

บทที่ 1

การจำลองระบบโดยการโปรแกรมคอมพิวเตอร์

1.1 การจำลองระบบโดยคอมพิวเตอร์ (Computer Simulations)

การพัฒนาอัลกอริทึมที่ทำให้เราสามารถใช้อุปกรณ์คอมพิวเตอร์ในการคำนวณสมการพื้นฐานทางด้าน statistical Mechanics ทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างพฤติกรรมระดับมหภาค (macroscopic behaviors) กับคุณสมบัติระดับโมเลกุล (molecular properties) นับเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์อย่างมากสำหรับงานวิจัยในปัจจุบัน คุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamics) และพลศาสตร์ (dynamics) ของของไหลและของแข็งกำลังเป็นที่สนใจศึกษา และมีการรายงานผลกันอย่างแพร่หลายในบทความต่างๆ การศึกษาเบื้องต้นมุ่งไปที่การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองแรงกระทำระหว่างโมเลกุลซึ่งสมมติใช้ในการคำนวณเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองจริง และต่อมาการใช้คอมพิวเตอร์ช่วยในการคำนวณ ได้ถูกใช้เป็นเครื่องมือในการทำนายสมการสถานะที่ใกล้เคียงกับของจริง (realistic equations of states) และ ข้อมูลสำหรับปรากฏการณ์ต่างๆ ในสถานการณ์ที่ยู่ยากและเป็นไปได้อย่างที่จะทำการทดลอง อย่างไรก็ตามงานวิจัยมากมายในขณะนี้ใช้การจำลองแบบโดยการโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (computer programming) สำหรับศึกษาระบบที่ยู่ยากเกินกว่าจะศึกษาได้ด้วยวิธีอื่น

เมื่อประมาณสี่สิบปีที่ผ่านมาเครื่องคอมพิวเตอร์ได้ถูกเริ่มนำมาใช้ในงานวิจัยทางวิทยาศาสตร์สำหรับการแก้ปัญหาที่ไม่สามารถคำนวณเองได้โดยง่าย หนึ่งในปัญหาเหล่านั้นคือการคำนวณสำหรับสมการสถานะของของไหลต่างๆ ในช่วงความหนาแน่นที่ถึงจุดหรือเกินจุดหลอมเหลวของสารนั้นๆ เทคโนโลยีในการผลิตเครื่องคอมพิวเตอร์ได้ถูกพัฒนาขึ้นมากมายเพื่อเพิ่มปริมาณการผลิตและประสิทธิภาพของเครื่องคอมพิวเตอร์อย่างเห็นอยู่ในปัจจุบัน นอกจากนี้ในเรื่องของการพัฒนาวิธีการจำลองระบบของสารต่างๆ ก็เป็นสิ่งที่จำเป็นเช่นเดียวกัน วิธีการจำลองระบบที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง อาจแบ่งได้เป็นสองประเภทคือ การจำลองระบบโดยวิธีพลศาสตร์ของโมเลกุล และการจำลองระบบแบบมอนติ คาร์โล ซึ่งแต่ละวิธีต่างก็มีข้อดีและข้อเสียต่างๆ กัน ขึ้นอยู่กับความต้องการของผู้ใช้ รายละเอียดที่เกี่ยวกับการจำลองระบบในระดับ โมเลกุลนี้สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้จากหนังสือที่รู้จักกันดี (Allen and Tildesley, 1987; Frenkel and Smit, 1996; และ Widom, 2002)

1.2 การจำลองระบบโดยวิธีพลศาสตร์ของโมเลกุล (Molecular Dynamics Simulations - MD)

