

Vrabecz Attila

Folyadékok szerkezetének tanulmányozása
klasszikus szimulációk segítségével

című doktori értekezés tézisei

Témavezető:

Dr. Tóth Gergely

egyetemi adjunktus

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Kémia Doktori Iskola,

vezető: Dr. Inzelt György egyetemi tanár

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezet-kutatás program,

vezető: Dr. Surján Péter egyetemi tanár

2007

Bevezetés

Az aránylag könnyen hozzáférhető számítógépes kapacitásban megmutatkozó erőteljes növekedés (ld. Moore törvény) megkönnyítette a számítógépes szimulációk széleskörű elterjedését, ami egy új tudományos módszert hozott létre, a számítógépes kísérleteket. A valós anyagokat modellek váltják fel, amelyeket matematikai függvényekkel írunk le, majd ezeket a modelleket számítógép segítségével értékeljük ki.

A számítógépes szimulációkat a tudomány minden területén használják (fizika, kémia, biológia, anyagtudomány, stb.), a jövőben az alkalmazott tudományokban (gyógyszeripar, kémiai technológia, stb.) való felhasználás jelentős növekedésére is lehet számítani. A számítógépes szimulációk olyan kísérletek kiváltásában hasznosak, ahol a tanulmányozott rendszer egy egyszerű modellel leírható, ami azonban a vizsgált tulajdonságokra még megfelelő eredményt szolgáltat. A számítógépes szimulációk egy másik felhasználási területe rendszerek extrém körülmények közti vizsgálata, ahol kísérletek nem, nehezen vagy csak nagy költségekkel valósíthatók meg. A számítógépes szimuláció az elméletek és a kísérletek jellemzőit is magában hordozza, ugyanakkor ki is egészíti mindkettőt: az elméletek tesztelhetők az elméleti eredmények számítógépes eredményekkel való összevetésével, míg egy modell értékelhető a kísérleti eredmények és a számítógépes szimulációk összehasonlításával.

Célkitűzés

Ugyan az értekezés alapját képező tudományos közlemények szorosan nem függenek össze, a munka során alkalmazott tudományos módszer minden esetben azonos, a rendezetlen rendszerek szerkezetére összpontosít klasszikus szimulációk segítségével. Az értekezésben érintett három fő témakört az alábbiakban részletezem.

A folyadékok inverz tétele kimondja, hogy a folyadék szerkezete és a folyadékot alkotó részecskék között létezik egy egyértelmű kapcsolat. A tételnek különösen nagy elméleti jelentősége van részecske-párok kölcsönhatásaival leírható rendszerek esetében, ahol a szerkezetet jellemző függvény lehet a párkorrelációs függvény, vagy annak kísérleti megfelelője a szerkezeti függvény, a kölcsönhatás pedig klasszikus mechanikai effektív párpotenciál. Az inverz tétel gyakorlati alkalmazása az egyik irányban megoldott: a szerkezetet megkaphatjuk

molekuláris számítógépes szimulációval ismert kölcsönhatásokra. A másik irányban mindmáig nincs széles körben elfogadott módszer. Az értekezésem első részében mesterséges ideghálózat, mint nemlineáris közelítő eljárás alkalmazhatóságát vizsgáltam az inverz tétel a szerkezettől a potenciál irányába való alkalmazására.

Az értekezés második részében egy számítási kihívásra koncentráltam, nevezetesen aszimmetrikus kétkomponensű merevgömbi rendszerek szimulációjára, mivel az ilyen rendszerek nagy tudományos jelentőséggel bírnak és az irodalomban nem volt fellelhető egy kimerítő tanulmány nagy méretarányokra, különösen a párkorrelációs függvények tekintetében. Ez egy számításilag nehéz probléma mivel a részecskék száma köbösen nő a méretarányal. Kifejlesztettem egy optimalizált molekuláris dinamikai kódot 1:5 és 1:10 méretarányú rendszerekre figyelembe véve a manapság hozzáférhető személyi számítógépek jellemzőit. Eredményeim jó alapot szolgáltattak kétkomponensű rendszerek különféle elméleteinek és közelítéseinek ellenőrzésére.

