

Monte Carlo simulacija Mercedes-Benz metanola

Primorac, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:290392>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial 4.0 International](#)/[Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2023-07-06**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET



Tomislav Primorac

MONTE CARLO SIMULACIJA
MERCEDES-BENZ METANOLA

Diplomski rad

Mentor: prof. dr. sc. Franjo Sokolić

SPLIT, 2015.

Sadržaj

UVOD.....	4
1 TEORIJSKA PODLOGA.....	6
1.1 NpT ansambl.....	8
1.2 Račun termodinamičkih veličina.....	12
2 METODA.....	15
2.1 NpT Monte Carlo.....	15
2.1.1 Uzorkovanje.....	17
2.2 Periodični rubni uvjeti.....	18
3 MODEL.....	20
4 OPIS KODA.....	25
4.1 Opis ulazne datoteke.....	29
4.2 Opis izlaznih datoteka.....	31
5 REZULTATI I DISKUSIJA.....	33
5.1 Energetska raspodjela.....	33
5.1.1 MB potencijalna energija para molekula.....	35
5.1.2 Ukupna MB energija molekule.....	38
5.2 Radijalna Distribucijska Funkcija.....	41
5.3 Vodikove veze.....	42
5.4 Termodinamičke veličine.....	43
5.4.1 Izotermalna kompresibilnosti.....	45
5.4.2 Toplinski kapacitet.....	46
5.4.3 Koeficijent termalne ekspanzije.....	48
5.5 Diskusija o preciznosti i greškama.....	49
5.5.1 Omjer prihvaćenosti.....	54
5.5.2 Optimizacija.....	57
6 ZAKLJUČAK.....	61
7 SAŽETAK.....	63

Popis slika

Slika 1: Periodični rubni uvjeti.....	19
Slika 2: Mercedes Benz model.....	22
Slika 3: MB potencijal (radijalna ovisnost).....	24
Slika 4: MB potencijal (kutna ovisnost).....	24
Slika 5: Ukupni radijalni potencijal.....	25
Slika 6: Soft core model za metanol.....	26
Slika 7: Distribucija ukupne energije za tri temperature.....	35
Slika 8: Distribucija MB energija para molekula za četiri temperature.....	37
Slika 9: Distribucija energija "prve" vodikove veze za četiri temperature.....	38
Slika 10: Distribucija energija "druge" vodikove veze za četiri temperature.....	39
Slika 11: Distribucija ukupne MB energije za dvije temperature.....	40
Slika 12: Analiza doprinosa LJ i MB energija ukupnoj energiji.....	41
Slika 13: Radijalna distribucijska funkcija za tri temperature.....	43
Slika 14: Temperaturna ovisnost pojave vodikovih veza.....	44
Slika 15: Usporedba MB i SC rezultata za gustoću i volumen.....	45
Slika 16: Temperaturna ovisnost gustoće i volumena.....	46
Slika 17: Temperaturna ovisnost izotermalne kompresibilnosti.....	47
Slika 18: Temperaturna ovisnost toplinskog kapaciteta.....	48
Slika 19: Temperaturna ovisnost koeficijenta termalne ekspanzije.....	50
Slika 20: Toplinski kapacitet po serijama za dvije temperature.....	51
Slika 21: Toplinski kapacitet po serijama za $T^*=0.155$	54
Slika 22: Fluktuacije entalpije unutar serije.....	55
Slika 23: Koeficijent termalne ekspanzije sa i bez računa prihvaćenosti.....	57
Slika 24: Toplinski kapacitet sa i bez računa prihvaćenosti.....	58
Slika 25: Izotermalna kompresibilnost sa i bez računa prihvaćenosti.....	58
Slika 26: Toplinski kapacitet po serijama sa i bez računa prihvaćenosti.....	59
Slika 27: Omjer prihvaćenosti unutar serije.....	60
Slika 28: Korekcije maksimalnih pomaka unutar serije.....	61

Popis tablica

Tablica 1: Usporedba grešaka iz pojedinačnih simulacija sa težinski izračunatim greškama rezultata iz više simulacija.....	45
Tablica 2: Usporedba preciznosti rezultata sa i bez računa prihvaćenosti za $T^*=0.19$	46
Tablica 3: Usporedba preciznosti rezultata sa i bez računa prihvaćenosti za $T^*=0.3$	46

UVOD

Razvoj računala u 20-om stoljeću omogućio je široku uporabu numeričkih simulacija u znanosti. Teorijski modeli kojima opisujemo sustave sa mnogo čestica su vrlo zahtjevni, pa u takvim situacijama koristimo numeričke metode. Koristeći moć modernih računala, putem računalnih simulacija, dobivamo mogućnost baviti se predmetima interesa statističke mehanike, mnogočestičnim sustavima. Primjer jednog od takvih sustava su tekućine.

Statistička mehanika povezuje mikroskopsko ponašanje atoma i molekula s analizom makroskopskih termodinamičkih veličina. Svoj alat pronalazi, upravo kroz računalne simulacije, u molekularnom modeliranju.

Dva su pristupa molekularnom modeliranju: molekularna dinamika i Monte Carlo (MC) simulacije. U ovom radu koristili smo Monte Carlo metodu. Za razliku od molekularne dinamike, koja je determinističkog karaktera [1], priroda Monte Carlo simulacija je stohastička [2]. Bazira se na konstantnom uzorkovanju nasumičnih brojeva iz kojih dobivamo numeričke rezultate. Nasumični brojevi u Monte Carlo simulacijama igraju ulogu "bacanja kocke", te služe za generiranje nasumičnih procesa po određenim pravilima vjerojatnosti. Radi toga, metoda je, našla veliku primjenu u implementaciji problema koji imaju probabilističku interpretaciju, što se upravo može reći za statističku mehaniku.

Sustav koji smo proučavali MC metodom jest izotermno-izobarni sustav čistog metanola sa očuvanim brojem čestica. Metanol je zanimljiv sa fizikalnog aspekta, zato što ima mogućnost da tvori vodikove veze. Vodikovom vezom zovemo interakciju koja nastane kada se vodikov atom nađe između dva jako elektronegativna atoma. Uzrok mnogim anomalijama vode može se povezati sa odnosima vodikovih veza i van der Waalsovih interakcija.

Također, vodikove veze daju osnove za razjašnjenje slabo razumljivog efekta hidrofobnosti, koji se javlja pri otapanju nepolarnih tvari u vodi, koja je polarna. Od brojnih primjera učestalosti i bitnosti pojave hidrofobnosti možemo izdvojiti eksperimente koji pokazuju da se mnoge kemijske i biološke strukture djelomično temelje upravo na tendenciji nepolarnih susptanci da izbjegavaju vodu [3], [4], [5] i [6]. Budući da se metanol sastoji od nepolarne CH_3 skupine i polarne OH skupine, u mješavini sa vodom pokazuje hidrofobni efekt, što ga čini još zanimljivijim za promatranje. Iako smo se u ovom radu tek dotakli sustava čistog

metanola, to je dobra osnova za razvoj daljnjeg istraživanja mješavina alkohola sa vodom.

Model kojim je predstavljen metanol analogan je dvodimenzionalnom Mercedes Benz (MB) modelu za vodu [7]. MB model je svoje ime dobio jer molekule vode prezentira kao diskove u dvije dimenzije, sa tri “ruke” koje predstavljaju vodikove veze (ruke su na disku simetrično raspoređene, tako da sliče na Mercedes Benz logo). Model je originalna ideja Ben Naima, koja se pojavila još 1971. godine [8]. Ono što ga čini neobičnim je činjenica da simuliramo sustav u dvije dimenzije, ali je njegova uspješnost pokazana time što ispravno opisuje mnoge anomalije vode [7]. Jednostavniji modeli zahtijevaju manje računalnih resursa, pa su prikladniji za dobivanje i proučavanje termodinamičkih veličina duž širokog spektra uvjeta definiranih parametrima, poput temperature i tlaka.

U ovom radu smo upravo računali temperaturnu ovisnost određenih termodinamičkih veličina, koje smo potom uspoređivali s rezultatima dobivenim iz 2D *soft-core* potencijal modela za metanol. Kroz simulacije za *soft-core* model metanola u 3D, uspješno su dobiveni rezultati koji se slažu sa eksperimentalnima, opisane termodinamičke karakteristike metanola [9] [10] te je dobiven fazni dijagram koji pokazuje dvije kritične točke. Prva odgovara faznom prelazu tekućina-plin, a druga kritična točka prelazu između dvije tekuće faze metanola, koja do sada nije eksperimentalno primjećena [10]. Pronađeni su jaki dokazi za promjenu strukture metanola pri prelazu iz faze manje u fazu veće gustoće. Tlak i interval temperatura na kojima smo obavljali simulacije uzeli smo po uzoru na uvjete pri kojima MB model uspješno opisuje anomaliju gustoće vode [7]. Motivacija za ovaj rad upravo je bila proučavanje Mercedes Benz modela i testiranje suglasnosti sa 2D *soft-core* modelom. Preostaje istražiti njegove mane i vrline i pokušati dobiti rezultate koji će u usporedbi sa eksperimentalnima pokazati vjerodostojnost modela u opisivanju stvarnih fizikalnih procesa i svojstava.

Učinjen je prvi korak istraživanja u kojem smo se upoznali sa kodom i načinom dobivanja rezultata te pronašli algoritamska rješenja za bolju preciznost. Osim osvrta na usporedbu rezultata dvaju modela, nismo se puno skoncentrirali na samu fizikalnu analizu. Proučavanje ponašanja termodinamičkih veličina, pojave vodikovih veza i energetske distribucije ovdje je više kvalitativnog, bazičnog karaktera. Cilj rada bio je upoznati simulacije kao alat znanstvenog istraživanja i karakteristike Monte Carlo metode, što će nam tek kasnije omogućiti dobivanje i analiziranje bitnijih rezultata. Zato smo, uz opis koda i Monte Carlo procedure, pažnju dali metodološkim aspektima simulacije i numeričkim problemima s

kojima smo se sreli. Pokazali smo da uvođenjem kontrole omjera prihvaćenosti, putem korekcije maksimalnih pomaka, dobivamo rezultate sa boljom preciznošću.

Rad je organiziran na sljedeći način. U prvom poglavlju dajemo teorijsku podlogu za Monte Carlo simulacije te opis dobivanja traženih termodinamičkih veličina, dok u drugom opisujemo MC metodu i proceduru. U trećem poglavlju dajemo detaljniji opis MB modela, četvrto sadrži kratki opis i upute za korištenje koda, a u petom se osvrćemo na rezultate i diskusiju o metodološkom aspektu simulacije. Kraj rada ostavljen je za zaključak i sažetak.

1 TEORIJSKA PODLOGA

Statistička mehanika je teorija koja se bavi proučavanjem sustava sa jako velikim brojem elemenata, pružajući njihove opise kroz funkcije distribucije vjerojatnosti [11]. Zakonitosti ponašanja makroskopskih veličina na nivou ljudskog opažanja i mjerenja objašnjivi su preko mehaničkih zakona na mikroskopskom nivou. Makroskopski mjerljive termodinamičke veličine, poput temperature, možemo opisati preko impulsa i položaja čestica. Zahvaljujući interpretaciji statističke fizike, termodinamičke veličine dobivaju konkretnije značenje.

Budući da je riječ o sustavima sa mnogo elemenata, vrlo teško bi bilo pratiti svaku molekulu i atom te nije neophodno za definiranje zakona ponašanja makroskopskih veličina. Statistička mehanika je upravo alat, koji nam omogućuje da sustav opišemo statističkim distribucijama, bez zamaranja detaljima jednočestičnih svojstava. Primjerice, Maxwelllovoj raspodjeli brzina čestica u plinu nije cilj dati brzinu svake čestice, nego reći kako očekujemo da će se brzine čestica u sustavu raspodjeliti oko srednje vrijednosti.

Molekularnim modeliranjem tekućina dobivamo mikroskopski uvid u sustav, kojemu je cilj povezati strukturnu analizu sa termodinamičkim svojstvima tekućina. Dva su pristupa molekularnom modeliranju, molekularna dinamika i Monte Carlo metoda. Molekularna dinamika, preko interakcija između molekula, modelira njihova gibanja i na taj način daje u determinističku vremensku evoluciju sustava [1]. Trajektorije atoma i molekula dobivene su rješavanjem Newtonovih jednadžbi gibanja, uz sile dane potencijalima među njima. S druge strane, Monte Carlo metoda je stohastičke prirode. Koristi se ponavljajućim uzorkovanjem pseudo-nasumičnih brojeva kako bi se dobili numerički rezultati [2]. Dobra je alternativa kada je račun sa drugim matematičkim alatima pretežak za implementaciju te se može iskoristiti za rješavanje bilo kojeg problema koji ima probabilističku interpretaciju. Budući da se statistička fizika koristi teorijom vjerojatnosti, Monte Carlo stohastičke metode su prikladne za proučavanje takvih sustava.

Umjesto da reproduciramo vremensku evoluciju sustava, Monte Carlo metodom stanja generiramo po odgovarajućoj distribuciji vjerojatnosti. Takve funkcije definirane su samo za ravnotežne sustave, pa se time ograničavamo na njihovo proučavanje. Koristimo proceduru zvanu Markovljev lanac, koja svako sljedeće stanje predlaže na temelju prethodnoga, te uz

razvijene kriterije prihvatanja nasumično odlučuje prihvaća li promjenu ili ne. Zbog izostavljanja dinamike, metoda je ograničena samo na računanje statičkih veličina.

Očuvane termodinamičke veličine za dani sustav definiraju njegov ansambl, tj govore nam na koji način ćemo ga promatrati. Mnoge su interpretacije značenja pojma ansamla, ali možemo reći da je ansambl skup svih mogućih replika sustava, tj. skup svih mikroskopskih realizacija makroskopskog stanja. Ukoliko su očuvane veličine broj čestica, volumen i temperatura sustava, ansambl ćemo nazvati kanonskim (NVT), te ćemo mu drukčije pristupiti nego mikrokanonskome (NVE). Za svaki ansambl, definirana je potrebna funkcija distribucije vjerojatnosti po faznom prostoru sa kanonskim koordinatama [12]. Fazni prostor je $6N$ dimenzionalni prostor položaja i količina gibanja N čestica u sustavu. Svaka točka u faznom prostoru predstavlja jedno mikrostanje sustava. Jednom kada znamo sa kojom vjerojatnošću će se sustav naći u određenom stanju, dobili smo osnovu za korištenje MC metoda.

Po ergodskoj hipotezi [11] vremensko usrednjavanje mora biti jednako usrednjavanju po ansamblima. Stoga se račun termodinamičkih veličina temelji na usrednjavanju prelaženjem po svim dozvoljenim stanjima faznog prostora. Putem MC simulacija, sustav generira dovoljan uzorak nasumičnih stanja preko kojih usrednjava tražene veličine. Pri tom je potrebno osigurati da sustav dovoljno dugo i brzo prelazi po faznom prostoru kako bi dobili što bolje rezultate.

Makar je MC simuliranje uobičajeno u kanonskom ansamblu, ovdje smo radili sa NpT ansamblom (očuvan broj čestica, tlak i temperatura). NpT ansambl predstavlja izobarno-izotermni sustav u kontaktu sa vanjskim rezervoarom, koji ima ulogu barostata i termostata. Odluka o odabiru vrste ansambla ovisi o tome što sa simulacijom želimo postići i koje veličine računamo. NpT ansambl bolje odgovara stvarnim uvjetima, budući da se mnogo kemijskih reakcija i eksperimenata sa čijim podacima možemo uspoređivati naše rezultate odvija pri konstantnom tlaku.

1.1 NpT ansambl

NpT, ili izotermno-izobarni ansambl, opisuje sustav u kontaktu sa termostatom na temperaturi T i barostatom tlaka p . Sustav izmjenjuje toplinu sa termostatom, te volumen, tj. rad sa barostatom. Ukupni broj čestica je fiksiran, ali energija i volumen fluktuiraju oko ravnotežnih vrijednosti. To znači da će u kodu N , p i T biti ulazni parametri, dok ćemo iz fluktuacija V i H računati odgovarajuće termodinamičke veličine.

Prvo je potrebno pronaći funkciju gustoće vjerojatnosti za NpT ansambl kako bi mogli razviti kriterije prihvatanja predloženih promjena stanja sustava. To možemo napraviti na sličan način na koji se radi za kanonski ansambl. Za početak, zamislimo neki veliki mikrokanonski, izolirani sustav koji je podijeljen na dva podsustava. Prvi, mali podsustav, činit će naš izobarno-izotermni ansambl koji je u termičkoj i mehaničkoj ravnoteži sa velikim podsustavom. Veliki podsustav ima ulogu rezervoara, tj. termostata i barostata - održava tlak i temperaturu malog podsustava konstantnima.

Pretpostavimo da je izobarno-izotermni sustav puno manji od rezervoara, a time i velikog mikrokanonskog sustava. To će nam kasnije omogućiti korištenje razvoja u Taylorov red. Vjerojatnost stanja je proporcionalna količini mikrostanja preko kojih se neko makrostanje konkretne energije i volumena može ostvariti. Možemo ju povezati sa Ω , volumenom u faznom prostoru.

$$p \sim \Omega_R(E_R, V_R) \sim \Omega_R(E_U - E_I, V_U - V_I) \quad (1)$$

gdje sa indexom R označavamo rezervoar, sa U označavamo ukupni mikrokanonski sustav, a sa I naš izobarno-izotermni sustav. Ω je povezan sa statističkom entropijom, koja je mjera vjerojatnosti makrostanja, jer pobrojava sva odgovarajuća mikrostanja.

$$p \sim \exp(S_R(E_U - E_I, V_U - V_I)/k_B) \quad (2)$$

$$\text{budući da je } S = k_B \ln \Omega \quad (3)$$

Sada razvijamo formulu (2) u Taylorov red oko entropije ukupnog sustava i zadržavamo samo članove nultog i prvog reda. Uveli smo E'_R i V'_R kao oznake za varijable po kojima deriviramo, da se razlikuju od konkretnih vrijednosti energije i volumena rezervoara.

$$p \sim \exp \left[\frac{S_R(E_U, V_U)}{k_B} - \frac{E_I}{k_B} \frac{\delta S_R}{\delta E'_R} - \frac{V_I}{k_B} \frac{\delta S_R}{\delta V'_R} \right] \quad (4)$$

Član nultog reda možemo izbaciti ispred kao konstantu proporcionalnosti, budući da ovisi o konstantnim veličinama, energiji i volumenu ukupnog mikrokanonskog sustava.

$$p \sim C \cdot \exp \left[\frac{-E_I}{k_B} \frac{\delta S_R}{\delta E'_R} - \frac{V_I}{k_B} \frac{\delta S_R}{\delta V'_R} \right] \quad (5)$$

Derivacije entropije možemo povezati sa temperaturom i tlakom rezervoara, a time i malog sustava koji promatramo. Prepoznamo

$$\left(\frac{\delta S}{\delta E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (6)$$

Koristeći Maxwelllove relacije drugog tipa, dobivamo

$$\left(\frac{\delta S}{\delta E} \right)_{V,N} \cdot \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_{S,N} \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta S} \right)_{E,N} = -1 \quad (7)$$

$$\frac{1}{T} \cdot (-p) \cdot \left(\frac{\delta V}{\delta S} \right)_{E,N} = -1 \quad (8)$$

$$\left(\frac{\delta V}{\delta S} \right) = \frac{p}{T} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\delta S}{\delta V} \right)_{V,N} = \frac{T}{p} \quad (9)$$

U konačnici, za funkciju raspodjele vjerojatnosti dobivamo

$$p \sim \exp \left[\frac{-E_I}{k_B T} - \frac{p V_I}{k_B T} \right] \sim \exp(-\beta E - \beta p V) \quad (10)$$

Budući da se u NpT ansamblu mijenja i volumen sustava, on se, očekivano, nalazi u izrazu za vjerojatnost stanja (10). U slučaju mijenjanja samo prostornih i kutnih koordinata, kriterije prihvaćenosti dobivat ćemo samo iz Boltzmannovog faktora $e^{-\beta E}$.

