

II.2. A Monte Carlo számítógépes szimuláció

Rendezetlen anyagi rendszerek szimulációjának két alapvető változata ismeretes: a molekuláris dinamikai (MD) és a Monte Carlo (MC) módszer [1]. A két módszer közötti alapvető elvi különbség a következő. MD szimuláció során egy adott rendszer fázistérbeli trajektóriáját követjük az idő függvényében az egyes részecskék mozgásegyenleteinek megoldásával. Mivel a klasszikus mechanika mozgásegyenletei egy adott rendszer helyét a fázistérben bármely időpillanatban elvileg pontosan meghatározzák ha a rendszer kezdeti helye a fázistérben ismert, így az MD módszer elvileg teljesen determinisztikus, vele a rendszer kezdeti feltételek által eleve meghatározott trajektóriáját számíthatjuk ki. Az MD szimuláció által előállított különböző mikroállapotú egyensúlyi rendszerek sokaságán számított átlagmennyiségek az adott fizikai mennyiség időátlagának tekinthetők.

Az MC szimuláció ezzel szemben sztochasztikus, a fázistérben nem egyetlen rendszer trajektóriáját követjük végig, hanem véletlenszerűen mintát veszünk a fázistér pontjai közül, így állítva elő a különböző mikroállapotú rendszerek sokaságát. Az így kapott sokaság nem egyetlen rendszer képe különböző időpillanatokban, mint az MD módszer esetében, hanem különböző rendszerek képe egy-egy időpillanatban. Ebből következik, hogy a molekuláris dinamikával ellentétben az MC módszer nem alkalmas folyamatok, időfüggvények, illetve nemegyensúlyi rendszerek szimulációjára, alkalmazásával csak egyensúlyi rendszerek statikus jellemzői számíthatók. Ezért a részecskék impulzuskoordinátái MC szimulációkban nem hordoznak lényeges információt, így figyelmen kívül is hagyhatók, jelentősen lecsökkentve ezáltal a szimuláció számításgényét. Más szóval MC szimulációk során a részecskék hely- és impulzuskoordinátái által kifeszített fázistér helyett a csak a helykoordináták által meghatározott konfigurációs térből veszünk mintát. A fentiekből az is adódik, hogy ellentétben az MD szimuláció során számítható időátlagokkal az MC szimulációk során kapott rendszerek sokaságán számítható átlagmennyiségek sokaságátlagok. Az MC és az MD módszer lényegi azonossága egyensúlyi rendszerek időfüggetlen tulajdonságainak számítása esetén a termodinamika egyik alapvető posztulátumából, az ergodikus hipotézisből következik.

Mivel a két módszer közül munkáim során csaknem kizárólag az MC módszert használtam, így a következőkben ezt a módszert ismertetem részletesen.

II.2.1. A Monte Carlo módszer

Monte Carlo módszernek a matematikában azt az eljárást nevezik, melynek során determinisztikus problémák megoldásakor az eredeti problémát egy analóg valószínűségi feladattal helyettesítjük, és azt sztochasztikus módszerekkel, statisztikai mintavételezéssel oldjuk meg. A módszer legkorábbi ismert alkalmazása a XVII. században élt Buffon nevéhez fűződik [1], aki a π értékének becslése során egy l hosszúságú tűt dobált egy párhuzamos, egymástól d távolságra lévő egyenesek alkotta rácstra ($d > l$). Könnyen belátható, hogy annak a valószínűsége, hogy a tű metsszen egy rácsvonalat, éppen $2l/\pi d$. Fizikai probléma megoldására a módszert először Lord Kelvin alkalmazta, amikor részecskék rugalmas ütközését tanulmányozta különböző alakú falakkal [1,38]. A második világháború alatt Neumann, Metropolis és Ulam tanulmányozta ily módon a neutronok diffúzióját maghasadásra képes anyagban [1]. A Monte Carlo elnevezés is tőlük származik [39].

Folyadékok egyensúlyi tulajdonságainak szimulációjára a Monte Carlo módszert Metropolis és munkatársai 1953-ban alkalmazták először Los Alamosban [40], az akkori idők leggyorsabb gépének számító MANIAC nevű számítógépen. Az általuk szimulált kétdimenziós modellrendszer mindössze 108 merev, korong alakú részecskéből állt. Azóta az elektronikus számítógépek viharos fejlődésével és elterjedésével párhuzamosan a Monte Carlo módszer világszerte használatos, viszonylag egyszerű eljárássá vált, segítségével egyre nagyobb és bonyolultabb rendszerek vizsgálhatók.

II.2.2. Monte Carlo szimuláció kanonikus sokaságon

A Monte Carlo módszer nyilvánvalóan felhasználható sokdimenziós integrálok becslésére is, ha véletlen számok segítségével elegendően nagyszámú mintát veszünk. Ily módon egyensúlyi statisztikus mechanikai rendszerek fizikai-kémiai tulajdonságai is számíthatók a módszer segítségével. Legyen ugyanis $M(\nu)$ a rendszer valamilyen mérhető fizikai mennyisége, amely a rendszer ν mikroállapotának a

függvénye. Az M mennyiség várható értékét ekkor a

$$\langle M \rangle = \int M(\nu) P(\nu) d\nu \quad (\text{II.2.1})$$

egyenlet adja meg, ahol $P(\nu)$ a rendszer valószínűségi sűrűségfüggvénye a mikroállapotok felett. A mikroállapot (feltételezve a klasszikus mechanika érvényességét) az N számú részecske $\underline{r}^N = (\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N)$ hely- és $\underline{p}^N = (\underline{p}_1, \underline{p}_2, \dots, \underline{p}_N)$ impulzuskoordinátáit jelenti, így a fenti egyenlet a

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N!} \iint M(\underline{r}^N, \underline{p}^N) P(\underline{r}^N, \underline{p}^N) d\underline{r}^N d\underline{p}^N \quad (\text{II.2.2})$$

alakba írható. ($N!$ -sal a részecskék megkülönböztethetlensége miatt kell osztani.)

Kanonikus sokaság esetében a II.2.2. egyenletben szereplő $P(\underline{r}^N, \underline{p}^N)$ valószínűségi sűrűségfüggvény a következőképpen írható fel [1,2,41]:

$$P(\underline{r}^N, \underline{p}^N) = \frac{h^{-3N} \exp(-\beta E(\underline{r}^N, \underline{p}^N))}{Q}, \quad (\text{II.2.3})$$

ahol $E(\underline{r}^N, \underline{p}^N)$ a rendszer teljes energiája, valamint

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{II.2.4})$$

(k_B a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet), illetve Q a kanonikus állapotösszeg:

$$Q = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iint \exp(-\beta E(\underline{r}^N, \underline{p}^N)) d\underline{r}^N d\underline{p}^N. \quad (\text{II.2.5})$$

Mivel a rendszer teljes E energiája felbontható a csak a koordinátáktól függő U potenciális és a csak az impulzusoktól függő K kinetikus energiajárulékok összegére:

$$E(\underline{r}^N, \underline{p}^N) = U(\underline{r}^N) + K(\underline{p}^N), \quad (\text{II.2.6})$$

így a II.2.5. egyenlet $\underline{r}^N$ és $\underline{p}^N$ szerint külön-külön integrálható:

$$Q = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp(-\beta K(\underline{p}^N)) d \underline{p}^N \int \exp(-\beta U(\underline{r}^N)) d \underline{r}^N. \quad (\text{II.2.7})$$

Mivel a kinetikus energia

$$K(\underline{p}^N) = \frac{(\underline{p}^N)^2}{2m}, \quad (\text{II.2.8})$$

ahol m a részecskék tömege, így a II.2.7. egyenlet első integrálját kiintegrálva, majd visszahelyettesítve a kanonikus állapotösszegre a következő kifejezést kapjuk:

$$Q = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \int \exp(-\beta U(\underline{r}^N)) d \underline{r}^N. \quad (\text{II.2.9})$$

Ha a keresett M mennyiség szintén csak a koordináták függvénye, akkor a II.2.3. egyenletet a II.2.2.-be helyettesítve hasonló megfontolások alapján a következő egyenlethez jutunk:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Q} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \int M(\underline{r}^N) \exp(-\beta U(\underline{r}^N)) d \underline{r}^N, \quad (\text{II.2.10})$$

illetve II.2.9. behelyettesítésével az egyszerűsítések után

$$\langle M \rangle = \frac{\int M(\underline{r}^N) \exp(-\beta U(\underline{r}^N)) d \underline{r}^N}{\int \exp(-\beta U(\underline{r}^N)) d \underline{r}^N}. \quad (\text{II.2.11})$$

Mivel a Q állapotösszeg közvetlen kiszámítására nincs mód, így $\langle M \rangle$ sem számítható közvetlenül II.2.11. szerint. Ahhoz, hogy értékét Monte Carlo módszerrel megbecsüljük, a $3N$ dimenziós konfigurációs tér elegendően sok diszkrét pontjában kell kiszámítani $M(\underline{r}^N)$ és $U(\underline{r}^N)$ értékét, és a II.2.11. egyenletben az integrálást szummázással kell helyettesíteni. Egyenletünket ekkor a következő közelítéssel helyettesíthetjük:

$$\langle M \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^k M_i(\underline{r}^N) \exp(-\beta U_i(\underline{r}^N))}{\sum_{i=1}^k \exp(-\beta U_i(\underline{r}^N))}, \quad (\text{II.2.12})$$

ahol az i index a konfigurációs tér i -edik vizsgált pontjára (azaz az i -edik számításba vett konfigurációra) utal, k pedig a mintapontok száma.

