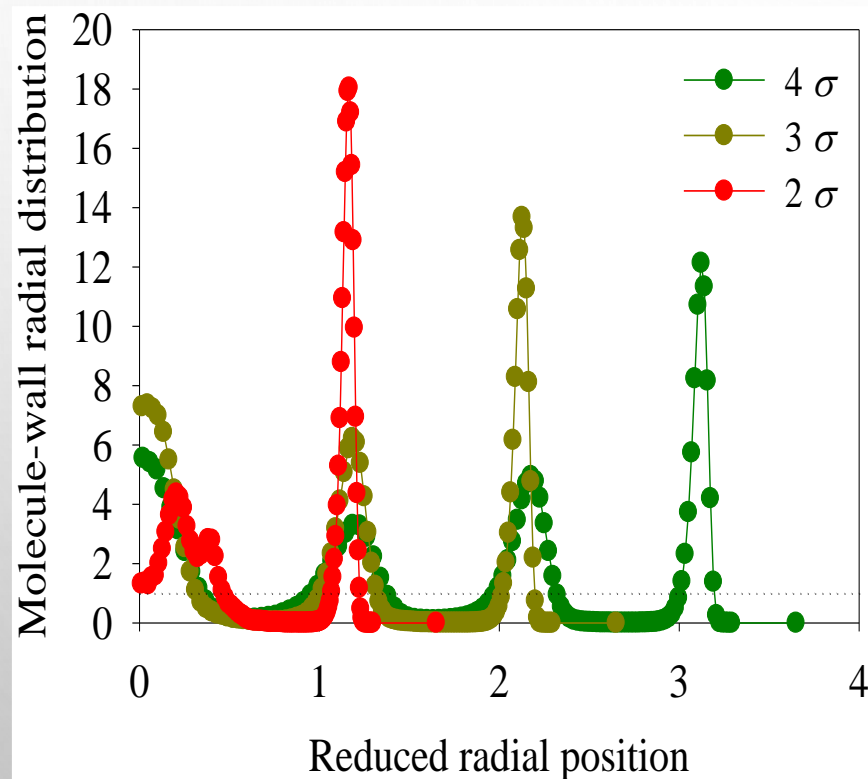


# CONFINAMENTO DE FLUÍDOS

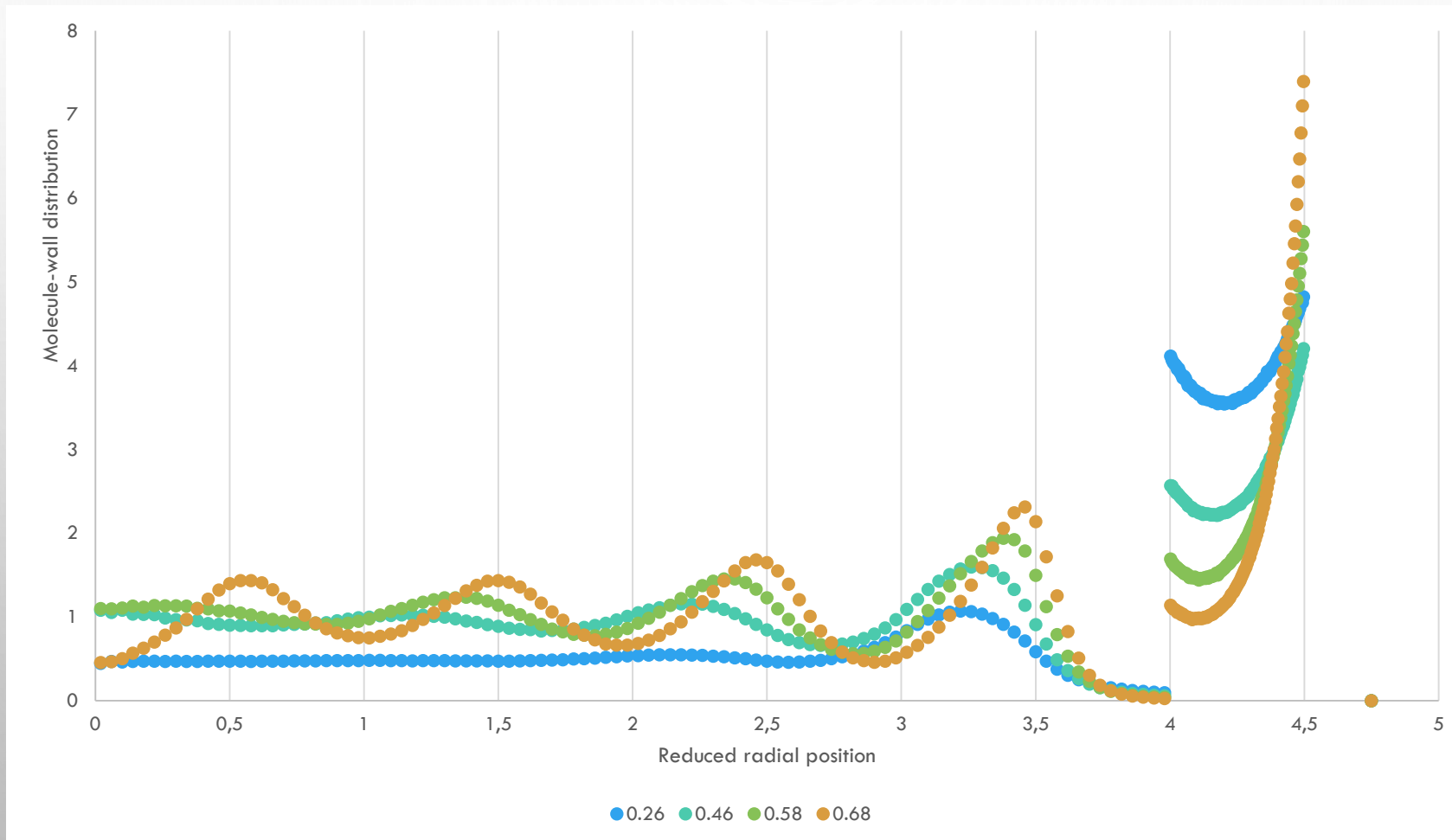
- RONTINA EM FORTRAN PARA O ENSEMBLE GRAND CANÔNICO ( $\mu, V, T$ )
- POTENCIAIS : POÇO QUADRADO E LENNARD-JONES