Potpun izraz za vjerojatnost morao bi uključivati i normalizacijski faktor $1/Q$, gdje je Q particijska funkcija. Prema tome, particijsku funkciju dobit ćemo integrirajući funkciju vjerojatnosti po svim mogućim stanjima. No, ona nema samo ulogu normalizacijskog faktora, nego prenosi sve informacije o danom ravnotežnom sustavu, na način da u sebi sadrži funkciju distribucije vjerojatnosti, te se iz nje mogu dobiti skoro sve ostale termodinamičke veličine.

Ranije smo govorilo o distribuciji vjerojatnosti u kontekstu termodinamičkih veličina. Sada je potrebno pokazati kako funkcija vjerojatnosti ovisi o mikroskopskim veličinama, budući da je to osnova statističke fizike. Kroz simulacije, upravo generiramo mikrostanja definirana položajima i impulsima čestica, pa će funkcija vjerojatnosti ovisiti o $(V; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$.

$$p(V; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \sim \frac{1}{Q} \exp(-\beta E - \beta pV) \quad (11)$$

No, kao što je već ranije spomenuto, za razliku od molekularne dinamike, Monte Carlo simulacije ne modeliraju gibanja čestica. Stoga se impulsi neće nalaziti u izrazu za vjerojatnost.

Uzmimo u obzir još to da je praktičnije, zbog mijenjanja volumena sustava u danom ansamblu, prostorne koordinate izraziti skalirane preko dimenzija kutije. Nove, skalirane, koordinate definirane su kao

$$s_i = \frac{r_i}{L} \quad (12)$$

Gdje $i=1, \dots, N$, a N je broj čestica. Dimenzija kutije sa volumenom je povezana preko $L=V^{1/3}$, tj. $L=V^{1/2}$ budući da radimo u dvije dimenzije. To nam daje

$$d\mathbf{r}^N = d\mathbf{s}^N V^N \quad (13)$$

Također, moramo dozvoliti fluktuacije po volumenu. To znači da ćemo, s obzirom na to da je volumen još jedan stupanj slobode, morati uključiti integraciju po svim mogućim vrijednostima volumena u izrazu za particijsku funkciju (14).

$$Q(N, p, T) = \frac{\beta p}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^\infty dV V^N \exp(-\beta pV) \int d\mathbf{s}^N \exp(-\beta E) \quad (14)$$

Zbog potrebe korištenja skaliranih koordinata, unutar integrala pojavljuje se faktor V^N . Zbog toga je potrebno uključiti dodatne članove kako bi se zadržala bezdimenzionalnost particijske funkcije. Za to se brine faktor βp , a ostali članovi u faktoru ispred integrala u (14) dodatno osiguravaju da na dobar način brojimo stanja po kojima prelazimo i uključuju diskretnost faznog prostora. Λ je de Broglieva valna duljina dana formulom

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (15)$$

Sada dobivamo da NpT distribucija vjerojatnosti mora izgledati

$$p^{NpT}(V^N; \mathbf{s}^N) \sim V^N \exp(-\beta pV) \exp(-\beta E) \quad (16)$$

Zgodniji zapis dobijemo kada sve argumente smjestimo u eksponencijalnu funkciju.

$$p^{NpT}(V^N; \mathbf{s}^N) \sim \exp(-\beta [E + pV - N \beta^{-1} \ln V]) \quad (17)$$

Time smo dobili kriterije prihvatanja pomaka u Monte Carlo proceduri za NpT ansambl pri promjeni volumena sustava. Imamo probabilističku osnovu za korištenje MC metode. Pogledajmo sada kako dobivamo tražene termodinamičke veličine.

1.2 Račun termodinamičkih veličina

Pogledajmo sada kako su definirane termodinamičke veličine koje računamo i kako njihove vrijednosti dobivamo iz fluktuacija u simulaciji. Računali smo izotermnu kompresibilnost, toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku te koeficijent termalne ekspanzije. Izotermna kompresibilnost definirana je kao derivacija volumena po tlaku, uz konstantnu temperaturu.

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_{N,T} \quad (18)$$

Srednju vrijednost volumena dobijemo iz derivacije particijske funkcije (14) po tlaku

$$\langle V \rangle = -k_B T \frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta p} \quad (19)$$

$$\langle V^2 \rangle = (k_B T)^2 \frac{1}{Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta p^2} \quad (20)$$

Deriviranjem formule (14) po tlaku, zatim koristeći (19) i (20) dobivamo

$$\begin{aligned} -\frac{\delta V}{\delta p} &= k_B T \frac{\delta}{\delta p} \left(\frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta p} \right) \\ &= k_B T \left[\frac{1}{Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta p^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\delta Z}{\delta p} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{k_B T} \left((k_B T)^2 \frac{1}{Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta p^2} - \left(k_B T \frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta p} \right)^2 \right) \\ &= \frac{1}{k_B T} (\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2) = \frac{1}{k_B T} (\Delta V)^2 \end{aligned} \quad (21)$$

Sada, za kompresibilnost konačno imamo

$$\begin{aligned}\kappa &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_{N,T} = \frac{\langle \Delta V \rangle^2}{k_B T V} \\ &= \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B T \langle V \rangle}\end{aligned}\tag{22}$$

Toplinski kapacitet dobivamo na sličan način. Prvo je potrebno pogledati kako je toplinski kapacitet definiran u NpT ansamblu. Općenita definicija toplinskog kapaciteta pri konstantnom tlaku glasi

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p\tag{23}$$

Promjena entalpije je definirana kao

$$\Delta H = dU + dpV + pdV\tag{24}$$

Budući da je tlak konstantan, srednji član iščezava. Uzevši u obzir da je toplina definirana kao

$$\delta Q = dU + pdV\tag{25}$$

Kombinirajući (25) i (24), te uvrštavajući ih u (23), dobivamo

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p\tag{26}$$

Entalpiju dobivamo derivacijom particijske funkcije po temperaturi. Zatim još jednom derivacijom po temperaturi, postupkom analognim onome za izotermalnu kompresibilnost, dobivamo molarni toplinski kapacitet kao fluktuacije entalpije sustava.

$$C_p = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{NT^2}\tag{27}$$

Sličnim postupkom dobivamo i koeficijent termalne ekspanzije sustava, koji će ovisiti o fluktuacijama entalpije i volumena.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P \quad (28)$$

$$\alpha = \frac{\langle \Delta H \Delta V \rangle}{T^2 V} = \frac{\langle VH \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle}{T^2 \langle V \rangle} \quad (29)$$

2 METODA

2.1 NpT Monte Carlo

Monte Carlo metoda temelji se na probabilističkoj interpretaciji problema. Umjesto da na temelju jednadžbi gibanja deterministički generiramo sljedeće stanje sustava, nova stanja se definiraju generiranjem pomaka u faznom prostoru. Korištenjem definirane funkcije vjerojatnosti, razvijamo kriterije prihvatanja i odbijanja predloženih pomaka.

Pomak se odnosi na promjenu translacijskih i orijentacijskih stupnjeva slobode pojedinih molekula. Dodatno, u NpT ansamblu pomak uključuje i mijenjanje volumena sustava V . Po kriterijima opisanima u nadolazećem dijelu teksta, odlučujemo prihvaćamo li promjenu ili ne.

- 1) Generiranjem nasumičnog broja odaberemo molekulu nad kojom ćemo pokušati izvršiti promjenu. Pomoću nasumičnih brojeva, također odlučujemo hoćemo li promjenu pokušati izvršiti nad translacijskim ili orijentacijskim koordinatama molekule, te koliki će biti pomak u odnosu na maksimalni. Promjenama translacijskih i orijentacijskih koordinata molekule dodijeljena je jednaka vjerojatnost.
- 2) Za predloženu promjenu kuta ili položaja molekule, računamo razliku energije u odnosu na originalnu konfiguraciju

$$\Delta U = U' - U \quad (30)$$

gdje je U ukupna potencijalna energija sustava. Na temelju promjene u ukupnoj energiji, izračunamo vjerojatnost prihvatanja promjene, koja je dana Boltzmannovim faktorom.

$$p = e^{-\beta \Delta U} \quad (31)$$

- 3) Nakon određenog broja koraka¹, pokušavamo izvršiti promjenu volumena sustava $V \rightarrow V' = V + \Delta V$. Mijenjanje volumena rezultira time da sve prostorne koordinate molekula, budući da radimo u dvije dimenzije, skaliramo faktorom

$$f = \left(\frac{V'}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

Promjena volumena također rezultira promjenom konfiguracije koja generira promjenu u entalpiji. Izračunamo promjene i pripadajuću vjerojatnost prihvatanja danu formulom (17).

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V - k_B T N \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (33)$$

$$p(V_1 \rightarrow V_2) = e^{-\beta \Delta H} \quad (34)$$

$$= e^{-\beta \Delta U - \beta p \Delta V + N \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

- 4) Bez obzira na to jesmo li radili promjene opisane u koraku 2) ili 3), generiramo nasumični broj pomoću kojega odlučujemo prihvaćamo li promjenu ili ne. Odluku donosimo po sljedećem kriteriju

if(ran.le.p) Prihvaćamo promjenu

else Ne prihvaćamo promjenu

gdje je p pripadajuća vjerojatnost prihvatanja promjene.

- 5) Proceduru ponovimo u svakom koraku u seriji.
- 6) Nakon određenog broja koraka, maksimalne pomake koordinata, kuta i volumena korigiramo tako da dobivamo optimalnu prihvaćenost [13].

¹ U ovom kodu promjeni volumena je pridružena vjerojatnost od 2%, dok je ostalih 98% pridruženo promjenama po kutevima ili položajima, sa jednakom vjerojatnošću. Na taj način se osiguravamo da se pokušaj promjene po volumenu događa, okvirno, svakih 50 koraka.

2.1.1 Uzorkovanje

Program je podijeljen u nizove koraka nazvane serijama. Broj serija nazvali smo ss . Svaka serija u sebi sadrži ds koraka. Jedan korak sastoji se od $m0$ pokušaja promjene sustava (gdje je $m0$ broj čestica u sustavu), bilo da je riječ o promjeni konfiguracije ili volumena. Dakle, jedan korak završava kada pokušamo izvršiti po jednu promjenu za svaku česticu u sustavu. Potreba za podjelom simulacije u serije javlja se radi procjene greške i smanjenja korelacije naših podataka. Budući da je svako sljedeće stanje u nekoj mjeri uzrokovano prethodnim, za podatke dobivene iz $n+1$ -og koraka možemo reći da su korelirani sa onima dobivenima u n -tom koraku. Podjelom simulacije u blokove ili serije, grupiramo niz podataka u jednu skupinu iz koje računamo srednju vrijednost X_i , gdje je i broj serije.

$$X_i = \sum_{n=1}^{ds \cdot m0} \frac{x_n}{ds \cdot m0} \quad (35)$$

Sada su X_i naši novi podaci. Što je veća dužina jedne serije, to je manja korelacija susjednih X_i i X_{i+1} . Na kraju simulacije srednju vrijednost i grešku procjenjujemo iz novog uzorka podataka dobivenog blokiranjem.

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^{ns} \frac{X_i}{ns} \quad (36)$$

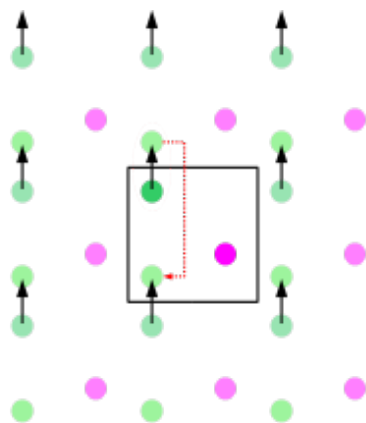
$$\sigma_x = \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{ns}} \quad (37)$$

Time dobivamo vrijednosti grešaka koje predstavljaju standardnu devijaciju podataka dobivenih po serijama.

U ovom radu simulacije smo izvršavali sa 30 serija po 30 000 koraka. Broj koraka i serija su podložni promjenama u svrhu postizanja što veće preciznosti i optimiziranja dužine simulacije.

2.2 Periodični rubni uvjeti

Za simuliranje makroskopskih sustava sa ograničenim brojem čestica, potrebno je koristiti metodu periodičnih rubnih uvjeta. Smještanjem molekula u kutiju dimenzija $l \times l$, uz metodu periodičnih rubnih uvjeta, simuliramo beskonačno velik sustav koristeći samo jediničnu ćeliju. Kada neki objekt izađe iz granica jedinične ćelije, pojavljuje se na suprotnoj strani sa jednakom brzinom. Sustav se sastoji od mnogo jediničnih ćelija. Jednu nazivamo originalnom, a ostale njenim *slikama*. U simulaciji, potrebno je pratiti samo svojstva originalne jedinične ćelije.



Slika 1: Periodični rubni uvjeti. Po izlasku iz jedinične ćelije, objekt se mora pojaviti na suprotnoj strani sa jednakom brzinom.

"Minimum image convention" je metoda realizacije periodičnih rubnih uvjeta u računalnim simulacijama prilikom računanja interakcija među česticama. Princip je taj da računamo interakciju svake čestice sa najbližim *slikama* svih ostalih čestica, ne nužno sa onima u originalnoj jediničnoj ćeliji. Moguće je i korištenje metode *cut-off* radijusa, u kojoj računamo interakcije jedne čestice samo sa onim česticama koje se nalaze unutar nekog zadanog radijusa.

Za implementaciju u kodu, potrebno je provjeravati jesu li sve čestice nakon predloženih pomaka unutar kutije, te pri računanju udaljenosti dviju

čestica, provjeravati da li je slika druge čestice bliža prvoj nego sama čestica. To se može postići jednostavnim korištenjem *if* petlji. Za kutiju dimenzija $l \times l$ sa ishodištem u centru, priložen je algoritam za korekciju položaja:

```
if ( $x > l / 2.0$ )  $x = x - l$ 
```

```
if ( $x \leq -l / 2.0$ )  $x = x + l$ 
```

Za računanje udaljenosti među česticama koristimo:

```
if ( $dx > l / 2.0$ )  $dx = dx - l$ 
```

```
if ( $dx \leq -l / 2.0$ )  $dx = dx + l$ 
```

Budući da *if* petlja osjetno usporava kod, preporučljivo je pokušati "minimum image" metodu implementirati na optimalniji način. Može se koristiti intrinzična funkcija *dnint* u fortranu, koja vraća cjelobrojni dio realnog argumenta. Pametnim iskorištavanjem spomenute funkcije, može se izbjeći nepotrebno korištenje *if* petlji. Priložen je dio koda koji izvršava "minimum image" metodu.

```
function image (ax, bx, ll)
```

```
  real*8 image
```

```
  real*8 ax, bx, ll
```

```
  real*8 cx
```

```
  cx=bx-ax
```

```
  cx=cx-ll*dnint (cx/ll)
```

```
  image=cx
```

```
return
```

```
end function image
```

Ukoliko želimo izvršiti minimum image metodu u svrhu računanja udaljenostima među česticama i i j , pozivamo je sa argumentima *image* ($x(i)$, $x(j)$, l). Ukoliko želimo korigirati položaje čestica koje su izašle iz kutije, pozivamo je sa argumentima *image* ($x(i)$, 0, l).

U ovom radu izvršavali smo simulacije sa 60 molekula. Radi usporedbe, u tri dimenzije to odgovara slučaju sa 500 molekula. Povećanje broja molekula povećat će se i dužina simulacije, te će biti potrebna veća računalna moć.

3 MODEL

Zbog usmjerenosti vodikovih veza u tekućinama poput vode, kutna orijentacija molekula postaje stupanj slobode od velikog interesa. U ovom radu koristili smo dvodimenzionalni model Mercedes Benz. Molekule i molekularne skupine predstavljane su kao diskovi sa dodatnim "rukama", zaslužnim za tvorenje vodikovih veza (Slika 2). Model je originalno razvio Ben Naim, još 1971. godine [8].

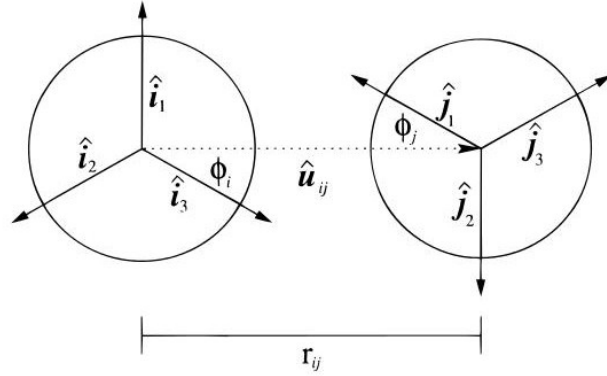
Znatno je pojednostavljena alternativa brojnim drugim detaljnijim modelima, koji nastoje prikazati sve atome. Iz takvih modela je, zbog trenutne ograničenosti u računalnoj moći, iako daju dobar uvid u svojstva tekućina, teško dobiti konvergenciju termodinamičkih veličina poput toplinskog kapaciteta. S druge strane, MB model daje dobar uvid u mikroskopsku strukturu, dok je iz njega ujedno moguće i izračunati statističko-mehaničke veličine.

Mnoga svojstva vode ne dolaze toliko iz njene trodimenzionalnosti i atomskih detalja, koliko iz geometrijskih pravilnosti uzrokovanih vodikovim vezama, što se može jako dobro opisati i 2D modelom [14]. Njegova jednostavnost čini ga prikladnim za proučavanje makroskopskih termodinamičkih svojstava tekućina koja možemo opisati promatranjem odnosa van der Waals interakcija i orijentacijski ovisnih vodikovih veza, te mikroskopske geometrijske organizacije [7].

Opravljanje za korištenje jednostavnijih modela pronalazimo u činjenici da često daju uvid u logiku koja nije intuitivna u kompliciranijima, a da pritom ne zahtjevaju puno računalnih resursa. Također su prikladniji za proučavanje širokog spektra uvjeta definiranih vanjskim varijablama, poput temperature i tlaka.

Slijedi detaljan opis Mercedec Benz modela.

Svaka molekula vode u modelu je disk sa tri "ruke" koje mogu formirati vodikove veze. Tri ruke su međusobno separirane jednakim kutevima od 120° tako da izgledaju kao Mercedes Benz logo, po čemu je model i dobio ime.



Slika 2: Dvije molekule vode sa indexima i i j , reprezentirane MB modelom. Svaka molekula ima tri ruke sposobne formirati vodikove veze.

Osim standardnog Lennard-Jones izraza, potencijal para molekula sadrži još i Gaussijanski član, koji opisuje interakciju molekula preko vodikovih veza. Osim udaljenosti molekula, ovisi i o njihovim kutnim orijentacijama.

$$U(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) = U_{LJ}(r_{i,j}) + U_{HB}(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) \quad (38)$$

\mathbf{X}_i predstavlja vektor koji sadrži koordinate i kutnu orijentaciju i -te molekule, r_{ij} je udaljenost dviju molekula čiju interakciju računamo. LJ član interakcije je zadan na uobičajen način.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (39)$$

gdje su ϵ_{LJ} i σ_{LJ} parametri dubine jame i kontakta.