Mivel $P(\underline{r}^N)$ értéke exponenciálisan csökken a növekvő $U(\underline{r}^N)$ -nel, így a szummához csak a néhány legalacsonyabb energiájú állapot ad érdemi hozzájárulást. Ebből következik, hogy ha valamilyen alkalmas súlyozással a konfigurációs térnek a szummához nagyobb hozzájárulást adó tagjai (vagyis az alacsony potenciális energiájú konfigurációk) gyakrabban kerülnek a mintába, mint a kis járulékot adó tagok, akkor a konfigurációs tér mintául vett pontjainak a száma, és így a számítás idő- és memóriaigénye is jelentős mértékben lecsökkenhet. A mintavétel során alkalmazott súlyozást az átlagoláskor nyilván kompenzálni kell, vagyis ha az i -edik pontot w_i valószínűséggel választjuk ki, akkor ennek a konfigurációnak az átlaghoz való hozzájárulását w_i -vel osztani kell. Ily módon II.2.12. helyett a következőket írhatjuk:

$$\langle M \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^k M_i(\underline{r}^N) \frac{\exp(-\beta U_i(\underline{r}^N))}{w_i(\underline{r}^N)}}{\sum_{i=1}^k \frac{\exp(-\beta U_i(\underline{r}^N))}{w_i(\underline{r}^N)}}. \quad (\text{II.2.13})$$

Súlyozzuk a mintavételt éppen a Boltzmann-faktor szerint, azaz legyen

$$w_i(\underline{r}^N) = \exp(-\beta U_i(\underline{r}^N)). \quad (\text{II.2.14})$$

Ekkor II.2.13. jelentősen egyszerűsödik:

$$\langle M \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^k M_i(\underline{r}^N)}{k}. \quad (\text{II.2.15})$$

Vagyis ahelyett, hogy egyenletes valószínűséggel vennénk mintát a konfigurációs térben, majd a

Boltzmann-faktor szerinti súlyozással átlagolnánk azokat, a Boltzmann-faktor szerinti valószínűséggel választjuk ki a mintapontokat és az átlagolásnál egyforma súllyal vesszük őket figyelembe.

Ezt a mintavételezést gömbszimmetrikus részecskék esetén a Metropolis Monte Carlo módszer a következő módon valósítja meg. Induljunk el a konfigurációs tér egy tetszőlegesen választott pontjából. (Kiindulási konfigurációnak általában a részecskék szabályos rácsszerű elrendeződését szokták használni, de gyakori a véletlenszerű elrendeződés is. A számítás idejével való takarékoskodás szempontjából a legcélszerűbb a szimulációt valamilyen egyensúlyi konfigurációból indítani, amennyiben ilyen konfiguráció rendelkezésre áll.) Ezután a szimuláció egy-egy lépése során egy-egy (általában véletlenszerűen kiválasztott) részecskét véletlen irányba és adott maximális távolságon belül véletlen távolságra próbálunk meg elmozdítani az alábbi egyenlet szerint:

$$r'_{ij} = r_{ij} + \Delta r^{\max} \xi_i . \quad (\text{II.2.16})$$

Itt r'_{ij} jelenti az elmozdítani próbált i -edik részecske mozdítás utáni, r_{ij} pedig a mozdítás előtti j -edik koordinátáját, $\Delta r^{\max}$ az elmozdítás maximálisan megengedett távolságát, ξ_i pedig egy 0 és 1 közé eső, egyenletes valószínűséggel generált véletlenszám. Ezt a megkísérelt mozdítást azután

$$P_{\text{elf}} = \min \left(1, \exp \left(-\beta \Delta U(\underline{r}^N) \right) \right) \quad (\text{II.2.17})$$

valószínűséggel fogadjuk el. (Más szóval, ha a rendszer potenciális energiája csökkent a mozdítás által, akkor az új konfigurációt mindenképpen elfogadjuk, ha viszont a potenciális energia nőtt akkor csak $\exp(-\beta(U(\underline{r}'^N) - U(\underline{r}^N)))$ valószínűséggel fogadjuk el. A gyakorlatban úgy járunk el, hogy az $\exp(-\beta(U(\underline{r}'^N) - U(\underline{r}^N)))$ faktort egy 0 és 1 közé eső egyenletes eloszlású véletlenszámmal hasonlítjuk össze, és a mozdítást akkor fogadjuk el ha e két érték közül a véletlenszám a kisebb.) Ha a mozdítást elfogadtuk, akkor az új konfigurációt tekintjük kezdetinek, és így ismétljük meg az egész eljárást. A mintavételezést akkor lehet elkezdni, ha a rendszer potenciális energiája a kezdeti rohamos csökkenés után egy adott érték körül fluktuálni kezd. Molekuláris rendszerek esetén a részecskék translációja mellett szükség van orientációjuk véletlenszerű megváltoztatására is olymódon, hogy ne rontsuk el a konfigurációs tér pontjainak a Boltzmann-faktor szerinti súlyozását a mintavétel során. Ennek egy lehetséges egyszerű módja a következő [1,42]. A kiválasztott molekulát elforgatjuk egy, a molekula

alkalmasan választott pontján (középpontján) átmenő és a szimulációs doboz valamely élével párhuzamos tengely körül egy adott $\Delta\alpha^{\max}$ maximális értéknél kisebb véletlen szöggel. (A három lehetséges tengely közül az elforgatás tengelyét szintén véletlenszerűen választjuk ki.) Flexibilis molekulamodellek használata esetén az egyes molekulák geometriáját is időről időre meg kell változtatni a szimulációban, szintén úgy hogy a konfigurációs tér pontjai közül továbbra is a Boltzmann-eloszlásnak megfelelően vegyünk mintát [1].

Most lássuk be, hogy az így végrehajtott mintavételezés valóban a II.2.14. egyenlet szerinti súlyozással történik [40,43]. Mivel minden részecske 0-tól különböző valószínűséggel mozdítható el egy $2\Delta r^{\max}$ élhosszúságú kockán belül bármelyik pontba, illetve forgatható el egy $2\Delta\alpha^{\max}$ széles szögtartományon belül bármilyen szöggel, így nyilvánvaló hogy megfelelő számú mozdítás után bármelyik részecske a teljes szimulációs doboz bármelyik pontjába eljuthat és bármilyen orientációt felvehet, vagyis a fenti módon a konfigurációs tér bármely pontja bekerülhet a mintába. Tekintsük a vizsgált rendszernek egy kanonikus sokaságát, azaz nagyon sok, N részecskét tartalmazó, V térfogatú és T hőmérsékletű rendszerből álló halmazt. Közelítsük a konfigurációs teret egy véges sok pontból álló, Γ -val jelölt $3N$ dimenziós térrel. (Ily módon a rendszer csak véges sok mikroállapotba kerülhet.) Jelölje v_i a sokaságban azoknak a rendszereknek a számát, amelyek a Γ tér i -edik pontjában vannak. Most tehát azt kell belátni, hogy elegendően sok szimulációs lépés után a

$$v_i \sim \exp(-\beta U_i(r^N)) \quad (\text{II.2.18})$$

szerinti eloszlás alakul ki.

Végezzünk most sokaságunk mindegyik rendszerében egy-egy mozdítási kísérletet. Jelöljük P_{ij} -vel annak a valószínűségét, hogy egy rendszert a Γ tér i -edik pontjából a j -edik pontjába próbáljuk mozdítani. Nyilvánvaló, hogy mivel egy adott részecskét a körülötte lévő $2\Delta r^{\max}$ élhosszúságú kocka bármelyik pontjába egyforma valószínűséggel próbálhatunk elmozdítani, ezért, feltéve hogy a régi és az új hely körüli kockában azonos számú pont van, teljesül a

$$P_{ij} = P_{ji} \quad (\text{II.2.19})$$

egyenlőség. Azt, hogy a két kockában (a részecske mozdítás előtti és utáni helye körüli $2\Delta r^{\max}$

élhosszúságú kockában) közelítőleg ugyanannyi pont legyen, az biztosíthatja, ha a Γ tér elegendően sok pontból áll (elég finom a konfigurációs tér felosztása), hiszen ha Γ pontjainak a száma tart a végtelenhez (és így Γ tart a valódi konfigurációs térhez) akkor ez az egyenlőség egzaktul megvalósul. A molekulák fent leírt módon végzett forgatására ez a gondolatmenet analóg módon alkalmazható.

