

II.3. A szimuláció során nyert konfigurációk analízisa

II.3.1. A párkorrelációs függvény és a szerkezeti tényező

Kanonikus sokaság esetén annak a valószínűsége, hogy a rendszert alkotó N részecske közül az első éppen az $\underline{r}_1$, a második az $\underline{r}_2$, ..., míg az N -edik az $\underline{r}_N$ helyvektorral jellemzett pontban van egyidejűleg (azaz a rendszert a konfigurációs tér $\underline{r}^N = (\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N)$ pontja reprezentálja), a

$$P_{(N)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N) = \frac{\exp(-\beta U(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N))}{\int \dots \int_N \exp(-\beta U(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N)) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \dots d\underline{r}_N} \quad (\text{II.3.1})$$

kifejezéssel adható meg [2]. Ha annak az eseménynek a valószínűségét kívánjuk kiszámítani, hogy az első részecske az $\underline{r}_1$, a második az $\underline{r}_2$, ..., míg a h -edik az $\underline{r}_h$ pontban van, függetlenül a $(h+1)$ -edik, $(h+2)$ -edik, ..., és N -edik részecske helyétől, akkor a II.3.1. egyenletet a $(h+1)$ -edik, $(h+2)$ -edik, ..., és N -edik részecske helye szerint a rendszer teljes térfogatára integrálni kell:

$$P_{(h)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_h) = \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N)) d\underline{r}_{h+1} d\underline{r}_{h+2} \dots d\underline{r}_N}{\int \dots \int_N \exp(-\beta U(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N)) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \dots d\underline{r}_N} \cdot \quad (\text{II.3.2})$$

Ha a vizsgált N részecske – mint a statisztikus mechanikai rendszerekben általában – egymástól megkülönböztethetetlen, akkor csak annak az eseménynek a valószínűségéről van értelme beszélni, hogy valamelyik részecske $\underline{r}_1$ -ben, egy másik $\underline{r}_2$ -ben, ..., végül pedig egy részecske $\underline{r}_h$ -ban van, míg a többi részecske akárhol lehet. Az ilyen konfiguráció megfigyelésének $\rho_{(h)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_h)$ valószínűségét a II.3.2. egyenletből a következő megfontolás alapján származtathatjuk [2]. Az N részecskéből $N!/h!(N-h)!$ -féleképpen választhatjuk ki azt a h számú részecskét, amelyek az adott $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_h$ pontokban vannak, és ezeket $h!$ módon tudjuk szétosztani a rendelkezésre álló h hely közt, vagyis

$$\rho_{(h)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_h) = \frac{N!}{(N-h)!} P_{(h)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_h) \cdot \quad (\text{II.3.3})$$

A $\rho_{(h)}(r_1, \dots, r_h)$ függvényt a rendszer h -ad rendű eloszlásfüggvényének nevezzük [2]. A II.3.3. egyenletbe behelyettesítve II.3.2-t, majd a rendszer teljes térfogatára integrálva a

$$\int \dots \int_h \rho_{(h)}(r_1, r_2, \dots, r_h) dr_1 dr_2 \dots dr_h = \frac{N!}{(N-h)!} \quad (\text{II.3.4})$$

egyenlethez jutunk, hiszen – mint II.3.2.-ből azonnal látszik – $\rho_{(h)}(r_1, \dots, r_h)$ egyre normált függvény.

Tekintsük a $h = 1$ esetet izotróp rendszerekben. Ekkor (az izotrópia miatt) $\rho_{(1)}(r_1) \equiv \rho_{(1)}$ konstans függvény, és így a rendszer teljes térfogatára számított integrálja $\rho_{(1)}V$. Másfelől ez az integrál a II.3.4. egyenlet miatt éppen N , vagyis ekkor $\rho_{(1)} = N/V$ a rendszer átlagos részecskeszámsűrűsége. (Ezt a mennyiséget index nélküli ρ -val is szokás jelölni.)

