

Układy dzielimy na **izolowane** (nie ma wymiany energii i liczby cząstek między układem a otoczeniem), **zamknięte** (jest tylko wymieniana energia między układem a otoczeniem), **otwarte** (występują tu oba rodzaje wymiany, tzn. energii i liczby cząstek). Pierwszy z nich opisuje **zespół mikrokanoniczny**, drugi: **zespół kanoniczny**, trzeci: **wielki zespół kanoniczny**.

**Algorytm** - skończony ciąg jasno zdefiniowanych czynności, których wykonanie prowadzi do rozwiązania postawionego problemu.

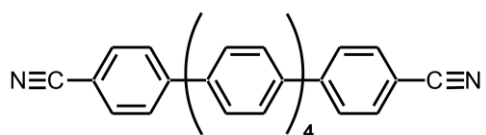
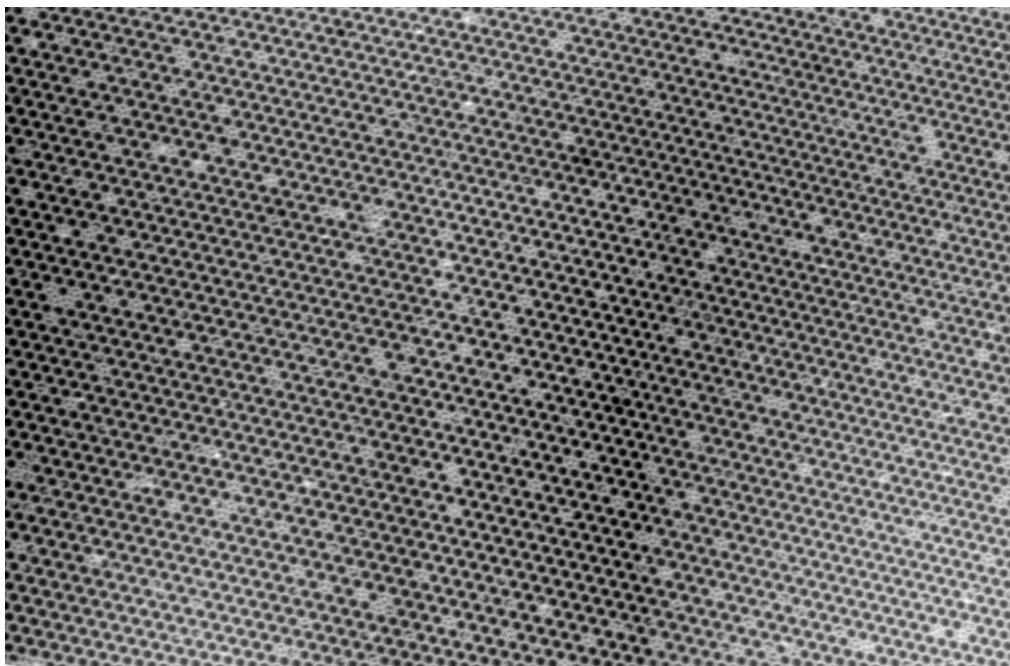
**Symulacja** - próba opisu zachowania się badanego układu za pomocą zależności matematycznych przekładalnych na język zrozumiały dla komputera (program komputerowy). Eksperyment jest często kosztowny, czasochłonny, niebezpieczny lub nie może zostać wykonany w dostępnym przedziale czasowym. Aby przeprowadzić eksperyment numeryczny (badania *in silico*) musimy wiedzieć ile cząsteczek znajduje się w układzie, jakie są to cząsteczki, w jaki sposób mogą ze sobą oddziaływać oraz jaki jest rozmiar badanego układu.