Tegyük fel most, hogy valamely s és t mikroállapotokra

$$U_t(\underline{r}^N) > U_s(\underline{r}^N). \quad (\text{II.2.20})$$

Ekkor azoknak a rendszereknek a száma amelyeket sikerült a t pontból az s pontba mozdítani, $v_t P_{ts}$ lesz, hiszen ezzel a mozdítással a rendszer alacsonyabb potenciális energiájú mikroállapotba kerül. Azoknak a rendszereknek a száma azonban, amelyeket az s -edik pontból a t -edikbe sikerült vinni, $v_s P_{st} \exp(-\beta(U_t(\underline{r}^N) - U_s(\underline{r}^N)))$ lesz, mivel az energia növekedésével járó mozdítási kísérleteket csak $\exp(-\beta(U_t(\underline{r}^N) - U_s(\underline{r}^N)))$ valószínűséggel fogadjuk el. Ezek után már megadhatjuk, hogy mennyivel nőtt az s állapotban lévő rendszerek száma a t állapotban lévők rovására. Jelöljük ezt a számot Δ_{ts} -sel. Ekkor a fentiek alapján II.2.19. felhasználásával

$$\Delta_{ts} = P_{ts} \left(v_t - v_s \left(\exp(-\beta(U_t(\underline{r}^N) - U_s(\underline{r}^N))) \right) \right). \quad (\text{II.2.21})$$

Ha Δ_{ts} pozitív, akkor a II.2.21. egyenlet alapján, felhasználva hogy $P_{ts} \geq 0$

$$\frac{v_t}{v_s} \geq \frac{\exp(-\beta U_t(\underline{r}^N))}{\exp(-\beta U_s(\underline{r}^N))} \quad (\text{II.2.22})$$

adódik. Mivel ekkor az s állapotban lévő rendszerek száma a lépés során a t állapotban lévők rovására nőtt, ezért v_t értéke csökkent, v_s nőtt, és így a v_t/v_s hányados értéke csökkent. Hasonló megfontolás alapján ha Δ_{ts} negatív, akkor

$$\frac{v_t}{v_s} \leq \frac{\exp(-\beta U_t(\underline{r}^N))}{\exp(-\beta U_s(\underline{r}^N))}, \quad (\text{II.2.23})$$

ekkor viszont a v_t/v_s hányados értéke nő a mozdítással. Ez a megfontolás természetesen érvényes akárhány mozdításra is, és elegendő számú mozdítás elvégzése után a hányados értéke az

$\exp(-\beta U_t(\underline{r}^N)) / \exp(-\beta U_s(\underline{r}^N))$ hányados értékéhez fog tartani. Ha ugyanis kezdetben a II.2.22 egyenlőtlenség állt fenn, és a v_t/v_s hányados valahány lépés után túlhaladja ezt a határértéket, akkor a folyamat iránya azonnal megfordul, vagyis v_t/v_s értéke nőni kezd, és viszont. Ezért elegendően sok mozdítás után a

$$\frac{v_t}{v_s} = \frac{\exp(-\beta U_t(\underline{r}^N))}{\exp(-\beta U_s(\underline{r}^N))} \quad (\text{II.2.24})$$

egyenlőség fog fennállni. Ez pedig azzal a már látott ténnyel együtt, hogy bármelyik mikroállapotból bármelyik mikroállapotba el lehet jutni véges sok mozdítással, éppen a II.2.18. egyenlettel megfogalmazott állítást adja, vagyis elegendő számú előzetes mozdítás után az így végrehajtott mintavétel valóban Boltzmann-mintavétel. Ez azt jelenti, hogy a szimuláció elején a rendszer potenciális energiája egy ideig csökken, majd amikor v_t/v_s tetszőleges t és s állapotokra eléri az $\exp(-\beta U_t(\underline{r}^N)) / \exp(-\beta U_s(\underline{r}^N))$ hányados értékét, a potenciális energia valamilyen egyensúlyi érték körül fluktuálni kezd. Ennek az állapotnak az elérése után, ami rendszertől függően általában 10^6 - 10^8 mozdítás után szokott bekövetkezni, lehet elkezdeni a mintavételezést.

II.2.3. Monte Carlo szimuláció izoterm-izobár sokaságon

Izoterm-izobár sokaságon olyan rendszerek sokaságát értjük, amelyekben az extenzív mennyiségek közül csak a részecskeszám N értéke azonos, a környezettel viszont a rendszerek nem csak energiát cserélhetnek, mint a kanonikus sokaság esetében, hanem térfogatukat is változtathatják a környezet rovasára, így a T hőmérséklet mellett a p nyomás is állandó lesz. Izoterm-izobár sokaságon Wood végzett elsőként MC szimulációt merev korongokra [44,45], majd McDonald terjesztette ki a módszert folytonos (Lennard-Jones) párpotenciálú részecskékre [46,47]. Izoterm-izobár sokaságon az előző fejezetben már vizsgált általános M mennyiség várható értéke II.2.2 helyett a következő alakú lesz [1]:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N!} \int_0^\infty \int \int M(\underline{r}^N, \underline{p}^N, V) P(\underline{r}^N, \underline{p}^N, V) d\underline{r}^N d\underline{p}^N dV. \quad (\text{II.2.25})$$

V jelenti a rendszer térfogatát, ami szerint nullától végtelenig (vagyis az összes lehetséges térfogatra) kell integrálni. A $P(\underline{r}^N, \underline{p}^N, V)$ valószínűségi sűrűségfüggvény alakja

$$P(\underline{r}^N, \underline{p}^N, V) = \frac{h^{-3N} \exp\left(-\beta(pV + E(\underline{r}^N, \underline{p}^N, V))\right)}{\Pi}, \quad (\text{II.2.26})$$

ahol Π az izoterm-izobár állapotösszeg:

$$\Pi = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_0^\infty \int \int \exp\left(-\beta(pV + E(\underline{r}^N, \underline{p}^N, V))\right) d\underline{r}^N d\underline{p}^N dV. \quad (\text{II.2.27})$$

A kanonikus sokaságnál alkalmazott gondolatmenet most a következő eredményre vezet, ha M most sem függ a részecskék impulzuskoordinátáitól:

$$\langle M \rangle = \frac{\int_0^\infty \int \int M(\underline{r}^N, V) \exp\left(-\beta(pV + U(\underline{r}^N, V))\right) d\underline{r}^N dV}{\int_0^\infty \int \int \exp\left(-\beta(pV + U(\underline{r}^N, V))\right) d\underline{r}^N dV}. \quad (\text{II.2.28})$$

Végezzük el az integrálokban a következő helyettesítést:

$$ds_i = V^{-1/3} dr_i. \quad (\text{II.2.29})$$

Ilymódon dimenziómentes koordinátákra térünk át, melyek a szimuláció során a rendszer térfogatától függetlenül változtathatók. Ekkor a II.2.28 egyenlet a következő alakot ölti:

$$\langle M \rangle = \frac{\int_0^\infty \int \int M(\underline{s}^N, V) V^N \exp\left(-\beta(pV + U(\underline{s}^N, V))\right) d\underline{s}^N dV}{\int_0^\infty \int \int V^N \exp\left(-\beta(pV + U(\underline{s}^N, V))\right) d\underline{s}^N dV}. \quad (\text{II.2.30})$$

Rendszerünk különböző állapotait most egy $3N+1$ dimenziós konfigurációs tér pontjainak tekinthetjük, ahol ezt a teret az $\underline{s}^N$ redukált koordináták és a rendszer V térfogata feszítik ki. A kanonikus Monte

Carlo módszerhez hasonlóan most is ennek a térnek elegendően sok pontjában számítjuk ki $M(\underline{s}^N, V)$ és $U(\underline{s}^N, V)$ értékét, és a II.2.30. egyenlet helyett ezen mintapontokban számított értékek szummázásával közelítjük $\langle M \rangle$ -t. A konfigurációs tér pontjai közül a kanonikus Monte Carlo szimulációhoz hasonlóan most is nagyobb gyakorisággal válogatjuk a mintába a szummákhoz nagyobb hozzájárulást adó pontokat, a mintavételt pedig szintén hasonló okokból az ún. "pszeudo Boltzmann-faktor" szerint súlyozzuk:

$$w_i(\underline{s}^N, V) = V_i^N \exp\left(-\beta(pV_i + U_i(\underline{s}^N, V))\right) = \exp\left(-\beta(pV_i + U_i(\underline{s}^N, V)) + N \ln(V_i)\right). \quad (\text{II.2.31})$$

A gyakorlatban ezért úgy kell eljárunk, hogy nem csak részecskéket mozgatunk a kanonikus Monte Carlo módszerhez hasonló módon, hanem esetenként a rendszer térfogatát, mint $(3N+1)$ -edik koordinátát is véletlen nagysággal megváltoztatjuk, miközben a részecskék $\underline{s}_i$ redukált koordinátáit, mint a maradék $3N$ változót változatlanul hagyjuk. Az egyes lépéseket

$$P_{\text{elf}} = \min\left(1, \exp\left(\Delta\left(-\beta(pV + U(\underline{s}^N, V)) + N \ln(V)\right)\right)\right) \quad (\text{II.2.32})$$

valószínűséggel fogadjuk el. (Látható, hogy ha a lépés során egy részecskét mozditunk el, és nem történik térfogatváltozás, akkor az elfogadás valószínűsége megegyezik a kanonikus esetben alkalmazottal.)