Most tekintsük a $h = 2$ esetet. A $\rho_{(2)}(r_1, r_2)$ és $\rho_{(1)}(r_1)\rho_{(1)}(r_2)$ függvények hányadosát $g_{(2)}(r_1, r_2)$ -vel jelöljük és párkorrelációs függvénynek nevezzük. Izotróp esetben

$$g_{(2)}(r) = \frac{\rho_{(2)}(r)}{\rho_{(1)}^2}, \quad (\text{II.3.5})$$

ahol $r = |r_1 - r_2|$. (A párkorrelációs függvény jelölésére ilyenkor gyakran használatos az index nélküli $g(r)$ jelölés is.) Több komponensű rendszer esetén minden lehetséges A és B típusú részecskéből álló részecskepár eloszlását külön $g_{AB}(r)$ függvény írja le. Ezeket a párkorrelációs függvényeket parciális párkorrelációs függvényeknek nevezzük. A párkorrelációs függvény analógiájára definiálhatók a magasabbrendű (háromrészecske, négyrészecske, stb.) korrelációs függvények is. Általánosságban a h -részecske korrelációs függvény definíciója [2]:

$$g_{(h)}(r_1, r_2, \dots, r_h) = \frac{\rho_{(h)}(r_1, r_2, \dots, r_h)}{\rho_{(1)}(r_1) \rho_{(1)}(r_2) \dots \rho_{(1)}(r_h)}. \quad (\text{II.3.6})$$

Belátható, hogy izotróp folyadék esetében $g(r)$ megegyezik az egyes részecskéktől r távolságban tapasztalható $\rho(r)$ lokális részecskeszámsűrűségnek és a teljes rendszer átlagos ρ részecskeszámsűrűségének a hányadosával [2]:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho}. \quad (\text{II.3.7})$$

Annak az eseménynek a feltételes valószínűsége ugyanis, hogy r_2 -ben részecskét találunk, ha r_1 "foglalt" úgy írható fel, mint annak a valószínűsége, hogy r_1 -ben és r_2 -ben is részecske van, osztva annak a valószínűségével, hogy r_1 -ben található részecske. Itt természetesen valódi, 1-re normált valószínűségekről van szó, vagyis a fenti esemény valószínűsége izotróp rendszer esetén a $\rho_{(2)}(r)/N(N-1)$ és $\rho_{(1)}/N$ valószínűségek hányadosa. Másfelől ez a valószínűség nem más, mint az r_2 pontbeli részecskeszámsűrűség osztva a rendelkezésre álló részecskék számával, azaz $(N-1)$ -gyel (hiszen az N -edik részecske r_1 -ben található). Ilymódon

$$\frac{\frac{\rho_{(2)}(r)}{N(N-1)}}{\frac{\rho_{(1)}}{N}} = \frac{\rho(r)}{N-1}, \quad (\text{II.3.8})$$

ahonnan egyszerűsítés, mindkét oldal $(N-1)$ -gyel való szorzása és $\rho_{(1)}$ -gyel való leosztása, valamint $\rho_{(1)} = \rho$ és II.3.5. behelyettesítése után II.3.7. adódik.

A II.3.7. összefüggés alkalmazása nagymértékben megkönnyíti a párkorrelációs függvények kiszámítását a szimulációk során generált konfigurációkon, hiszen ez alapján $g(r)$ kiszámításához elegendő az egyes részecskék körüli r és $r+\Delta r$ sugarú gömbök által határolt gömbhéjban leszámolni az ott található részecskéket, az így kapott értéket átlagolni a rendelkezésre álló sokaságon, majd elosztani a gömbhéj térfogatával és a rendszer ρ átlagos részecskeszámsűrűségével.