**Samoorganizacja** polega na spontanicznym powstawaniu złożonych struktur w wyniku interakcji pomiędzy prostymi jednostkami budulcowymi, które początkowo były rozłożone w układzie w sposób nieuporządkowany (losowy). Efektywne zachodzenie procesów samoorganizacji wymaga spełnienia kilku podstawowych warunków: (1) komponenty układu muszą posiadać informację zakodowaną bezpośrednio w swojej strukturze, (2) być zdolne do wzajemnych, odwracalnych interakcji na drodze rozpoznania molekularnego, (3) wykazywać zdolność do dyfuzji oraz agregacji, co pozwala na osiągnięcie w układzie lokalnie wysokiej koncentracji molekuł oraz ułatwia kontakty pomiędzy nimi. Procesy rozpoznania molekularnego mogą prowadzić tym samym do powstania optymalnej z punktu widzenia termodynamiki kombinacji pomiędzy jednostkami składowymi. Charakterystycznymi właściwościami układów powstających w wyniku samoorganizacji jest ich dynamiczna zmienność, redundancja (odporność na zniszczenie), samokonserwacja (zdolność do eliminowania powstających defektów), **emergencja** (powstające struktury supramolekularne posiadają odmienne właściwości od jednostek budulcowych), uporządkowanie oraz złożoność.

W ostatnich latach popularna stała się synteza struktur supramolekularnych oparta o procesy samoorganizacji zachodzące na powierzchniach płaskich. Istotnym czynnikiem wpływającym na morfologię struktur supramolekularnych powstających w wyniku samoorganizacji na powierzchniach ciał stałych jest geometria stosowanego podłoża. W celu badania zjawisk powierzchniowych korzystne jest wybranie powierzchni charakteryzującej się

prostą, periodyczną budową. Do najczęściej stosowanych podłoży w badaniach procesów samoorganizacji należą monokryształy metali, jak: Cu(111), Ag(111) czy Au(111), które posiadają wysoki stopień upakowania atomów, są bierne chemicznie oraz charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym, co jest warunkiem koniecznym dla skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), która umożliwia obserwację powstających struktur supramolekularnych w czasie rzeczywistym.

Procesy samoorganizacji cząsteczek organicznych zachodzące na powierzchniach ciał stałych dotyczą zjawisk molekularnego rozpoznania, które są oparte na wiązaniach niekowalencyjnych i zachodzą w sposób spontaniczny. Morfologia (topologia) struktur powstających w wyniku samoorganizacji zależy od warunków w jakich zachodzą procesy rozpoznania molekularnego (geometria i reaktywność podłoża, stopień pokrycia powierzchni, temperatura itp.) oraz informacji, która jest zakodowana w komponentach tworzących badany układ. Procesy samoorganizacji zachodzące na powierzchniach metalicznych są oparte na adsorpcji fizycznej, która polega na oddziaływaniu składników warstwy zaadsorbowanej (**adcząsteczek**) z powierzchnią adsorbentu na drodze słabych sił van der Waalsa. Składniki warstwy zaadsorbowanej mogą przemieszczać się swobodnie po powierzchni adsorbentu w wyniku przeskoków pomiędzy sąsiadującymi centrami adsorpcji. Współczynnik dyfuzji składników warstwy zaadsorbowanej może być zwiększony na drodze ogrzewania metalicznego podłoża. Wzrost temperatury ma przełożenie na energię kinetyczną składników warstwy zaadsorbowanej, co umożliwia pokonanie bariery dyfuzji i efektywne zachodzenie procesów rozpoznania molekularnego. Aby procesy samoorganizacji zachodziły w warunkach równowagi termodynamicznej składniki warstwy zaadsorbowanej muszą mieć wystarczająco dużo czasu aby eksplorować dostępną przestrzeń i przyjąć stabilne pod względem energetycznym konfiguracje.



Rysunek 1. Zdjęcie STM porowatego nanomateriału koordynacyjnego o jednoatomowej grubości, który został otrzymany w wyniku samoorganizacji liniowych cząsteczek organicznych z atomami kobaltu (Co) na powierzchni Au(111).



Rysunek 2. Plaster miodu zbudowany z heksagonalnych komórek.

Racjonalne konstruowanie niskowymiarowych struktur supramolekularnych o precyzyjnie zdefiniowanej morfologii nie jest jednak łatwym zadaniem i często opiera się na metodzie prób i błędów. W związku z tym trudno sobie wyobrazić dynamiczny rozwój chemii supramolekularnej bez udziału symulacji komputerowych. Jednak pomimo wzrostu mocy obliczeniowej współczesnych superkomputerów, dokładny opis teoretyczny układów molekularnych zbudowanych z tysięcy cząsteczek organicznych jest nadal czasochłonny lub wręcz niemożliwy do przeprowadzenia - nawet niewielkie zmiany w strukturze cząsteczek organicznych mają zazwyczaj znaczny wpływ na morfologię powstających sieci molekularnych, co stanowi zarówno o sile metod należących do grupy *bottom-up*, lecz jest również źródłem potencjalnych problemów związanych z niedostatecznym zrozumieniem procesów zachodzących na linii: podstawowa jednostka budulcowa ↔ złożona struktura supramolekularna.