Vodikove veze nastaju kada se ruke susjednih diskova poslože tako da leže točno na vektoru koji spaja središte tih diskova. Energija veze je Gaussova funkcija udaljenosti i kuteva.

$$U_{HB}(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) = \epsilon_{HB} G(r_{ij} - r_{HB}) \sum_{k,l=1}^3 G(\hat{\mathbf{i}}_k \cdot \hat{\mathbf{u}}_{ij} - 1) G(\hat{\mathbf{j}}_l \cdot \hat{\mathbf{u}}_{ij} + 1) \quad (40)$$

U formuli (40), $G(x)$ predstavlja Gaussovu funkciju,

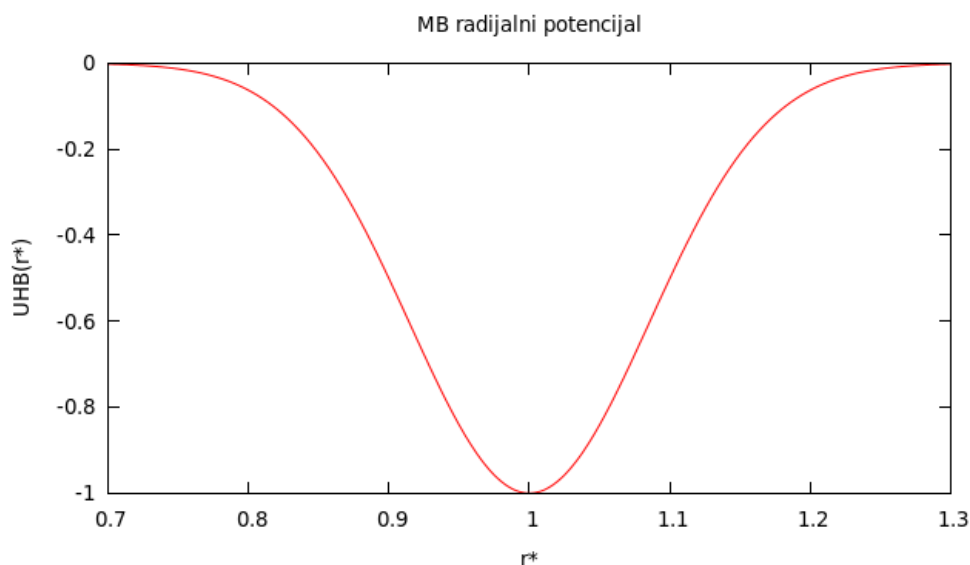
$$G(x) = \exp[-x^2/2\sigma^2] \quad (41)$$

Jedinični vektor \hat{i}_k predstavlja k-tu ruku i-te molekule, \hat{j}_l predstavlja l-tu ruku j-te molekule, a \hat{u}_{ij} predstavlja jedinični vektor koji spaja centre dviju molekula. Iz izgleda Gaussijana u formuli za U_{HB} , vidimo da je veza najjača kada skalarni umnošci unutar Gaussijana iznose 1, tj. -1, što vrijedi za slučaj kada je ruka prvog diska savršeno kolinearna sa rukom drugog diska. Parametri $\epsilon_{HB} = -1$ i $r_{HB} = 1$ definiraju, redom, energiju i duljinu vodikove veze. U modelu se ne pravi razlika između donorskih i akceptorskih ruku.

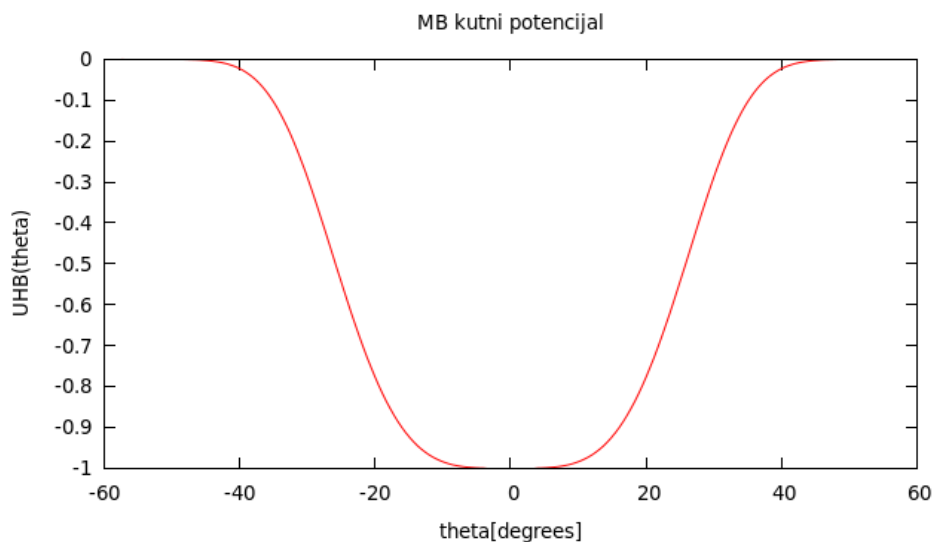
Parametar koji definira širinu Gaussijana, $\sigma = 0.085$, jednak je za oba Gaussijana, iako bi mogli odabrati različite parametre za kutnu ovisnost i ovisnost o udaljenosti. Parametar je odabran dovoljno malim da molekule favoriziraju izravnu čvrstu vezu, te da ne mogu tvoriti vezu sa više od jednom rukom druge molekule. U računu se to manifestira tako što uvijek samo interakcija sa jednom rukom daje bitan doprinos potencijalu, dok interakcija sa druge dvije ruke uzima zanemarivo male vrijednosti. To nam omogućuje da, umjesto da račun obavljamo za sve ruke, to radimo samo za dvije najbliže. Također, na ovaj način se vodikove veze svode na interakciju samo sa susjednim molekulama, budući da za znatnija odstupanja od kontakt parametra vodikove veze, interakcija opet poprima zanemarivo male vrijednosti. Parametri ϵ_{LJ} i σ_{LJ} su odabrani tako interakcijska energija LJ iznosi 0.1 jačine vodikove veze, a LJ kontaktna udaljenost iznosi 0.7 duljine vodikove veze. Ben-Naim je istražio više različitih kombinacija parametara [15], ali ova je najčešće korištena u nedavnim radovima.

Sve energije i temperature predstavljaju se u reduciranim jedinicama, definiranim preko ϵ_{HB} parametra ($H^* = H/|\epsilon_{HB}|$; $T^* = k_B T/|\epsilon_{HB}|$). Također, udaljenosti i volumeni su prikazani u reduciranim jedinicama u odnosu na parametar r_{HB} . Budući da radimo u dvije dimenzije, reducirani volumen iznosi $V^* = V/r_{HB}^2$.

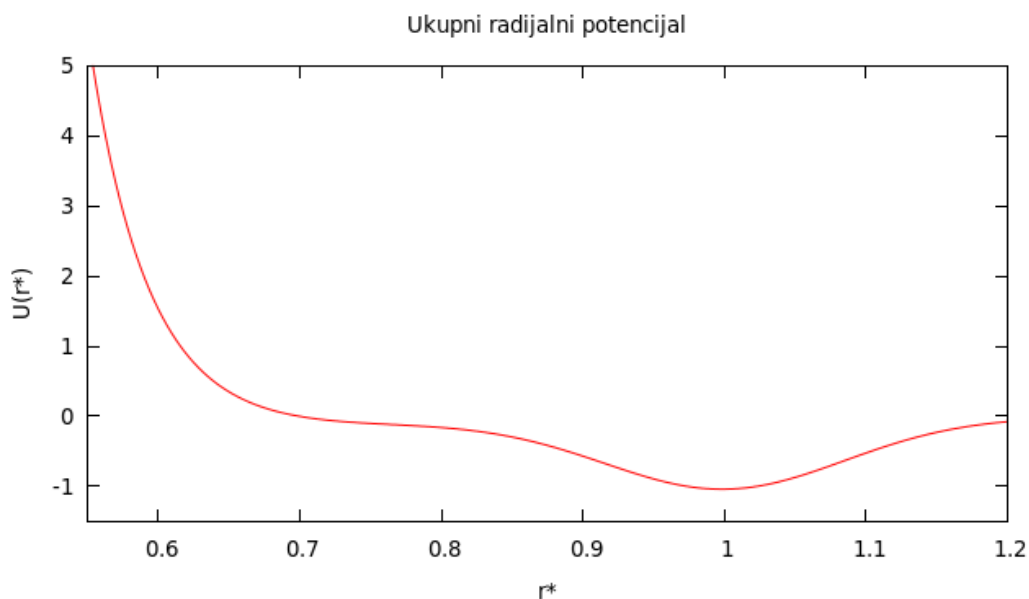
Slika 3-5 pokazuju MB i ukupni potencijal u ovisnosti o kutu i udaljenosti molekula.



Slika 3: Mercedes Benz potencijal u ovisnosti o reduciranoj udaljenosti. Kutevi ruku dviju molekula postavljeni su na optimalne vrijednosti, tako da ruke leže na spojnici dviju molekula. Za veća odstupanja od MB kontakt parametra vrijednost potencijala opada u nulu. Na taj način se interakcija vodikove veze svodi samo na susjedne molekule.



Slika 4: Mercedes Benz potencijal u ovisnosti o kutu ruke prve molekule. Druga dva parametra postavljena su na optimalne vrijednosti. Kut ruke susjedne molekule je kolinearan sa spojnicom dviju molekula, a udaljenost među molekulama postavljena je na vrijednost $r=1$. Potencijal opada na niske vrijednosti za veća odstupanja kuta od 0° . Na taj način postizemo da molekule ne mogu tvoriti vodikove veze sa dvije ruke susjedne molekule (potencijal iznosi 0 za vrijednost kuta od 60° , što odgovara slučaju kada je ruka jedne molekule točno na pole puta između dvije ruke susjedne).



Slika 5: Ukupni potencijal u ovisnosti o reduciranoj udaljenosti molekula. Kutevi ruku susjednih molekula postavljeni su tako da ruke leže na spojnici molekula. Ukupni radijalni potencijal ima MB i LJ doprinos, te poprima oblik sličan soft-core potencijalu sa dvije karakteristične udaljenosti.

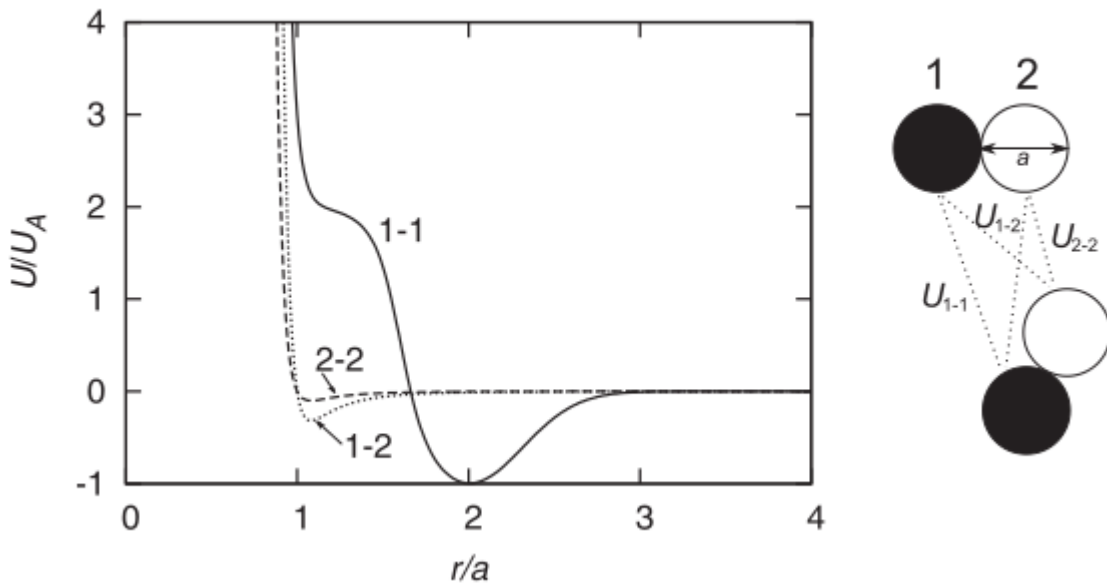
Za primjenu modela na metanol, potrebno je napraviti male izmjene u odnosu na reprezentaciju molekula vode. Metanol (CH_3OH) je predstavljen kao molekula sastavljena od dva diska udaljena međusobno za 0.7 u reduciranim jedinicama duljine. Disk koji odgovara CH_3 skupini ima interakcije samo kroz LJ potencijal, dok disk koji predstavlja OH skupinu ima dvije ruke odgovorne za formiranje vodikovih veza. Ruke su opet razdvojene kutem od 120° , te obje tvore kut od 120° sa spojnicom CH_3 i OH skupina.

Nedostatci modela su očiti: dvodimenzionalan je, ne uključuje elektrostatiku i ne razlikuje donore od akceptora u vodikovim vezama. Ali unatoč svojim pojednostavljenjima, u zadnje vrijeme brojni eksperimenti pokazali su njegovu uspješnost opisavši mnoge anomalije trendove vode kroz simulacije [7], te je pokazano da dobro opisuje osnovne fizikalne principe otapanja nepolarnih supstanci u polarnoj vodi [16] [3].

U *soft-core* modelu, metanol je prezentiran dvjema sferama u 3D (diskovima u 2D) promjera a (Slika 6), nepolarnom (bijela), koja predstavlja CH_3 skupinu, te polarnom (crna), koja predstavlja OH skupinu. Metilne skupine međusobno, i sa drugim hidroksilnim skupinama, interagiraju samo putem standardnog Lennard-Jones potencijala (U_{1-2} , U_{2-2}). Hidroksilne skupine međusobno interagiraju kroz CSW (*continuuus shouldered well*) potencijal sa dvije karakteristične udaljenosti (U_{1-1}), koji pokazuje sličnost sa ukupnim radijalnim potencijalom za OH skupine u MB modelu (Slika 5). CSW potencijal opisan je formulom

$$U(r) = \frac{U_R}{1 + \exp[\Delta(r - R_R)/a]} - U_A \exp\left(\frac{-(r - R_A)^2}{2\delta_A^2}\right) + U_A \left(\frac{a}{r}\right)^{24} \quad (42)$$

gdje su parametri $U_R/U_A = 2$, $R_R/a = 1.6$, $R_A/a = 2$, $(\delta_A/a)^2 = 0.1$ i $\Delta = 15$. U_A je dubina Gaussijana koji definira drugu karakterističnu udaljenost.



Slika 6: *Soft-core* model za metanol. Međusobna interakcija hidroksilnih skupina opisana je kroz CSW potencijal (1-1). Ostale interakcije odvijaju se kroz standardni Lennard-Jones potencijal (1-2 i 2-2).

4 OPIS KODA

Kod je pisan u programskom jeziku Fortran90. Radi boljeg praćenja koda i razumijevanja Monte Carlo procedure, podijeljen je u podprograme koristeći fortranove funkcije i subrutine. Slijedi okvirni opis podprograma i funkcija sadržanih u kodu.

- **program mb** (glavni dio programa iz kojeg, po potrebi, pozivamo ostale funkcije i podprograme, te ispisujemo podatke u izlazne datoteke)

U glavnom dijelu programa prvo se obavlja čitanje parametara iz ulazne datoteke. Ukoliko je logička varijabla *old* postavljena na istinitu vrijednost, početnu konfiguraciju molekula također čitamo iz ulazne datoteke. U suprotnom se poziva podprogram *pol_nak21* koji postavlja molekule nasumično u kutiju. U datoteku *slika_start* printa se početna konfiguracija sustava. Slijedi pozivanje podprograma *ekva2* koja obavlja proces ekvilibracije kroz jednu seriju na način analogan onome na koji *vzorec* obavlja ostatak simulacije. Nakon ekvilibracije računamo termodinamičke veličine koje nas zanimaju, te u datoteku *slika_ekv* ispisujemo konfiguraciju nakon ekvilibracije. Obavljamo još ispise u datoteke *hb_vezi*, *alc.log* i *ener_ekv*. U datoteku *hb_vezi* prikazujemo ostvarene vodikove veze. *alc.log* je log datoteka u kojoj će se i duž ostatka simulacije ispisivati veličine koje računamo u svakoj seriji. U datoteku *ener_ekv* ispisujemo histogram raspodjele enegije po česticama.

Nakon obavljenih ispisa, program pokreće petlju po serijama. U svakoj seriji, poziva se podprogram *vzorec* koji uzorkuje Mercedes-Benz molekule. Nakon izvršavanja podprograma *vzorec*, iz prikupljenih podataka računaju se tražene termodinamičke veličine, te ih spremamo u posebno polje koje pamti sve vrijednosti veličina po serijama, kako bi se kasnije mogla procijeniti greška.

U petlji koja prelazi po svim serijama se, po završetku podprograma *vzorec*, opet obavlja ispis ostvarenih vodikovih veza, raspodjele energije te konfiguracije sustava u pripadajuće datoteke koje, uz ime, imaju i pripadajući broj serije. Obavlja se i ispis u datoteke *data.log*, *vel_hb*, *vel_tot* i *data_transfer*.

Nakon petlje po serijama, ispisuje se radijalna distribucijska funkcija u datoteku *koor*. Prikupljene termodinamičke veličine po serijama usrednjavamo i računamo pripadajuće greške, što potom ispisujemo u datoteku *termo*.

Zadnji je ispis finalne konfiguracije sustava u datoteku *delci*. Time završava glavni dio programa.

- ***subroutine ekva2*** (obavlja proces ekvilibracije)

Postupak koji se odvija u ovoj subrutini analogan je postupku u sljedećoj subrutini.

- ***subroutine vzorec*** (obavlja uzorkovanje Mercedes Benz čestica)

Ovdje pozivamo podprogram *inter2*, koji računa interakcije molekula, te puni dvodimenzionalna polja njihovim vrijednostima. Zatim pokrećemo petlju koja se vrti $ds*m0$ puta, gdje je ds dužina serije, a $m0$ broj molekula. Svaki korak petlje predstavlja jedan pokušaj promjene položaja, kuta molekule ili volumena sustava.

Svaki $m0$ pokušaja promjena, pozivaju se *korel*, *ener*, *vezi* i *widom* koje, redom, evaluiraju korelacijsku funkciju, energetski histogram, analiziraju broj ostvarenih vodikovih veza, te provode račun "excess" kemijskog potencijala Widomovom metodom testne čestice. Također, nakon određenog broja koraka, računamo omjer prihvaćenosti promjena, te na temelju njega korigiramo maksimalne pomake.

U ovom podprogramu, računaju se fluktuacije veličina poput entalpije i volumena, te usrednjuje njihove vrijednosti duž jedne serije kako bi u glavnom dijelu programa mogli računati termodinamičke veličine.

- ***subroutine korel*** (evaluira korelacijsku funkciju te puni histogram za RDF)

- ***subroutine korak2*** (predlaže pomak čestice po x i y dimenzijama, te odlučuje prihvaćamo li pomak)

Pošto smo nasumično odabrali molekulu iz sustava, te joj isto tako nasumično predložili nove koordinate, računamo interakciju molekule sa ostatkom sustava u novoj konfiguraciji. Na temelju izračuna promjene energije u sustavu u odnosu na prethodnu konfiguraciju, pomoću Metropolis algoritma, odlučujemo prihvaćamo li predloženu promjenu ili ne. Ovaj podprogram koristi se funkcijama *ljpot*, *mbpot* te

podprogramima *image* i *inter2*.

