

LISTA 14: FIS670 - Métodos Computacionais da Física. (Prof. Leandro Rizzi)

Nesta Lista vamos considerar dois métodos que utilizam a discretização do sistema para estudar suas propriedades em regimes fora do equilíbrio: *autômatos celulares* (AC) e *Monte Carlo cinético* (kMC).

Autômatos celulares (AC) [1], também conhecidos como *modelos baseados em agentes*, são definidos pela discretização do sistema em N células (agentes) os quais podem assumir um dado estado dentre um **conjunto de estados** finito. Assim, a partir de **regras de interação** com as células vizinhas, tais células (agentes) podem alterar os seus estados (*e.g.* estocasticamente ou deterministicamente). Definidos o conjunto de estados possíveis, a vizinhança, o tipo de interação e uma condição inicial, é possível analisar o que ocorre com a evolução temporal desse sistema. O método é bastante geral e não precisa necessariamente ser definido em termos de interações físicas (*e.g.* potencial de Coulomb, hamiltoniano de Ising, etc).

O métodos de *Monte Carlo cinético* (kMC) também é bastante geral e usualmente é definido pelas **taxas de ocorrência de eventos microscópicos**, as quais irão determinar a evolução mesoscópica/macrocópica do sistema de acordo com as configurações que vão sendo amostradas. Abaixo exemplificamos o uso desse método quando aplicado ao fenômeno de nucleação de um cristal em uma rede quadrada utilizando um modelo do tipo Ising, *i.e.* um gás na rede onde as “variáveis de spin” são substituídas pelas variáveis $s_k = 0$ (ausência) ou $s_k = 1$ (presença de átomos).

Exercício 1. Em tempos de “Lava-jato”, podemos considerar um autômato celular baseado no *dilema do prisioneiro* [2]. Nesse dilema, o qual é bastante estudado em Teoria dos Jogos, temos dois suspeitos que foram presos por um crime leve mas que também cometeram um crime grave. Ao serem interrogados, os suspeitos precisam fazer uma escolha sem saber o que o outro irá dizer. O investigador oferece a cada um as opções de entregar o comparsa (delatar: D), dando indícios para incriminá-lo pelo crime grave, ou ficar calado (cooperar: C).

- Caso um dos suspeitos denuncie e o outro fique calado, o denunciante obtém a liberdade, enquanto seu colega terá que cumprir a pena máxima.
- Caso ambos permaneçam em silêncio, pegam a sentença mais branda referente ao crime mais leve.
- Se ambos delatarem, ambos serão punidos com a mesma pena, a qual é menor do que a pena máxima porém maior do que a pena mais branda.

Pode-se descrever o **ganho** do i -ésimo suspeito (dado o que o j -ésimo comparsa escolheu) segundo a relação:

$$g_{i,j} = \theta_i \theta_j + T(1 - \theta_i) \theta_j \quad , \quad (1)$$

onde $\theta_k = 1$ ($\theta_k = 0$) denota um estado cooperador (delator) e T é um parâmetro que define a *tentação* para fazer a delação. Por exemplo, se apenas o comparsa j delatar, isto é, $\theta_j = 0$ e $\theta_i = 1$, então o ganho do suspeito i é $g_{i,j} = 0$ e do seu comparsa será $g_{j,i} = T$. Agora, se ambos permanecerem calados, teremos $g_{i,j} = g_{j,i} = 0$, ou se ambos delatarem então $g_{i,j} = g_{j,i} = 1$. Vale ressaltar que a situação de conflito descrita acima ocorre no caso onde $T > 1$.

Suponha agora que hajam muitos suspeitos e que a cada semana eles tenham que refazer o interrogatório. Para decidir o que vai fazer na próxima semana, cada suspeito deve tomar a decisão conhecendo o comportamento dos seus z vizinhos mais próximos. Por exemplo, uma estratégia é copiar o estado (delator ou cooperador) do vizinho que obteve o maior ganho, isto é, $\theta_i = \theta_{j^*}$ com $P_{j^*} = \max_{z_i} [P_i]$, sendo o ganho total do i -ésimo suspeito dado por

$$P_i = \sum_{j=i-z/2}^{i+z/2} (1 - \delta_{ij}) g_{i,j} \quad , \quad \text{com } z \text{ par} \quad . \quad (2)$$

Implemente um programa para simular a evolução temporal de um sistema unidimensional definido por $L = 1000$ suspeitos (“células/agentes”) que podem estar no estado cooperador C ou delator D e interagem com os seus z vizinhos mais próximos através da estratégia definida acima pelas Eqs. 1 e 2. Assuma uma “densidade” inicial de cooperadores $\rho_c(0)$ para distribuir aleatoriamente $N_c(0) = \rho_c(0)L$ suspeitos cooperadores e $N_d(0) = L - N_c(0)$ suspeitos delatores na rede unidimensional e utilize condições de contorno periódicas para definir a vizinhança do i -ésimo suspeito, isto é, $j \rightarrow j - L$ se $j > L$ e $j \rightarrow j + L$ se $j < 1$.