A párkorrelációs függvény jelentőségét a számítógépes szimulációk során nyert konfigurációk analízisében az a tény adja, hogy e függvény nem csak a szimulációk során számítható egyszerűen, hanem kísérletileg, valamint a rendezetlen rendszerek szerkezetét leíró integrálegenletek segítségével elméleti úton is meghatározható. A különböző szórás-kísérletek (pl. röntgen- vagy neutrodiffrakció) során a párkorrelációs függvény szinuszos Fourier-transzformáltját, a szerkezeti tényezőt, több komponensű rendszer esetén az egyes részecskepárokra jellemző $s_{AB}(Q)$ parciális szerkezeti tényezők lineáris kombinációját, az úgynevezett teljes szerkezeti tényezőt:

$$S(Q) = \sum_{A=1}^k \sum_{B=1}^k x_A x_B f_A(Q) f_B(Q) s_{AB}(Q) \quad (\text{II.3.9})$$

lehet mérni, ahol Q a szórási változó:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad (\text{II.3.10})$$

λ a szórt részecskék hullámhossza, ϑ a szórási szög, k a különböző konstitúciós helyzetű atomok száma a mintában, x_A az A -dik típusú atom mólófrakciója, $f_A(Q)$ pedig ezen atom szóróképességét jellemző függvény, az úgynevezett szórási amplitúdó [74,75]. Az $S(Q)$ teljes szerkezeti tényezőből Fourier transzformációval számítható a $G(r)$ teljes párkorrelációs függvény:

$$G(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_0^\infty Q^2 S(Q) \frac{\sin Qr}{Qr} dQ, \quad (\text{II.3.11})$$

míg az $s_{AB}(Q)$ parciális szerkezeti tényezők és $g_{AB}(r)$ parciális párkorrelációs függvények egymásba a

$$s_{AB}(Q) = 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 [g_{AB}(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (\text{II.3.12})$$

illetve

$$g_{AB}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_0^\infty Q^2 s_{AB}(Q) \frac{\sin Qr}{Qr} dQ \quad (\text{II.3.13})$$

egyenletek szerint konvertálhatók. Abban az esetben, ha az f szórási amplitúdók Q -tól független konstansok (pl. neutrondiffrakció esetén), a $G(r)$ teljes párkorrelációs függvény a $g_{AB}(r)$ parciális párkorrelációs függvényekből a II.3.9. egyenlethez hasonló lineáris kombinációként számítható ki:

$$G(r) = 1 + \sum_{A=1}^k \sum_{B=1}^k x_A x_B f_A f_B [g_{AB}(r) - 1]. \quad (\text{II.3.14})$$

Az Ornstein-Zernike integrálegyenleten [76-78] alapuló elméleti számítások során a párkorrelációs függvény különböző közelítő, úgynevezett zárasi feltételek [79,80] segítségével az $U_2(r)$ párpotenciálból számítható ki [77,78]. A párkorrelációs függvény tehát központi szerepet játszik a rendezetlen szerkezetű kondenzált fázisok tulajdonságait vizsgáló elméleti, kísérleti és szimulációs módszerek összehasonlításában, és így a használt modellek illetve elméleti közelítések érvényességének ellenőrzésében (I.1. ábra).

A párkorrelációs függvény ismeretének további jelentőséget ad az a tény, hogy – páronként additív potenciált feltételezve (ez a feltétel a szimulációk során általában teljesül) – egyensúlyi rendszerek minden termodinamikai jellemzője kiszámítható a párpotenciál és a párkorrelációs függvény (több

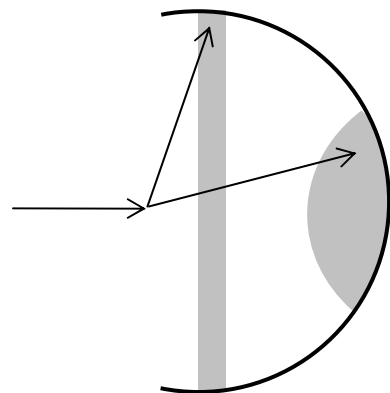
komponens esetén az összes lehetséges parciális függvény) együttes ismeretében [2]. Így például a rendszer teljes potenciális energiája az

$$U = 2\pi\rho N \int_0^{\infty} r^2 g(r) U_2(r) dr \quad (\text{II.3.15})$$

kifejezéssel adható meg ilyen módon.

