

II. A SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓ MÓDSZERE

II.1. Rendezetlen anyagi rendszerek vizsgálata számítógépes szimulációval

II.1.1. A számítógépes szimulációk általános kérdései

A rendezetlen, kondenzált fázisú rendszerek szerkezetének statisztikus mechanikai alapon történő vizsgálatában kiemelkedő helyet foglalnak el a számítógépes szimulációs módszerek. E szimulációk során a részecskék közötti kölcsönhatást leíró potenciálfüggvények ismeretében olyan, különböző mikroállapotú rendszereket állítunk elő, melyek együttese valamilyen statisztikus mechanikai sokaságot (pl. kanonikus, izoterm-izobár, stb.) alkot, így a kapott különböző mikroállapotú rendszerek sokasága az adott makroállapotú rendszer mikroszkopikus modelljének tekinthető. A különböző mikroállapotú rendszereket ezért oly módon kell előállítani, hogy az adott statisztikus mechanikai sokaság termodinamikai állapotát meghatározó extenzív paraméterek (pl. kanonikus sokaság esetén a rendszer térfogata és részecskeszáma) a szimuláció során állandó értéken maradjanak, míg a termodinamikai állapotot meghatározó intenzív mennyiségekhez tartozó konjugált extenzív mennyiségek értéke a szimuláció során kapott rendszerekben az adott sokaságnak megfelelő eloszlást mutassa (pl. kanonikus sokaság esetében az energia a Boltzmann-eloszlást kövesse).

A számítógépes szimulációkban kulcsszerepe van a részecskék kölcsönhatását leíró potenciálfüggvényeknek, és a szimulált rendszer ezen függvények segítségével számítható teljes U potenciális energiájának. Általános esetben, külső tér hiányában egy N részecskéből álló rendszer teljes potenciális energiája a következőképpen írható fel [2]:

$$U = \sum_{i < j}^N U_2(\underline{r}_i, \underline{r}_j) + \sum_{i < j < k}^N \Delta U_3(\underline{r}_i, \underline{r}_j, \underline{r}_k) + \dots + \Delta U_N(\underline{r}_i, \underline{r}_j, \underline{r}_k, \dots, \underline{r}_N). \quad (\text{II.1.1})$$

Ebben az egyenletben $U_2(\underline{r}_i, \underline{r}_j)$ jelenti az $\underline{r}_i$ és $\underline{r}_j$ pontokban lévő részecskék párkölcsönhatásának az energiáját, $\Delta U_3(\underline{r}_i, \underline{r}_j, \underline{r}_k)$ pedig az $\underline{r}_i$, $\underline{r}_j$ és $\underline{r}_k$ pontokban elhelyezkedő izolált részecskehármass

többléte energiáját az $\underline{r}_i$ és $\underline{r}_j$, az $\underline{r}_i$ és $\underline{r}_k$ valamint az $\underline{r}_j$ és $\underline{r}_k$ pontokban lévő izolált részecskepárok kölcsönhatási energiájának összegéhez képest. Hasonlóképpen $\Delta U_N(\underline{r}_i, \underline{r}_j, \underline{r}_k, \dots, \underline{r}_N)$ azt a potenciális energia különbséget jelöli, mely a rendszer egészére jellemző, és nem szerepel az előző tagokban. A párkölcsönhatásnál magasabb rendű energiatagok számítása nagyságrendekkel megnöveli a szimulációk számítás- és időigényét, ezért célszerűnek látszik ezek elhagyása a II.1.1. egyenletből. Azonban ezeknek a tagoknak a hozzájárulása a rendszer teljes potenciális energiájához közel sem elhanyagolható (pl. hármasponton lévő folyékony argon esetében ez a hozzájárulás 5-10% [2,3], jobban polarizálható részecskék esetében pedig még nagyobb). Ezért a II.1.1. egyenletben szereplő $U_2, \Delta U_3, \dots, \Delta U_N$ potenciálfüggvényeket célszerű olyan $U_2', \Delta U_3', \dots, \Delta U_N'$ potenciálfüggvény sorozattal helyettesíteni a számítógépes szimulációkban, ahol minden $i > 2$ esetben

$$\Delta U_i' \equiv 0. \quad (\text{II.1.2})$$

Az így kapott U_2' potenciálfüggvényt effektív párpotenciálnak nevezzük, ez izotróp rendszer esetén csak $r_{ij} = |\underline{r}_i - \underline{r}_j|$ függvénye. Segítségével a szimulált rendszer teljes potenciális energiája egyszerűen számítható:

$$U = \sum_{i < j}^N U_2'(r_{ij}). \quad (\text{II.1.3})$$

Az $U_2'(r)$ effektív párpotenciálok legegyszerűbb változata az ún. merevgömbi párpotenciál, ahol minden, egy adott d^{HS} merevgömbi átmérőnél kisebb r távolságnál a párpotenciál értéke végtelen, d^{HS} -nél nagyobb távolságoknál pedig 0. A valódi rendszerekben fellépő diszperziós kölcsönhatások modellezésére ennél finomabb, a részecskék közötti rövidtávú taszítás mellett a hosszabb távú vonzást is figyelembe vevő, általában folytonos párpotenciálokat (pl. Buckingham-, Mie-, vagy Kihara-potenciál) szokás alkalmazni [2]. A leggyakrabban a Mie-potenciál egyik változata, a Lennard-Jones potenciál használatos, melynek alakja