Jednym z potencjalnych rozwiązań jest stosowanie symulacji komputerowych, w których badane cząsteczki są modelowane w sposób uproszczony jako zbiór sztywnych segmentów, które mogą zajmować pozycje węzłowe na periodycznych siatkach o odpowiednio dobranej geometrii. W ten sposób liczba stopni swobody poszczególnych cząsteczek jest ograniczona do niezbędnego minimum, co pozwala badać układy molekularne w skali mezoskopowej w stosunkowo krótkim czasie (symulacje **Monte Carlo**). W ten sposób możliwe jest racjonalne projektowanie ligandów organicznych, które mogą znaleźć zastosowanie jako elementy budulcowe nowych nanomateriałów funkcjonalnych oraz zmniejszenie liczby kosztownych eksperymentów laboratoryjnych, których celem jest synteza struktur supramolekularnych o precyzyjnie zdefiniowanych parametrach (porowatość, sposób połączenia cząsteczek, chiralność itp.) Metoda **Monte Carlo** (MC) została opracowana przez Stanisława Ulmanna przy współpracy z N. Metropolisem i J. Von Neumannem w ośrodku badań jądrowych Los Alamos (USA) w roku 1949. Głównym celem badań prowadzonych w ramach projektu Manhattan było zrozumienie procesów związanych z dyfuzją neutronów w trakcie rozszczepienia jąder atomowych. Obecnie symulacje MC znajdują zastosowanie w badaniach teoretycznych procesów fizykochemicznych, które zachodzą zarówno w fazie objętościowej (przebieg reakcji chemicznych, rozpad promieniotwórczy, jak i na granicach faz: samoorganizacja, adsorpcja, agregacja, wzrost kryształów itp. Metody MC są stosowane w zagadnieniach deterministycznych, które można opisać również w ujęciu stochastycznym, jak procesy ewolucji biologicznej, rozwiązywanie równań różniczkowych, estymacja całek i stałych matematycznych. Technika MC stanowi jedną z najstarszych oraz najprostszych

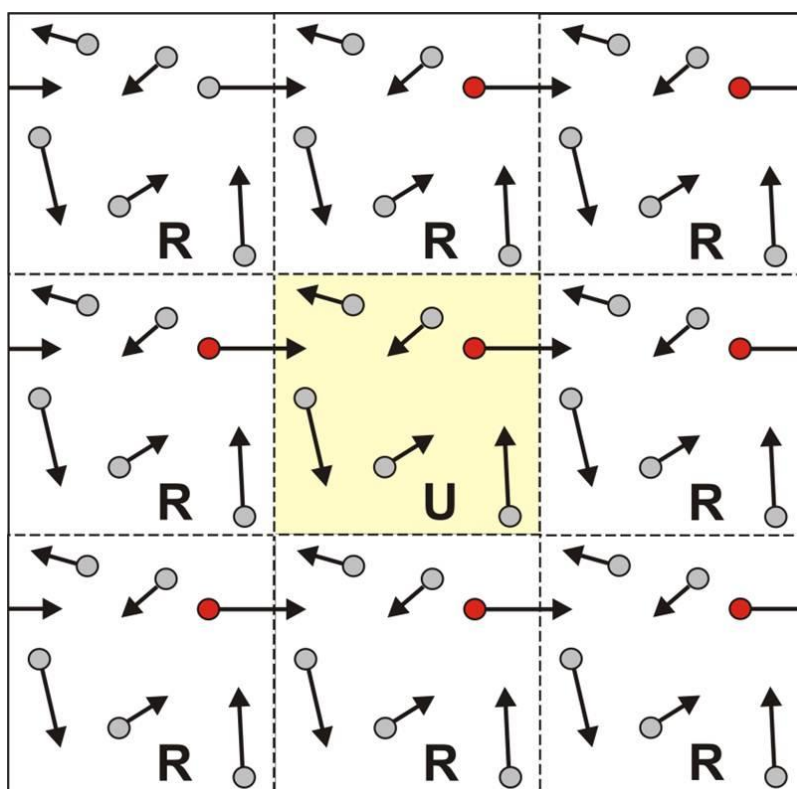
metod symulacyjnych, która wykorzystuje liczby pseudolosowe oraz opiera się na teorii prawdopodobieństwa. Najprostszy algorytm stosowany w symulacji MC można przedstawić w formie kilku punktów