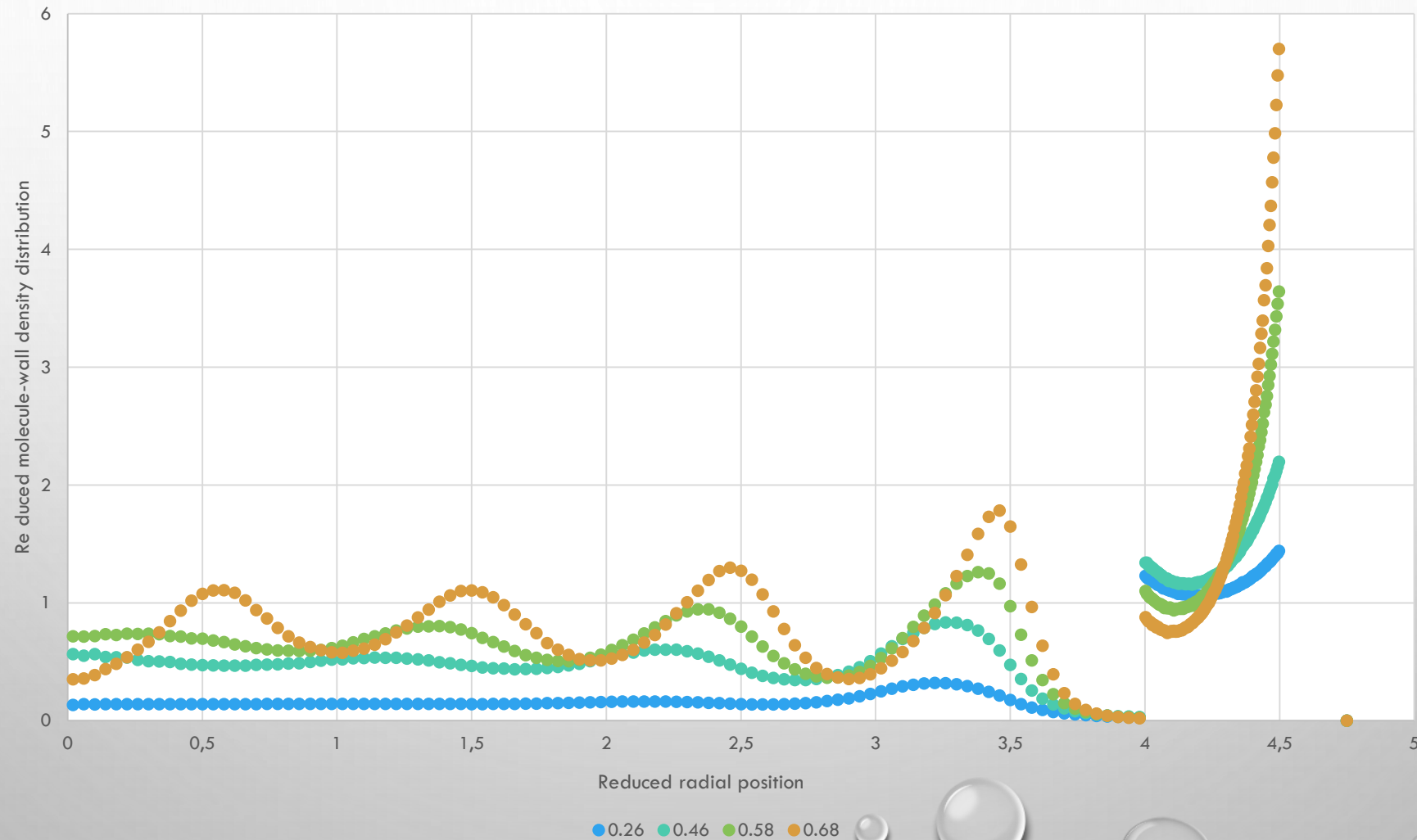
# RESULTADOS OBTIDOS: CONFINAMENTO EM CILINDRO GCMC