II.3.2. Szögek és koszinuszaik eloszlása

A részecskék egymás körüli elrendeződésének, orientációjának, lokális szerkezetének jellemzésére az egyik legkézenfekvőbb eszköz különböző szögek (kötésszögek, hidrogénkötés szöge, adott molekula körül két szomszéd által bezárt szög, szomszédos molekulákhoz kötött vektorok által bezárt szög...) eloszlásának a vizsgálata. Szögeloszlások számításakor azonban mindig figyelembe kell venni azt az elvet, hogy az adott szöget alkotó vektorok véletlenszerű relatív orientációjához egyenletes eloszlásnak kell tartoznia. Három dimenzióban ez azt jelenti, hogy az eloszlás számítása során a vizsgált teljes szögtartományt úgy kell felosztani kisebb intervallumokra, hogy ezekhez az intervallumokhoz az egyik vektor végpontjából kiindulva a másik vektor végpontja által bejárható gömbfelszín azonos területű darabjai tartozzanak (II.3.1. ábra). E feltételt egyszerűen megvalósíthatjuk, ha az adott szög koszinuszát tekintjük független változónak, és a teljes koszinusz tartományt egyenletesen osztjuk fel. (A teljes szögtartomány szög szerint egyenletes beosztása esetén az egyes gömbövek területe helyett a szélességük lenne egyforma.) Két dimenzióban, mivel a körvonal adott darabjának hossza arányos a hozzá tartozó középponti szöggel, a független változó célszerű választása maga a vizsgált szög, ekkor a teljes vizsgált szögtartományt kell egyenletesen felosztani az eloszlás számításához.



II.3.1. ábra Három dimenzióban a szögeloszlás számításakor a vizsgált szögtartományt úgy kell felosztani kisebb intervallumokra, hogy azokhoz az egyik vektor végpontjából kiindulva a másik vektor végpontja által bejárható gömbfelszín azonos területű darabjai tartozzanak.