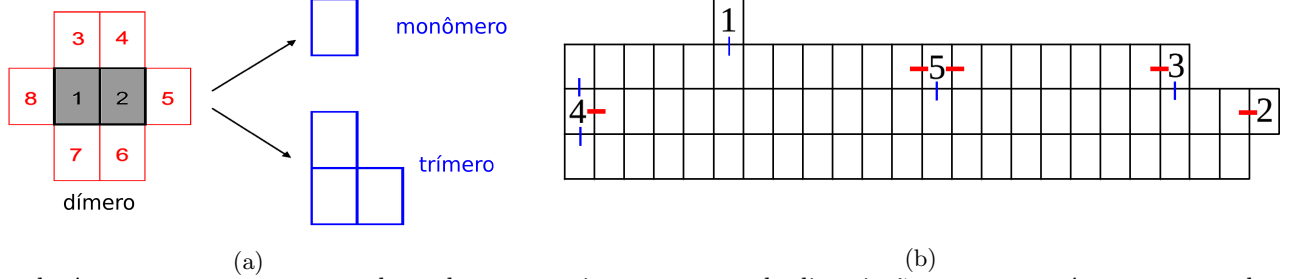
a) Considerando $\rho_c(0) = 0.8$ e $T = 1.6$, obtenha a evolução temporal $\rho_c(n)$ com $n = 1, \dots, 400$ para $z = 4$, $z = 8$ e $z = 16$ vizinhos (mostre o gráfico com o tempo n na escala logarítmica).

b) Grafique a evolução temporal da configuração do sistema, *i.e.* estados θ_k (no eixo x) em função do tempo n (eixo y), para os três casos do item anterior (*i.e.* diferentes valores de z).

c) Utilizando $M = 1000$ configurações iniciais diferentes e $z = 8$, faça um gráfico dos valores médios de $\rho_c(\infty)$, *e.g.* “ ∞ ” = $n = 500$, em função de $\rho_c(0)$ para diferentes valores de T (*i.e.* uma curva para cada valor de *tentação*). Para cada valor de *tentação* $T = 1.0 + (m - 1)0.2$, com $m = 1, \dots, 6$, considere os valores de densidade inicial $\rho_c(0) = 0.1 + (m - 1)0.1$ com $m = 1, \dots, 9$.

Exercício 2. Para utilizar o método de Monte Carlo cinético (kMC) é necessário enumerar as possíveis evoluções do sistema listando todas as possíveis configurações que o sistema poderá vir a ter no próximo passo de tempo. Para decidir qual configuração será aceita é preciso determinar as **taxas de ocorrência** para cada evento que pode ocorrer a partir daquela dada configuração.

Considere, por exemplo, um aglomerado formado por $n = 2$ átomos em uma rede bidimensional do tipo Ising, conforme mostrado em cinza na Figura abaixo (à esquerda). A partir dessa configuração podemos enumerar $M = 8$ possíveis eventos para a evolução do sistema: $M_- = 2$ eventos de dissociação de átomos e $M_+ = 6$ eventos onde um novo átomo pode ser associado ao agregado. Em termos do número de átomos, tal configuração deve evoluir necessariamente para $n = 1$ ou $n = 3$ átomos (como ilustrado abaixo).