- w sposób losowy wybieramy cząsteczkę, która znajduje się w badanym układzie,
- obliczamy ile wynosi energia cząsteczki w konfiguracji początkowej,
- następnie ma miejsce przesunięcie lub rotacja cząsteczki,
- obliczamy ile wynosi energia cząsteczki w nowej konfiguracji,
- wyznaczamy różnicę pomiędzy energią cząsteczki w nowej i początkowej konfiguracji,
- jeżeli różnica jest mniejsza lub równa zero to nowy stan jest zawsze akceptowany,
- w przeciwnym wypadku (różnica energii jest dodatnia) nowy stan jest akceptowany z pewnym prawdopodobieństwem  $p$ .

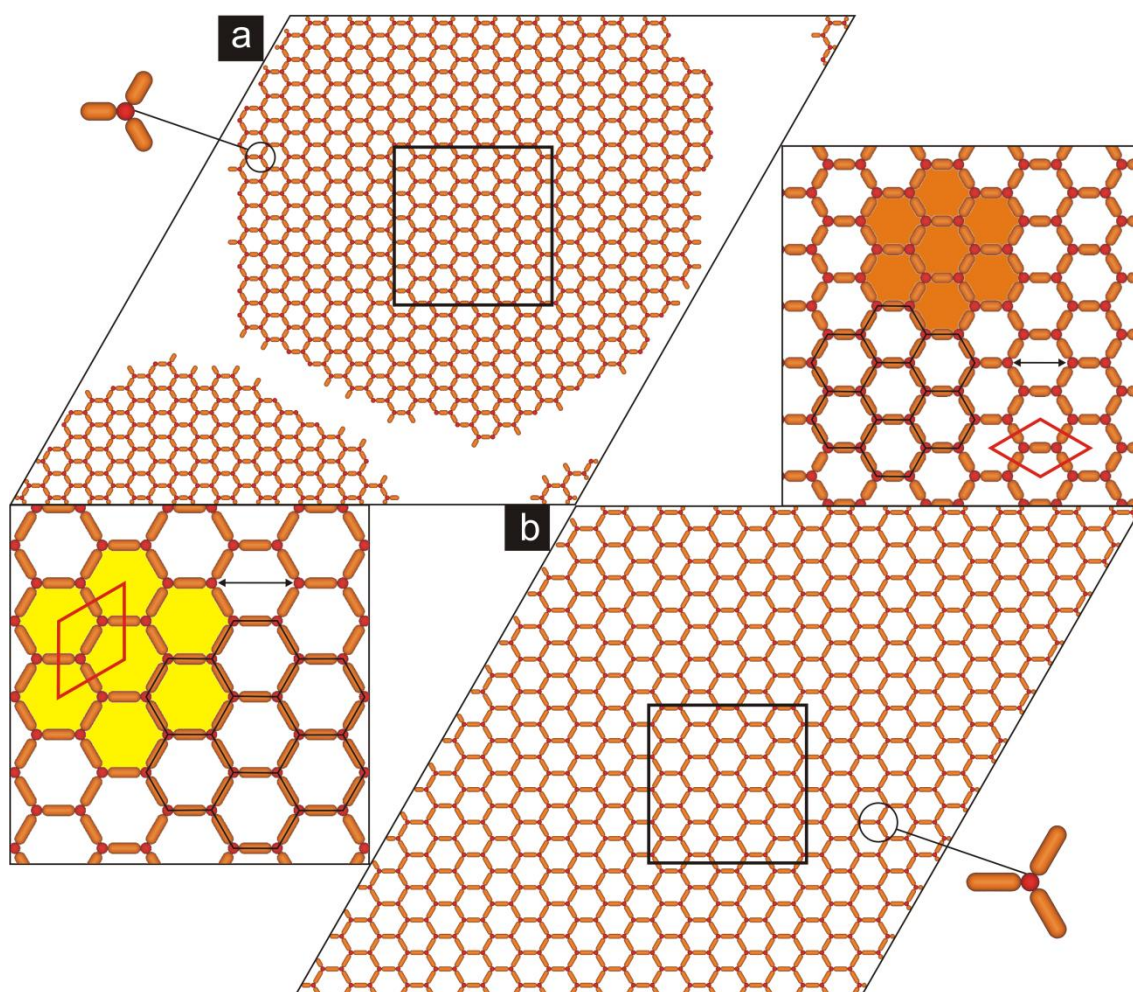
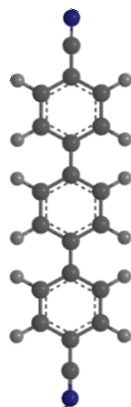