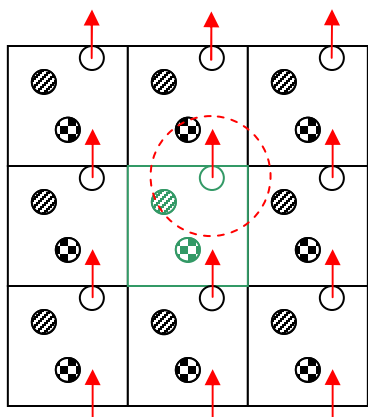
$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (\text{II.1.4})$$

ahol σ és ε a Lennard-Jones paraméterek. A töltéssel rendelkező részecskék közötti kölcsönhatást a Coulomb-potenciál írja le:

$$U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_A q_B}{r}, \quad (\text{II.1.5})$$

ahol ϵ_0 a vákuum permittivitása, q_A és q_B pedig a két kölcsönható részecske töltése.

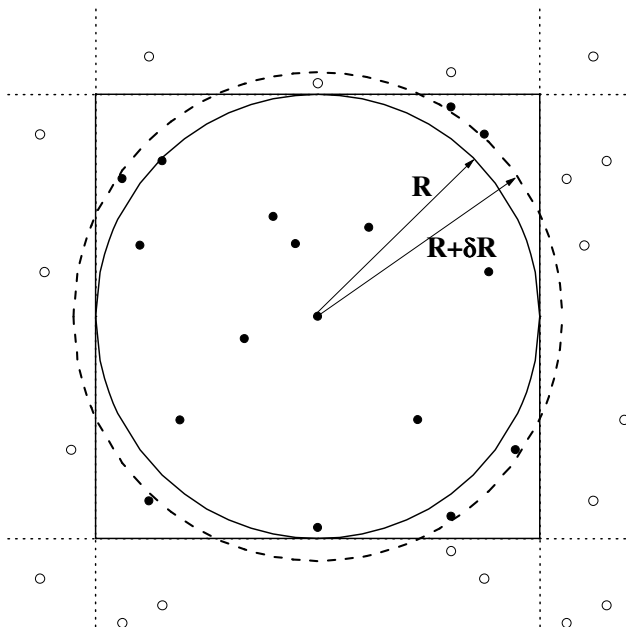
A számítógépek jelenlegi fejlettsége mellett a szimulált rendszerek legfeljebb néhány tízezer, esetleg néhány százezer atomból állhatnak. Mivel ez a szám sok nagyságrenddel kisebb a makroszkopikus rendszereket alkotó atomok számánál, a szimulációkban használt szimulációs doboz felületén található atomok aránya kényszerűen sokkal nagyobb, mint a valóságos rendszerekben. (60000 részecskét tartalmazó szimulációs kockában például a részecskék kb. 15%-a van a rendszer felületén, míg ez az arány 1 mol részecske esetén csak kb. $7 \times 10^{-6}\%$.) Ebből következik, hogy a fenti módon végzett szimulációknál óhatatlanul fellépő határfelületi jelenségek jelentős hibát okoznak.



II.1.1. ábra A periodikus határfeltételek alkalmazása.

Ezeknek a hibáknak a kiküszöbölésére az ún. periodikus határfeltételeket alkalmazzuk. Ennek során a szimulációs dobozt a tér minden irányából körbe vesszük a saját eltolított képmásaival, végtelen nagyságúra terjesztve ki ezáltal rendszerünket. Ezért lényeges, hogy a szimulációs doboz olyan alakú legyen, ami képes a teret a belőle kizárólag eltolással kapott testekkel együtt hézag- és átfedésmentesen kitölteni. A gyakorlatban leginkább a kocka alakú szimulációs doboz használata terjedt el, de számos példa akad téglalap vagy éppen hatszög alapú prizma alakú szimulációs dobozok használatára is. A szimuláció során az eltolított dobozokban lévő részecskék az alapidobozban lévő részecskékkel megegyező mozgást

végeznek. Így ha az egyik részecske elhagyja az alapidobozt, akkor a megfelelő másolat részecske a doboz ellenkező oldalán belép. A periodikus határfeltételek alkalmazását illusztrálja a II.1.1 ábra. Két részecske távolsága alatt periodikus határfeltételek alkalmazása esetén nem feltétlenül az alapidobozban lévő részecskék távolságát értjük, hanem az egyik alaprészecske távolságát a másik részecske hozzá legközelebb eső másolatától. (Természetesen ez a másolat lehet maga a másik