Az izoterm-izobár sokaságon végzett szimulációk jelentőségét az adja, hogy a vizsgált rendszer más termodinamikai sajátságai számíthatók ilymódon egyszerűen, mint kanonikus sokaság esetén. Míg például kanonikus szimulációknál a rendszer potenciális energiájának fluktuációjából a rendszer c_v izochor hőkapacitása számítható, addig izoterm-izobár sokaságon végzett szimulációval a rendszer entalpiájának ill. térfogatának fluktuációja segítségével a c_p izobár hőkapacitás ill. β_T izoterm kompresszibilitási együttható, az entalpia és a térfogat fluktuációjának keresztkorrelációjából pedig az α_p hőtágulási együttható számítható közvetlenül [1]. Kanonikus sokaság esetén a rendszer ρ sűrűsége állandó, ugyanakkor nyomása egy adott érték körül fluktuál. Azonban a gyakorlatban ez a várható nyomásérték csak igen nehézkesen és nagy pontatlansággal számítható. Izoterm-izobár sokaság esetén viszont a nyomás értéke állandó, és az egyszerűen és pontosan számítható sűrűség értéke fluktuál a várható értéke körül.

II.2.4. Monte Carlo szimuláció nagykanonikus sokaságon

A nagykanonikus sokaság, a kanonikus sokaságnak egy másik, az izoterm-izobár sokaságtól eltérő általánosítása olyan rendszerek együttesét jelenti, amelyek a környezettel nem csak energiát, hanem részecskét is cserélhetnek, így az egyes rendszerek T hőmérséklete mellett a részecskék μ kémiai potenciálja (több komponensű rendszer esetén mindegyik részecskefajtáé) is állandó lesz, miközben az extenzív állapotjelzők közül csak a rendszer V térfogatának értéke azonos a sokaság egyes rendszereiben. A nagykanonikus sokaságon dolgozó Monte Carlo módszert a 60-as – 70-es évek fordulóján fejlesztette ki egymástól függetlenül Norman és Filinov [48] illetve Adams [49,50]. A rendszerre jellemző valamely tetszőleges M mennyiség várható értéke most a II.2.2. illetve II.2.25. egyenletek helyett a következő alakban írható fel:

$$\langle M \rangle = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \iint M^N(\underline{r}^N, \underline{p}^N) P^N(\underline{r}^N, \underline{p}^N) d\underline{r}^N d\underline{p}^N \quad (\text{II.2.33})$$

A (részecskék N számától is függő) valószínűségi sűrűségfüggvény most a

$$P^N(\underline{r}^N, \underline{p}^N) = \frac{h^{-3N} \exp(-\beta(E^N(\underline{r}^N, \underline{p}^N) - N\mu))}{\Xi} \quad (\text{II.2.34})$$

alakba írható, ahol Ξ a nagykanonikus állapotösszeg:

$$\Xi = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iint \exp(-\beta(E^N(\underline{r}^N, \underline{p}^N) - N\mu)) d\underline{r}^N d\underline{p}^N. \quad (\text{II.2.35})$$

A kanonikus sokaságnál bemutatott gondolatmenet most nem vihető végig, mert az N szerinti szummázás miatt a $(2\pi m/h^2\beta)^{3N/2}/N!$ taggal a II.2.11. egyenlettel ellentétben most nem tudunk egyszerűsíteni. Most tehát, feltételezve, hogy M továbbra is csak a részecskék helykoordinátáitól függ, a II.2.29. egyenlet szerinti helyettesítéssel áttérve a skálázott koordinátákra, valamint a termikus de Broglie hullámhossz

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}} \quad (\text{II.2.36})$$

képletének a behelyettesítésével a II.2.33. egyenletet a

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \int M^N(\underline{s}^N) \exp(-\beta(U^N(\underline{s}^N) - N\mu)) d\underline{s}^N}{\sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \int \exp(-\beta(U^N(\underline{s}^N) - N\mu)) d\underline{s}^N} \quad (\text{II.2.37})$$

alakba írhatjuk. A mintavételezés során használt w_i súlyozást célszerű most is a pseudo-Boltzmann faktor szerint végezni:

$$\begin{aligned} w_i^N(\underline{s}^N) &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \int \exp(-\beta(U_i^N(\underline{s}^N) - N\mu)) = \\ &= \exp\left(N \ln\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right) - \ln(N!) - \beta(U_i^N(\underline{s}^N) - N\mu)\right). \end{aligned} \quad (\text{II.2.38})$$

A szimuláció során most a kanonikus sokaságon végzett Monte Carlo szimulációnál is alkalmazott részecskemozgatási lépések mellett időnként a részecskék számát is véletlenszerűen megváltoztatjuk, az egyes lépéseket pedig a

$$P_{\text{elf}} = \min\left[1, \exp\left(\Delta\left(N \ln\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right) - \ln(N!) - \beta(U^N(\underline{s}^N) - N\mu)\right)\right)\right] \quad (\text{II.2.39})$$

valószínűséggel fogadjuk el. A részecskemozgatási lépéseknél, azaz ha $\Delta N = 0$ ez a valószínűség a kanonikus Monte Carlo szimuláció lépéseinek elfogadási valószínűségére (II.2.17. egyenlet) egyszerűsödik. A gyakorlatban a részecskék számát egy lépésben célszerű $\Delta N = \pm 1$ értékkel megváltoztatni. $\Delta N = 1$ esetén a rendszer egy véletlenszerűen kiválasztott pontjába illesztünk egy új részecskét, és ezt a részecskehozzáadási lépést

$$P_{\text{elf}} = \min \left[1, \exp \left(\ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) - \ln(N+1) - \beta \Delta U + \beta \mu \right) \right] \quad (\text{II.2.40})$$

valószínűséggel fogadjuk el, míg a $\Delta N = -1$ esetben a rendszer egy véletlenszerűen kiválasztott részecskéjét eltávolítjuk, és ezt a változtatást a

$$P_{\text{elf}} = \min \left[1, \exp \left(-\ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) + \ln N - \beta \Delta U - \beta \mu \right) \right] \quad (\text{II.2.41})$$

valószínűséggel fogadjuk el. (A II.2.40. és II.2.41. egyenletek II.2.39-ből $\Delta N = \pm 1$ behelyettesítésével adódnak.)

A nagykanonikus sokaságon végzett Monte Carlo szimulációk során fellépő legkomolyabb technikai nehézség abból adódik, hogy viszonylag nagy sűrűségű rendszerek (pl. folyadékok) esetén a részecskehozzáadási lépést csak igen kis hatékonysággal lehet elvégezni, az ilyen lépések túlnyomó többségében ugyanis a hozzáadott részecske átfedésbe kerül a rendszerben már ott lévő részecskék némelyikével, és az így fellépő tasztítás a beillesztési kísérlet elvetéséhez vezet. E probléma kiküszöbölését szolgálja a módszer üreg szerinti irányítással végzett változata [51,52]. Ilyenkor a részecskehozzáadási lépés során a beillesztetni kívánt részecskét a rendszernek csak olyan pontjába próbáljuk beillesztetni, melyek egy R_{cav} sugarú üregben helyezkednek el (azaz tőlük R_{cav} távolságon belül nincs egyetlen részecske sem). A beillesztésre alkalmas pontokat véletlenszerűen kiválasztott vagy egy rács pontjaiban lévő tesztpontok sokaságának a vizsgálata segítségével keressük meg. Ekkor a beillesztéshez nem a rendszer teljes V térfogata áll a rendelkezésünkre, hanem csak a megfelelő üregek $P_{\text{cav}}^N V$ együttes térfogata, ahol P_{cav}^N annak a valószínűsége, hogy az N részecskét tartalmazó rendszer egy adott pontja éppen egy R_{cav} sugarú üreg belsejébe esik. Ezért az egyes lépések II.2.39. egyenlettel megadott elfogadási valószínűségében most a rendszer V térfogatát az üregek $P_{\text{cav}}^N V$ térfogatával kell helyettesíteni:

$$P_{\text{elf}} = \min \left[1, \exp \left(\Delta \left(N \ln \left(\frac{VP_{\text{cav}}^N}{\Lambda^3} \right) - \ln(N!) - \beta \left(U^N(\underline{s}^N) - N\mu \right) \right) \right) \right] \quad (\text{II.2.42})$$

P_{cav}^N értékét a vizsgált tesztpontok alapján egyszerűen becsülhetjük az üregben lévő és az összes vizsgált tesztpont hányadosával.

A nagykanonikus Monte Carlo szimuláció jelentőségét elsősorban az adja, hogy ily módon inhomogén rendszerek különböző, egymástól sok esetben többé-kevésbé elszigetelt tartományai (pl. szén nanocsövek belseje, úgynevezett „enzimzsebek”, membránok fejcsoporti rétege, adszorpciós rétegek illetve a vizsgált rendszer tömbfázisszerű részei) között a molekulák termodinamikai egyensúlya egyszerűen biztosítható. Problémát jelenthet a szimuláció során a kémiai potenciál értékének megválasztása, hiszen ez, ellentétben a rendszer nyomásával, hőmérsékletével vagy sűrűségével, kísérletileg nehezen hozzáférhető mennyiség. Ezért a gyakorlatban általában úgy szokás eljárni, hogy a kémiai potenciál értékének szisztematikus változtatásával rövid futásokból álló szimulációsorozatot végzünk, majd ez alapján a megfelelő kémiai potenciál értéket úgy választjuk ki, hogy az jól reprodukálja a rendszer tömbfázisszerű részének a sűrűségét.