- ***subroutine korak1*** (predlaže promjenu vrijednosti kuta molekula, te odlučuje prihvaćamo li promjenu)

Podprogram *korak1* obavlja proceduru analognu onoj opisanoj u *korak2*, samo što je riječ o promjenama kutnih orijentacija molekula

- ***subroutine volumen*** (mijenja volumen sustava)

U ovom podprogramu predlaže se promjena volumena u skladu sa kojom skaliramo koordinate svih molekula u sustavu. Potom računamo promjenu u unutrašnjoj energiji sustava, te na temelju Metropolis algoritma odlučujemo prihvaćamo li promjenu ili ne.

- ***subroutine inter2*** (računa interakciju čestica pri konstantnom tlaku)

- ***subroutine pol_nak21*** (na samom početku simulacije stavlja čestice nasumično u kutiju, bez preklapanja)

- ***subroutine ener*** (računa distribuciju energije puneći histogram energija čestica)

- ***subroutine vezi*** (broji koliko je ostvarenih vodikovih veza među česticama)

- ***subroutine velikost*** (računa korelacijsku funkciju)

- ***subroutine velikost3*** (računa korelacijsku funkciju)

- ***subroutine widom*** (računa "excess" kemijski potencijal Widomovom metodom testne čestice [17])

- ***function mbpot*** (računa Mercedes-Benz potencijal para molekula)

-
- *function ljpot* (računa Leonnard-Jones potencijal para molekula)
 - *function ran3* (generator nasumičnih brojeva iz Numerical Recepies [18])
 - *function gauss* (računa Gaussovu funkciju potrebnu za izračun Mercedes Benz potencijala)
 - *function image* (obavlja "minimum image convention" proceduru potrebnu za periodičnost rubnih uvjeta)

4.1 Opis ulazne datoteke

Program je napisan tako da se svi parametri simulacije, predviđeni za variranje, nalaze u ulaznoj datoteci *input_alcsol*, te se po pokretanju simulacije učitavaju u kod. Osim tlaka i temperature ansambla, u ulaznoj datoteci možemo definirati i parametre modela te specifikacije izvršavanja simulacije (broj i dužinu serija, ekvilibracije, broj čestica u kutiji itd).

'MB paramethers'

'H-bond distance'	1d0	// kontakt parametar vodikove veze
'H-bond depth'	-1.d0	//dubina jame vodikove veze
'width of H-bond'	8.5d-2	//parametar širine Gaussijana za udaljenost
'width of angle of H-bond'	8.5d-2	//parametar širine Gaussijana za kuteve
'MB LJ parameter'	0.1d0 0.7d0	//parametri za LJ interakciju OH skupina
'nonpolar LJ parameter'	0.1d0 0.7d0	//parametri za LJ interakciju nepolarnih skupina
'dimer distance'	0.7d0	//udaljenost CH ₃ i OH skupina molekule metanola
'# of met groups, 1 for me,..'	1	//broj CH ₃ skupina, povećanjem možemo simulirati etanol, propanol itd...

'temperature and pressure'

'temperature'	0.12d0	//reducirana temperatura
'initial density'	0.1d0	//gustoća
'pressure'	0.19d0	//tlak

'moves'

'distance'	0.05d0	//maksimalni prostorni pomak
'angle'	0.1d0	//maksimalni kutni pomak
'volume'	0.1d0	//maksimalna promjena volumena
'acceptance'	5d-1	//željena optimalna prihvaćenost

<i>'random'</i>	65647	//ulazni parametar za generator nasumičnih brojeva
<i>'stevilo serij'</i>	80	//broj serija
<i>'dolzina serije'</i>	10000	//dužina serije
<i>'dolzina ekvibracije'</i>	10000	//dužina ekvibracije
<i>'interval gr'</i>	0.02d0	//širina bina RDF histograma
<i>'gr termination'</i>	10d0	//parametar za evaluaciju RDF
<i>'interval energy'</i>	5d-3	//širina bina energetskih histograma
<i>'number of met. Particles'</i>	60	//broj čestica u kutiji za simulaciju
<i>'I restart, 0 new not working'</i>	0	//logička varijabla, kada poprima vrijednost 1 učitavamo konfiguraciju sustava iz datoteke
<i>'nonpolar solute'</i>	0.1d0 0.7d0	//LJ parametri za nepolarnu supstancu koju otapamo

4.2 Opis izlaznih datoteka

Svi rezultati simulacija pohranjeni su u obliku izlaznih tekstualnih datoteka, koje na taj način postaju naš jedini kontakt sa "eksperimentom". Ispis podataka napravljen je tako da crtanje grafova iz izlaznih datoteka bude omogućeno. Riječ je o ispisivanju histograma energetske distribucije i radijalne distribucijske funkcije (RDF)², vremenske evolucije određenih veličina, te o ispisu vrijednosti termodinamičkih veličina na samom kraju simulacije, pa su neke datoteke uređene tako da ispisuju događaje u pojedinim serijama, a neke tako da ispisuju rezultate na kraju simulacije.

Program ispisuje mnogo podataka pa *output* datoteke mogu zauzeti poveliku količinu memorije, ovisno o dužini simulacije (preko 200 Mb). Ovisno o našim interesima, možemo korigirati postojeći kod u smislu da prekinemo ispis veličina koje nas ne zanimaju ili omogućimo ispis dodatnih veličina. Slijedi kratki opis izlaznih datoteka.

- **acciii** – datoteka koja sadržava omjere prihvaćenosti i maksimalne pomake (translacijske, rotacijske i volumne) po serijama, gdje *iii* predstavlja broj serije
- **ekvacc** – prihvaćenosti i pomaci za proces ekvibracije
- **alc.log** – log datoteka koja prati izvršavanje simulacije, u koju ispisujemo veličine koje računamo te procese koje obavljamo tokom simulacije
- **data** – datoteka u koju se ispisuje broj serije i odgovarajuće vrijednosti veličina izračunatih u toj seriji
- **data_transfer** - datoteka u koju se ispisuje broj serije i odgovarajuće vrijednosti transfer veličina izračunatih u toj seriji
- **delci** – datoteka u koju su ispisane finalne prostorne i kutne koordinate molekula
- **dotu** – datoteka u koju je ispisan broj serija do koje je simulacija došla
- **eneriii** – datoteka koja sadrži energetske histograme ukupne energije i raznih drugih doprinosa izračunate za svaku seriju, gdje je *iii* broj serije
- **ener_ekv** – energetski histogrami za proces ekvibracije

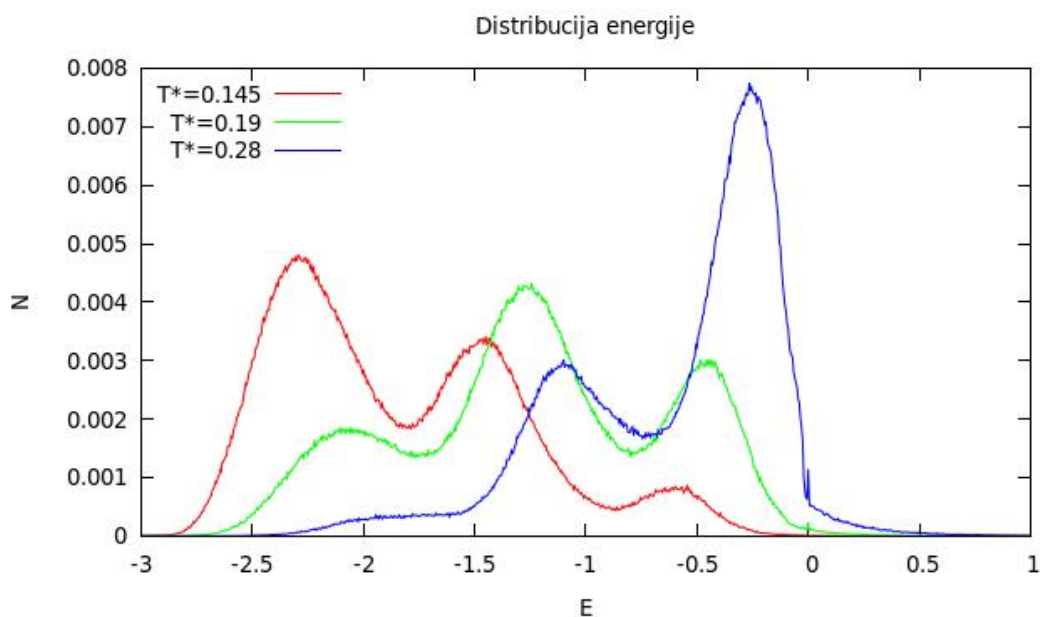
² Radijala distribucijska ili funkcija korelacije parova čestica govori o tome kako gustoća varira u odnosu na udaljenost od referentne čestice. Prenosi informaciju o pravilnosti u strukturi sustava

-
- **hb_vezi*iii*** – ispisuje pojavljene vodikove veze u svakoj seriji, gdje je *iii* broj odgovarajuće serije
 - **koor** – datoteka koja sadrži radijalnu distribucijsku funkciju za OH-OH i OH-CH₃
 - **sam*iii*** – datoteka u koju ispisujemo fluktuacije entalpije i dimenzija kutije u svakoj seriji, gdje je *iii* broj serije
 - **ekv2** – fluktuacije entalpije i volumena tokom procesa ekvibracije
 - **slikai*iii*** – datoteka u koju ispisujemo konfiguraciju sustava nakon svake serije, gdje je *iii* broj odgovarajuće serije
 - **slika_ekv** – konfiguracija sustava nakon procesa ekvibracije
 - **slika_start** – konfiguracija sustava nakon početne nasumične raspodjele čestica u kutiju bez preklapanja
 - **termo** – datoteka u koju ispisujemo termodinamičke veličine i pripadajuće greške izračunate tijekom simulacije
 - **vel_hb** i **vel_tot** – rezultati klaster analize

5 REZULTATI I DISKUSIJA

5.1 Energetska raspodjela

Promatrali smo raspodjelu energije čestica u ovisnosti o temperaturi. Slika 7 prikazuje raspodjelu ukupne potencijalne energije molekule za tri različite temperature³. Uključuje Lennard-Jones i Mercedec Benz doprinos. Može se primjetiti da raspodjela uvijek ima tri maksimuma, koja su povezana sa brojem ostvarenih vodikovih veza molekule. Prisjetimo se, metanol može ostvariti maksimalno dvije vodikove veze, budući da OH skupina ima samo dvije ruke. Maksimum koji odgovara najnižoj energiji predstavlja molekule sa dvije ostvarene vodikove veze, a svaki sljedeći maksimum odgovara molekulama sa jednom vodikovom vezom manje.



Slika 7: Distribucija ukupne energije za tri temperature

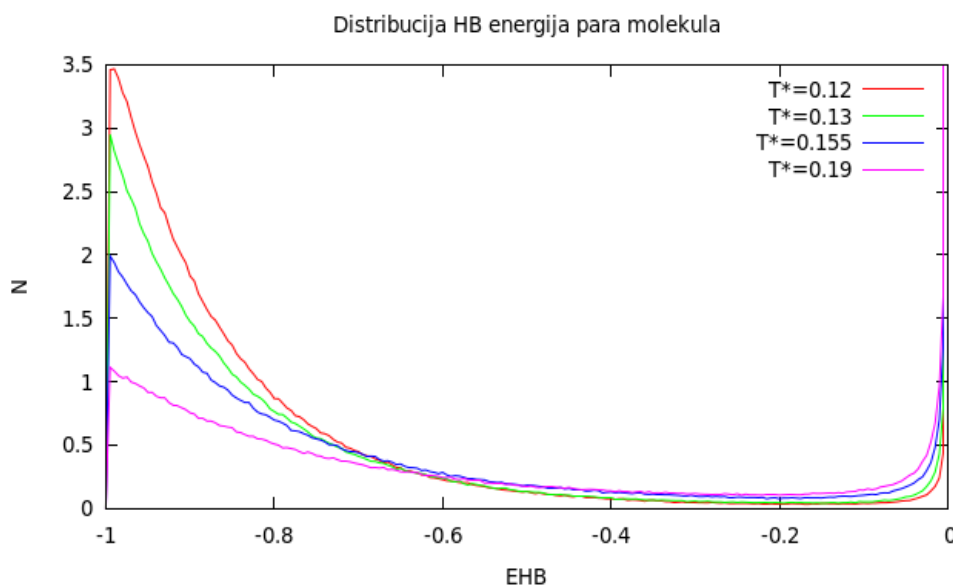
3 Distribucije energije u radu su normalizirane s obzirom na broj čestica i konfiguracija uzetih u računu.

Intenziteti pojedinih maksimuma povezani su sa količinom molekula koje imaju broj ostvarenih vodikovih veza koji odgovara tom maksimumu. Povećanjem temperature smanjuje se intenzitet najnižeg maksimuma, a povećava intenzitet najvišeg. To je posljedica očiglednog pucanja vodikovih veza. Dodatno, možemo primjetiti i da srednji vrh distribucije, koji odgovara molekulama sa jednom ostvarenom vodikovom vezom, prolazi kroz maksimum povećanjem temperature.

Slika 7 pokazuje da se povećanjem temperature položaji maksimuma pomiču prema višim energijama. Uzrok tome je slabljenje van der Waalsovih interakcija sa porastom temperature, a vjerojatno postoji i, mnogo manji, doprinos od slabljenja vodikovih veza. Za potvrdu takvog zaključka, potrebno je bolje analizirati različite doprinose energetske distribuciji. Pogledat ćemo odvojeno Lennard-Jones i Mercedes Benz potencijalne energije molekula.

5.1.1 MB potencijalna energija para molekula

Slika 8 prikazuje Mercedes Benz potencijalnu energiju parova molekula za četiri temperature u niže-temperaturnom intervalu, u kojem se javljaju vodikove veze. Mercedes Benz interakcija definirana je tako da joj je vrijednost uvijek u intervalu $[0, -1]$. Ranije smo pokazali kako je MB potencijal namješten tako da je favorizirana energija od -1 , te da potencijal brzo pada za veća odstupanja kuta i udaljenosti. Iz tog razloga distribucija MB energija izraženo raste kako energija teži prema lijevom rubu intervala.

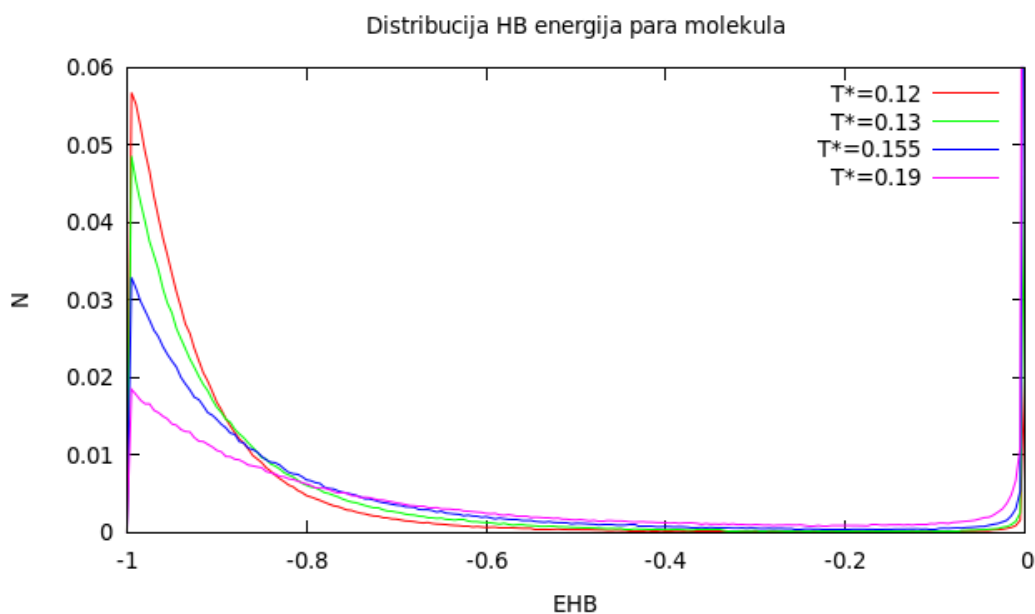


Slika 8: Distribucija energija Mercedes Benz interakcije para molekula za četiri temperature. Najveći dio molekula ima tendenciju zauzeti energije u uskom pojasu oko minimalne energije od -1 , a broj ostvarenih veza sa temperaturom opada.

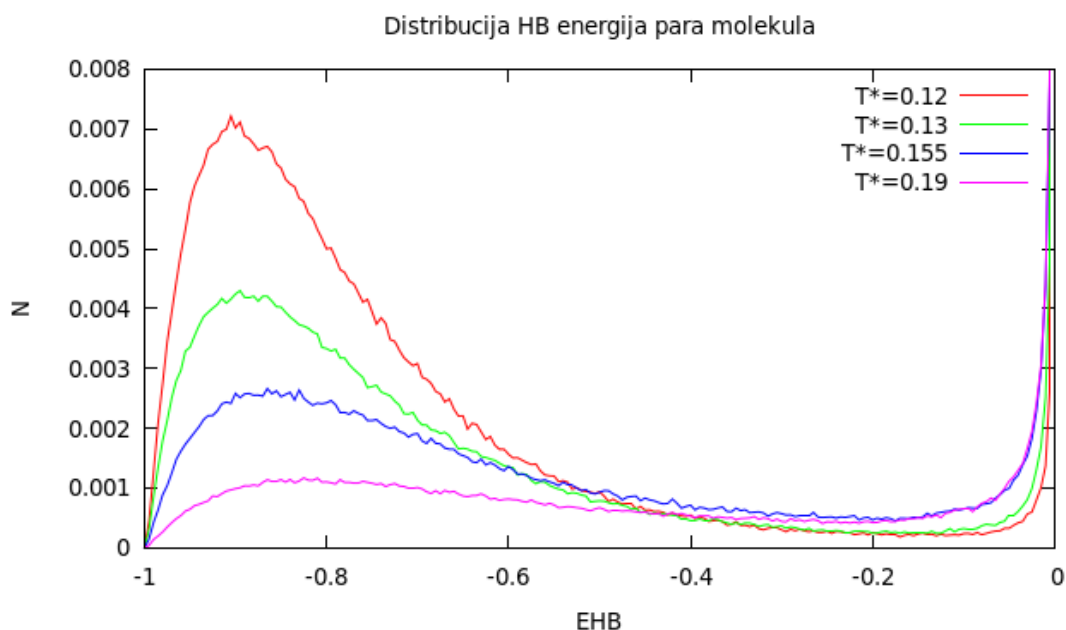
Vidimo da na desnom rubu distribucija također naglo raste. To je posljedica činjenice da pri računu histograma MB energije, uzimamo u obzir interakciju svih čestica. Znamo od ranije da se vodikova veza uspostavlja samo sa prvim susjedima. Jedna molekula sa većinom drugih u sustavu ipak ne tvori vezu, pa im je vrijednost interakcije vrlo blizu nule.

Položaj maksimuma distribucije MB energije para molekula ne mijenja se sa porastom temperature. Na višim temperaturama opada broj molekula koje imaju energiju oko -1, što upućuje na pucanje vodikovih veza. Jedan od glavnih problema s kojim se susrećemo prilikom proučavanja vodikovih veza je nepostojanje točnih kriterija po kojima bi proglasili neku vezu puknutom [19], što se može i vidjeti iz distribucije na Slika 8.