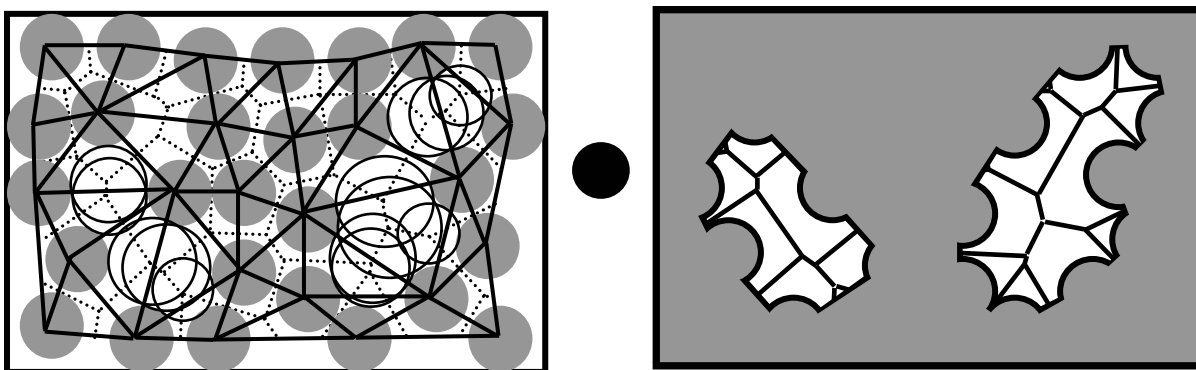
II.3.3. Voronoi analízis

Az atomok lokális szerkezetének, illetve az atomok közötti üregek tulajdonságainak vizsgálatára igen alkalmas lehet a Voronoi poliéderek [81] módszere. A kristálytanban Wigner-Seitz cellának is nevezett Voronoi poliéder azon pontok mértani helye a térben, melyek közelebb vannak egy adott atom középpontjához, mint a rendszer bármelyik másik atomjához [81]. Ezért az egyes atomok Voronoi poliéderei a teret hézag- és átfedésmentesen töltik ki. A Voronoi poliédereket a szomszédos atomok közti szakaszokat merőlegesen felező síkok határolják. A poliéder egy-egy lapja ezek alapján azon pontok mértani helye, melyek a poliéder központi atomjától és egy szomszédjától azonos távolságra esnek, minden más atomtól pedig ennél távolabb vannak. Ezért egy adott atom Voronoi poliéderének mérete és alakja sok információt hordoz az adott atom lokális környezetére vonatkozóan. A poliéder térfogatával például megbecsülhetjük az adott atomnak a szomszédai között rendelkezésére álló teret, míg a térfogat reciproka az adott atom körüli lokális sűrűség mértéke lehet. A Voronoi poliéder lapjai egyértelműen kijelölik egy adott atom geometriai szomszédait: két atom akkor szomszédos, ha Voronoi poliédereiket közös lap határolja. Mivel közelebbi szomszédok esetén ez a közös lap általában nagyobb területű, a Voronoi poliéder alakja (a nagyobb és kisebb lapok száma és elrendeződése) a molekula lokális környezetének a szimmetriájára utal. Ezt leggyakrabban az η aszfericitási paraméterrel [82] szokás jellemezni:

$$\eta = \frac{S^3}{36\pi V^2}, \quad (\text{II.3.16})$$

ahol S a poliéder felszíne, V pedig a térfogata. A fenti definíció értelmében η értéke gömbre éppen 1, míg η nagyobb értékei a gömbalaktól való egyre nagyobb eltérést (azaz a lokális környezet egyre kevésbé gömbszimmetrikus voltát) jelzik.

A Voronoi poliéder élei három, csúcsai pedig négy atomtól esnek egyenlő távolságra, míg a többi atom mindegyikétől távolabb vannak, mint e háromtól ill. négytől. Ezért a Voronoi poliéderek csúcsai jelölik ki a rendszerben azokat a pontokat, melyek körül a legnagyobb sugarú gömbszerű vakanciák találhatók – e pontokból ugyanis bármilyen irányba teszünk egy végtelenül kis lépést, a négy atom legalább egyikéhez közelebb kerülünk. A Voronoi poliéder minden csúcsához tehát hozzárendelhetjük



II.3.2. ábra A rendszer adott R_{prob} sugarú próbagömb (középen) számára hozzáférhető üregeinek keresése a Voronoi-poliéderek segítségével.

az ott található elemi, gömbszerű vakancia R_i sugarát, azaz a csúcs és a poliéder központi atomjának a távolságát. A rendszerben található összes komplex üreg ilyen elemi vakanciák együtteséből áll.

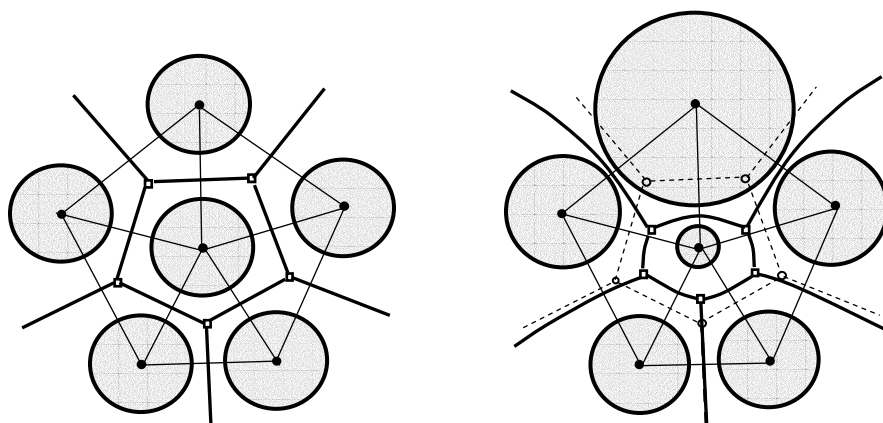
Az üregek fizikai szempontból hasznos definíciójához szükség van egy segédparaméter bevezetésére: üreg alatt általában olyan üres (atomok által le nem fedett) térrészt értünk, mely egy adott R_{prob} sugarú próbagömb számára minden pontján hozzáférhető [83,84]. Nagyobb próbatettel természetesen kisebb üregeket találunk rendszerünkben, míg nulla sugarú próbagömb esetén a rendszerben található teljes üres tér egyetlen üreget alkot.