II.2.5. Fázisegyensúlyok szimulációja, Monte Carlo szimuláció Gibbs sokaságon

Egymással egyensúlyban lévő tömbfázisú rendszerek szimulációjára dolgozta ki az előzőekben ismertetett, három különböző sokaságon működő Monte Carlo módszer összekapcsolásával az úgynevezett Gibbs sokaságon végzett Monte Carlo szimuláció módszerét Panagiotopoulos [53,54]. Ezen eljárás során a két tömbfázisú rendszert az őket elválasztó határfelület nélkül modellezzük, egyensúlyukat a szimuláció során végzett mozdítási kísérletek és az elfogadási kritériumaik alkalmas megválasztásával biztosítjuk.

Annak a feltétele, hogy két fázis egymással termodinamikai egyensúlyban legyen, (természetesen azon kívül hogy az egyes fázisok külön-külön, önmagukban is egyensúlyiak legyenek) az, hogy a rendszert jellemző összes intenzív termodinamikai állapotjelző értéke egyenlő legyen a két fázisban:

$$\begin{aligned}
T^I &= T^{II} \\
p^I &= p^{II} \\
\mu_i^I &= \mu_i^{II},
\end{aligned}
\tag{II.2.43}$$

ahol az I és II index az egyes fázisokra, a μ kémiai potenciál i indexe pedig az egyes részecskefajtákra utal. Mivel ezt először Gibbs vezette le 1875-ben [55], Panagiotopoulos tiszteletből a "Gibbs sokaság" nevet javasolta annak a sokaságnak, amely a II.2.43. egyenletrendszerrel kielégítő kétfázisú rendszerekből áll [53]. Látható, hogy a Gibbs sokaság alrendszerei, azaz az egyes fázisok környezetükkel hőt, térfogatot és részecskét is cserélhetnek, vagyis úgynevezett *általános* sokaságot alkotnak, melyen egyetlen extenzív állapotjelző értéke sem rögzített, viszont a T hőmérséklet, p nyomás és az egyes részecskefajták μ_i kémiai potenciálja is azonos a sokaság rendszereiben. A módszer egyik lehetséges változatában a rendszer teljes térfogata (azaz a két alrendszer térfogatának az összege) is változhat a környezet rovására, míg egy másik lehetséges változatban az egyes fázisok csak egymás rovására változtathatják a térfogatukat. Ha a teljes rendszerben a részecskék száma állandó (részecske tehát csak az egyik alrendszerből juthat át a másik alrendszerbe), valamint a teljes rendszer energiát cserélhet a környezetével (vagyis a teljes rendszerben a hőmérséklet értéke nem csak mindenhol azonos, hanem állandó is), akkor a fenti két esetben a teljes kétfázisú rendszerek izoterm-izobár (N, p, T) illetve kanonikus (N, V, T) sokaságot alkotnak. (Ilyen megfontolások alapján adták meg a Gibbs sokaságon dolgozó Monte Carlo módszerek egyik lehetséges levezetését 1989-ben Smit és munkatársai [56]. Szintén ők mutatták be azt is, hogy az $N \rightarrow \infty$ határesetben a Gibbs sokaság azonossá válik a kanonikus sokasággal [57].) Jelenleg a szimulációs gyakorlatban csak ezen a két fajta Gibbs sokaságon dolgozó Monte Carlo módszer használatos.

A Gibbs sokaságon dolgozó Monte Carlo szimuláció három különböző perturbációt használ. Az első fajta mozdítás megegyezik a kanonikus Monte Carlo módszer során használt lépéssel: az egyik alrendszer valamelyik részecskéjét a II.2.16. egyenlet szerint megpróbáljuk véletlenszerűen elmozdítani, a mozdítási kísérletet pedig a II.2.17. egyenlet szerinti valószínűséggel fogadjuk el. A második fajta perturbáció a térfogatváltoztatási lépés. Ebben a lépésben különbözik egymástól az (N, p, T) illetve (N, V, T) Gibbs sokaságon végzett szimuláció. Ha a teljes rendszer térfogatát állandó értéken tartjuk, akkor a két alrendszerben egyidejűleg végzünk azonos nagyságú és ellentétes előjelű

térfogatváltoztatást, ellenkező esetben a két rendszer térfogatát egymástól függetlenül változtatjuk. A lépést a II.2.32. egyenlet alapján a

$$P_{\text{elf}} = \min \left[1, \exp \left(-\beta (p\Delta V^I + p\Delta V^{\text{II}} + \Delta U^I + \Delta U^{\text{II}}) + N^I \ln \left(\frac{V_{\text{új}}^I}{V_{\text{régi}}^I} \right) + N^{\text{II}} \ln \left(\frac{V_{\text{új}}^{\text{II}}}{V_{\text{régi}}^{\text{II}}} \right) \right) \right] \quad (\text{II.2.44})$$

valószínűséggel fogadjuk el. Ha kanonikus Gibbs sokaságon végzünk szimulációt, akkor $\Delta V^{\text{II}} = -\Delta V^I$, és így a fenti kifejezés a

$$P_{\text{elf}} = \min \left[1, \exp \left(-\beta (\Delta U^I + \Delta U^{\text{II}}) + N^I \ln \left(\frac{V_{\text{új}}^I}{V_{\text{régi}}^I} \right) + N^{\text{II}} \ln \left(\frac{V_{\text{új}}^{\text{II}}}{V_{\text{régi}}^{\text{II}}} \right) \right) \right] \quad (\text{II.2.45})$$

alakra egyszerűsödik.

A harmadik fajta perturbáció az úgynevezett részecskeátviteli lépés. Ennek során véletlenszerűen kiválasztjuk az egyik alrendszert (legyen ez most a II jelű), és ennek az alrendszernek egy véletlenszerűen kiválasztott részecskéjét megpróbáljuk az I alrendszer egy véletlenszerűen kiválasztott pontjába elhelyezni. (Természetesen e lépés során a részecske nem megy át semmiféle fizikai értelemben vett határfelületen, egyszerűen az egyik rendszerből eltűnik, és a másik rendszerben ezzel egyidejűleg megjelenik.) Ennek a lépésnek az elfogadási valószínűsége a II.2.40. és II.2.41. egyenletek alapján a

$$P_{\text{elf}} = \min \left[1, \exp \left(-\beta (\Delta U^I + \Delta U^{\text{II}} + \mu^I - \mu^{\text{II}}) + \ln \left(\frac{V^I}{\Lambda^3} \right) - \ln \left(\frac{V^{\text{II}}}{\Lambda^3} \right) - \ln(N^I + 1) + \ln N^{\text{II}} \right) \right] \quad (\text{II.2.46})$$

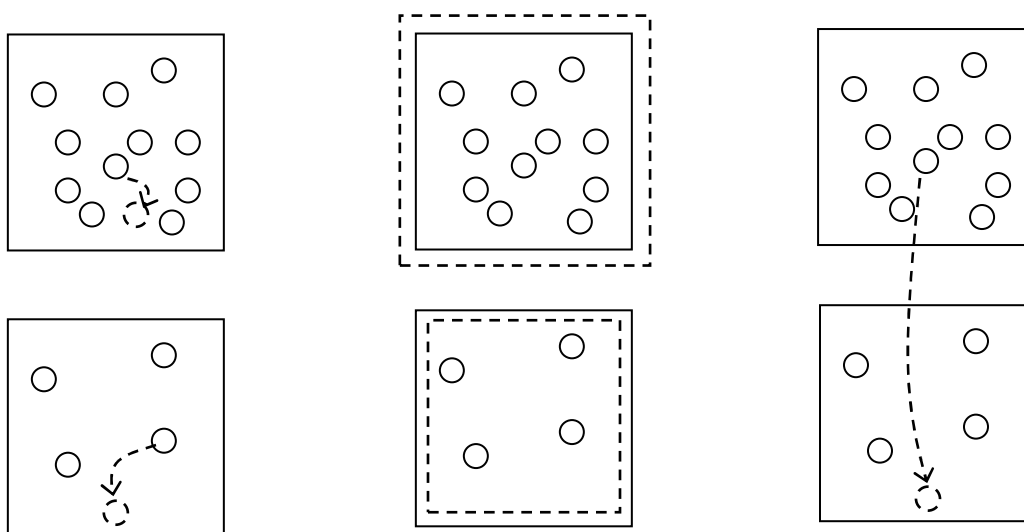
alakba írható. Mivel a II.2.43. egyenletrendszer utolsó egyenlete szerint minden részecskefajtára fennáll a $\mu^I = \mu^{\text{II}}$ egyenlőség, így a fenti egyenlet a

$$P_{\text{elf}} = \min \left[1, \exp \left(-\beta (\Delta U^I + \Delta U^{\text{II}}) + \ln \left(\frac{V^I}{V^{\text{II}}} \right) - \ln(N^I + 1) + \ln N^{\text{II}} \right) \right] \quad (\text{II.2.47})$$

alakra egyszerűsödik. A szimuláció során végzett háromféle perturbációt a II.2.1. ábra szemlélteti.