Stanisław Ulam z żoną Françoise

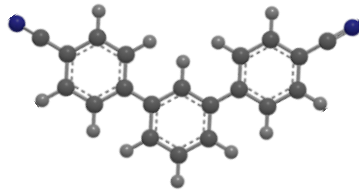
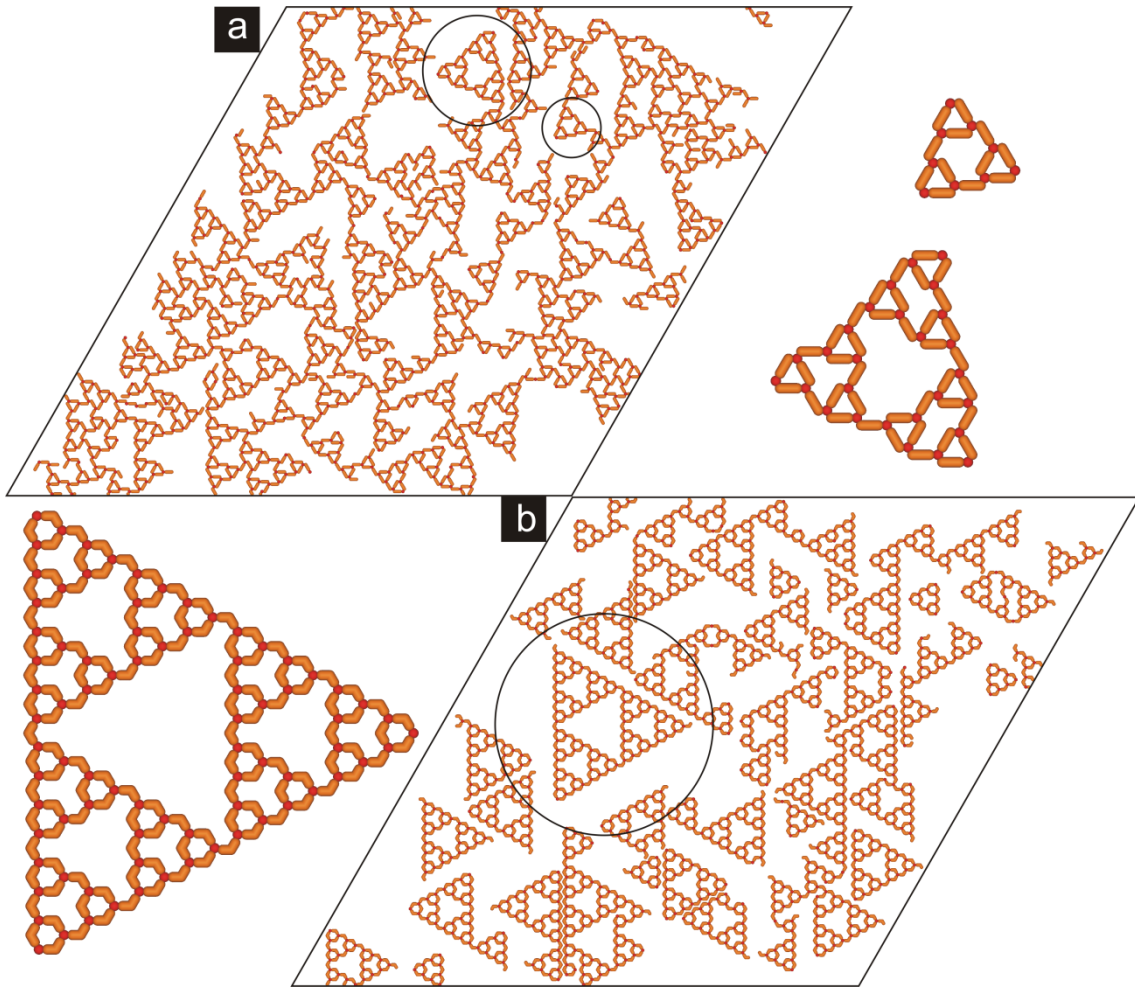
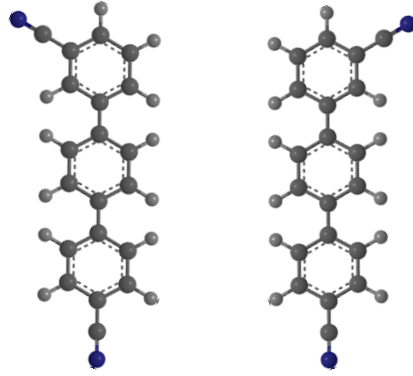
Kluczowym zagadnieniem w przypadku symulacji MC (podobnie jak w przypadku innych metod numerycznych) jest fakt zamknięcia cząsteczek w pudle symulacyjnym o skończonej objętości  $V$  (polu powierzchni  $A$ ). Oczywiście jest, że ściany układu będą wpływać na przemieszczanie się molekuł podczas trwania symulacji, zaś same cząsteczki znajdujące się na peryferiach układu oddziaływać asymetrycznie ze swoim najbliższym otoczeniem. Opisane powyżej niekorzystne zjawiska mogą być wyeliminowane przez wprowadzenie dwuwymiarowych **periodycznych warunków brzegowych**. Innymi słowy, układ symulacyjny zostaje otoczony własnymi replikami (wiernymi kopiami), w których liczba cząsteczek oraz ich położenia są identyczne, jak w układzie wyjściowym. Nałożenie warunków brzegowych sprawia, że ściany układu są „przenikliwe” dla molekuł. Przejście cząsteczki z układu (U) do repliki (R) znajdującej się po jego prawej stronie sprawia, że odpowiadająca jej cząsteczka znajdująca się w repli z lewej strony wniknie do pudła symulacyjnego, co przedstawiono schematycznie na rysunku 3. Dzięki zastosowaniu periodycznych warunków brzegowych liczba molekuł w układzie pozostaje stała oraz eliminowane są problemy związane ze skończonym rozmiarem badanych układów.