II.1.2. ábra Kocka alakú alapdoboz esetén $L/2$ sugarú az a legnagyobb gömb, melyben biztosan nem szerepel egyetlen részecske sem egynél több példányban.

alaprészecske is.) Könnyen belátható, hogy ha a szimulációs doboz egy L élhosszúságú kocka, akkor a doboz éleihez rögzített Descartes-féle koordináta rendszerben két részecske távolságának egyik komponense sem lehet nagyobb $L/2$ -nél. Ebből következik, hogy egy adott részecske körül legfeljebb $L/2$ sugarú lehet az a gömb, melyben biztosan nem szerepel egyetlen részecske sem egynél több példányban (lásd a II.1.2 ábrát). (Tégla alakú doboz esetén ez a kritikus távolság a legrövidebb élhossz fele.) Ezért ahhoz, hogy elkerüljük a periodikus határfeltételek alkalmazásával a rendszerünkbe bevitt jelentős translációs periodicitás által okozott hibákat, a számítógépes szimulációk során bármilyen olyan függvényt, amely két részecske r távolságától függ, csak a $0 \leq r \leq L/2$ intervallumban értelmezhetünk.

II.1.2. Molekuláris rendszerek szimulációja

A molekuláris rendszerek szimulációja a gömbszimmetrikus részecskékből (pl. atomok, ionok) állókéhoz képest további kérdéseket vet fel. A molekulák helyzetének leírásakor ugyanis már nem kezelhetők pontszerűen a részecskék, helyvektorukon kívül az orientációjukat és az alakjukat is figyelembe kell venni a potenciális energia számításánál és a konfigurációs térből történő mintavétel során. A rendszert alkotó molekulákat általában kényszerek által összekapcsolt gömbszimmetrikus részecskék (ezek az ún. kölcsönhatási helyek vagy site-ok, melyek lehetnek akár atomok, akár atomcsoportok) együttesének szokás tekinteni. A legegyszerűbb ilyen kényszer szerint az egyes kölcsönhatási helyek egymáshoz viszonyított helyzete a szimuláció során nem változik, azaz a molekulamodellünk merev. Léteznek különböző flexibilis molekulamodellek [4-9] és molekulamodell-családok [10-15] is, ahol egyes kölcsönhatási helyek által meghatározott távolságok, szögek vagy

torziós szögek meghatározott módon változhatnak a szimuláció során, megváltoztatván ezáltal az egyes molekulák belső energiáját.

Két molekula kölcsönhatását, mely a két molekula r távolságán kívül az ω_1 és ω_2 orientációjától is függ, ilyen esetben a molekulákon lévő összes lehetséges kölcsönhatási hely-pár közötti potenciális energia összegének tekintjük:

$$U_{ij}(r, \omega_1, \omega_2) = \sum_{A=1}^{n_i} \sum_{B=1}^{n_j} U(r_{AB}) \quad (\text{II.1.6})$$

ahol n_i az i -edik, n_j a j -edik molekula kölcsönhatási helyeinek száma, $U(r_{AB})$ az i -edik molekula A -dik és a j -edik molekula B -edik kölcsönhatási helyének párkölcsönhatási energiája, ami csak a két kölcsönhatási hely távolságától függ, végül U_{ij} a két molekula teljes párkölcsönhatási energiája. Ha az A és B kölcsönhatási helyek közötti kölcsönhatás Lennard-Jones típusú, akkor a kölcsönhatás Lennard-Jones paramétereit általában az A illetve B kölcsönhatási helyek Lennard-Jones paramétereinek alapján az ún. Lorentz-Berthelot szabály szerint közelítjük [1]:

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad \sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} . \quad (\text{II.1.7})$$

Coulomb-kölcsönhatás esetén a II.1.5. egyenlet változtatás nélkül alkalmazható.

A periodikus határfeltételek alkalmazása miatt két részecske kölcsönhatását csak akkor értelmezhetjük a szimuláció során, ha a részecskék közelebb vannak egymáshoz mint a szimulációs kocka élhosszána fele. Molekuláris rendszerek esetén ez a feltétel általában úgy módosul, hogy a két molekula valamilyen alkalmas módon kiválasztott középpontjának (tömegközéppont, centrális helyzetű atom, stb.) távolságát tekintjük a két molekula távolságának.