Molecular Dynamics Simulations จะมีลักษณะคล้ายกับการทดลองจริงๆ ในห้องปฏิบัติการ ในการทดลองจริง ผู้ทำการทดลองจะต้องเตรียมสารที่ต้องการศึกษา ติดตั้งและเชื่อมต่อเครื่องมือที่ใช้ วัด แล้วก็วัดค่าคุณสมบัติต่างๆ ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ถ้าการวัดนั้นได้รับผลกระทบจาก สิ่งรบกวน ผู้ทำการทดลองก็จำเป็นต้องทำการทดลองนานขึ้นเพื่อให้ได้ค่าเฉลี่ยที่ดีขึ้น ในการจำลอง ระบบโดยใช้ MD นั้นจะมีลักษณะคล้ายๆ กัน นั่นคือ ผู้วิจัยต้องเลือกระบบจำลองซึ่งประกอบด้วย อนุภาคจำนวน N ตัว และจะต้องแก้สมการ Newton's equations of motion สำหรับระบบนั้นๆ จนกระทั่งคุณสมบัติของระบบไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา หรืออาจเรียกได้ว่าในขณะนั้นระบบเข้าสู่ สภาวะสมดุล หลังจากนั้นผู้วิจัยจึงวัดค่าต่างๆ ที่สภาวะสมดุล ข้อผิดพลาดต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากการ จำลองระบบกับการทดลองจริงก็มีปัจจัยคล้ายๆ กัน เช่น การเตรียมตัวอย่างไม่ดี การวัดใช้เวลาน้อย เกินไป หรือระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับไม่ได้ ซึ่งมีผลทำให้ระบบไม่เข้าสู่สมดุล เป็นต้น

การวัดปริมาณต่างๆ ในการจำลองระบบแบบ MD ก่อนอื่นเราต้องทราบความสัมพันธ์ของ ปริมาณเหล่านั้นในรูปของฟังก์ชันของตำแหน่งและโมเมนตัมของทุกๆ โมเลกุลในระบบ ตัวอย่างเช่น นิยามของอุณหภูมิในระบบที่มีผลของอนุภาคจำนวนมาก (many-body system) จะใช้หลักการ equipartition of energy คือการแบ่งพลังงานเท่าๆ กันตามจำนวนองศาอิสระ (degrees of freedom) ดังนั้น อุณหภูมิจะได้จากความสัมพันธ์ของค่าเฉลี่ยพลังงานจลน์ในแกนใดแกนหนึ่งของทุกๆ โมเลกุล นั่นคือ

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad \dots(1.1)$$

ในการจำลองระบบ สมการนี้จะใช้เป็นนิยามของ “อุณหภูมิ” ในทางปฏิบัติผู้วิจัยจะวัดค่าพลังงานจลน์ ทั้งหมดของระบบแล้วหารด้วยจำนวนองศาอิสระ $N_f = 3N - 3$ สำหรับระบบที่มีจำนวนอนุภาค N ตัวและมีโมเมนตัมคงที่ ในขณะที่ t ใดๆ ที่พลังงานจลน์ของระบบขึ้นๆ ลงๆ จะทำให้ค่าของอุณหภูมิใน ขณะนั้นขึ้นๆ ลงๆ ตามไปด้วย อุณหภูมิจึงได้จากการเฉลี่ยตามสมการ

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \quad \dots(1.2)$$

ขั้นตอนในการจำลองระบบแบบ MD จะเริ่มจาก กำหนดค่า parameter ของสถานะต่างๆ ของระบบ นั่นคือ ต้องรู้คุณสมบัติเมื่อเริ่มต้น จำนวนอนุภาคทั้งหมดในระบบ ขนาดของระบบหรือความหนาแน่นของระบบ และช่วงเวลาสั้นๆ ที่เก็บผล (time step) จากนั้นจะมีการกำหนดตำแหน่งและความเร็วแรกเริ่มของแต่ละอนุภาคในระบบ จะต้องคำนวณแรงทุกแรงที่ส่งผลถึงอนุภาคทุกตัวในระบบ ซึ่งได้จากการ differentiate สมการพลังงานศักย์ $u(r)$ เทียบกับระยะทาง r สมมติว่า จะคำนวณแรงในแนวแกน x จะได้ว่า

$$f_x(r) = -\frac{\partial u(r)}{\partial x} = -\left(\frac{x}{r}\right)\left(\frac{\partial u(r)}{\partial r}\right) \quad \dots(1.3)$$

แรงที่เกิดขึ้นในแนวแกนอื่น จะสามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกัน การคำนวณจึงขึ้นกับว่าจะใช้ความสัมพันธ์ของพลังงานศักย์ หรือพลังงานกระทำระหว่างสองอนุภาคเป็นอย่างไร จากนั้นอนุภาคจะเคลื่อนที่ในระบบตามตำแหน่งและความเร็วที่เกิดจากแรงลัพธ์และการ integrate สมการการเคลื่อนที่ของ Newton ในแต่ละช่วงเวลาสั้นๆ Δt