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie działania dwuwymiarowych warunków brzegowych.



Rysunek 4. Metaloorganiczne struktury supramolekularne zbudowane z liniowych cząsteczek (różniących się długością) i trójkoordynacyjnych atomów metalu (czerwone segmenty). Wyniki komputerowych symulacji MC.

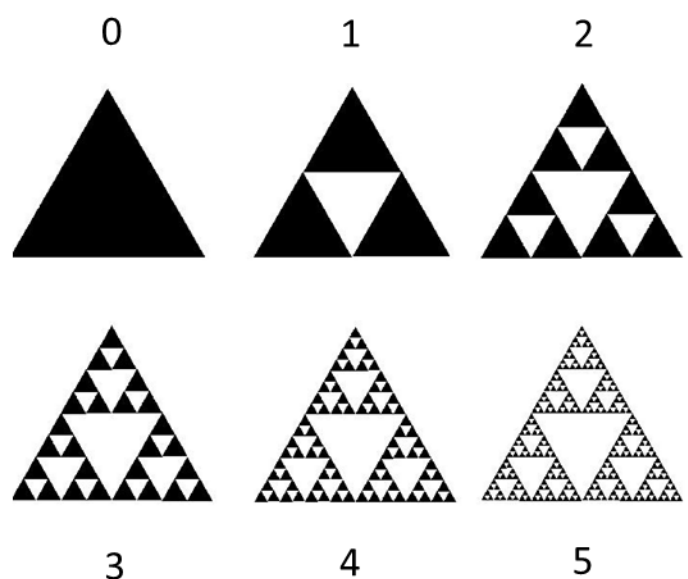




Rysunek 5. Metaloorganiczne fraktalne struktury supramolekularne zbudowane z liniowych oraz V-kształtnych cząsteczek organicznych i trójkoordynacyjnych atomów metalu (czerwone segmenty). Wyniki symulacji komputerowych MC.