Budući da metanol ima mogućnost tvoriti dvije vodikove veze, zanimljivo je pogledati u kojem su odnosu te dvije veze međusobno. Ukoliko molekula tvori dvije vodikove veze, snažniju od te dvije nazvali smo "prvom", a onu slabiju nazvali smo "drugom". Na taj način možemo promatrati kakva je mogućnost za ostvarivanje druge veze, ukoliko molekula već ima jednu čvrstu vodikovu vezu. Slika 9 i Slika 10 redom pokazuju distribucije energija "prve" i "druge" vodikove veze para molekula.



Slika 9: Distribucija energije "prve" vodikove veze. Izgled distribucije nije toliko različit od onoga prikazanog u prethodnoj slici za sve vodikove veze parova molekula.



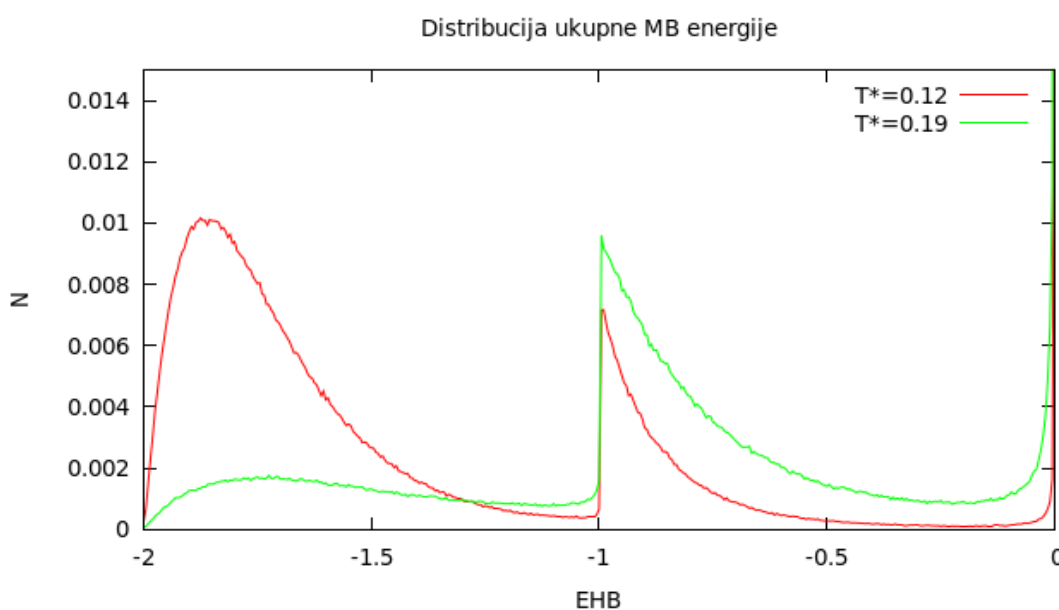
Slika 10: Distribucija energije "druge" vodikove veze se ipak razlikuje od distribucije energije "prve" veze. Postoji maksimum različit od -1, nakon kojeg vrijednost distribucije počinje padati snižavanjem energije.

Distribucija energije druge vodikove veze ne pokazuje isti trend kao i prethodne distribucije. Postoji izražen maksimum negdje oko -0.9 na nižim temperaturama, te se sa povećanjem temperature pomiče prema vrijednosti od -0.8. Funkcija distribucije ne raste približavanjem lijevom rubu intervala, nego opada do nule, što upućuje na to da molekule rijede uspostavljaju obe čvrste vodikove veze. Druga veza je, možda radi nekih geometrijskih i prostornih ograničenja, u pravilu nešto slabija od prve.

Sada možemo pretpostaviti kako će izgledati raspodjela ukupne MB energije po molekulama.

5.1.2 Ukupna MB energija molekule

Kako metanol ima mogućnost tvoriti samo dvije vodikove veze, očekujemo da će ukupna energija MB interakcije imati vrijednosti iz intervala $[-2,0]$. Slika 11 prikazuje distribuciju ukupne MB energiju molekule. Dobivena je kompozicijom distribucija energija prva i druge vodikove veze.

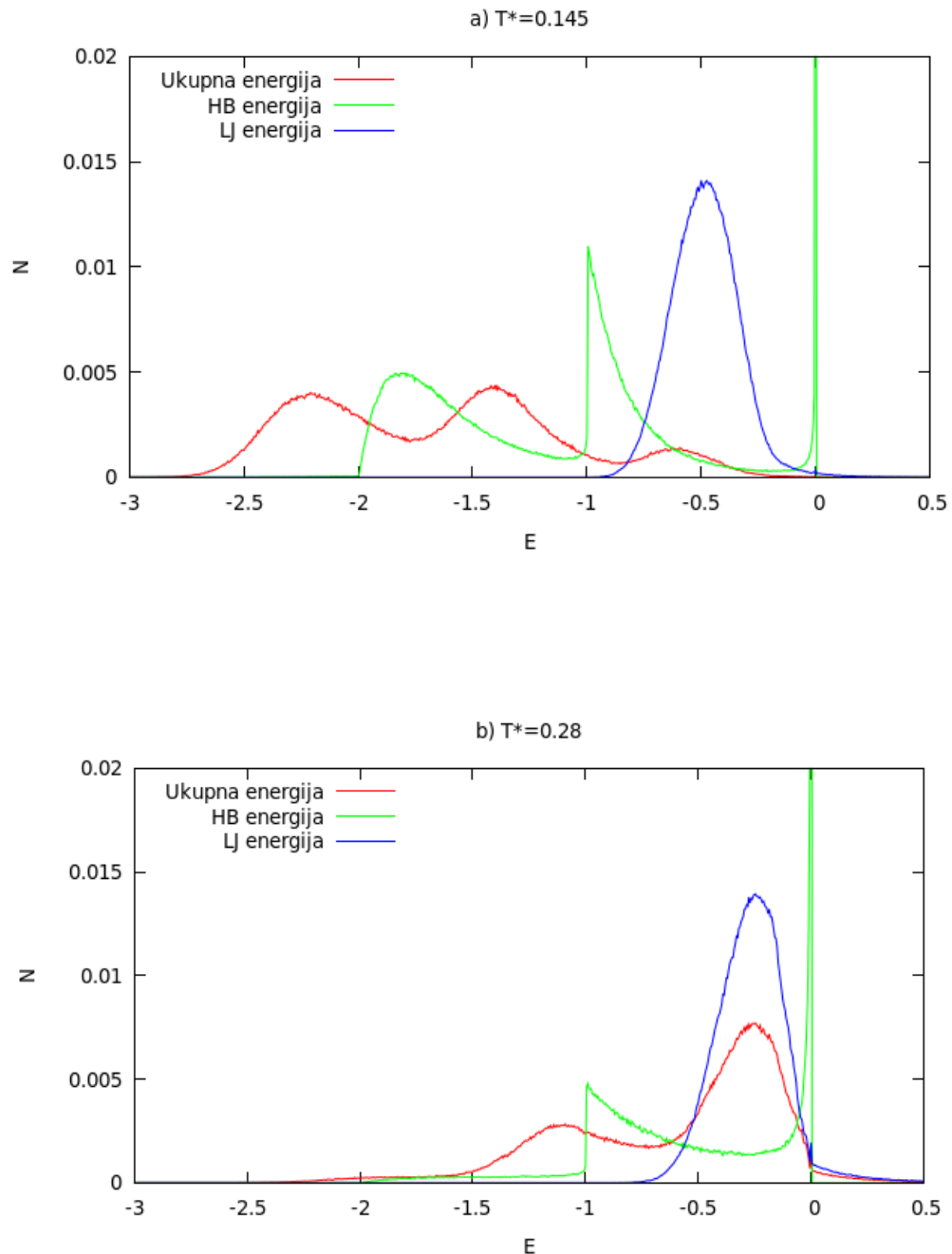


Slika 11: Raspodjela ukupne MB energije dobivena je kompozicijom raspodjela prve i druge vodikove veze. Različiti intenziteti dvaju maksimuma govore o količini molekula sa pripadajućim brojem ostvarenih vodikovih veza.

Sada se možemo vratiti u analiziranje Lennard-Jones i Mercedes Benz doprinosa ukupnoj energiji molekula. Slika 12 pokazuje da je pomicanje maksimuma van der Waals interakcije prema višim energijama, uslijed njenog slabljenja, većinski zaslužno za pomicanje maksimuma ukupne energije. Svaki maksimum na distribuciji ukupne energije odgovara kombinaciji maksimuma van der Waals interakcije sa jednom od tri mogućnosti za broj ostvarenih vodikovih veza (0, 1 ili 2).

Usporedili smo energetske distribucije za dvije dovoljno različite temperature. Na nižoj temperaturi veliki udio molekula tvori dvostruku vodikovu vezu, na što nam upućuje još jedan maksimum oko vrijednosti -2 u distribuciji Mercedes Benz energije. Na višoj

temperaturi najnižji maksimum iščezava. Pozicije maksimuma ukupne energije mogu se ugrubo dobiti zbrajanjem pozicija maksimuma pojedinačnih doprinosa. Maksimumi su otprilike uvijek udaljeni jedan od drugoga za iznos energije vodikove veze.



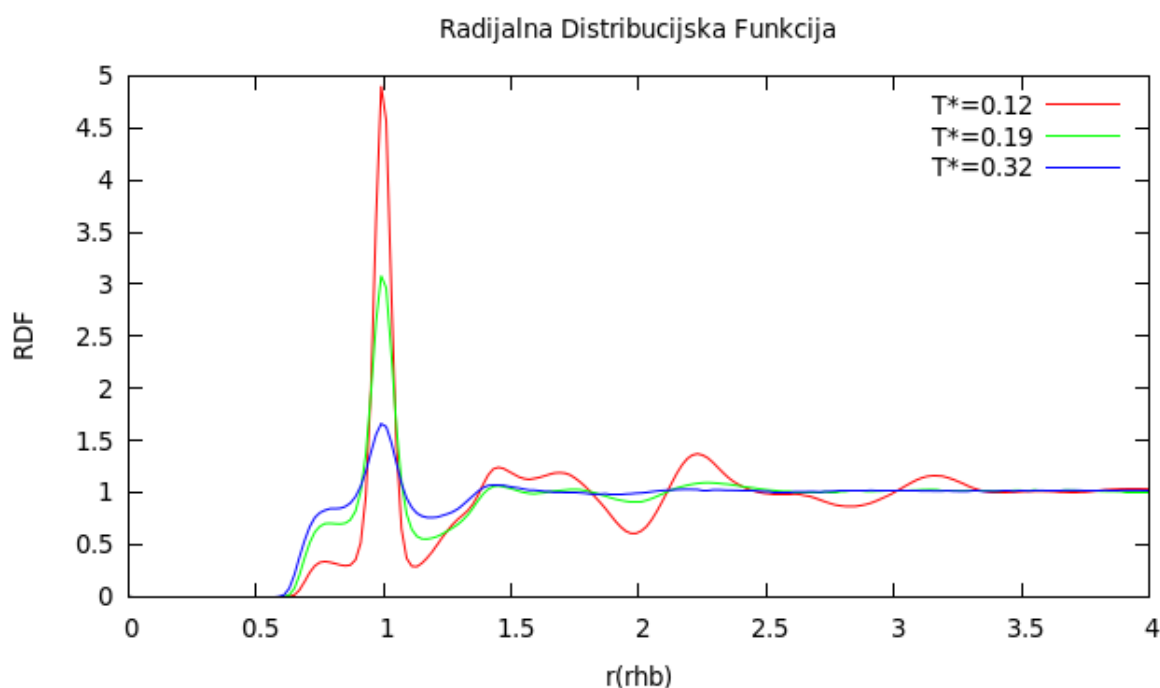
Slika 12: Analiza doprinosa LJ i MB doprinosa ukupnoj potencijalnoj energiji

Kvalitativna analiza distribucije energija dovodi nas do zaključka da povećanjem temperatura pucaju vodikove veze, što uzrokuje smanjenje intenziteta nižih, a povećanje višeg maksimuma. Također, pozicije maksimuma se pomiču prema desno, zbog toga što se prosječna snaga Lennard-Jones interakcije smanjuje. Uzrok tome leži u mijenjanju konfiguracije sustava, gdje se na većim temperaturama molekule drže dalje jedne od drugih. Za potvrdu ovih zaključaka korisno je pogledati i ponašanje radijalne distribucijske funkcije te broja vodikovih veza sa promjenom temperature.

5.2 Radijalna Distribucijska Funkcija

Promatranjem radijalne distribucijske funkcije, dobivamo informaciju o strukturi sustava. Slika 13 pokazuje radijalnu distribucijsku funkciju OH skupina metanola sa drugim OH skupinama. Na nižim temperaturama RDF ima izraženi maksimum oko vrijednosti 1, koja odgovara parametru r_{HB} vodikove veze. U tom temperaturnom intervalu, OH skupine susjednih molekula drže se na udaljenosti definiranoj vodikovom vezom.

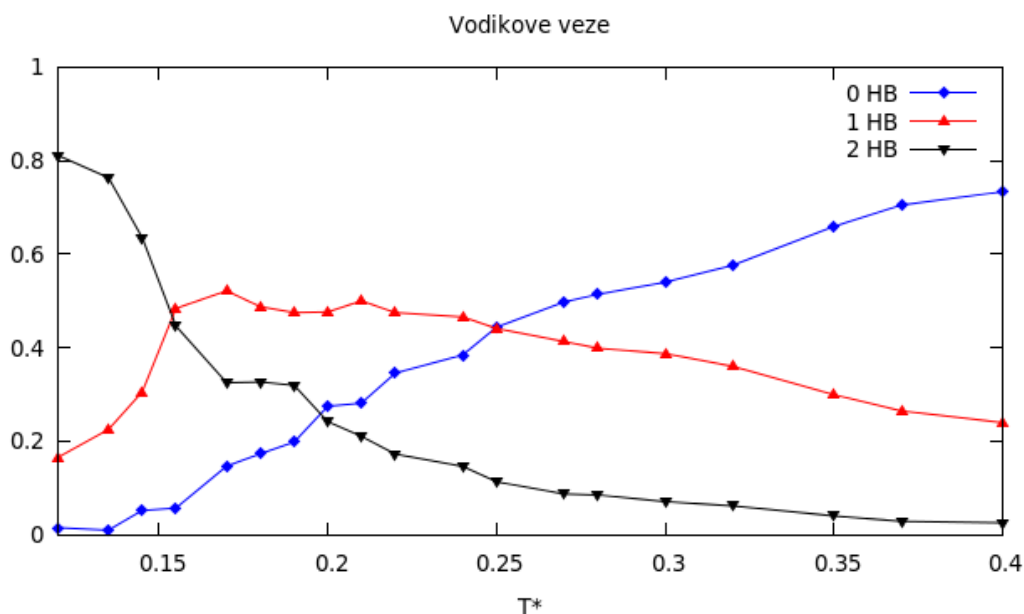
Kako se temperatura povećava, smanjenje tog maksimuma daje mjesta povećanju onoga oko vrijednosti parametra Lennard-Jones potencijala, $r_L=0.7$. To potvrđuje raniji zaključak o pucanju vodikovih veza, te prevladavanju čiste van der Waals interakcije na višim temperaturama. Također, sa povećanjem temperature gubi se generalno pravilnost u strukturi tekućine. To se vidi iz poravnavanja RDF funkcije već na temperaturi $T^*=0.19$.



Slika 13: Radijalna distribucijska funkcija za tri različite temperature ($T^*=0.12$, 0.19 i 0.32)

5.3 Vodikove veze

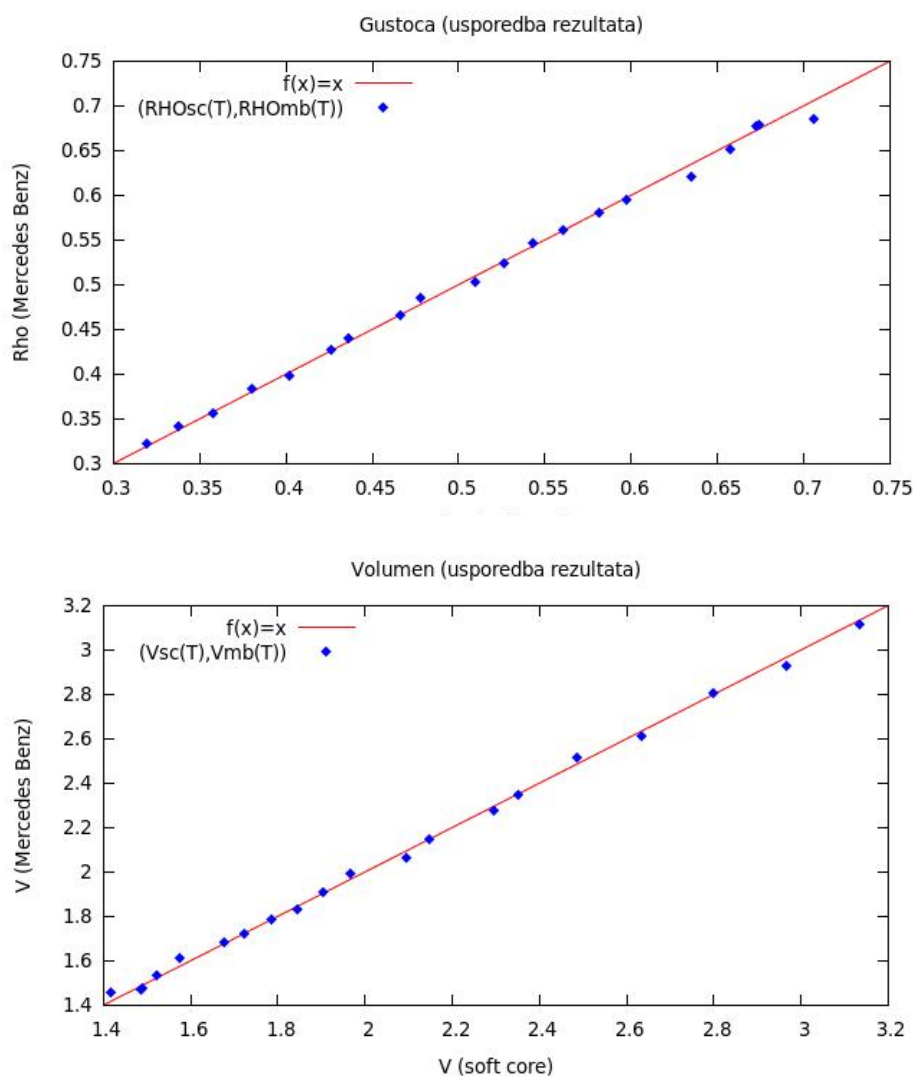
Slika 14 prikazuje udio molekula sa nula, jednom i dvije ostvarene vodikove veze na različitim temperaturama. Promatranjem broja vodikovih veza može se primjetiti pad udijela molekula sa dvije veze pri niskim temperaturama, generalni rast udijela molekula bez ostvarenih veza, te prolazak udijela molekula sa jednom vezom kroz maksimum na određenoj temperaturi. Otprilike na $T^*=0.165$ vidimo smjenu režima u kojem prevladavaju molekule sa dvije veze u korist onoga gdje prevladavaju molekule sa jednom vezom. Zatim, nakon daljnjeg pucanja vodikovih veza, oko $T^*=0.25$ počinju prevladavati molekule bez vodikovih veza. Možemo reći da do rasta broja molekula sa jednom vodikovom vezom na nižim temperaturama dolazi zbog pucanja dvostrukih veza, što je u skladu sa zaključkom da je druga vodikova veza slabija od prve.