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} (\Delta t)^2 \quad \dots(1.4)$$

$$v(t) \approx \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad \dots(1.5)$$

เมื่อ r แทนตำแหน่ง v แทนความเร็ว f แทนแรง และ t แทนเวลาใดๆ จำเป็นต้องมีการกำหนดเวลาในการประมวลผลทั้งหมด การเคลื่อนที่จะเกิดขึ้นเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนกระทั่งครบเวลาที่กำหนดไว้ซึ่งควรจะนานพอที่จะทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลแล้ว จากนั้นจึงสามารถคำนวณค่าเฉลี่ยของคุณสมบัติต่างๆ ได้ที่สภาวะสมดุลนั้น เป็นอันสิ้นสุดการประมวลผล ค่าเฉลี่ยจะได้มาจากการเฉลี่ยของโมเลกุลตัวเดียวที่เวลาต่างๆ เป็นระยะเวลานานๆ หรืออาจเป็นการเฉลี่ยของโมเลกุลหลายๆ ตัวที่เวลาใดๆ ก็ได้ จะให้ค่าเฉลี่ยเหมือนกันตามหลักการของอุณหพลศาสตร์เชิงสถิติ

ข้อดีของ MD คือ สามารถที่จะบอกเส้นทางเดินของอนุภาคได้เหมือนจริงเพราะคิดจากแรงลัพธ์ที่เกิดขึ้นในระบบดังนั้นผู้วิจัยจะสามารถทราบสภาวะก่อนระบบจะถึงสมดุลได้ด้วย แต่ MD จะช้าเพราะมีขั้นตอนในการคำนวณมาก ถ้าหากเครื่องคอมพิวเตอร์มีหน่วยความจำไม่มาก และมีประสิทธิภาพความไวในการประมวลผลน้อย อาจไม่สามารถคำนวณได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้น

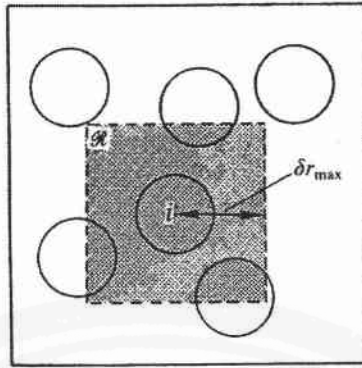
สำหรับการศึกษาที่เราต้องการเพียงสถานะสมดุลเท่านั้น เราอาจใช้วิธีอื่น เช่น Monte Carlo simulations แทนได้ ซึ่งจะลดระยะเวลาการคำนวณได้มากกว่า

1.3 การจำลองระบบโดยวิธีมอนที คาร์โล Monte Carlo Simulations (MC)

วิธีการ Monte Carlo นั้นได้รับการพัฒนาโดยนักวิจัยคณะหนึ่งอันประกอบด้วย von Neumann Ulam และ Metropolis ในช่วงปลายสงครามโลกครั้งที่สองเพื่อศึกษาการแพร่ของนิวตรอนในสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยา fission ได้ ชื่อของ Monte Carlo ถูกใช้ในการบ่งบอกถึงการใช้เลขสุ่ม (random number) ในการคำนวณ ซึ่งเป็นชื่อที่ Metropolis ใช้ในบทความอธิบายงานเบื้องต้นของเขาเมื่อปี ค.ศ. 1947 ที่เขียนที่ Los Alamos วิธีการจำลองแบบนี้อาศัยหลักการของการทดลองสุ่มตัวอย่าง ซึ่งจริงๆ แล้วเป็นที่ใช้กันโดยทั่วไปในการทดลองทางวิทยาศาสตร์มานานแล้ว การทดลองสุ่มนั้นจำเป็นต้องใช้ตัวเลขสุ่มซึ่งสามารถให้เครื่องคอมพิวเตอร์ช่วยในการเดาตัวเลขต่างๆ ให้ได้ Metropolis เป็นผู้เริ่มใช้เครื่องคอมพิวเตอร์ที่มีชื่อว่า MANIAC เป็นครั้งแรกที่ Los Alamos ในปี ค.ศ. 1952 เพื่ออำนวยความสะดวกในการคำนวณปัญหาที่เกี่ยวข้องกับแรงกระทำระหว่างวัตถุต่างๆ มากมายในระบบหลายอนุภาค (Many-body problem) จึงได้เกิดวิธีการที่เรียกว่า Metropolis Monte Carlo Method ขึ้นมา ซึ่งเป็นเครื่องมือสำหรับการจำลองระบบที่จะใช้ในงานวิจัยนี้ วิธีนี้จะมุ่งทำให้ได้ระบบที่สมดุลโดยดูจากพลังงานที่ลดลงของระบบ เมื่อพลังงานคงที่เมื่อไร เมื่อนั้นระบบจะเข้าสู่สมดุลโดยไม่คำนึงถึงเส้นทางเดินที่แท้จริงของอนุภาค ดังนั้นจึงประหยัดเวลาในการประมวลผล