**Fraktal** - obiekt samopodobny o ułamkowym wymiarze Hausdorffa. Słowo „fraktal” wywodzi się z języka łacińskiego (łac. *fractus* - cząstkowy, złamany) i zostało wprowadzone do literatury naukowej w latach siedemdziesiątych XX wieku przez Benoîta Mandelbrota do opis obiektów, których poszczególne fragmenty stanowią pomniejszone kopie całości oraz charakteryzują się skomplikowaną (nietrywialną, poszarpaną, dendrytyczną) budową.

Zbiór fraktalny zwany **trójkątem Sierpińskiego** powstaje w oparciu o trójkąt równoboczny. W pierwszej kolejności należy wybrać trójkąt równoboczny o ustalonej długości boku. Kolejny krok polega na podzieleniu go na cztery identyczne trójkąty równoboczne tak, że wierzchołki środkowego z nich znajdują się w połowie długości boków trójkąta wyjściowego. Po usunięciu środkowego trójkąta równobocznego powstaje pierwsza generacja trójkąta Sierpińskiego (rysunek 6). Kolejne (wyższe) generacje trójkąta Sierpińskiego powstają w wyniku powtarzania opisaney procedury dla każdego z pozostałych trójkątów równobocznych (zaznaczonych kolorem czarnym).



Rysunek 6. Kolejne kroki (0-5) geometrycznej konstrukcji trójkąta Sierpińskiego.

W symulacjach MC wykorzystywane są **liczby pseudolosowe**. Liczby pseudolosowe są generowane przez algorytmy (generatory liczb pseudolosowych), które wykorzystują równania matematyczne do symulacji przypadkowych wartości. **Generator liczb pseudolosowych** pozwala na generowanie ciągu liczb, który:

- jest deterministyczny: zainicjowany tą samą wartością dają zawsze taki sam ciąg pseudolosowych liczb,
- jest nieodróżnialny od ciągu liczb uzyskanego z prawdziwie losowego źródła.

Najprostsze generatory liczb pseudolosowych to generatory fizyczne wykorzystujące szum układów elektronicznych (szum Poissona) lub promieniotwórczość. Do ich wad należą: koniczność ciągłej kalibracji oraz kłopoty techniczne związane z obsługą. Alternatywę stanowią komputerowe generatory liczb pseudolosowych. Najbardziej znanym sposobem generowania liczb pseudolosowych jest metoda opracowana przez Lehmer'a w 1951 zwana **liniowym generatorem kongruentnym**. Polega ona na obliczaniu kolejnych liczb pseudolosowych na podstawie równania:

$$x_{n+1} = (ax_n + c) \bmod m$$

gdzie  $x_n$  jest początkową wartością, którą inicjuje się generator: tzw. ziarnem (ang. *seed*), natomiast  $a$  (multiplikator),  $c$  (inkrement) oraz  $m$  (zazwyczaj duża liczba całkowita) stanowią odpowiednio dobrane stała. W powyższym równaniu pojawia się **operacja modulo**: działanie polegające na wyznaczeniu reszty z dzielenia jednej liczby przez drugą. Zapis  $a \bmod b = r$  oznacza, że  $r$  jest resztą z dzielenia liczby  $a$  przez liczbę  $b$ .

Przykłady:

$$17 \bmod 5 = 2$$

$$16 \bmod 5 = 1$$

$$15 \bmod 5 = 0$$

$$14 \bmod 5 = 4$$

$$13 \bmod 5 = 3$$

Wyróżniamy dwa typy liniowych generatorów kongruentnych: **multiplikatywne** ( $c = 0$ ) oraz **mieszane** ( $c \neq 0$ ).

Przyjmijmy:  $a = 1$ ,  $c = 1$ ,  $m = 3$  oraz  $x_0 = 10$  (*seed*). Otrzymany ciąg liczb pseudolosowych ma następującą postać:

$$x_1 = 2$$

$$x_2 = 0$$

$$x_3 = 1$$

...

W takim przypadku w ciągu będzie się powtarzać sekwencja (2, 0, 1) zwana **okresem generatora liczb pseudolosowych**.

**Zadanie 1.** Korzystając z liniowego generatora kongruentnego  $x_{n+1} = (ax_n + c) \bmod m$  proszę wyznaczyć jego okres dla:  $a = 1$ ,  $c = 2$ ,  $m = 5$  oraz  $x_0 = 10$  (*seed*).