II.1.3. A kölcsönhatások hosszútávú részének korrekciója

Mivel a periodikus határfeltételek alkalmazása miatt a számítógépes szimulációknál semmilyen távolságfüggvénynek nincs értelme $L/2$ -nél nagyobb távolságoknál (L a szimulációs kocka élhossza), így a párpotenciálok is csak a $0 \leq r \leq L/2$ tartományban értelmezhetők. Ezért az egymástól $L/2$ -nél

távolabb lévő részecskepárok kölcsönhatása közvetlenül nem is járulhat hozzá a rendszer energiájához. (A gyakorlatban általában csak valamely alkalmasan választott $R_C \leq L/2$ távolságnál közelebbi részecskepárok kölcsönhatását szokás figyelembe venni.) Azonban ezen kölcsönhatások elhagyása a II.1.3. egyenletből hibát okoz a rendszer potenciális energiájának számításánál. Mivel pedig a rendszer teljes potenciális energiája a szimulációk kulcsmennyisége, így ezt a hibát lehetőség szerint minél jobban csökkenteni kell. Ezt a célt szolgálja a távoli részecskepárok kölcsönhatásának figyelembe vétele közelítő számításokkal.

II.1.3.1. A Lennard-Jones kölcsönhatás hosszútávú korrekciója

Az egymástól R_C -nél távolabb lévő részecskepárok közötti Lennard-Jones kölcsönhatásból származó energiajárulék a következő közelítő módon vehető figyelembe. Tételezzük fel, hogy valamely részecskétől R_C -nél nagyobb távolságra a részecskék $\rho(r)$ lokális darabszámsűrűsége minden r értéknél megegyezik a rendszer teljes tömbfázisbeli átlagos ρ sűrűségével. Ekkor egy adott részecskétől az r -nél távolabb és $(r+dr)$ -nél közelebb lévő szomszédoknak a száma éppen $4\pi\rho r^2 dr$. Ha $dr \rightarrow 0$ határátmenetet végzünk, akkor ezen szomszéd részecskék mindegyikének a központival való Lennard-Jones kölcsönhatásából származó energia azonos, $U_{LJ}(r)$ lesz. Integrálva a kölcsönhatási energiát a teljes $r > R_C$ tartományra, figyelembe véve a szimulált rendszer minden (N) részecskéjét valamint minden párkölcsönhatást csak egyszer számolva az U_{LJ}^{corr} korrekciós tagra az

$$U_{LJ}^{\text{corr}} = 2\pi N\rho \int_{R_C}^{\infty} r^2 U_{LJ}(r) dr \quad (\text{II.1.8})$$

kifejezést kapjuk. Behelyettesítve ide a II.1.4. egyenletet és elvégezve az integrálást a távoli részecskék Lennard-Jones kölcsönhatására közelítésünkkel az alábbi érték adódik:

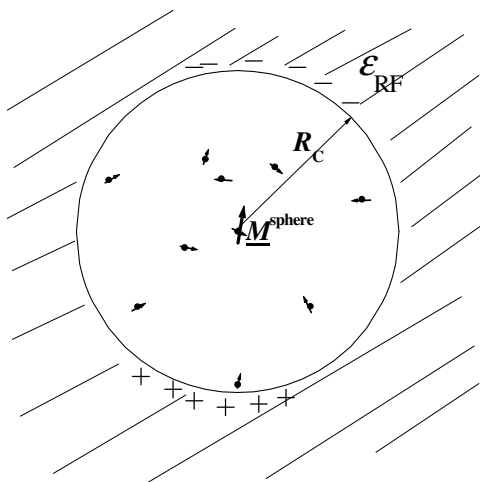
$$U_{LJ}^{\text{corr}} = \frac{8\pi}{3} N\rho \left(\frac{1}{R_C}\right)^3 \varepsilon \sigma^6 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{R_C}\right)^6 - 1 \right]. \quad (\text{II.1.9})$$

II.1.3.2. A Coulomb kölcsönhatás hosszútávú korrekciója, a reakcióter-korrekció módszere

A távoli részecskék közötti Lennard-Jones kölcsönhatás figyelembe vételénél sokkal jelentősebb probléma a részecskék közti elektrosztatikus (Coulomb) kölcsönhatások hosszútávú korrekciója, hiszen az r^{-6} szerint csökkenő Lennard-Jones kölcsönhatással szemben két ponttöltés között r^{-1} szerint (II.1.5. egyenlet), két pont-dipólus között pedig r^{-3} szerint:

$$U^{\text{dd}}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\underline{\mu}_A}{r_{AB}^3} \left(\frac{3\underline{r}_{AB}\underline{\mu}_B}{r_{AB}^2} \underline{r}_{AB} - \underline{\mu}_B \right) \quad (\text{II.1.10})$$

cseng le a párkölcsönhatás energiája, ahol $\underline{\mu}_A$ és $\underline{\mu}_B$ a két kölcsönható részecske dipólusmomentuma, $\underline{r}_{AB}$ pedig a B részecskéből az A részecskébe mutató vektor.



II.1.3. ábra A reakcióter- korrekció módszerének elve.