วิธีการของเมโทรโพลิส (The Metropolis Method)

สำหรับระบบที่สนใจนั้น จะมีการกำหนดให้ปริมาณ (N, V, T) คงที่นั่นคือ จำนวนอนุภาคในระบบ ปริมาตรหรือพื้นที่ของระบบ และอุณหภูมิของระบบคงที่ตลอดการคำนวณ สำหรับระบบที่ใช้เงื่อนไขอื่นๆ เช่น (E, V, T) คงที่ เมื่อ E คือพลังงานรวมของระบบ จำเป็นต้องมีการพัฒนาหลักการคำนวณให้เหมาะสมต่อไป สำหรับในการศึกษาชิ้นนี้นั้นเมื่อตอนเริ่มต้นของการเคลื่อน โมเลกุลจะต้องเลือกโมเลกุลในระบบขึ้นมาโดยการสุ่มเอา และต้องเคลื่อนโดยระยะที่เคลื่อนในแต่ละแกนเป็นระยะที่เกิดจากการสุ่มเช่นกันนั่นคือ ระยะไกลสุดที่โมเลกุลสามารถจะเคลื่อนที่ได้คือ δr_{\max} ดังแสดงในรูปซึ่งเป็นตัวอย่างของการเคลื่อนที่ในสองมิติ (มีเพียงทิศ x และ y เท่านั้น) หลักการเดียวกันสามารถนำมาใช้กับการเคลื่อนที่ในสามมิติได้ (คือมีทั้ง x, y และ z)



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างแสดงพื้นที่ที่อนุภาคสามารถเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิมไปตำแหน่งใหม่โดยระยะสูงสุดที่เคลื่อนที่ได้คือ δr_{\max}

ดังนั้นระยะที่อนุภาคเคลื่อนที่ในแต่ละแกนสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\Delta x = x_{\text{new}} - x_{\text{old}} = \delta r_{\max} * a \mid a \in [0,1] \quad \dots(1.6)$$

$$\Delta y = y_{\text{new}} - y_{\text{old}} = \delta r_{\max} * a \mid a \in [0,1] \quad \dots(1.7)$$

ในกรณีสามมิติ จะมี $\Delta z = z_{\text{new}} - z_{\text{old}} = \delta r_{\max} * a \mid a \in [0,1] \quad \dots(1.8)$

ด้วยโดยระยะทางของตำแหน่งเดิม และตำแหน่งใหม่สามารถคำนวณได้จาก

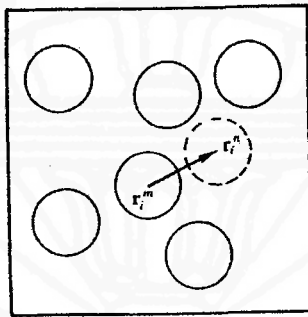
$$\delta r = \sqrt{(x_{\text{new}} - x_{\text{old}})^2 + (y_{\text{new}} - y_{\text{old}})^2} \quad \text{สำหรับสองมิติ} \quad \dots(1.9)$$

หรือ

$$\delta r = \sqrt{(x_{\text{new}} - x_{\text{old}})^2 + (y_{\text{new}} - y_{\text{old}})^2 + (z_{\text{new}} - z_{\text{old}})^2} \quad \text{สำหรับสามมิติ} \quad \dots(1.10)$$