W symulacjach MC często korzysta się z generatorów liczb pseudolosowych z zakresu (0,1). Aby wygenerować liczby pseudolosowe z zakresu (0,1) za pomocą liniowego generatora kongruentnego (LCG), można skorzystać z następującego przepisu:

$$u_n = \frac{x_n}{m}$$

gdzie  $u_n$  to wygenerowana liczba pseudolosowa z zakresu (0,1),  $x_n$  to wartość generowana w sekwencji LCG a  $m$  to moduł używany w LCG. W przypadku prowadzenia symulacji MC na sieci kwadratowej o długości boku  $L$  (składającej się z  $L^2$  miejsc adsorpcyjnych) konieczny jest wybór współrzędnych punktów  $(x, y)$ , gdzie  $x$  i  $y$  to liczby całkowite z zakresu  $(1, L)$ :

$$x = \lfloor 1 + (L - 1)u_n \rfloor$$

$$y = \lfloor 1 + (L - 1)z_n \rfloor$$

W powyższych równaniach  $u_n$  i  $z_n$  oznaczają liczby pseudolosowe z zakresu (0,1) a symbol  $\lfloor \cdot \rfloor$  oznacza zaokrąglenie do najbliższej liczby całkowitej.

Do najprostszych symulacji komputerowych MC należą symulacje prowadzone na dwuwymiarowej sieci kwadratowej lub trójkątnej. Symulacje rozpoczyna się od losowego rozmieszczenia  $N$  cząsteczek na wybranej sieci. Następnie otrzymana warstwa zaadsorbowana jest równowagowana energetycznie w serii wielu kroków MC (pojedynczy krok MC odpowiada pojedynczej próbie rotacji/przemieszczenia losowo wybranej adcząsteczki). W tym celu w sposób losowy wybiera się jedną z adcząsteczek i wyznacza jej całkowitą energię potencjalną  $E_1$  w konfiguracji początkowej  $\Omega_1$ . Następnie badana cząsteczka jest usuwana z układu symulacyjnego i należy wyznaczyć wartości liczbowe jej nowych współrzędnych na sieci. Jeżeli zbiór składający się z określonej liczby sąsiadujących ze sobą miejsc adsorpcyjnych (nowa pozycja  $\Omega_2$ ) jest pusty ( $\Omega_2 = \emptyset$ ), próbkowana adcząsteczka jest wstawiana w pozycji  $\Omega_2$  i wyznaczamy dla niej wartość energii potencjalnej  $E_2$ . W przeciwnym razie próbkowana cząsteczka jest pozostawiona w konfiguracji początkowej  $\Omega_1$ , a opisana powyżej procedura powtarzana. Próba przesunięcia pojedynczej cząsteczki (mikromodyfikacja systemu) jest przyjmowana lub odrzucana na podstawie **kryterium Metropolisa**, polegającego na obliczeniu prawdopodobieństwa przejścia  $\Omega_1 \rightarrow \Omega_2$  (równanie 1):

$$p_{1 \rightarrow 2} = \min \left\{ 1, \exp \left( - \frac{\Delta E}{k_B T} \right) \right\} \quad (1)$$

gdzie  $\Delta E = E_2 - E_1$  jest różnicą energii potencjalnych, które odpowiadają konfiguracjom  $\Omega_1$  i  $\Omega_2$ ,  $k_B$  oznacza zredukowaną stałą Boltzmanna ( $k_B = 1$ ) a  $T$  stanowi parametr zwany „temperaturą”. Jeżeli zachodzi nierówność słaba  $E_2 \leq E_1$ , położenie  $\Omega_2$  jest akceptowane. W przeciwnym wypadku generujemy liczbę pseudolosową  $u$  z zakresu (0,1) i porównujemy ją z prawdopodobieństwem przejścia  $p$ . Jeżeli liczba pseudolosowa spełnia nierówność słabą  $u \leq p$ , nowa pozycja  $\Omega_2$  jest akceptowana bezwarunkowo. W przeciwnym przypadku ( $u > p$ ) testowana konfiguracja jest odrzucana, a próbkowana adcząsteczka powraca do położenia początkowego  $\Omega_1$  na sieci.