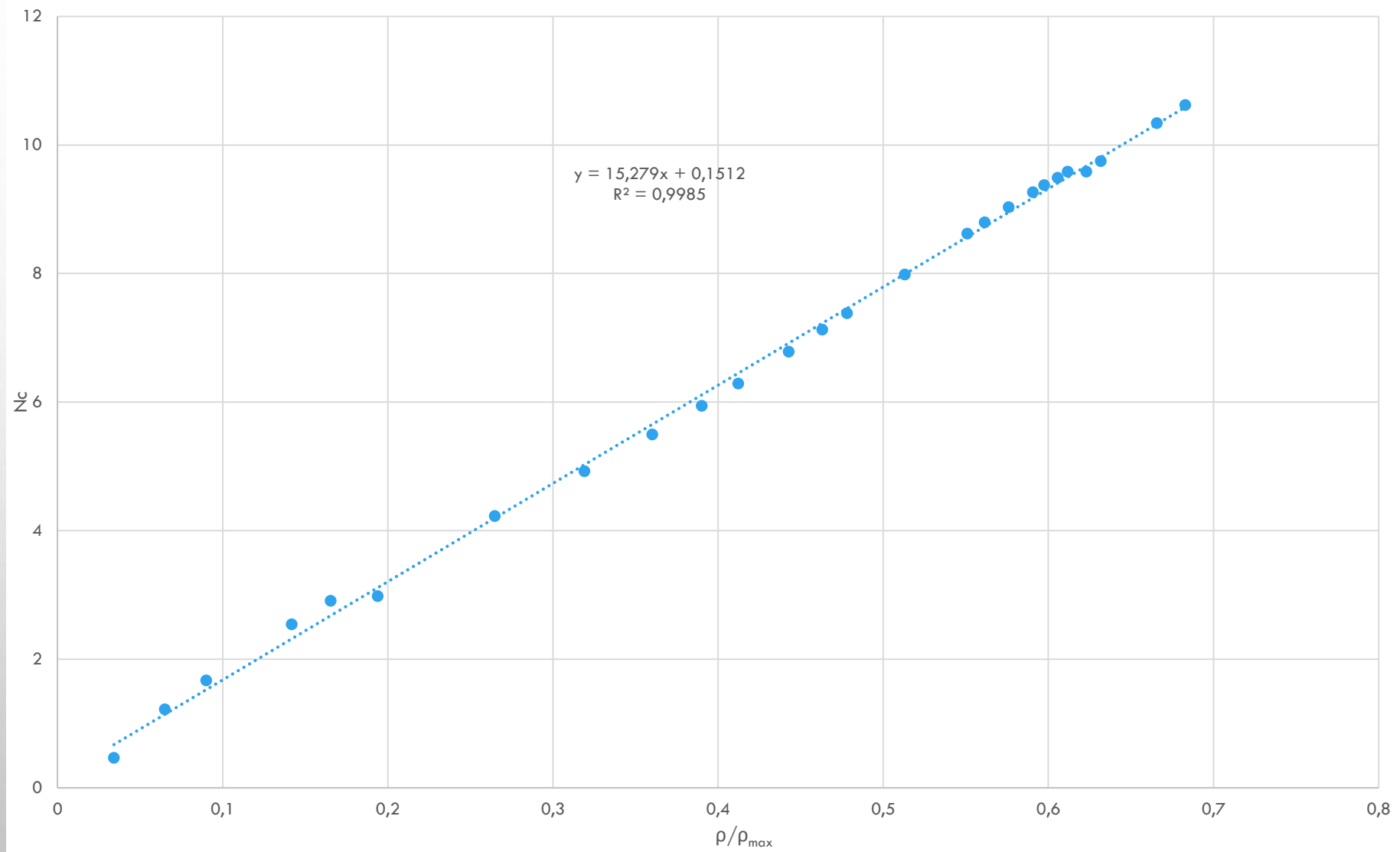
# RESULTADOS OBTIDOS: CONFINAMENTO EM CILINDRO GCMC