ระยะ δr_{\max} สามารถที่จะปรับค่าได้ในแต่ละครั้งของการคำนวณเพื่อให้เหมาะสมกับสถานการณ์ เช่น ในกรณีที่ความหนาแน่นมากๆ การเคลื่อนที่ไปตำแหน่งใหม่จะลำบากขึ้นอาจต้องให้

ค่า δr_{\max} มีค่าไม่มากนัก แต่ถ้าหากค่า δr_{\max} มีค่าน้อยเกินไป อนุภาคอาจไม่ได้สุ่มตำแหน่งที่เป็นไปได้ไปทั่วๆ บนพื้นที่ของระบบ ตำแหน่งใหม่ของการเคลื่อนที่คือจุดใดๆ ที่อยู่ในพื้นที่ที่ที่เรงา อย่างไรก็ตาม การเคลื่อนที่อนุภาคจำเป็นต้องคำนึงถึงหลักการ ergodicity หรือความน่าจะเป็นที่อนุภาคจะเคลื่อนที่ไปจุดใหม่ กับ ความน่าจะเป็นที่อนุภาคในตำแหน่งใหม่นั้นจะเคลื่อนกลับมาที่เดิมจะต้องเท่ากัน นั่นก็คือหลักการของ “การผันกลับได้” นั่นเอง ดังนั้นมิใช่ว่าตำแหน่งที่เราเลือกสุ่มมานั้นจะถูกรับเอาเป็นตำแหน่งใหม่ของอนุภาคในทันที เราจะต้องมีการเปรียบเทียบความน่าจะเป็นของตำแหน่งใหม่และตำแหน่งเดิมก่อน



รูปที่ 1.2 ตัวอย่างแสดงการเลือกตำแหน่งใหม่ของอนุภาคโดยขึ้นกับความน่าจะเป็น

โดยความน่าจะเป็นที่อนุภาคจะอยู่ที่ตำแหน่งใดๆ จะขึ้นอยู่กับ Boltzmann Factor ของตำแหน่งนั้นๆ หรือเขียนเป็นสมการคณิตศาสตร์คือ

$$P \propto \exp(-E / kT) \quad \dots(1.11)$$

เมื่อ P คือความน่าจะเป็นที่อนุภาคจะอยู่ที่ตำแหน่งใดๆ

E คือพลังงานรวมของระบบอันเกิดจากการรวมพลังงานศักย์ที่อนุภาคสองอนุภาคกระทำต่อกัน

(Pairwise additive) และ

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} u(r_{ij}) \quad \dots(1.12)$$

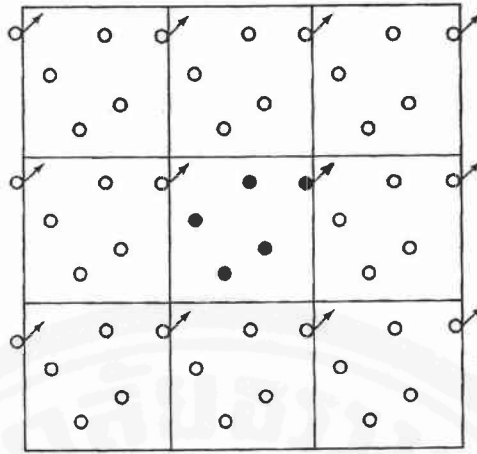
และ T คือ อุณหภูมิของระบบ

แล้วจึงเปรียบเทียบความน่าจะเป็นของตำแหน่งใหม่กับตำแหน่งเดิมกับเลขสุ่มใดๆ ที่อยู่ในช่วงศูนย์ถึงหนึ่ง นั่นคือ ถ้า $\frac{P_{new}}{P_{old}} = \exp(-(E_{new} - E_{old})/kT) >$ ตัวเลขสุ่ม (โดยค่าของเลขสุ่มมีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 1) ให้รับตำแหน่งใหม่นั้นได้และจะเริ่มรอบการเคลื่อนที่ใหม่โดยเลือกอนุภาคก่อนและทำเช่นเดียวกันนี้ แต่ ถ้า $\frac{P_{new}}{P_{old}} \leq$ ตัวเลขสุ่ม เราจะไม่รับตำแหน่งใหม่นั้น และจะเริ่มรอบการเคลื่อนที่ใหม่ทันที ถ้าจำนวนครั้งของการเคลื่อนที่มีมากพอ ผลลัพธ์ที่ได้จากการเคลื่อนที่ของทุกๆ อนุภาคคือโครงสร้างที่ปรับตัวให้มีพลังงานน้อยที่สุด โดยคำนึงถึงผลของการผันกลับได้ตลอดทุกๆ การเคลื่อนที่ ดังนั้นจะได้โครงสร้างที่สมดุล จากนั้นเราสามารถคำนวณหาปริมาณต่างๆ ในระดับมหภาคของระบบได้โดยการเฉลี่ยสำหรับทุกโมเลกุล