Para cada átomo presente no agregado podemos associar um evento de dissociação que ocorrerá com uma probabilidade de dissociação p_- . Além disso, para cada sítio na fronteira do agregado (*e.g.* posições 3, 4, 5, 6, 7 e 8) podemos associar um evento de associação que ocorrerá com uma probabilidade de associação p_+ . As probabilidades de ocorrência de cada tipo de evento são definidas a partir das constantes de associação (+) e de dissociação (-), dadas por [3]

$$k_+ = k_e \exp(s) \quad \text{e} \quad k_- = k_e \exp[2(2 - b_x - b_y)\psi] \quad , \quad (3)$$

onde k_e é uma constante de equilíbrio; $s = \Delta\mu/k_B T$ é a supersaturação do meio, sendo $\Delta\mu$ a diferença entre o potencial químico dos átomos no solvente e no cristal (quanto maior s , maior será a concentração de átomos no solvente e maior será a probabilidade de associação de átomos ao agregado); $\psi = g/k_B T$ denota a energia livre por ligação; e b_x e b_y definem os números de ligações nas direções x e y , respectivamente, de um átomo no cristal. A Figura acima (à direita) mostra que existem apenas 5 possibilidades de configurações locais que podem levar à dissociação de átomos: (1) $b_x = 0$ e $b_y = 1$, (2) $b_x = 1$ e $b_y = 0$, (3) $b_x = 1$ e $b_y = 1$, (4) $b_x = 1$ e $b_y = 2$, e (5) $b_x = 2$ e $b_y = 1$. Além disso, caso $b_x = b_y = 2$, então consideramos que não pode haver a dissociação daquele átomo.

Dessa maneira, para uma dada configuração com n átomos, é possível associar uma probabilidade de ocorrência p_*^j à cada evento j , com $j = 1, \dots, M$, a qual deve ser proporcional à k_+^j ou k_-^j , dependendo do tipo de evento ($* = +$ ou $* = -$), assim, as probabilidades de associação e dissociação são definidas, respectivamente, por

$$p_+^j = \frac{k_+^j}{\sum_{m=1}^{M_+} k_+^m + \sum_{m=1}^{M_-} k_-^m} \quad \text{e} \quad p_-^j = \frac{k_-^j}{\sum_{m=1}^{M_+} k_+^m + \sum_{m=1}^{M_-} k_-^m} \quad . \quad (4)$$

Para determinar qual evento k vai ocorrer, sorteia-se um número r distribuído uniformemente entre 0 e 1 e verifica-se em qual região (*i.e.* valor de k) a relação $\sum_{j=1}^k p_*^{j-1} \leq r < \sum_{j=1}^k p_*^j$, com $p_*^0 = 0$, é satisfeita. Note que, a cada nova configuração, seja ela obtida pela associação ou dissociação de átomos, todos os $M = M_- + M_+$ eventos possíveis, bem como o conjunto de valores das probabilidades p_*^j , devem ser reavaliados de acordo com a configuração dada.

a) Implemente um programa para obter a evolução das configurações do sistema de acordo com as probabilidades descritas acima assumindo $\psi = 1$. Considerando $N_0 = 1000$ tentativas de crescimento partindo de uma configuração com $n = 2$ átomos, obtenha a probabilidade $P(n)$ de crescer um cristal macroscópico a partir de um agregado com n átomos através da seguinte expressão [4]

$$P(n) = N(n_{\max})/N(n) \quad , \quad (5)$$

onde $N(n)$ é o número de simulações (do total de N_0) que conseguiram chegar a ter um cristal com n átomos. Para cada tentativa de crescer o cristal, assuma como critérios de parada: (i) a dissolução completa do agregado, $n = 0$, ou (ii) o crescimento do agregado para um cristal mesoscópico com $n = n_{\max}$ átomos. Considere $n_{\max} = 200$ átomos e obtenha gráficos de $P(n)$ versus n para diversos valores de supersaturação $s = 0.1 + (i - 1)0.1$, com $i = 1, \dots, 26$.

b) A partir da curva $P(n)$ é possível determinar o tamanho do núcleo crítico n_c , que é definido pelo valor de n onde a probabilidade de crescimento para um cristal macroscópico é igual a probabilidade de dissolução desse agregado, isto é, $P(n_c) = 0.5$. Faça o gráfico de n_c em função de s .

c) A taxa de nucleação J , número de cristais formados por unidade de volume e de tempo, pode ser estimada [3] através da probabilidade $P_2 = N(n_{\max})/N_0$. Faça o gráfico de P_2 em função de s (use a escala logarítmica no eixo- y).

[1] S. Wolfram. A New Kind of Science (Wolfram Media Inc, 2002).

[2] M. A. Pereira, A. S. Martinez, A. L. Espíndola. Braz. J. Phys. 38 (2008) 65.

[3] R. Cabriolu, D. Kashchiev, S. Auer. J. Chem. Phys. 137 (2012) 204903.

[4] Bingham *et al.* J. Chem. Phys. 139 (2013) 241101.