A Coulomb kölcsönhatás hosszútávú korrekciójára két módszer terjedt el a gyakorlatban, az ún. Ewald-összegzés [1,16-19] és a reakcióter-korrekció [1,20-24]. Az Ewald-összegzés során két részecske kölcsönhatásán nem az egyik részecske kölcsönhatását értjük a másik részecske periodikus határfeltételek szerint hozzá legközelebb eső eltoltjával, hanem az egyik részecske kölcsönhatását a másik részecske összes lehetséges eltoltjával, azaz egy háromdimenziós, végtelen, egymástól L távolságban lévő részecskékből álló ráccsal. A reakcióter-korrekció során viszont a rendszernek egy adott részecskétől R_C -nél (ahol $R_C \leq L/2$) nagyobb távolságra eső részét dielektromos kontinuumnak tekintjük, és ennek a kontinuumnak a

központi részecskével való kölcsönhatási energiájával korrigáljuk az elektrosztatikus potenciális energiát. A két módszer egyenértékűségét 1984-ben mutatták meg Neumann és munkatársai [25]. Mivel munkáim során szinte mindig a reakcióter-korrekció módszerét alkalmaztam a Coulomb-kölcsönhatások hosszútávú korrekciójára, ezért a továbbiakban csak ennek a módszernek az elektromosan semleges molekulákból álló rendszerekre alkalmazott változatát ismertetem részletesen.

A reakciótér-korrekciót Barker és Watts használta először víz dielektromos tulajdonságainak szimulációjánál [21,22]. Lényege, hogy a vizsgált (i -edik) részecskének a körülötte lévő R_C sugarú gömbön kívül eső részecskékkel való kölcsönhatását átlagos módon vesszük figyelembe, mintha a gömbön kívül ϵ_{RF} dielektromos állandójú kontinuum lenne, melyet a gömb dipólusmomentuma polarizál (lásd a II.1.3 ábrát). A dielektrikum pontosan olyan módon hat kölcsön a gömbbel, mint az Onsager-féle reakciótér [20] (innen ered a módszer neve), vagyis a polarizált kontinuum által a részecske helyén keltett elektromos térerősség (reakciótér):

$$\underline{R}_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(\epsilon_{RF} - 1)}{2\epsilon_{RF} + 1} \frac{\underline{M}_i^{\text{sph}}}{R_C^3}, \quad (\text{II.1.11})$$

ahol $\underline{M}_i^{\text{sph}}$ a gömb eredő dipólusmomentuma:

$$\underline{M}_i^{\text{sph}} = \sum_j \underline{\mu}_j, \quad (\text{II.1.12})$$

μ_j a j -edik részecske dipólusmomentuma, a szumma pedig a központi részecskéhez R_C -nél közelebb eső molekulákon fut végig. Ennek a kölcsönhatásnak a rendszer potenciális energiájához adott járuléka

$$U^{RF} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \underline{R}_i \cdot \underline{\mu}_i. \quad (\text{II.1.13})$$

Helyettesítsük be ide II.1.11.-et és II.1.12.-t:

$$U^{RF} = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(\epsilon_{RF} - 1)}{2\epsilon_{RF} + 1} \frac{1}{R_C^3} \sum_{i=1}^N \sum_j \underline{\mu}_i \cdot \underline{\mu}_j. \quad (\text{II.1.14})$$

A II.1.14. egyenlet második (j szerinti) szummájából leválasztható az $i=j$ tag, hiszen ez a szumma végigfut az összes, az i -edik részecskéhez R_C -nél közelebbi részecskén így magán i -n is. Az $i \neq j$ tagokban viszont minden részecskepár kölcsönhatását kétszer vesszük figyelembe (először az egyik, másodsor a másik részecskét tekintve központinak). Ezért egyenletünk tovább egyszerűsíthető, ha

minden részecskepárt csak egyszer veszünk számításba (ekkor a második szumma csak a $j > i$ indexű részecskéket számlálja), és ezt egy kettes szorzóval kompenzáljuk:

$$U^{\text{RF}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(\epsilon_{\text{RF}} - 1)}{2\epsilon_{\text{RF}} + 1} \frac{1}{R_C^3} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \underline{\mu}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \underline{\mu}_i \underline{\mu}_j \right). \quad (\text{II.1.15})$$

A zárójelen belüli első, $i=j$ esetből származó tag állandó dipólusmomentumú részecskék esetén egyszerűen $N\mu^2/2$ -nek adódik. Ennek a tagnak a jelentősége kicsi (pl. 512 vízmolekulából álló rendszer esetén a teljes potenciális energiának kevesebb mint 0.5%-át adja, és ez az arány más rendszereknél általában még kisebb), így egyenletünkéből elhanyagolható. A II.1.15. egyenlet alakja már sejteti, hogy a reakcióter-korrekción többi része beépíthető a részecskék közötti elektrosztatikus kölcsönhatást leíró párpotenciál alakjába. Ezt Neumann mutatta meg a következő módon [23]. Helyettesítsük be a dipólusmomentum definíciója alapján $\underline{\mu}_i$ helyére $\left(\sum_{A=1}^{N_s} q_{iA} r_{iA}\right)$ -t és $\underline{\mu}_j$ helyére $\left(\sum_{B=1}^{N_s} q_{jB} r_{jB}\right)$ -t. (N_s a kölcsönhatási helyek száma a molekulában, q_{iA} és q_{jB} az i -edik molekula A -edik illetve j -edik molekula B -edik kölcsönhatási helyének töltése, r_{iA} és r_{jB} pedig az oda mutató helyvektorok.) Ekkor, feltéve hogy a molekulák elektromosan semlegesek, a