Rendszerünk akkor egyensúlyi, ha az egyes fázisok külön-külön egyensúlyban vannak és teljesül a II.2.43. egyenletrendszer. Az egyes alrendszerek belső egyensúlyát a kanonikus sokaságon végzett Monte Carlo módszerről mondottak alapján (II.2.2. fejezet) az első típusú perturbáció biztosítja. A két fázist jellemző intenzív állapotjelzők II.2.43. egyenlet szerinti egyenlőségét kétféle módon valósítjuk meg. Azoknak az állapotjelzőknek az egyenlőségét, amelyek értékét az egész Gibbs sokaságon rögzítettük (ilyen a hőmérséklet és izoterm-izobár Gibbs sokaság esetén a nyomás), közvetlenül azáltal tudjuk biztosítani, hogy az egyes mozdítások elfogadási valószínűségének képletébe (II.2.17, II.2.44. ill. II.2.47. egyenletek) mindig ezeket a szimuláció elején rögzített értékeket helyettesítsük be. Azoknak az intenzív állapotjelzőknek az egyenlőségét viszont, amelyek értéke a teljes Gibbs sokaságon nem rögzített (ilyen az egyes részecskefajták kémiai potenciálja és kanonikus Gibbs sokaság esetén a nyomás), indirekt módon tudjuk biztosítani a II.2.44. és II.2.46. egyenletekből a II.2.45. és II.2.47. egyenletekhez vezető egyszerűsítéseken keresztül. Ezeknek az állapotjelzőknek az értékét tehát nem csak hogy nem ismerjük, azok nem is állandóak a szimuláció során, hanem egy adott várható érték körül fluktuálnak. A II.2.45. és II.2.47. egyenletekkel felírt elfogadási szabályok alkalmazásával azonban biztosíthatjuk, hogy *ez a várható érték a két alrendszerben azonos legyen*.

II.2.1. ábra A Gibbs sokaságon végzett Monte Carlo szimuláció során alkalmazott háromféle perturbáció [58].



II.2.6. Fordított (Reverse) Monte Carlo szimuláció

A klasszikus számítógépes szimulációk során a molekulák közti kölcsönhatást leíró, ismertnek feltételezett (pár)potenciálok segítségével állítunk elő egyensúlyi mintakonfigurációkat. Ezeket a konfigurációkat elemezve a szimulált rendszer különféle (szerkezeti, termodinamikai, stb.) tulajdonságai számíthatók, és az így kapott mennyiségek közvetlenül összehasonlíthatók a kísérletileg mért adatokkal. A szimuláció során használt potenciálmodell választását csak a kísérleti és szimulációs eredmények jó egyezése igazolhatja. Ebben rejlik a szimulációs módszerek alkalmazásának legfőbb korlátja, hiszen a szimuláció során kulcsszerepet játszó potenciálfüggvények választása esetleges, alkalmasságuk pedig csak utólagosan ellenőrizhető. A fentiekből az is következik, hogy noha gyakorlati okokból egyre nagyobb teret hódítanak a különböző transzferábilis (vagyis az azonos csoportokat tartalmazó más-más molekulákra módosítás nélkül átvihető) potenciálok [10-15], szigorúan véve az utólagos igazolás egy-egy potenciált csak az adott rendszernek az adott termodinamikai állapotában történő szimulációjára "hitelesít".

Mindezek alapján felvetődik a kérdés: létezhet-e olyan szimulációs módszer, amely során egy vagy több mérhető tulajdonságot automatikusan, a potenciálok alakjához hasonló lényeges és csak utólagosan igazolható feltételezések nélkül lehet reprodukálni. Ilyen eljárás a McGreevy és Pusztai által 1988-ban kifejlesztett Reverse Monte Carlo (RMC) módszer [59] (a magyar nyelvű irodalomban a fordított Monte Carlo módszer elnevezés is elterjedt [43,60-62]), melynek alkalmazásával a vizsgált rendszer néhány kísérletileg mért, a részecskék koordinátái által tökéletesen meghatározott függvényét lehet reprodukálni anélkül, hogy a potenciálfüggvények alakjára vonatkozóan bármiféle feltételezést kellene tenni. Természetesen azáltal, hogy elkerüljük a potenciálfüggvények használatát, el is veszítjük az általuk hordozott információkat. Az RMC ezért önmagában nem alkalmas energetikai, termodinamikai jellegű mennyiségek számítására, belőle csak a vizsgált rendszer egyensúlyi szerkezetére vonatkozó információk nyerhetők.

Az RMC módszer, mint a neve is utal rá, technikailag igen hasonló a Metropolis-féle Monte Carlo szimulációhoz [40]. A szimulált részecskék itt is egy – általában kocka alakú – központi dobozban helyezkednek el, ami a II.1.1. fejezetben leírt módon el van látva periodikus

határfeltételekkel. A számítás során a hagyományos Monte Carlo módszerhez hasonlóan mintát veszünk a konfigurációs térből a részecskék véletlen mozgásával. A két módszer közötti lényeges különbség az a kritérium, ami szerint a konfigurációs tér lehetséges mintapontjainak a mintába való beválasztásáról (technikailag egy-egy megkísérelt részecskemozdítás elfogadásáról) döntünk. Ilymódon a két módszer lényegében a súlyozott mintavétel során használt súlyozásban különbözik egymástól. Kanonikus sokaságon végzett Metropolis-féle Monte Carlo szimuláció során a konfigurációs tér egyes pontjai $\exp(-\beta U(\underline{r}^N))$ -val arányos valószínűséggel kerülnek a mintába (II.2.14. egyenlet), és ilymódon a mintakonfigurációk energiája (az alkalmazott potenciáltól függő) Boltzmann-eloszlást követ. Ezzel szemben az RMC módszer alkalmazása során a cél néhány $f_1^{\text{exp}}(x)$, $f_2^{\text{exp}}(x)$, ..., $f_n^{\text{exp}}(x)$ kísérletileg mért függvény reprodukálása a mért függvények $\sigma_1(x)$, $\sigma_2(x)$, ..., $\sigma_n(x)$ véletlen kísérleti hibáján belül (feltételezve, hogy a mért függvényeket rendszeres hiba nem terheli). Mivel a véletlen kísérleti hiba normális eloszlású, így az RMC számítás során a konfigurációs térből olymódon kell mintát venni, hogy a mintapontokban számítható $f_1^{\text{RMC}}(x)$, $f_2^{\text{RMC}}(x)$, ..., $f_n^{\text{RMC}}(x)$ függvényeknek a kísérletileg mért $f_1^{\text{exp}}(x)$, $f_2^{\text{exp}}(x)$, ..., $f_n^{\text{exp}}(x)$ függvényektől való eltérései a függvények értelmezési tartományának minden pontjában éppen $\sigma_1(x)$, $\sigma_2(x)$, ..., $\sigma_n(x)$ szélességű normális eloszlást mutassanak. Ez a következőképpen valósítható meg [43,63]. Tételezzük fel, hogy mindegyik szimulált és kísérleti függvényt ugyanabban az m darab $x_1, x_2, \dots, x_m$ pontban hasonlítjuk össze. Az i -edik függvény j -edik pontjában a kísérleti és az RMC által szolgáltatott függvényértékek különbségét δ_{ij} -vel jelölve:

$$\delta_{ij} = f_i^{\text{exp}}(x_j) - f_i^{\text{RMC}}(x_j), \quad (\text{II.2.48})$$

annak a valószínűsége, hogy egy adott konfiguráció i -edik függvényének a kísérletitől való eltérése a j -edik pontban éppen δ_{ij} lesz, a fentiek alapján

$$P(\delta_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_i(x_j)} \exp\left(\frac{-\delta_{ij}^2}{2 \sigma_i^2(x_j)}\right). \quad (\text{II.2.49})$$

Annak a kiszámításához, hogy a konfigurációs tér egy adott $\underline{r}^N$ koordinátájú pontja milyen $P(\underline{r}^N)$ relatív gyakorisággal szerepeljen a mintában, össze kell szoroznunk az $\underline{r}^N$ konfigurációban az összes i és j pontokhoz tartozó $\delta_{ij}(\underline{r}^N)$ értékek valószínűségét:

$$P(\underline{r}^N) = \prod_{i=1}^n \prod_{j=1}^m P(\delta_{ij}(\underline{r}^N)). \quad (\text{II.2.50})$$

Behelyettesítve ide a II.2.49. egyenletet

$$P(\underline{r}^N) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi} \bar{\sigma}} \right)^{nm} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{\delta_{ij}^2}{\sigma_i^2(x_j)} \right) \quad (\text{II.2.51})$$

adódik, ahol

$$\bar{\sigma} = nm \sqrt{\prod_{i=1}^n \prod_{j=1}^m \sigma_i(x_j)}. \quad (\text{II.2.52})$$

A II.2.51. egyenletben szereplő pre-exponenciális faktor a szimuláció során konstans marad, ezt a továbbiakban C -vel, az exponensben szereplő kifejezés $-1/2$ faktor nélküli részét pedig χ^2 -tel jelöljük:

$$\chi^2(\underline{r}^N) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{(f_i^{\text{exp}}(x_j) - f_i^{\text{RMC}}(x_j))^2}{\sigma_i^2(x_j)}. \quad (\text{II.2.53})$$

Ekkor a II.2.51. egyenlet a következő alakba írható:

$$P(\underline{r}^N) = C \exp \left(\frac{-\chi^2(\underline{r}^N)}{2} \right). \quad (\text{II.2.54})$$

Látható tehát, hogy az RMC által megkívánt mintavételezés során a konfigurációs tér $\underline{r}^N$ pontjának a mintabeli gyakorisága $\exp(-\chi^2(\underline{r}^N)/2)$ -vel arányos, szemben a Metropolis-féle Monte Carlo módszernél alkalmazott, $\exp(-\beta U(\underline{r}^N))$ -val arányos gyakorisággal (lásd II.2.18. egyenlet). Vagyis az RMC módszerben a $\chi^2/2$ mennyiség analóg szerepet játszik a βU mennyiség Metropolis-féle Monte Carlo

szimulációkban betöltött szerepével. Így a II.2.2. fejezetben ismertetett gondolatmenet analógiája alapján az RMC módszer által kívánt eloszlás szerinti mintavételezés úgy valósítható meg, ha a részecskékkal végzett véletlenszerű mozdításokat a

$$P_{\text{elf}} = \min \left(1, \exp \left(\frac{-\Delta\chi^2(r^N)}{2} \right) \right) \quad (\text{II.2.55})$$

valószínűséggel fogadjuk el.