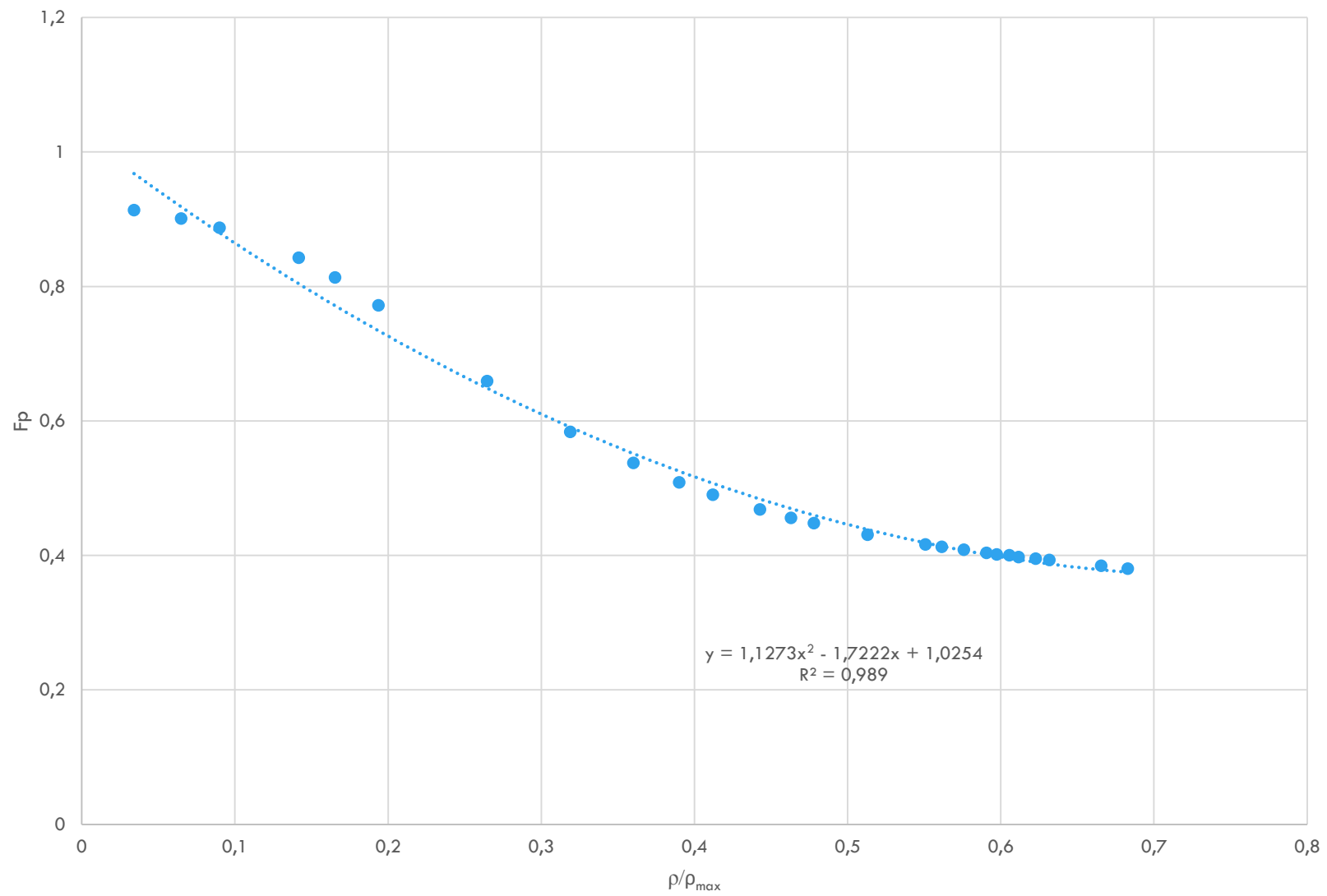


# RESULTADOS OBTIDOS: CONFINAMENTO EM CILINDRO GCMC









**OBRIGADO !**