1.4 เทคนิคที่ใช้ในการจำลองระบบ

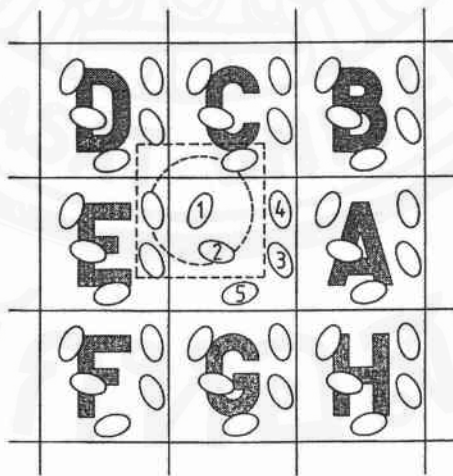
ถ้าหากว่าระบบที่ถูกจำลองมีจำนวนโมเลกุลมากเกินไป อาจจะทำให้ความสามารถของเครื่องคอมพิวเตอร์จะคำนวณได้เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาเปลี่ยนไปเรื่อยๆ แต่ถ้าหากใช้จำนวนโมเลกุลน้อยเกินไปการจำลองนั้นก็อาจจะไม่สมจริง ดังนั้นการเลือกจำนวนโมเลกุลจึงมีความสำคัญในการจำลองระบบซึ่งต้องไม่มากเกินไปและน้อยเกินไป อย่างไรก็ตามการใช้ระบบที่มีขนาดไม่ใหญ่ อาจเกิดผลของการจำกัดขนาดของระบบซึ่งเรียกว่า finite - size effect ได้ ในทางอุดมคติเราต้องการให้ระบบของเราใหญ่เป็นอนันต์ การเฉลี่ยของอนุภาคทุกๆ ตัวในระบบรวมถึงอนุภาคจำนวนหนึ่งที่อยู่บริเวณขอบของระบบจะไม่ส่งผลต่อค่าเฉลี่ย ในขณะที่ในทางปฏิบัติจริงเราจำเป็นต้องจำกัดขนาดของระบบเพื่อความไวในการคำนวณ ซึ่งแน่นอนยิ่งระบบเล็กลงเท่าไร การเฉลี่ยค่าของอนุภาคที่อยู่บริเวณขอบจะยิ่งส่งผลต่อค่าเฉลี่ยโดยรวม ดังนั้นจึงจำเป็นต้องลดผลของขนาดของระบบลงโดยการใช้เงื่อนไขขอบเขตที่เรียกว่า periodic boundary conditions และ minimum image conventions ในระหว่างการคำนวณ ถึงแม้ว่ามันจะไม่สามารถกำจัดผลไปได้ทั้งหมด แต่ก็ช่วยให้ผลที่ได้ดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

การใช้ periodic boundary conditions คือการใช้รูปเหมือนของระบบ อาจจะเป็นปริมาตรของกล่องในสามมิติ พื้นที่สี่เหลี่ยมในสองมิติ หรือรูปทรงหรือพื้นที่รูปร่างใดๆที่สามารถนำมาต่อกันทุกๆ ด้านไปเรื่อยๆ ซึ่งจะทำให้ระบบดูเหมือนจะแผ่ขยายไปในทุกมิติอย่างเป็นอนันต์ อนุภาคในกล่องหรือ



รูปที่ 1.3 ตัวอย่างแสดง periodic boundary condition สำหรับพื้นที่เป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัส

พื้นที่อื่นๆ จะอยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับกล่องศูนย์กลางและมีจำนวนเท่ากันด้วย ดังนั้น การใช้เงื่อนไขนี้จะไม่ทำให้ความหนาแน่นของระบบเปลี่ยนแปลงไป แต่จะช่วยให้อนุภาคทุกตัวสามารถเห็นอนุภาคตัวอื่นๆ ที่ล้อมรอบตัวมันได้ชัดเจน โดยไม่มีขอบของระบบมากเกินไป ดังนั้น การพิจารณาคำแหน่งสัมพัทธ์ของอนุภาคแต่ละตัวกับอนุภาคตัวอื่นๆ จะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โมเลกุลสามารถที่จะเข้าและออกผ่านทางกล่องอื่นๆ ที่อยู่โดยรอบได้ เทคนิคนี้สามารถใช้งานได้ดีสำหรับระบบที่ไม่เล็กจนเกินไป คือ ต้องไม่เล็กไปกว่าระยะใกล้สุดที่อนุภาคจะไม่มีความสัมพันธ์ใดๆ ต่อกัน (อาจเกิดปัญหาขึ้นได้ ในกรณีที่ระบบที่ศึกษาเป็นของแข็ง ซึ่งมีระยะของแรงกระทำระหว่างอนุภาคไกลมากๆ)



รูปที่ 1.4 แสดงตัวอย่างการใช้ minimum image convention (พิจารณาเส้นประสี่เหลี่ยม) ซึ่งเป็นการสร้างพื้นที่รอบอนุภาคอ้างอิง เพื่อให้มันเห็นอนุภาคอื่นที่ล้อมรอบได้ดีขึ้น

ส่วน minimum image convention คือการใช้เงื่อนไขที่บอกว่าแรงกระทำของอนุภาคใดๆ ต่ออนุภาคอื่นๆ รอบตัวมันจะเกิดจากอนุภาคที่อยู่รอบตัวมันจริงๆ รวมถึงอนุภาคที่อยู่ในระบบที่เป็นรูปสะท้อนข้างๆ ทั้งหมด โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออนุภาคที่สนใจอยู่บริเวณผนังหรือขอบของระบบ ดังแสดงในภาพ จากในภาพจะเห็นว่า จำนวนคู่ทั้งหมดของการคำนวณพลังงานที่กระทำระหว่างสองอนุภาคยังเท่าเดิม ถึงแม้จะใช้ minimum image convention นั่นคือ $\frac{1}{2}N(N-1)$ เมื่อ N คือจำนวนอนุภาคทั้งหมดที่อยู่ในระบบ จะยังคงเห็นว่าถ้าอนุภาคของระบบมีจำนวนมาก จำนวนครั้งของการคำนวณจะยิ่งมาก จึงจำเป็นต้องมีวิธีการประมาณต่อไปในกรณีที่พลังงานศักย์ที่เราใช้เป็นตัวแทนพลังงานที่กระทำกันระหว่างสองอนุภาคส่งผลในระยะทางไม่ไกลมาก เราอาจจะกำหนดระยะที่พลังงานสิ้นสุดที่เรียกว่า cutoff distance หรือ truncated distance (R_{cutoff}) เพื่อกำหนดระยะสูงสุดที่จะคำนวณ อนุภาคที่อยู่ไกลเกินกว่านี้จะไม่นำมาคำนวณพลังงาน ทั้งนี้ระยะของ R_{cutoff} จะต้องน้อยกว่า $\frac{1}{2}L$ เมื่อ L คือ ความยาวของด้านหนึ่งๆ ของกล่องหรือพื้นที่ เพื่อให้สอดคล้องกับเงื่อนไข minimum image convention ที่อธิบายไปแล้วเบื้องต้น ข้อควรระวังคือ การใช้เงื่อนไข R_{cutoff} อาจส่งผลถึงคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่คำนวณได้ เพราะได้จากการเฉลี่ยปริมาณต่างๆ ของอนุภาคในระบบ

สำหรับการศึกษานี้ การจำลองระบบในระดับโมเลกุลที่จะใช้คือ การจำลองแบบมอนติ คาร์โล พร้อมด้วยเทคนิคการจำลองระบบที่อธิบายไปแล้วในบทนี้ ในบทต่อไปจะกล่าวถึงแบบจำลองของพลังงานศักย์ซึ่งมีความสำคัญในการอธิบายแรงกระทำระหว่างโมเลกุลในระบบ รวมถึงการคำนวณค่าความดัน ซึ่งเป็นปริมาณพื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์โดยอาศัยการจำลองระบบ