II.2.7. Szabadenergia számítása Monte Carlo szimulációval

A szabadenergia a termodinamika egyik kulcsmennyisége, hiszen kanonikus sokaságon a szabadenergia változása határozza meg, hogy egy folyamat spontán módon végbemehet-e vagy nem. Hasonlóképpen, a rendszer szabadenergiájának az ismerete szükséges annak a kérdésnek az eldöntéséhez is, hogy egy adott egyensúlyi állapot stabil vagy éppen metastabil. A szabadenergia számítása számítógépes szimulációval azonban komoly nehézségekbe ütközik. Egy adott rendszer A szabadenergiáját kanonikus sokaságon az

$$A = -k_B T \ln Q \quad (\text{II.2.56})$$

egyenlet segítségével adhatjuk meg, azaz kiszámításához – a II.2.11. egyenletben szereplő általános M mennyiséggel ellentétben – nem elég a fázistérnek csak a kellően alacsony energiájú részeit feltérképezni, hanem a teljes Q állapotösszeg ismeretére szükség van. Ez azonban gyakorlati okokból nem lehetséges, hiszen a szükséges számítások sok nagyságrenddel meghaladnák a jelenleg rendelkezésre álló számítási kapacitásokat. Lehetséges azonban két, egymástól nem túl távoli állapot közötti szabadenergia-különbség kiszámítása, hiszen ekkor csak a két rendszer fázistérének az egymástól nem elhanyagolható mértékben eltérő (azaz általában a kellően alacsony energiájú) részeit kell feltérképeznünk. A legfontosabb szabadenergia-számító szimulációs módszereket foglalja össze ez a fejezet.

II.2.7.1. A termodinamikai integrálás módszere

Definiáljunk az X-szel és Y-nal jelölt két állapot (melyek szabadenergiájának különbségét kívánjuk kiszámítani) között egy λ csatolási paramétert, melynek értéke 0 és 1 között változhat. A $\lambda = 0$ eset megfelel az X (kiindulási), míg $\lambda = 1$ az Y (vég-) állapotnak. A λ paraméter tehát azt a folytonos, gyakran fiktív utat írja le, amely mentén rendszerünket az X állapotból az Y állapotba visszük olymódon, hogy közben a rendszer szabadenergiája folytonosan változik [64]. Ekkor a két állapot közötti szabadenergia-különbség a

$$\Delta A = A_Y - A_X = \int_0^1 \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \quad (\text{II.2.57})$$

alakban írható fel. A II.2.9. és II.2.56. egyenletek felhasználása után a II.2.57. egyenlet integrandusa a

$$\begin{aligned} \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} &= -k_B T \frac{\partial \ln Q(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{-k_B T}{Q(\lambda)} \frac{\partial Q(\lambda)}{\partial \lambda} = \\ &= \frac{-k_B T \int \exp(-\beta U(\underline{r}^N, \lambda)) (-\beta) \frac{\partial U(\underline{r}^N, \lambda)}{\partial \lambda} d\underline{r}^N}{\int \exp(-\beta U(\underline{r}^N, \lambda)) d\underline{r}^N} = \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \end{aligned} \quad (\text{II.2.58})$$

alakba írható fel, ahol a $\langle \dots \rangle_\lambda$ λ indexű zárójel az adott λ érték mellett végzett sokaságtárolást jelenti.

Végül a II.2.58. egyenletet II.2.57-be helyettesítve a keresett szabadenergia-különbséget a

$$\Delta A = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda \quad (\text{II.2.59})$$

egyenlet szerint számíthatjuk ki [65,66]. A számítás elvégzéséhez definiálnunk kell a választott λ utat az $U(\lambda)$ folytonos függvényen keresztül. A gyakorlatban a polinomiális út terjedt el [67]:

$$U(\lambda) = \lambda^k U_Y + (1 - \lambda)^k U_X. \quad (\text{II.2.60})$$

Ekkor a $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ mennyiséget az adott λ érték mellett végzett szimulációban a

$$\frac{\partial U}{\partial \lambda} = k \lambda^{k-1} U_Y - k (1 - \lambda)^{k-1} U_X \quad (\text{II.2.61})$$

egyenlet szerint számíthatjuk ki. A k kitevő szokásos választása ilyen számításokban $k = 4$ [65].

Érdemes megemlíteni, hogy amennyiben referenciarendszernek az egymástól végtelenül távol lévő, egymással nem kölcsönható molekulákból álló ideális gázt tekintjük, azaz $U_X \equiv 0$, akkor az adott λ érték mellett végzett szimulációban szereplő Boltzmann-faktort a $T^* = T/\lambda^k$ fiktív hőmérséklet bevezetésével az

$$\exp(-U(\lambda)/k_B T) = \exp(-U_Y \lambda^k / k_B T) = \exp(-U_Y / k_B T^*) \quad (\text{II.2.62})$$

alakba írhatjuk. Más szóval, az $U(\lambda)$ potenciállal T hőmérsékleten végzett szimuláció technikailag teljesen azonos a T^* fiktív hőmérsékleten a teljes U_Y potenciállal végzett szimulációval [65].

II.2.7.2. A szabadenergia perturbáció módszere

Az X és Y állapot közötti szabadenergia-különbséget most a

$$\begin{aligned} \Delta A = A_Y - A_X &= -k_B T \ln \frac{Q_Y}{Q_X} = -k_B T \ln \frac{\int \exp(-\beta U_Y(\underline{r}^N)) d\underline{r}^N}{\int \exp(-\beta U_X(\underline{r}^N)) d\underline{r}^N} = \\ &= -k_B T \ln \frac{\int \exp(-\beta U_Y) \exp(-\beta U_X) \exp(\beta U_X) d\underline{r}^N}{\int \exp(-\beta U_X) d\underline{r}^N} = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta(U_Y - U_X)) \rangle_X \quad (\text{II.2.63}) \end{aligned}$$

alakban írjuk fel [68], ahol az $\langle \dots \rangle_X$ X indexű zárójel az X állapotban végzett sokaságtárolást jelenti. Ilyenkor a szimulációt az X állapotban végezzük el – ekkor U_X értékét a szimuláció során generált mintakonfigurációkon egyszerűen kiszámíthatjuk –, majd a mintakonfigurációkat U_Y értékének kiszámításához ”transzformáljuk” az Y állapotba, vagyis mindazon molekulákat, melyek az X állapotban szerepelnek, kicseréljük a helyettük az Y állapotban szereplő molekulákra. (Ha tehát például a piridin és a metilpiridin molekula hidratációs szabadenergiájának a különbségét akarjuk kiszámítani,

akkor a szimulációt a piridin molekulával végezzük el, majd U_Y kiszámításához a mintakonfigurációkban a piridin molekulát metilpiridinre cseréljük ki [69].) Annak a feltétele, hogy a keresett szabadenergia-különbséget kellő pontossággal becsülhessük ily módon az, hogy legyenek olyan mintakonfigurációk, melyekben U_Y értéke elegendően alacsony, és amelyek így nem elhanyagolható hozzájárulást adnak a II.2.63. egyenletben szereplő sokaságátlaghoz. Ilyen konfigurációkat kellő számban azonban csak akkor találhatunk, ha az X és Y állapotok egymáshoz eléggé hasonlóak. Ellenkező esetben a számítást több lépésben kell elvégezni. Ehhez keresni kell egy X-hez kellően közeli 1, egy 1-hez kellően közeli 2, ..., majd végül egy Y-hoz kellően közeli N állapotot, és az X állapotú rendszert a páronként egymáshoz kellően közeli köztes állapotok sokaságán keresztül kell Y-ba transzformálni [66]. A keresett szabadenergia-különbséget ekkor a

$$\Delta A = A_Y - A_X = (A_Y - A_N) + \dots + (A_2 - A_1) + (A_1 - A_X) = -k_B T \ln \left[\frac{Q_Y}{Q_N} \dots \frac{Q_2}{Q_1} \frac{Q_1}{Q_X} \right] \quad (\text{II.2.64})$$

egyenlet szerint számíthatjuk ki, úgy, hogy az egyenletben szereplő összeg minden egyes tagjához tartozó szabadenergia-különbség értékét egy-egy külön szimuláció során határozzuk meg. (Meg kell jegyezni, hogy a számítás elvégzéséhez szükséges szimulációk száma a felére csökkenthető, ha az i -edik köztes állapotban végzett szimuláció alapján számítjuk ki mind az $(A_{i+1} - A_i)$, mind pedig az $(A_i - A_{i-1})$ tag értékét [66].)