Slika 14: Udio molekula sa određenim brojem vodikovih veza u ovisnosti o temperaturi

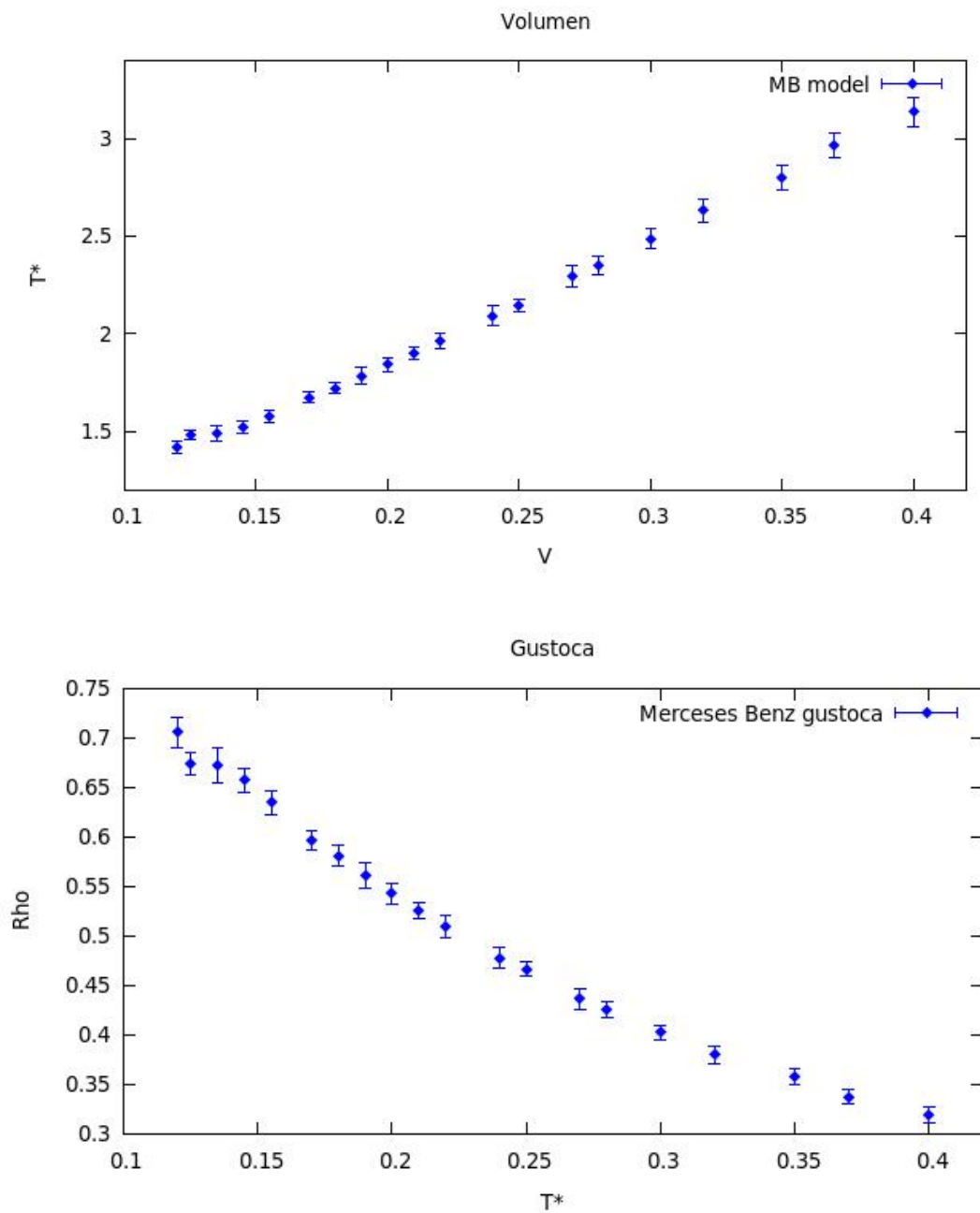
5.4 Termodinamičke veličine

Za različite temperature, računali smo pet termodinamičkih veličina. To su molarna gustoća i volumen, koeficijent izotermalne kompresibilnosti, toplinski kapacitet i koeficijent termalne ekspanzije. Rezultate smo usporedili sa rezultatima za metanol dobivenim iz simulacija molekularne dinamike koje koriste *soft-core* model potencijala u tri dimenzije. Najjednostavnije veličine za računanje, molarni volumen i gustoća, pokazuju najbolje slaganje sa prethodnim rezultatima. Odstupanja su zanemarivo mala.



Slika 15: Usporedba rezultata Mercedes Benz i soft core modela za a) gustoću b) volumen. Na osi x su SC rezultati, a na osi y MB rezultati. Nacrtani su u usporedbi sa pravcem $f(x)=x$ da se bolje vidi slaganje.

Promatrajući temperaturnu ovisnost dviju navedenih veličina, vidimo očekivani trend porasta volumena sa temperaturom, odnosno smanjenje gustoće sa temperaturom.



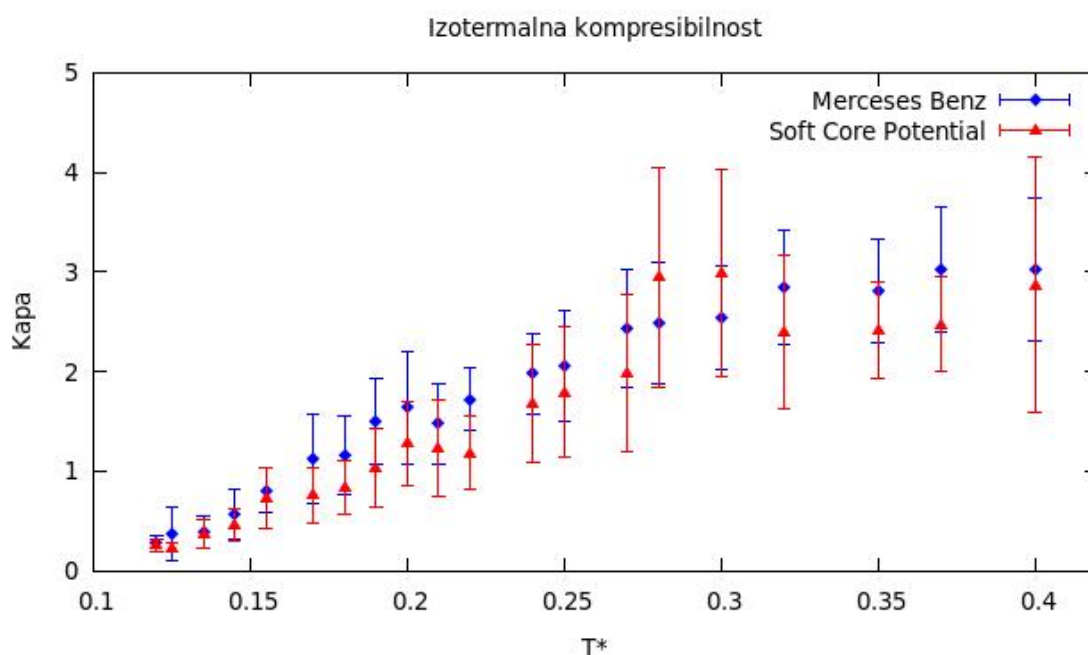
Slika 16: Temperaturna ovisnost gustoće i volumena

5.4.1 Izotermalna kompresibilnosti

Od termodinamičkih veličina drugog reda, najbolje slaganje sa *softcore* rezultatima pokazuje koeficijent izotermalne kompresibilnosti. To je veličina koja nam govori o promjeni volumena sa promjenom tlaka pri konstantnoj temperaturi. Definirana je kao negativna derivacija volumena po tlaku, pa nam njena pozitivna vrijednost pokazuje da se sustav, očekivano, volumno komprimira sa povećanjem tlaka.

Iz dobivenih rezultata vidimo da, na višim temperaturama, sustav ima više prostora za kompresiju nego na nižim.

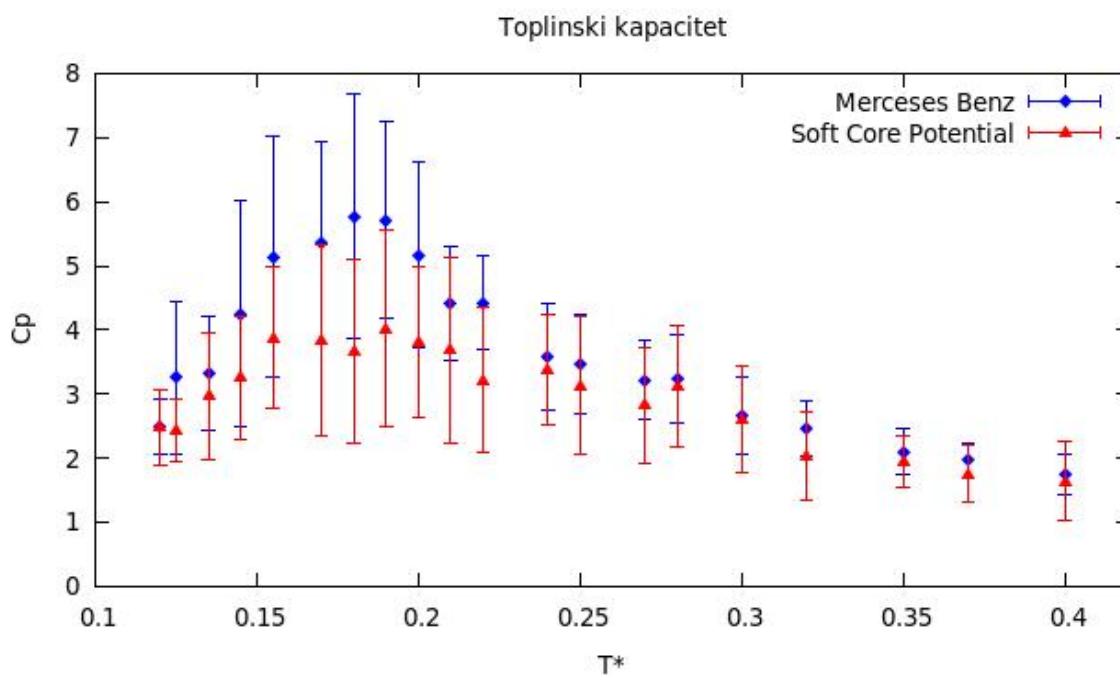
Rezultati u oba modela pokazuju sličan trend monotonog rasta, bez ekstrema.



Slika 17: Temperaturna ovisnost izotermalne kompresibilnosti

5.4.2 Toplinski kapacitet

Najzanimljivija termodinamička veličina je toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku, C_p . Mercedes Benz model pokazuje kvalitativno isti rezultat kao i *soft core* model. U oba modela toplinski kapacitet ima maksimum. Iako su odstupanja nezanemariva, a greške najveće u području većih vrijednosti toplinskog kapaciteta, tj. oko maksimuma, ipak se u oba modela ekstrem toplinskog kapaciteta nalazi oko vrijednosti temperature $T^*=0.18$. Zbog velikih grešaka, nema velike suglasnosti o samoj vrijednosti maksimuma toplinskog kapaciteta.



Slika 18: Temperaturna ovisnost toplinskog kapaciteta. I Mercedes Benz i soft core model prenose kvalitativno istu informaciju o postojanju maksimuma i temperaturi na kojoj se pojavljuje.

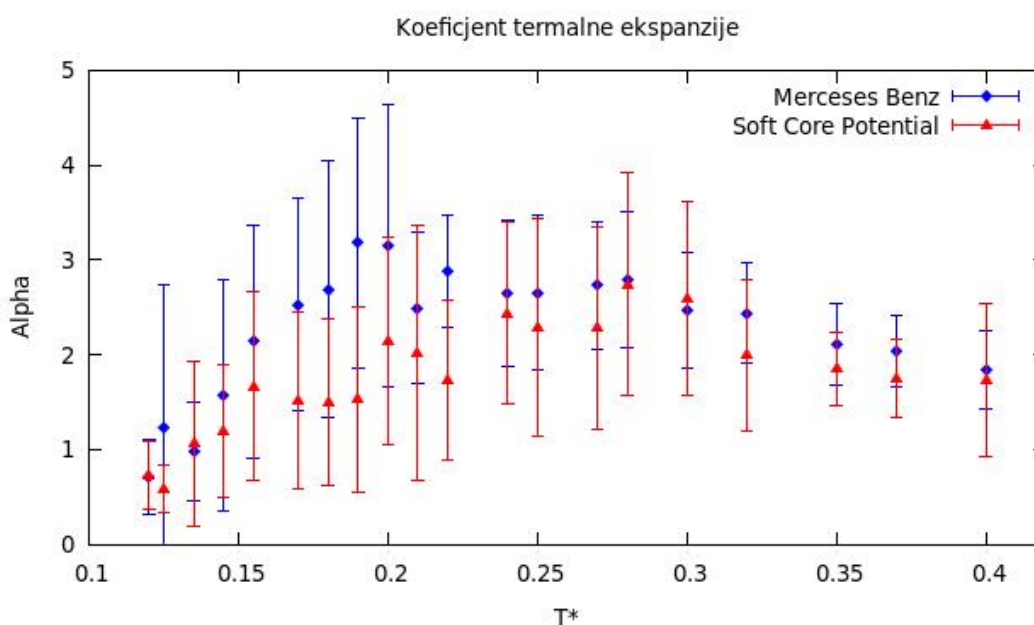
Toplinski kapacitet je veličina koja nam govori koliko topline je potrebno dovesti određenoj količini neke tvari da bi se njena temperatura povisila za jedan stupanj. Budući da je temperatura mjera prosječne kinetičke energije molekule sustava, toplinski kapacitet ovisi o tome kolika količina dovedene topline se može iskoristiti za povećanje same kinetičke energije, a kolika količina će biti utrošena na slamanje veza među molekulama u sustavu. Stoga je korisno analizirati interakcije molekula.

U slučaju metanola, toplinski kapacitet bit će povezan sa pojavom vodikovih veza u sustavu. Niske vrijednosti C_p -a na jako visokim temperaturama rezultat su činjenice da su u tom području iščezavaju gotovo sve vodikove veze. Dovedena topline može se mnogo efikasnije iskoristiti za povećanje kinetičke energije nego na nižim temperaturama, gdje se dosta energije troši na slamanje jednostrukih i dvostrukih vodikovih veza.

Zanimljiva je pojava maksimuma, čiji uzrok bi se mogao razjasniti dodatnom analizom procesa u tom temperaturnom intervalu. Očigledno je riječ o sukobu dva doprinosa, onoga koji uzrokuje povećanje i onoga koji uzrokuje smanjenje toplinskog kapaciteta.

5.4.3 Koeficijent termalne ekspanzije

Koeficijent termalne ekspanzije govori nam o reakciji volumena sustava na povećanje temperature pri konstantnom tlaku. Derivacija volumena po temperaturi je pozitivna. Sustav se, očekivano, širi povećanjem temperature.

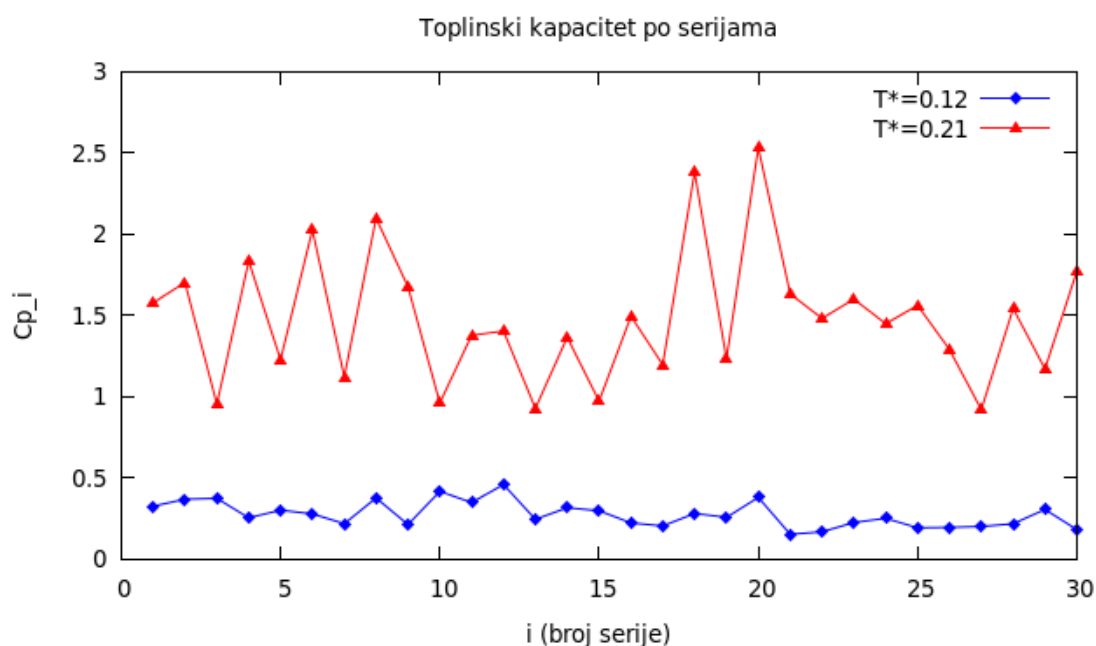


Slika 19: Temperaturna ovisnost koeficijenta termalne ekspanzije sustava. Oba modela pokazuju maksimum.

Mercedes Benz, kao i soft core model, pokazuje postojanje maksimuma u koeficijentu termalne ekspanzije metanola, iako je suglasnost rezultata nešto manja nego za toplinski kapacitet. Budući da je koeficijent termalne ekspanzije definiran, kao i toplinski kapacitet, preko fluktuacija entalpije sustava, očekivano se maksimum za MB model pojavljuje oko iste temperature kao i maksimum toplinskog kapaciteta. Po tom kriteriju možemo reći da su rezultati za MB model nešto suglasniji sami sa sobom, budući da dva maksimuma (C_p i $Kappa$) za *soft-core* model ne pokazuju toliko dobro slaganje po pitanju temperature na kojoj se pojavljuju.

5.5 Diskusija o preciznosti i greškama

Jedan od najvećih problema s kojima smo se susreli je činjenica da, povećanjem broja koraka i serija, nije dobiveno željeno poboljšanje u preciznosti, te smanjenje grešaka. Također, greške su poprilično velike u odnosu na vrijednosti pripadajućih veličina. Primjerice, za toplinski kapacitet, greške su veće za veće vrijednosti toplinskoga kapaciteta, oko njegovog maksimuma Slika 18. To je donekle objašnjivo činjenicom da je sami toplinski kapacitet mjera fluktuacija entalpije u serijama, dok grešku računamo opet iz fluktuacija vrijednosti toplinskog kapaciteta po serijama duž simulacije. Očekivano, za veće fluktuacije entalpije, time i veći toplinski kapacitet, imat ćemo i veću grešku toplinskog kapaciteta. Slika 20 prikazuje fluktuacije toplinskih kapaciteta procijenjenih ih serija duž simulacije za dvije temperature.



Slika 20: Termodinamičke veličine računaju se na temelju fluktuacija unutar svake serije, zatim se srednje vrijednosti i greške procjenjuju na temelju podataka prikupljenih u 30 serija. Prikazane su vrijednosti toplinskog kapaciteta u svim serijama za jednu jako nisku temperaturu, gdje C_p poprima znatno manju vrijednost, te jednu temperaturu oko koje C_p postiže maksimum. Vidimo da je greška veća za veće vrijednosti samog toplinskog kapaciteta.