Két szomszédos elemi vakancia a Voronoi-csúcsaikat összekötő Voronoi-él mentén csatlakozhat egymáshoz. Az él mentén az üreg sugara az élt meghatározó három atom síkjában a legkisebb, azaz itt van az üreg legszűkebb keresztmetszete. E pontnak a három atom bármelyikétől való távolsága megadja az élre jellemző szűk keresztmetszet R_b sugarát. Egy adott rendszer összes, R_{prob} sugarú próbagömb számára hozzáférhető üregét ezek alapján egyszerűen megkereshetjük. A rendszer Voronoi poliédereinek élei egy hálózatot alkotnak, és e hálózaton az élek minden olyan összefüggő klasztere, melyben minden él R_b sugarára fennáll az $R_b \geq R_{\text{prob}}$ reláció egy-egy üreget reprezentál. Az így meghatározott komplex üregek mellett hozzáférhető még a próbagömb számára minden olyan elemi vakancia is, melyből ugyan nem indul ki R_{prob} -nál nagyobb szűk keresztmetszeti sugárral jellemezhető él, mégis fennáll rá az $R_i \geq R_{\text{prob}}$ egyenlőtlenség. A rendszer adott sugarú próbagömb számára hozzáférhető üregeinek Voronoi-poliéderek segítségével való keresését illusztrálja a II.3.2. ábra.

Bonyolultabb, molekuláris rendszerek Voronoi-analízise több gyakorlati problémát is felvet. Ezek közül a legfontosabb az, hogy eltérő méretű atomok esetén a Voronoi poliéder fenti definíciója elveszíti fizikai tartalmát: az atomok középpontjai közé húzott felezőmerőleges sík (a Voronoi poliéder lapja)

extrém esetben akár bele is vághat valamelyik atomba, és így egy adott atom Voronj poliédere (azaz elvileg az adott atom rendelkezésére álló térrész) akár egy másik atom egy részét is tartalmazhatja. Annak érdekében, hogy ezt a problémát a Voronj poliéderek fenti, előnyös tulajdonságait minél jobban megtartva kiküszöböljük, vezették be a Voronj S-régió fogalmát [83,84]. Egy adott atom Voronj S-

régiója azon pontok mértani helye, melyek mindegyike közelebb van az adott atom *felszínéhez*, mint a rendszer bármelyik másik atomjához. (A Voronj S-régiók ismeretéhez természetesen szükség van az atomok sugarának a megadására is. A szimulációk során általában a Lennard-Jones σ paraméter felét szokás az atom sugarának tekinteni.) Azonos sugarú atomok esetén a Voronj S-régiók természetesen azonosak a klasszikus Voronj poliéderekkel, különböző méretű atomok esetén viszont a Voronj S-régiók felszínét nem sík lapok, hanem különböző másodrendű görbült felületek (hiperboloidok, stb.) alkotják. A klasszikus Voronj poliéderek általánosítását különböző méretű atomok esetére a II.3.3. ábra illusztrálja.



II.3.3. ábra A klasszikus Voronj poliéderek (bal oldali ábra) általánosítása különböző sugarú atomok esetére, a Voronj S-régiók definíciója (jobb oldali ábra).