$$\begin{aligned} \sum_{A=1}^{N_s} \sum_{B=1}^{N_s} q_{iA} q_{jB} (\underline{r}_{iA} - \underline{r}_{jB})^2 &= \sum_{A=1}^{N_s} \sum_{B=1}^{N_s} q_{iA} q_{jB} r_{iA}^2 + q_{iA} q_{jB} r_{jB}^2 - 2 q_{iA} q_{jB} \underline{r}_{iA} \underline{r}_{jB} = \\ &= \sum_{A=1}^{N_s} q_{iA} r_{iA}^2 \sum_{B=1}^{N_s} q_{jB} + \sum_{B=1}^{N_s} q_{jB} r_{jB}^2 \sum_{A=1}^{N_s} q_{iA} - 2 \sum_{A=1}^{N_s} q_{iA} \underline{r}_{iA} \sum_{B=1}^{N_s} q_{jB} \underline{r}_{jB} = -2 \underline{\mu}_i \underline{\mu}_j \end{aligned} \quad (\text{II.1.16})$$

azonosság alapján, $(\underline{r}_{iA} - \underline{r}_{jB})$ -t $\underline{r}_{iA,jB}$ -vel jelölve a II.1.15. egyenlet az

$$U_{\text{RF}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon_{\text{RF}} - 1}{2\epsilon_{\text{RF}} + 1} \frac{1}{R_C^3} \sum_{A=1}^{N_s} \sum_{B=1}^{N_s} q_{iA} q_{jB} r_{iA,jB}^2 \quad (\text{II.1.17})$$

alakot ölti. Ezt pedig a szimuláció során a legegyszerűbben úgy számíthatjuk ki, ha az i -edik és j -edik molekula ponttöltései között fellépő elektrosztatikus kölcsönhatást leíró, R_C -nél csonkolt Coulomb potenciált:

$$U_{ij}^{qq} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^{N_s} \sum_{B=1}^{N_s} \frac{q_{iA} q_{jB}}{r_{iA,jB}} \quad (\text{II.1.18})$$

a

$$U_{ij}^{qq'} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^{N_s} \sum_{B=1}^{N_s} \frac{q_{iA} q_{jB}}{r_{iA,jB}} \left[1 + \frac{\epsilon_{RF} - 1}{2\epsilon_{RF} + 1} \left(\frac{r_{iA,jB}}{R_C} \right)^3 \right] \quad (\text{II.1.19})$$

korrigált alakú párpotenciállal helyettesítjük. Ki kell emelni, hogy a fenti levezetés során a molekulákat pont-dipólusoknak tekintettük, és a potenciál csonkolását R_C -nél ezen pont-dipólusok távolsága szerint végeztük. Ezért a II.1.19. egyenlet szerinti korrigált párpotenciált szintén a két molekula r_{ij} távolsága (a gyakorlatban a két molekula középpontjának távolsága) alapján, nem pedig az egyes kölcsönhatási helyeknek a párpotenciál alakjában explicit módon megjelenő $r_{iA,jB}$ távolsága alapján kell csonkolni.

A II.1.19. egyenlet deriválásával a j -edik molekula B -edik kölcsönhatási helyének ponttöltései által az i -edik molekula A -dik kölcsönhatási helyén keltett, reakcióter szerint korrigált elektrosztatikus térerősségre az

$$\underline{E}_{iA,jB}^{q'} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{B=1}^{N_s} \frac{q_{jB}}{r_{iA,jB}^3} \underline{r}_{iA,jB} \left[1 - \frac{2(\epsilon_{RF} - 1)}{2\epsilon_{RF} + 1} \left(\frac{r_{iA,jB}}{R_C} \right)^3 \right] \quad (\text{II.1.20})$$

kifejezés adódik. Hasonlóképpen, pont-dipólusok jelenléte esetén a rendszerben a $\underline{\mu}_\lambda$ -val jelölt λ -adik pont-dipólus az i -edik molekula A -dik kölcsönhatási helyén a reakcióter-korrekciónak figyelembe véve

$$\underline{E}_{iA,\lambda}^{d'} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{iA,\lambda}^3} \left[\frac{3r_{iA,\lambda} \underline{\mu}_\lambda}{r_{iA,\lambda}^2} \underline{r}_{iA,\lambda} - \underline{\mu}_\lambda \left(1 - \frac{2(\epsilon_{RF} - 1)}{2\epsilon_{RF} + 1} \left(\frac{r_{iA,\lambda}}{R_C} \right)^3 \right) \right] \quad (\text{II.1.21})$$

elektromos teret kelt, ha a pont-dipólus $r_{i\lambda}$ távolsága az i -edik molekula középpontjától kisebb R_C -nél. ($r_{i\lambda} \geq R_C$ esetén természetesen a keltett tér 0.) A II.1.21. egyenletben szereplő $\underline{r}_{iA,\lambda}$ a pont-dipólustól a molekula A -edik kölcsönhatási helyébe mutató vektort jelöli.