A köztes állapotokat általában az X és Y állapot közötti lineáris út mentén választjuk ki, azaz egy adott λ értékkel jellemezhető köztes állapotban a potenciálfüggvény minden p paraméterét (pl. töltés, Lennard-Jones paraméterek, kötэшossz, kötэшszög...) a

$$p(\lambda) = \lambda p_Y + (1 - \lambda) p_X \quad (\text{II.2.65})$$

egyenlettel határozhatjuk meg. Végezetül meg kell jegyezni, hogy a fentiek alapján a termodinamikai integrálás tulajdonképpen megfelel egy végtelenül sok köztes állapoton keresztül haladó szabadenergia-perturbációnak, ahol a II.2.64. egyenlet véges sok tagból álló összegét helyettesíti a II.2.57. egyenlet integrálja.

II.2.7.3. A Widom-féle tesztrészecske-beillesztési módszer

Egy adott részecske oldatbeli kémiai potenciálja a

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (\text{II.2.66})$$

egyenlettel adható meg. Ha e mennyiség számításához a szimulált rendszerben lévő részecskék N számát eggyel megnöveljük, azaz $N \rightarrow N+1$ átmenetet végzünk, akkor az egyenletünkben szereplő differenciálhányadost különbségi hányadossal kell közelítenünk:

$$\mu \approx \Delta A = -k_B T (\ln Q_{N+1} - \ln Q_N) = -k_B T \ln \frac{Q_{N+1}}{Q_N}, \quad (\text{II.2.67})$$

ahol Q_{N+1} és Q_N az $N+1$ illetve N részecskéből álló rendszer állapotösszege. Áttérve a II.2.29. egyenlet szerinti skálázott koordinátákra, majd behelyettesítve a II.2.9. és II.2.36. egyenleteket II.2.67. az alábbiak szerint alakítható tovább:

$$\begin{aligned} \mu \approx \Delta A = -k_B T \ln \frac{Q_{N+1}}{Q_N} &= -k_B T \ln \frac{\frac{V^{N+1}}{\Lambda^{3N+3} (N+1)!} \int \exp(-\beta U^{N+1}(\underline{s}^{N+1})) d\underline{s}^N d\underline{s}_{N+1}}{\frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp(-\beta U^N(\underline{s}^N)) d\underline{s}^N} = \\ &= -k_B T \ln \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} - k_B T \ln \frac{\int \exp(-\beta U^{N+1}(\underline{s}^{N+1})) d\underline{s}^N d\underline{s}_{N+1}}{\int \exp(-\beta U^N(\underline{s}^N)) d\underline{s}^N}. \end{aligned} \quad (\text{II.2.68})$$

A fenti kifejezés első tagja az $(N+1)$ -edik részecske ideális gáz állapothoz tartozó μ_{id} kémiai potenciálja, míg a második tag az ehhez képesti μ_{ex} többlet kémiai potenciált adja meg az oldatban. Páronként additív potenciált feltételezve az $U^{N+1}(\underline{s}^{N+1})$ energia két tagra, az eredeti N részecske teljes $U^N(\underline{s}^N)$ potenciális energiájára, illetve az $(N+1)$ -edik részecskének az egyes molekulákkal való $u_{i,N+1}$ kölcsönhatási energiajárulékai összegére, U_{N+1} -re bontható fel:

$$U^{N+1}(\underline{s}^{N+1}) = U^N(\underline{s}^N) + \sum_i u_{i,N+1} = U^N(\underline{s}^N) + U_{N+1}. \quad (\text{II.2.69})$$

Ekkor az $(N+1)$ -edik részecske ideális gázhoz képesti többlet kémiai potenciálja, és így oldódási szabadenergiája az alábbi kifejezéssel adható meg:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ex}} \approx A &= -k_B T \ln \frac{\int \int \exp(-\beta U^N(\underline{s}^N)) \exp(-\beta U_{N+1}(\underline{s}^{N+1})) d\underline{s}^N d\underline{s}_{N+1}}{\int \exp(-\beta U^N(\underline{s}^N)) d\underline{s}^N} = \\ &= -k_B T \int \ln \langle \exp(-\beta U_{N+1}) \rangle_N d\underline{s}_{N+1}, \quad (\text{II.2.70}) \end{aligned}$$

ahol az $\langle \dots \rangle_N$ N indexű zárójel N részecske melletti sokaságátlagolást jelöl.

A Widom-féle teszt részecske-beillesztési módszer során tehát úgy járunk el, hogy a szimulációt N részecskével végezzük el, majd a szimuláció során nyert mintakonfigurációk mindegyikébe beillesztjük az $(N+1)$ -edik részecskét és kiszámítjuk annak a többi részecskével való kölcsönhatásából származó U_{N+1} energiáját. Az $(N+1)$ -edik részecske oldódási szabadenergiáját a II.2.70. egyenlet szerinti sokaságátlagolás elvégzésével kaphatjuk meg [70].

A fentiekből látható, hogy a Widom-féle teszt részecske-beillesztési módszer tulajdonképpen olyan egy lépésben végrehajtott szabadenergia-perturbációnak tekinthető, melynek során a vizsgált részecskét ideális gáz állapotból az oldatfázisba visszük. A szabadenergia-perturbációnál használt köztes állapotok hiányából adódó pontatlanságot az a tény kompenzálhatja, hogy a teszt részecskét ebben az esetben az eredeti rendszer tetszőleges pontjába beilleszthetjük, és így a II.2.70. egyenlet nem csak (a szimuláció során megvalósított) sokaságátlagolást tartalmazza, hanem a szimulált rendszer egy-egy mintakonfigurációjának sok pontjába végzett teszt-beillesztésre vonatkozó átlagolást is.

II.2.7.4. Az "umbrella sampling" módszere

Sok esetben merül fel az a kérdés, hogy hogyan változik a rendszer szabadenergiája valamilyen ξ inter- vagy intramolekuláris koordináta (pl. két részecske távolsága, torziós szög...) mentén. A szabadenergiának a ξ koordináta mentén történő változását leíró $A(\xi)$ függvényt az átlagerő potenciáljának nevezzük. Az átlagerő potenciálja a rendszer mikroállapotainak a ξ koordináta menti P

megvalósulási valószínűségéből számítható:

$$A(\xi) = -k_B T \ln P(\xi) + C, \quad (\text{II.2.71})$$

ahol az $A(\xi)$ függvény értékét $P(\xi)$ csak a C konstans erejéig határozza meg. Szimulációkból általában a $P(\xi)$ függvény közvetlenül meghatározható az adott ξ értékekhez tartozó egyensúlyi mintakonfigurációk számából. Előfordulhat azonban, hogy adott ξ értékeknél a P valószínűség olyan kicsi, hogy a $P(\xi)$ függvényt csak nagy pontatlansággal, vagy egyáltalán nem tudjuk meghatározni. Ilyenkor $A(\xi)$ kiszámítása érdekében a használt $U(\underline{r}^N)$ potenciálfüggvényt egy alkalmasan választott $W(\xi)$ torzító potenciállal megváltoztatjuk:

$$U^*(\underline{r}^N, \xi) = U(\underline{r}^N) + W(\xi), \quad (\text{II.2.72})$$

úgy, hogy az $U^*(\underline{r}^N)$ torzított potenciál használatával a kis valószínűségű ξ tartományok is kellő gyakorisággal kerüljenek a mintába [71].

Leggyakrabban az umbrella sampling eljárás harmonikus változata [72] használatos. Ekkor a $W(\xi)$ torzító potenciált

$$W(\xi) = k_w (\xi - \xi_0)^2 \quad (\text{II.2.73})$$

alakban írjuk fel, megnövelve a ξ_0 körüli állapotok mintába kerülésének a valószínűségét. Adaptív umbrella sampling [73] esetén a $W(\xi)$ torzító potenciált úgy választjuk meg, hogy a $P(\xi)$ valószínűségeloszlás minél egyenletesebb legyen – ilyenkor a megfelelő $W(\xi)$ torzító függvényt iterációval határozhatjuk meg, ahol egy-egy iterációs lépés egy-egy szimulációt jelent a megfelelő $W(\xi)$ próbafüggvénnyel.

Ha a szimulációt a $W(\xi)$ torzító potenciál segítségével végezzük el, akkor a szimuláció a szükséges $P(\xi)$ valószínűségeloszlás helyett csak a torzított $P_w(\xi)$ valószínűségeloszlást szolgáltatja. Ebből az átlagerő potenciálját az

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle(\xi) &= \frac{\langle A(\xi) \exp(+\beta W(\xi)) \rangle_{\text{W}}}{\langle \exp(+\beta W(\xi)) \rangle_{\text{W}}} = \frac{\int A(\xi, \underline{r}^{\text{N}}) \exp(+\beta W(\xi)) \exp(-\beta U(\underline{r}^{\text{N}})) \exp(-\beta W(\xi)) d\underline{r}^{\text{N}}}{\int \exp(-\beta U(\underline{r}^{\text{N}})) \exp(-\beta W(\xi)) d\underline{r}^{\text{N}}} = \\
&= \frac{\int A(\xi, \underline{r}^{\text{N}}) \exp(-\beta U(\underline{r}^{\text{N}})) d\underline{r}^{\text{N}}}{\int \exp(-\beta U(\underline{r}^{\text{N}})) d\underline{r}^{\text{N}}} \quad (\text{II.2.74})
\end{aligned}$$

egyenlet alapján tudjuk kiszámítani [73].