Drugačije vrijednosti za greške, ipak, dobivamo kada rezultate više simulacija usrednjimo i izračunamo srednje kvadratno odstupanje. Ovisno o načinu računanja greške, dobijemo 4-8 puta manje vrijednosti. To vrijedi za tri termodinamičke veličine drugog reda, dok za molarnu gustoću i volumen dobivamo manje poboljšanje, a nekada čak i veće vrijednosti grešaka. Budući da gustoća i volumen pokazuju već otprije zadovoljavajuću preciznost, to ne predstavlja problem. Ovdje ćemo objasniti težinsko računanje prosjeka.

Radili smo višestruke simulacije različitih duljina za temperaturu $t=0.12$, te smo na temelju dobivenih rezultata procijenili greške. Prvo smo od dobivenih rezultata izračunali težinski prosjek. Svakoj simulaciji pridružili smo težinski faktor, koji je ovisio o dužini simulacije, dobivenoj umnoškom broja serija ns i dužine serije, tj. broja koraka u seriji nk :

$$d_i = \left(\frac{ns_i \cdot nk_i}{d_{uk}} \right) \quad (43)$$

gdje je d_{uk} zbroj dužina svih simulacija:

$$d_{uk} = \sum_i ns_i \cdot nk_i \quad (44)$$

Zatim smo ukupni prosjek izračunali koristeći rezultate svih simulacija i težinske faktore:

$$\bar{X} = \sum_i d_i \cdot x_i \quad (45)$$

U odnosu na taj težinski prosjek izračunali smo srednje kvadratno odstupanje:

$$\sigma = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{X})^2 \cdot d_i} \quad (46)$$

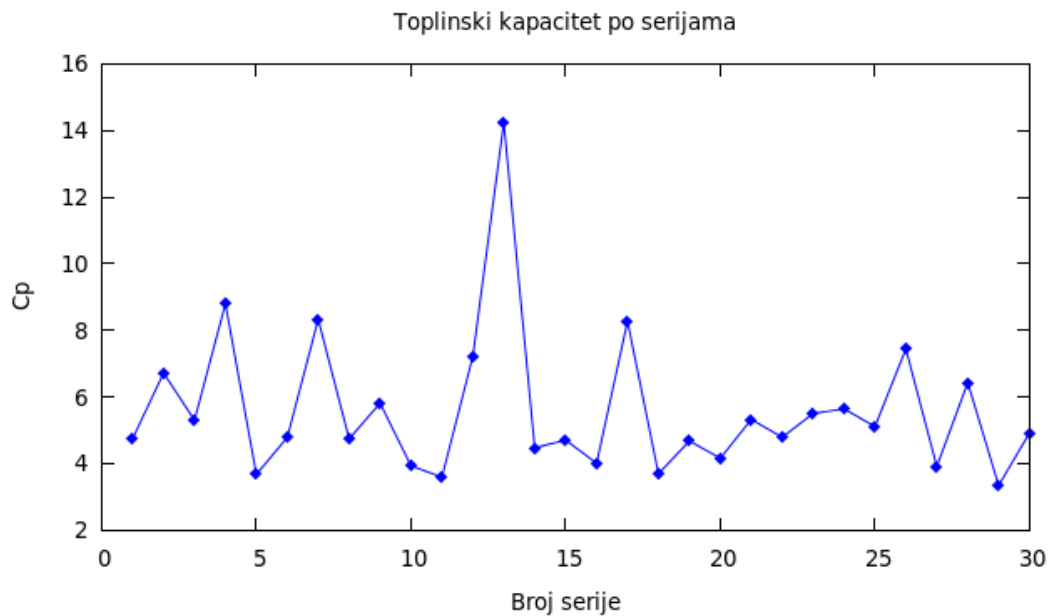
Prikupivši vrijednosti od 7 simulacija za temperaturu $T^*=0.12$ različitih duljina, mogli smo usporediti u kakvom su odnosu greške dobivene usrednjavanjem rezultata više simulacija sa vrijednostima grešaka pojedinih simulacija.

Tablica 1 prikazuje usporedbu prijašnjih grešaka sa novodobivenima. Višestruko manje vrijednosti težinski izračunatih grešaka upućuju na to da standardne devijacije procijenjene iz fluktuacija unutar simulacije ne predstavljaju prave mjere greške rezultata. Budući da su dobivene fluktuacijom entalpije i volumena, korisno je bilo pogledati kakvo ponašanje sustava dovodi do tako velikih vrijednosti grešaka.

Kappa		Alpha		Cp	
0.343	+/-0.095	0.99	+/-0.55	2.78	+/-1.14
0.306	+/-0.124	0.66	+/-0.38	2.56	+/-0.43
0.307	+/-0.071	0.77	+/-0.46	2.59	+/-0.48
0.274	+/-0.078	0.72	+/-0.39	2.50	+/-0.43
0.327	+/-0.118	0.96	+/-0.74	3.00	+/-0.89
0.287	+/-0.139	0.85	+/-0.46	2.63	+/-0.78
0.369	+/-0.155	1.00	+/-0.58	2.94	+/-0.95
0.309	+/-0.012	0.85	+/-0.11	2.71	+/-0.18

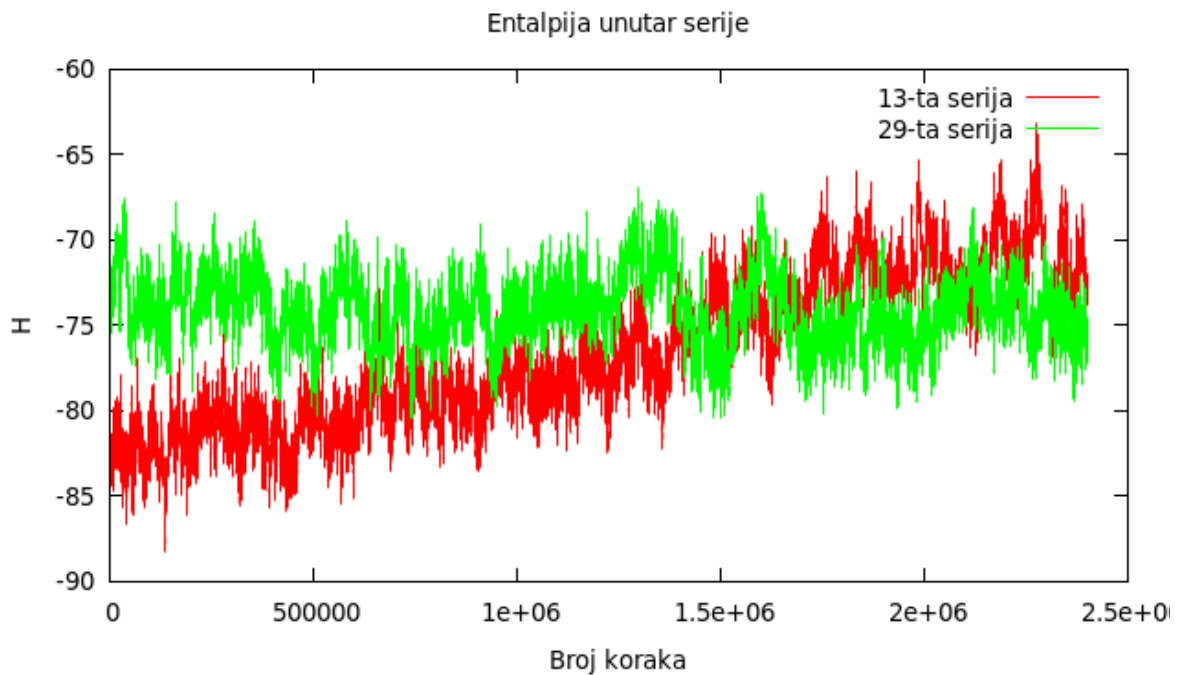
Tablica 1: Rezultati termodinamičkih veličina za više simulacija na istoj temperaturi ($T^=0.12$) sa pripadajućim greškama. U zadnjem retku su težinski prosjeci sa pripadajućim greškama izračunatima na prethodno opisani način. Možemo primjetiti da su, izračunate na novi način, greške višestruko manje.*

Za analizu ponašanja sustava, pogledali smo simulaciju za temperaturu od $T^*=0.155$, koja je pokazala ogromnu grešku pri izračunu toplinskog kapaciteta. Slika 21 pokazuje vrijednosti toplinskog kapaciteta računatog po serijama duž simulacije. Velika širina raspodjele vrijednosti C_p -a po serijama u konačnici će uzrokovati veliku vrijednost greške. Dovoljno je imati par problematičnih serija sa ogromnim vrijednostima C_p -a, da standardna devijacija uzorka postane prevelika. Primjetimo da najveću vrijednost za C_p dobivamo u 13-oj seriji, a najmanju u 29-oj.



Slika 21: Vrijednosti toplinskog kapaciteta po serijama za temperaturu $T^=0.155$. Ponašanja sustava, poput onoga u 13-toj seriji, dovode do prevelike standardne devijacije uzorka*

Iz razloga što C_p računamo iz fluktuacija entalpije unutar serije, pogledali smo što se događa sa vrijednostima entalpije za dvije spomenute serije. Slika 22 pokazuje usporedbu ponašanja entalpija u serijama 13 i 29. Dok 29-ta serija pokazuje da entalpija fluktuirá oko nekakve ravnotežne vrijednosti, 13-ta serija pokazuje problematično ponašanje sustava. Vrijednost entalpije, uz standardne fluktuacije, pokazuje i rastući trend, koji u konačnici uzrokuje preveliku vrijednost C_p -a za dotičnu seriju. 13-ta serija daje nam do znanja da sustav ne možemo u potpunosti proglasiti uravnoteženim, te da je potrebno potražiti uzroke koji dozvoljavaju ovakvo nefizikalno ponašanje. Kao jedan od mogućih čimbenika u obzir smo uzeli omjere prihvaćenosti predloženih pomaka.



Slika 22: Fluktuacije entalpije unutar 13-te i 29-te serije. Dvije serije pokazuju najveću i najmanju vrijednost toplinskog kapaciteta, tj. najveću i najmanju fluktuaciju entalpije sustava. Iz slike se vidi da je riječ o nefizikalnom ponašanju sustava, koje uzrokuje da entalpija u 13-oj seriji ne fluktuirá oko ravnotežne vrijednosti, nego da duž čitave serije ima određeni rastući trend.

5.5.1 Omjer prihvaćenosti

Originalno kod nije napravljen tako da korigira maksimalne pomake u svrhu kontroliranja prihvaćenosti pomaka, nego samo da računa i ispisuje prihvaćenost translacijskih, orijentacijskih i volumnih promjena. Prihvaćenost promjena uzimala je najčešće vrijednosti od 0.65 do 0.85, iako je za simulacije na određenim temperaturama bila i preko 0.9. Za optimalnu prihvaćenost u literaturi se često navode vrijednosti od 0.3 i 0.5 [13], iako je to područje koje se još treba istražiti.

Kontrola prihvaćenosti pomaka je bitan aspekt simulacije. Premala prihvaćenost može značiti zamrzavanje sustava, dok prevelika prihvaćenost znači premale pomake. Premali pomaci uzrokuju da sustav ne prolazi dovoljno brzo po faznom prostoru. Budući da nam je cilj da sustav pređe po što većem dijelu faznog prostora, prevelika prihvaćenost značit će da prikupljena statistika nije dovoljno velika.

Ispitali smo utjecaj kontrole prihvaćenosti na preciznost simulacija. Korekcija maksimalnih pomaka odvija se po jednostavnom algoritmu:

if ($acc > 0.5$) *povećaj maksimalni pomak*

if ($acc \leq 0.5$) *smanji maksimalni pomak*⁴

Tablica 3 i Tablica 2 prikazuju dobivena poboljšanja u preciznosti simulacije pri korekciji maksimalnih pomaka za dvije različite temperature. Vidimo da korekcija maksimalnih pomaka dovodi sustavno do manjih grešaka, čak i do 4 puta. Omjer prihvaćenosti od 0.5 pokazuje nešto bolju preciznost od omjera prihvaćenosti 0.3.

Acc	Kappa		Alpha		Cp	
acc=0.3	2.75	+/-0.24	2.60	+/-0.21	2.78	+/-0.16
acc=0.5	2.77	+/-0.18	2.60	+/-0.17	2.77	+/-0.14
Bez acc	2.54	+/-0.52	2.46	+/-0.61	2.66	+/-0.61

Tablica 2: Usporedba preciznosti rezultata simulacija u kojima kontroliramo prihvaćenost (prvi red) u odnosu na rezultate simulacije gdje nismo kontrolirali prihvaćenost (zadnji red). Simulacije su izvršene za temperaturu $T^*=0.3$.

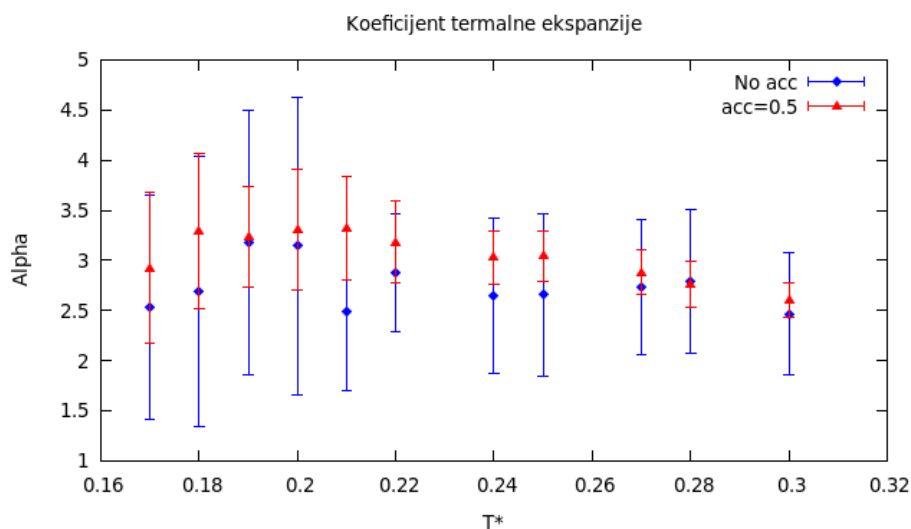
⁴ Radi primjera kao željenu prihvaćenost uzeli smo omjer 0.5. Analogan postupak je i za bilo koju drugu prihvaćenost.

Acc	Kappa		Alpha		Cp	
acc=0.3	1.54	+/-0.26	3.39	+/-0.85	6.26	+/-1.06
acc=0.5	1.55	+/-0.22	3.24	+/-0.50	6.03	+/-0.62
Bez acc	1.50	+/-0.43	3.18	+/-1.32	5.71	+/-1.53

Tablica 3: Usporedba preciznosti rezultata simulacija u kojima kontroliramo prihvaćenost (prva tri reda) sa rezultatima simulacije prilikom koje nismo kontrolirali prihvaćenost (zadnji red). Simulacije su izvršene za temperaturu $T^*=0.19$.

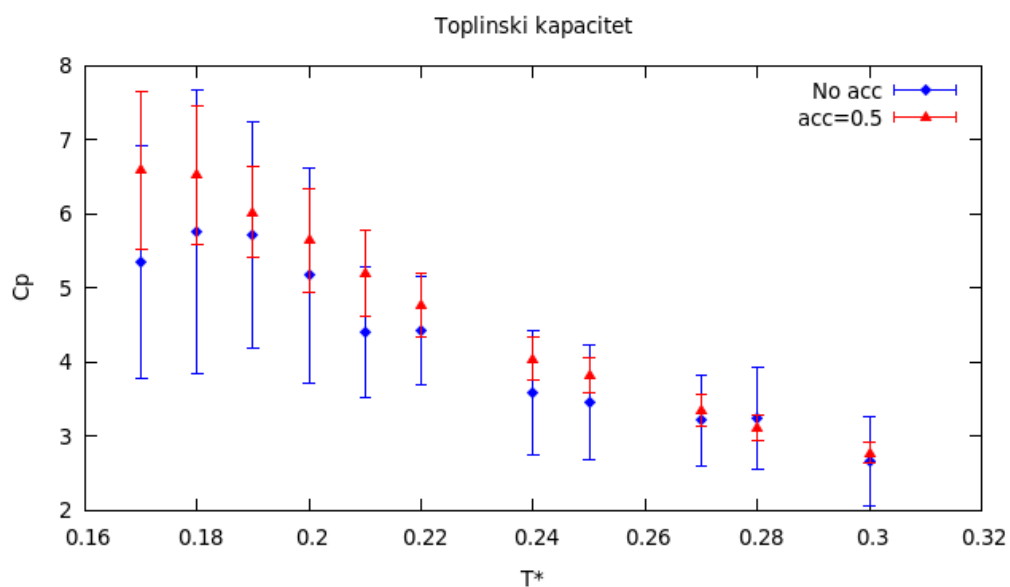
Slika 23-24 slikovitije prikazuju usporedbu rezultata termodinamičkih veličina prije i nakon uvođenja kontrole maksimalnih pomaka⁵. Boljom preciznošću dovodimo do finijih i jasnijih trendova temperaturne ovisnosti veličina. Budući da određene veličine imaju maksimume, ovo poboljšanje može pomoći njihovom preciznijem lociranju.

Osim poboljšanja u preciznosti primjećujemo i da uvođenje kontrole prihvaćenosti sustavno dovodi do većih vrijednosti svih mjerenih termodinamičkih veličina.

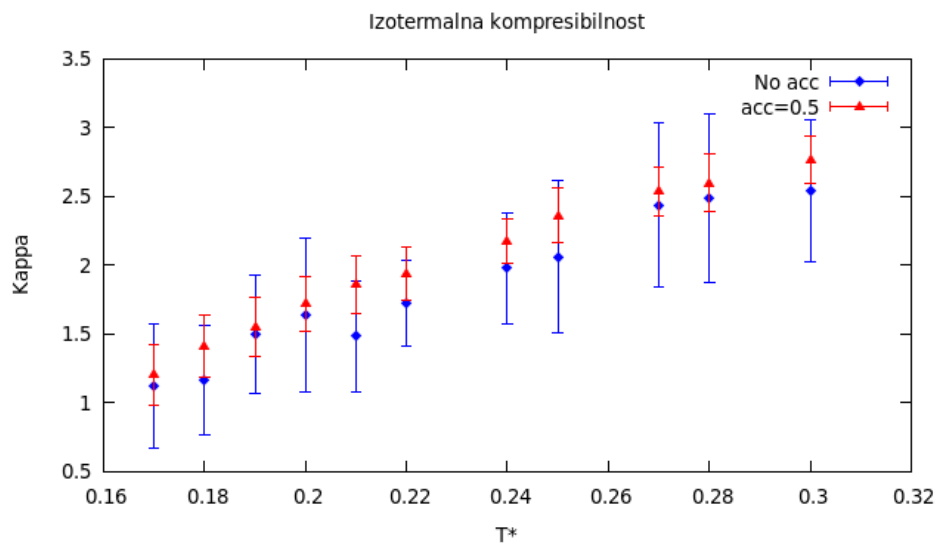


Slika 23: Usporedba vrijednosti za koeficijent termalne ekspanzije simulacija sa i bez kontrole prihvaćenosti za 7 temperatura. Veličine grešaka su osjetno manje, a osim toga, može se primjetiti da su dobivene vrijednosti samih veličina sustavno veće od prethodnih. Koeficijent termalne ekspanzije ima najproblematičniji trend od triju termodinamičkih veličina. Vidimo da uvođenjem kontrole prihvaćenosti dobivamo konzistentnije vrijednosti različitih temperatura, što može pomoći boljem lociranju maksimuma.