A II.1.11. illetve II.1.19.-II.1.21. egyenletekből látható a módszer legfőbb, elsősorban elvi jellegű hibája. A számítás során ugyanis ismertnek kell feltételezni ϵ_{RF} -t, vagyis az R_C -n túli képzeletbeli dielektrikum dielektromos állandóját. Márpedig ez nyilván meg kell hogy egyezzen a gömbön belüli diszkrét rendszer ϵ dielektromos állandójával, melynek értéke elvileg a szimulációból számítható, hiszen valójában nem különbözik a gömbön belüli és kívüli anyag. A probléma gyakorlati áthidalását megkönnyíti az a tény, hogy ϵ_{RF} értéke csak az $(\epsilon_{RF} - 1)/(2\epsilon_{RF} + 1)$ faktorban jelenik meg a szimuláció során, mely faktor a valós dielektrikumok dielektromos állandóit behelyettesítve általában 0.5 körüli értéket vesz fel. Ezért ϵ_{RF} értékét végtelen nagynak tekintve a fenti faktor helyett egyszerűen 0.5-et használhatunk, ami az egyenletek további egyszerűsödéséhez is vezet. Egy másik lehetőség ennek a problémának a kiküszöbölésére ϵ_{RF} helyére a dielektromos állandó kísérleti értékét helyettesíteni.

II.1.4. A molekulák polarizációjának számítása a szimuláció során

A rendezetlen szerkezetű kondenzált fázisok szimulációs módszerekkel történő vizsgálata egyike a jelenlegi fizikai-kémiai kutatások azon területeinek, amelyeken az előrehaladást a rendelkezésre álló számítógépkapacitás döntő mértékben befolyásolja. Az egyre gyorsabb és nagyobb memóriájú számítógépek megjelenése következtében a fejlődésnek két útja kínálkozik. Az első lehetőség egyszerűen a vizsgált rendszerek méretének, azaz a részecskék számának a növelése, ami a számított statisztikák javulása mellett a távolságfüggő sajátságok számíthatósági tartományának a növekedésével is jár. A fejlődés másik lehetséges útja a modellek finomítása, olyan jelenségeknek a figyelembe vétele, amelyek a számítási időt jelentősen megnövelik. Ilyen jelenség a molekuláknak a többi molekula által keltett lokális elektromos térerősség hatására történő polarizációja.

Az egyes molekulák többiek hatására történő polarizációjának modellezésére az irodalomban legelterjedtebb módszer a molekulákon a lokális térerősség hatására indukálódott pont-dipólusok számítása [26-37]. Mivel munkáim során én is ezt a módszert használtam, a továbbiakban ezt

ismertetem részletesen. Legyen az i -edik molekula polarizációs centrumában a többi molekula által keltett elektromos térerősség $\underline{E}_i^{\text{tot}}$. Skaláris polarizálhatóságot feltételezve ez a térerősség a molekulán

$$\underline{\mu}_i^{\text{ind}} = \alpha \underline{E}_i^{\text{tot}} \quad (\text{II.1.22})$$

dipólusmomentumot indukál, ahol α a molekulák polarizálhatósága. Az $\underline{E}_i^{\text{tot}}$ térerősség két részből tevődik össze: a többi molekula ponttöltései által keltett $\underline{E}_i^{\text{q}}$ és a többi indukált pont-dipólus által keltett $\underline{E}_i^{\text{d}}$ tagokból:

$$\underline{E}_i^{\text{tot}} = \underline{E}_i^{\text{q}} + \underline{E}_i^{\text{d}} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \underline{E}_{ij}^{\text{q}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \underline{E}_{ij}^{\text{d}}, \quad (\text{II.1.23})$$

ahol $\underline{E}_{ij}^{\text{q}}$ a j -edik molekula ponttöltései, $\underline{E}_{ij}^{\text{d}}$ pedig a j -edik molekula indukált pont-dipólusa által keltett térerősség az i -edik molekula polarizációs centrumában. E tagok a következő alakban írhatók fel:

$$\underline{E}_{ij}^{\text{q}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{B=1}^{N_s} \frac{q_{jB}}{r_{i,jB}^3} \underline{r}_{i,jB}, \quad (\text{II.1.24})$$

valamint

$$\underline{E}_{ij}^{\text{d}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\frac{3 \underline{r}_{ij} \underline{\mu}_j^{\text{ind}}}{r_{ij}^2} \underline{r}_{ij} - \underline{\mu}_j^{\text{ind}} \right]. \quad (\text{II.1.25})$$