Rövidtávú potenciállal leírható rendszerek szimulációjának számításigénye a széles körben ismert és viszonylag egyszerű algoritmusokkal lineárisan nő a részecskeszám függvényében, amíg hosszútávú kölcsönhatások jelenlétében ez a függés négyzetes vagy még meredekebb. Több, ennél hatékonyabb megoldás létezik, főleg Coulomb rendszerekre. Az eljárások egy része meglehetősen bonyolult program kódot igényel, vagy az eljárás alkalmazhatósága korlátozott, pl. csak különösen nagy rendszerekre alkalmazható. Értekezésem harmadik részében a Coulomb erő egy olyan parametrizálását szeretném bemutatni, mely könnyen beilleszthető rövidtávú kölcsönhatások szimulációjára fejlesztett kódokba.

Alkalmazott módszerek

A mesterséges ideghálózatok az inverz tételnek megoldására való alkalmazhatóságára egy hagyományos, felügyelt betanítású, egyrétegű hálózatot használtunk. A bemenő adatok molekuláris dinamikai szimulációkkal generált szerkezeti függvény - párpotenciál párok voltak. Három különböző típusú potenciált vizsgáltunk: Lennard-Jones, Morse és Buckingham potenciálokat. Összesen 2000 párt használtam a hálózat betanítására, a hálózat teljesítményét további 200 páron teszteltem. Az optimális betanítás eléréséhez sok tényezőt figyelembe vettem, pl. a rejtett neuronok száma, célfüggvény módosítások, stb.

A kétkomponensű merevgömbi rendszerek szimulációjának esetében az egyszerűbb Monte Carlo technikával indultam, az így kapott szimulációs eredmények a molekuláris dinamika felé fordították a figyelmemet. Kifejlesztettem egy algoritmust, ami a cella-lista módszert és a következő ütközési idők hagyományos számítását alkalmazza, de a részecskék aszimmetrikus méretének figyelembevételével azokat külön kezeli. A részecskék méretaránya 1:5 és 1:10 volt, a parciális térkitöltési hányadosok 0-tól 0,5-ig 0,1-es növekményekben változtak. Ezen rendszerekre elfogadható parciális párkorrelációs függvényeket nyertem, a korábbi tanulmányok többségével szemben a nagy-nagy parciálisokra is. Az adatok jó alapot szolgáltatottak az egykomponensű merevgömbi közelítés és a Percus-Yevick valamint a Rational Function Approximation elméleti módszerek összehasonlítására.

Az értekezés harmadik részében először egy elméleti problémával szembesültem: hogy kell az energiát periodikus rendszerekben felosztani cellán belüli és cellák közötti tagokra. Felhasználva a Monte Carlo és molekuláris dinamikai szimulációk ergodikus értelemben vett egyenlőségét numerikus számításokkal megmutattam, hogy a leginkább elfogadott definíció az egyedüli helyes formula. A Coulomb kölcsönhatást ezt követően ennek megfelelően cellán belüli és cellák közötti tagokra bontottam fel. Véletlenszerűen generáltam több adatsort, mindegyik ilyen adatsor 10000 távolságot tartalmazott. A kölcsönhatást és az erőket az Ewald- illetve a triviális szummázási módszerrel számítottam. A cellák közötti kölcsönhatásokat egyszerű polinomokkal és törtfüggvényekkel parametrizáltam. Az így kapott parametrizálást részletes összehasonlításnak vettem alá a korábbi eljárásokkal.

Eredmények és következtetések

1. Mesterséges ideghálózatokat sikeresen alkalmaztam a statisztikus mechanikai inverz probléma megoldására; 2000 szimuláció segítségével előállított párpotenciál - szerkezeti függvény párból álló halmaz segítségével betanított hálózat elfogadható mértékben adta vissza a párpotenciálokat, különösen a Lennard-Jones és Morse potenciálok esetében.
2. Kétkomponensű merevgömbi rendszerekre 1:5 és 1:10 méretarányánál egy széles és szisztematikusan felosztott mérettartományban párkorrelációs függvényeket számoltunk.