⁵ Prikazane vrijednosti rezultat su dosad izvršenih simulacija sa kontrolom prihvaćenosti. Cijeli spektar temperatura nije još obrađen.

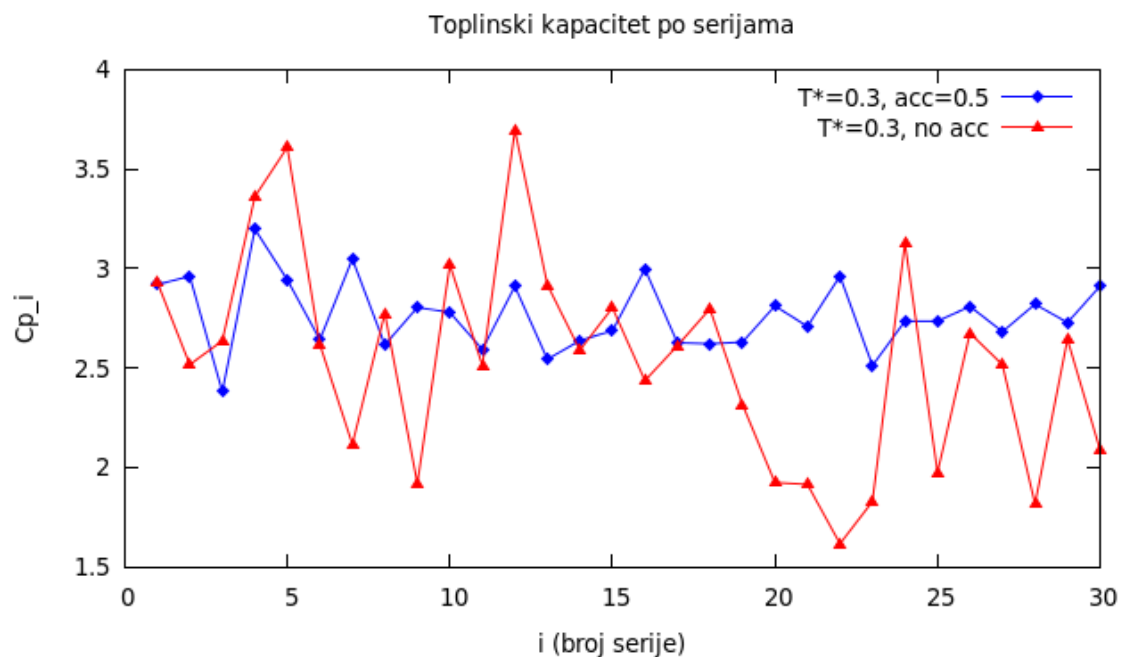


Slika 24: Usporedba rezultata za toplinski kapacitet sa i bez kontrole omjera prihvaćenosti



Slika 25: Usporedba rezultata za izotermalnu kompresibilnost sa i bez kontrole omjera prihvaćenosti

Pogledom na analizu analognu onoj koju prikazuje Slika 20, vidimo da uvođenjem kontrole omjera prihvaćenosti smanjujemo fluktuacije veličina koje računamo, te generalno sustav lakše dovodimo do ravnoteže. Slika 26 prikazuje toplinske kapacitete prikupljene iz dvije simulacije sa 30 serija, na istoj temperaturi. Vidljivo je da simulacija u kojoj kontroliramo prihvaćenost daje manje kvadratno odstupanje za vrijednosti C_p -a, te da je uvelike smanjeno problematično ponašanje pojedinih serija. Vrijednosti fluktuacija entalpija u serijama poprimaju slične vrijednosti.



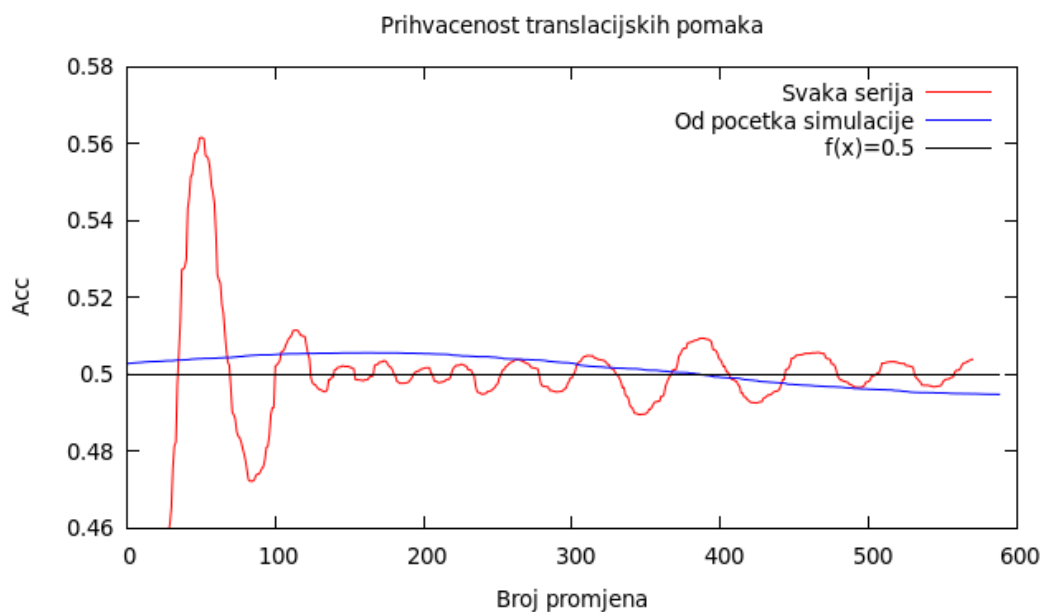
Slika 26: Toplinski kapaciteti po serijama za dvije simulacije na istoj temperaturi, gdje u jednoj korigiramo maksimalne pomake, a u drugoj ne. Vidimo da uvođenje korekcije pomaka dovodi do manjih fluktuacija termodinamičkih veličina, tj. do manjih grešaka.

5.5.2 Optimizacija

Otvaraju se mogućnosti optimiziranja implementacije kontrole prihvaćenosti u kodu, u smislu istraživanja kako učestalost provjere prihvaćenosti, način korekcija maksimalnih pomaka te odabrana vrijednost uvedenog omjera prihvaćenosti utječu na preciznost rezultata. Prečesta kontrola prihvaćenosti može uzrokovati da, zbog konstante korekcije maksimalnih pomaka, oni poprimaju ekstremalne vrijednosti. Prečestom kontrolom

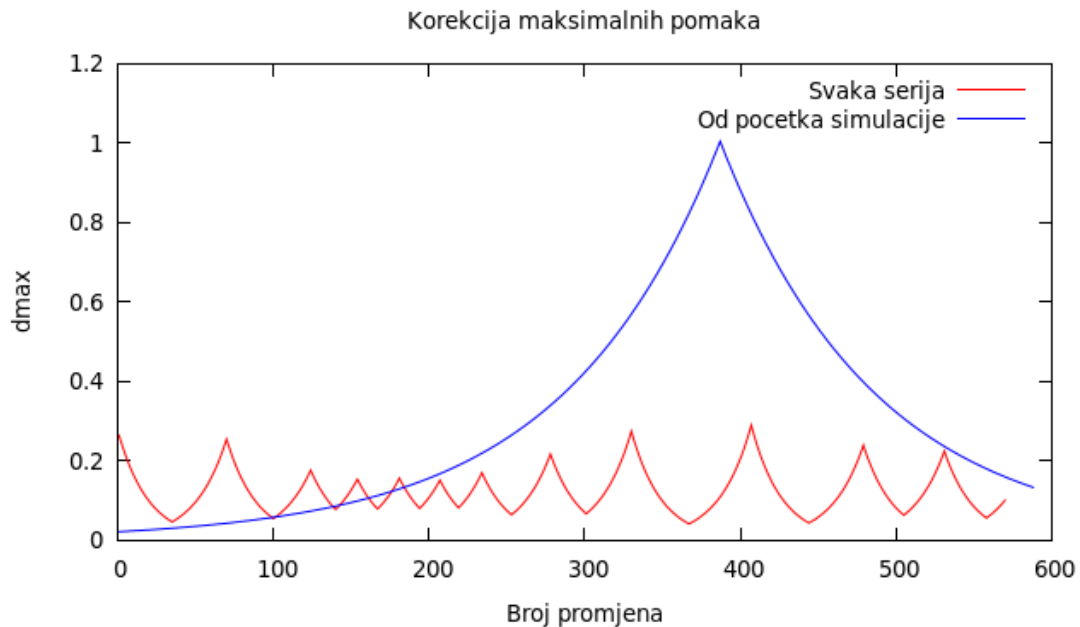
prihvaćenosti, također, sustavu ne dajemo dovoljno vremena da reagira, posebno ako omjer prihvaćenosti računamo od početka simulacije. Ako računamo omjer prihvaćenosti od početka simulacije, očekivano, promjene koje izvršimo nad maksimalnim pomacima neće odmah rezultirati željenim efektom u omjeru prihvaćenosti. Zatim, ako prebrzo radimo sljedeću promjenu, dolazi do nepotrebne korekcije maksimalnih pomaka, što rezultira njihovim eksremalnim vrijednostima.

Alternativni pristup je da omjer računamo ponovno u svakoj seriji, što opet uzrokuje da nemamo dovoljno veliku statistiku, posebno pri samom početku svake serije. Ali ipak, ovakav pristup pokazao je bolju preciznost na malom uzorku simulacija. Za generalni zaključak, trebalo bi temeljitije provesti analizu.



Slika 27: Prihvaćenost translacijskih pomaka za računanje omjera u svakoj seriji u usporebi sa računanjem omjera od početka simulacije za jednu od serija pri temperaturi od $T^*=0.12$. Za računanje od početka simulacije, omjer pravilnije oscilira oko tražene vrijednosti i u dužim periodima. Za računanje u svakoj seriji dobivamo premalu statistiku, posebno na početku serije.

Slika 27 i Slika 28 pokazuju usporedbe oscilacija prihvaćenosti i maksimalnih translacijskih pomaka za dva spomenuta pristupa.



Slika 28: Maksimalni pomaci u jednoj od serija za simulacije pri $T^=0.12$. Na slici je prikazana usporedba efekta računanja omjera od početka simulacije i računanja omjera nanovo u svakoj seriji. Pri računanju omjera od početka simulacije prečesta korekcija maksimalnih pomaka može rezultirati da njihove vrijednosti previše osciliraju. Računanje omjera unutar svake serije postiže manje fluktuacije oko ravnotežne vrijednosti maksimalnih pomaka.*

Također, umjesto da maksimalne pomake smanjujemo i povećavamo uvijek za isti postotak, korekciju možemo napraviti tako da ovisi o tome koliko blizu traženog omjera prihvaćenosti se nalazimo. Tada će korekcija biti veća za omjere koji puno odstupaju od željenoga, a izbjeći ćemo i nepotrebnu preveliku korekciju pomaka za prihvaćenost jako blizu tražene. Slijedi kratki opis uobičajenog i alternativnog načina iskorištenog u kodu.

$$\begin{aligned} & \text{if } (acc > 0.5) \text{ } dmax = 1.05 * dmax \\ & \text{else } dmax = 0.95 * dmax \end{aligned}$$

Ovakvim algoritmom, pomake mijenjamo uvijek za 5%. Pogledajmo kako možemo postići da pomake manje mijenjamo ako su jako blizu željenoga.

$$dmax = (acc / 0.5) * dmax$$

Na ovaj način, jednom linijom koda omogućujemo da, za prihvaćenost veću od 0.5, pomake povećamo za omjer trenutne i željene prihvaćenosti, a za prihvaćenosti manju od 0.5, pomake smanjujemo množeći tim istim omjerom. Osim što smo postigli da skaliranje pomaka ovisi o tome koliko se blizu željenom omjeru nalazimo, izbjegli smo i nepotrebne *if* petlje.

Možemo otići i korak dalje pa napraviti da u određenom intervalu vrijednosti omjera oko traženoga, maksimalne pomake uopće ne korigiramo. Npr. možemo odlučiti da, za traženi omjer $acc=0.5$, korekcije ne izvršavamo ukoliko se vrijednost omjera nalazi unutar intervala $[0.495, 0.505]$. Implementacija kontrole prihvaćenosti ostavlja mnoge mogućnosti poboljšanja i područje je koje se može dodatno istražiti.

6 ZAKLJUČAK

Usporedbom rezultata termodinamičkih veličina dobivenih Mercedes Benz modelom sa rezultatima *soft-core* modela, našli smo da modeli pokazuju određenu suglasnost. Temperaturni trendovi veličina se kvalitativno podudaraju. Najzanimljivija veličina, toplinski kapacitet, pokazuje maksimum na bliskim temperaturama u oba modela. Uzrok maksimuma mogao bi se razjasniti daljnjim proučavanjem procesa poput pucanja vodikovih veza, na koje upućuju i energetske distribucije i RDF funkcija.

Termodinamičke veličine računali smo iz fluktuacija volumena i entalpije u sustavu, a njihove greške procijenjivali na temelju uzorka tih istih veličina prikupljenih kroz serije u simulaciji. Budući da povećanjem dužine simulacije nismo uspjeli postići konvergentnost rezultata, proučavali smo kako alternativni načini procjene greške i kontroliranje prihvaćenosti pomaka utječe na greške rezultata. Računanje greške na temelju procjene iz više simulacija pokazalo je manje vrijednosti za greške upućujući da vrijednosti standardnih derivacija kroz simulaciju prikupljenih podataka ne možemo proglasiti stvarnim greškama. Daljnja analiza uputila je na neravnotežna ponašanja sustava u određenim serijama.

Uvođenje kontrole omjera prihvaćenosti pomaka kroz korekcije maksimalnih pomaka također je rezultiralo manjim vrijednostima grešaka nego prije, upućujući tako na bitnost korekcije maksimalnih pomaka u ovakvom tipu simulacije. Ispitali smo preciznost za dvije vrijednosti omjera prihvaćenosti, 0.5 i 0.3. Pritom je omjer prihvaćenosti od 0.5 pokazao nešto bolje rezultate. Način implementacije kontrole prihvaćenosti je područje koje se može dodatno istražiti, te otvara mogućnosti za daljnje poboljšanje preciznosti. Time ćemo u konačnici dobiti jasnije i konzistentnije trendove računatih veličina, te ćemo moći lakše locirati maksimume.

Kod je napisan tako da postoje dodatne mogućnosti na koje se ovdje nismo osvrnuli, poput proučavanja klastera, strukturnih svojstava sustava te dodatnih termodinamičkih veličina. Kroz prikupljanje rezultata u svrhu usporedbe i testiranja modela sa *soft-core* modelom, MB model je pokazao određenu vjerodostojnost reproducirajući slične rezultate. Pokazalo se da omjer prihvaćenosti igra veliku ulogu u ovakvom tipu simulacija te preostaje proučiti druga svojstva modela te ispitati koja fizikalna svojstva dobro, a koja loše opisuje, kako bi ga se moglo nastaviti dalje koristiti u istraživanjima.

Motivacija za daljnje korištenje modela leži u razjašnjenju slabo razumljivog efekta hidrofobičnosti, koje se tiče otapanja nepolarnih supstanci u vodi. Metanol se sastoji od polarne OH skupine i nepolarnog CH₃ dijela, pa je iz tog aspekta zanimljiv. Makar smo u ovom radu proučavali samo čisti metanol, dobra je podloga za nastavak istraživanja mješavina sa vodom, kako metanola, tako i etanola, propanola itd.

7 SAŽETAK

Proučavali smo sustav čistog metanola u NpT ansamblu koristeći jednostavni statističko-mehanički Mercedes Benz model. Toplinski kapacitet, koeficijent termalne ekspanzije i izotermna kompresibilnost pokazuju slaganje u temperaturnoj ovisnosti sa rezultatima *soft-core* modela. Toplinski kapacitet pokazuje i izraziti maksimum na sličnoj temperaturi u oba modela, koji može biti povezan sa pucanjem vodikovih veza pri povećanju temperature, te prevladavanjem van der Waals interakcija nad vodikovim vezama.

Procjena greške na temelju usrednjavanja rezultata više simulacija pokazala je manje vrijednosti grešaka nego pojedinačne simulacije. Uvođenjem kontrole omjera prihvaćenosti pomaka kroz korekcije maksimalnih pomaka, dobili smo bolju preciznost i za rezultate procjenjene na temelju jedne simulacije. Ispitali smo preciznost za dvije vrijednosti omjera prihvaćenosti, 0.5 i 0.3. Pritom je omjer prihvaćenosti od 0.5 pokazao nešto bolje rezultate.

Zahvale i priznanja

Volio bih se zahvaliti mentoru prof. dr. sc. Franji Sokoliću na vodstvu i usmjeravanju, te doc. dr. sc. Larisi Zoranić na dodatnim savjetima i pomoći. Dodatno se zahvaljujem i prof. dr. sc. Tomažu Urbiču koji je napisao kod bez kojega ovaj diplomski rad ne bi bio moguć.

Popis referenci

- [1]: Hansen, J.-P., McDonald, I.R.; Theory of simple liquids; Academic Press; 2006
- [2]: Allen, M.P., Tildesley, D.J.; Computer simulation of liquids; Oxford University Press; 1989
- [3]: Tanford, C.; The Hydrophobic Effect: formation of micelles and biological membranes; John Wiley & Sons; 1980
- [4]: Davson, H.A.; J. Cellular Computational Phys.; 5; 1935; 495;
- [5]: Harkins, W.D., Mattoon, R.W, Corrin, M.L., Stearns, R.S.; J. Chem. Phys.; 13; 1945; 534
- [6]: Kendrew, J.C., Bodo, G., Dintzis, H.M., Parrish, R.G., Wyckoff, H., Philips, D.C.; Nature; 181; 1958; 662
- [7]: Silverstein, K.A.T., Haymet, A.D.J., Dill, K.A.; J. Am. Chem. Soc.; 120; 1998; 3166
- [8]: Ben-Naim, A.; J. Chem. Phys.; 54; 1971; 3862
- [9]: Huš, M., Žakelj, G., Urbič, T.; Acta Chim. Slov.; 62; 2015
- [10]: Huš, M., Urbič, T.; Phys. Rev.; 90; 2014
- [11]: Huš, M., Urbič, T., Munao, G.; J. Chem. Phys.; 141; 2014
- [12]: Tolman, R.; The principles of Statistical Mechanics; Dover Publications; 2010
- [13]: Kittel, C.; Elementary Statistical Physics; John Wiley & Sons, Inc.; 1958
- [14]: Jayaram B.; On the Acceptance Ratio in Monte Carlo Computer Simulations; Journal of Mathematical Chemistry; 20; 1996; 395-397;
- [15]: Dill, K.A., Truskett, T.M., Vlachy, V., Hribar-Lee, B.; Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.; 34; 2005;
- [16]: Ben-Naim; J. Chem. Phys.; 59; 1973; 6535-6555;
- [17]: Ben-Naim, A.; Hydrophobic Interactions; Plenum Press: New York; 1980
- [18]: Widom, B.; J. Chem. Phys.; 39; 1963; 2808;
- [19]: Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P.; Numerical Recipes in Fortran 77: The art of Scientific Computing; Cambridge University Press; 1992
- [20]: Hare, D.E., Sorensen, C.M.; J. Am. Chem. Soc.; 93; 1990; 25-33