Ha a távoli részecskék elektrosztatikus kölcsönhatását az indukált dipólusmomentumok számításánál is figyelembe vesszük reakciótér-korrekciónal, akkor a II.1.24. és II.1.25. egyenletek a II.1.20. és II.1.21. egyenletekre módosulnak. Helyettesítsük most be az elektromos térerősségekre vonatkozó II.1.20. és II.1.21. egyenleteket II.1.23.-ba majd II.1.22.-be, ekkor az i -edik molekulán indukálódott dipólusmomentumra a következő kifejezést kapjuk:

$$\underline{\mu}_i^{\text{ind}} = \alpha \left[\underline{E}_i^{\text{q}'} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i, r_{ij} < R_C}}^N \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\frac{3 \underline{r}_{ij} \underline{\mu}_j^{\text{ind}}}{r_{ij}^2} \underline{r}_{ij} - \underline{\mu}_j^{\text{ind}} \left(1 - \frac{2(\epsilon_{\text{RF}} - 1)}{2\epsilon_{\text{RF}} + 1} \left(\frac{r_{ij}}{R_C} \right)^3 \right) \right) \right]. \quad (\text{II.1.26})$$

Látható tehát, hogy az i -edik molekulán indukálódott dipólusmomentum meghatározásához ismerni kellene az összes többi molekulán indukálódott dipólusmomentumot is. Ezért az összes dipólusmomentum értékét egyszerre, iterációval lehet csak meghatározni. Ezt az iterációt minden szimulációs lépés során el kell végezni. (Elvileg lehetséges volna még az összes molekulára felírt II.1.26. egyenlet által alkotott N darab lineáris egyenletből álló egyenletrendszer megoldása is, ez azonban az iterációnál sok nagyságrenddel több számítást igényelne).

A rendszer potenciális energiájának a molekulák polarizációjából származó U^{POL} járuléka három részből tevődik össze:

$$U^{\text{POL}} = U^{\text{qd}} + U^{\text{dd}} + U^{\text{cre}}, \quad (\text{II.1.27})$$

ahol U^{qd} jelenti az indukált pont-dipólusoknak és a molekulák ponttöltéseinek kölcsönhatásából származó energiát, U^{dd} az indukált pont-dipólusok egymás közti kölcsönhatásának az energiája, míg U^{cre} az indukált pont-dipólusok létrehozására fordított energia. Az egyes tagokat a következőképpen írhatjuk fel:

$$U^{\text{qd}} = - \sum_{i=1}^N \underline{\mu}_i^{\text{ind}} \underline{E}_i^{\text{q}'}, \quad (\text{II.1.28})$$

$$U^{\text{dd}} = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \underline{\mu}_i^{\text{ind}} \underline{E}_i^{\text{d}'}, \quad (\text{II.1.29})$$

illetve

$$U^{\text{cre}} = \sum_{i=1}^N \frac{(\underline{\mu}_i^{\text{ind}})^2}{2\alpha}. \quad (\text{II.1.30})$$

Ezeket a kifejezéseket behelyettesítve a polarizációból származó energia II.1.27. képletébe, valamint felhasználva a II.1.22. és II.1.23. egyenleteket a rendszer polarizációból származó energiájára az

$$\begin{aligned}
U^{\text{POL}} &= - \sum_{i=1}^N \underline{\mu}_i^{\text{ind}} \left(\underline{E}_i^{\text{q}'} + \frac{\underline{E}_i^{\text{d}'}}{2} - \frac{\underline{\mu}_i^{\text{ind}}}{2\alpha} \right) = \\
&= - \sum_{i=1}^N \underline{\mu}_i^{\text{ind}} \left(\underline{E}_i^{\text{q}'} + \frac{\underline{E}_i^{\text{d}'}}{2} - \frac{\underline{E}_i^{\text{tot}'}}{2} \right) = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \underline{\mu}_i^{\text{ind}} \underline{E}_i^{\text{q}'} = \frac{U^{\text{qd}}}{2}
\end{aligned} \tag{II.1.31}$$

kifejezés adódik.

Érdemes megemlíteni, hogy noha ily módon a szimuláció minden lépésében újra ki kell számítani a rendszerben található összes indukált pont-dipólus értékét iterációval, az iteráció általában igen gyorsan (leggyakrabban egy lépésben) konvergál, hiszen egy-egy szimulációs lépés a rendszeren végzett igen kis perturbációnak felel meg. Az alkalmazott modell pontossága szükség esetén egyszerűen javítható, például az α skaláris polarizálhatóság helyett az $\underline{\alpha}$ polarizálhatósági tenzor használatával, vagy egy molekulán belül több polarizálhatósági centrum elhelyezésével.