- a) A kétkomponensű merevgömbi szerkezet egykomponensű merevgömbi szerkezettel való közelítés felső határáról megállapítottam, hogy ez a közelítés nem alkalmazható, ha a nagy gömbök térkitöltési hányadosa kb. 0,2-nél nagyobb.
 - b) Tanulmányoztam a Percus-Yevick és Rational Function Approximation elméleti közelítő módszerek teljesítményét párkorrelációs függvények előállítására. Ezt a két módszert praktikus okok miatt választottam. Ezen elméleti módszerek teljesítménye meggyőző volt a kis-kis és a kis-nagy parciálisok esetében. Ezzel szemben a nagy-nagy párkorrelációs függvényeket csak nagyon durva közelítésként alkalmazhatjuk közepes és nagy sűrűségeknél. A két eljárás meglehetősen hasonló viselkedést mutat, de megjegyzendő hogy a Percus-Yevick módszer rosszabb közelítésnek bizonyult, mint a Rational Function Approximation eljárás.
 - c) Az 1:5 és 1:10 méretarányú adatok összehasonlításával azt a következtetést vontam le, hogy mind az egykomponensű közelítés mind az elméleti modellek egyre kevésbé sikeresek a kolloid mérettartomány felé haladva.
 - d) A tanulmány fontos eredményének tekinthető a tanulmányozott rendszerekre molekuláris dinamikai szimulációból kapott párkorrelációs függvények kontakt-értékei is.
3. Egyszerű eljárást dolgoztam ki Coulomb kölcsönhatás háromdimenziós periodikus rendszerekben való számítására.
- a) A számítások elvégzése előtt tisztáznom kellett, hogy egy cella energiáját hogy kell számolni egy periodikus rendszerben, mivel az irodalomban egymásnak ellentmondó definíciókat találtam. A levezetett egyenlet helyességét Monte Carlo és molekuláris dinamikai szimulációk segítségével bizonyítottam.
 - b) Megmutattam, hogy a Coulomb kölcsönhatás lényegi része, ami a 'minimal image convention'-on felüli többlet tag, könnyedén parametrizálható egyszerű függvényekkel. Ehhez hetedik rendig felmenő polinomok és racionális törtfüggvényeket használtam.

Publikációk

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

Tóth, G., Király, N., Vrabcz, A. *Pair potentials from diffraction data on liquids: A neural network solution*, Journal of Chemical Physics 123 (17), pp. 1-8, 2005

Vrabcz, A., Toth, G., *Simulation of binary hard-sphere systems with 1:5 and 1:10 size ratios*, Molecular Physics, 104 (12), pp. 1843–1853, 2006

A tézis negyedik fejezetében szereplő tanulmány (*Parameterization of Coulomb Interaction in Three-Dimensional Periodic Systems*) publikálása előkészületben van

29th International Conference on Solution Chemistry, Portorož, 2005, Simulation of Binary Hard-Sphere Systems at the Colloidal Limit (poszter)

ELTE Statisztikus Fizikai Napok, 2005, Aszimmetrikus merevgömbi folyadékok szimulációja (előadás)

Egyéb közlemények

G.G. Lang, A. Vrabcz, G. Horányi, *Radiotracer and analytical evidences proving the reduction of ClO₄⁻ ions at the cobalt/electrolyte solution interface*, Electrochemistry Communications 5 (7), pp. 609-612, 2003

Tóth, G., Körmendi, K., Vrabcz, A., Bóta, A., *Evaluation of small-angle x-ray scattering data of a Raney-type Ni catalyst with computer simulation*, Journal of Chemical Physics 121 (21), pp. 10634-10640, 2004

Láng, G., Inzelt, G., Vrabcz, A., Horányi, G., *Electrochemical aspects of some specific features connected with the behavior of iron group metals in aqueous perchloric acid/perchlorate media*, Journal of Electroanalytical Chemistry 582 (1-2), pp. 249-257, 2005

Kende, A., Vrabcz, A., Angyal, V., Rikker, T., Eke, Zs., Torkos, K., *Liner as the key of injection optimization in pesticide analysis*, Chromatographia 63 (3-4), pp. 181-187, 2006

Köszönetnyilvánítás

Az összes ember közül, aki hozzásegített e munka elkészüléséhez vitán felül feleségem, Kende Anikót illeti meg az első hely: köszönök mindent és főleg, hogy szeretsz – nem tudom, mit csinálnék nélküled. Ezúton szeretném megragadni az alkalmat, hogy a családom maradék tagjainak is megköszönjem, hogy hittek bennem és támogattak mindvégig.

Hálásan köszönöm meg témavezetőmnek, Tóth Gergelynek mind a kutatásban mind az élet dolgaiban való folyamatos támogatást, útmutatást és bátorítást.

Köszönetet szeretnék mondani Király Norbertnek a második fejezetben nyújtott munkájáért.

Köszönöm a Kémia Doktor Iskolának a lehetőséget és a helyet a kutatásra, és az ösztöndíjat, ami mindezt lehetővé tette.