

Polymerization
Quarterly, 2014
Volume 4, Number 1
Pages 67-77
ISSN: 2252-0449

An Introduction to the Monte Carlo Simulation Methods

Majid Ghiass

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 27 July 2013, Accepted: 30 April 2014

Abstract

The Monte Carlo simulation method and its mode of applications in different processes are introduced. This article addresses some answers to some frequent questions raised by students of chemical and polymer engineering on Monte Carlo simulation methods. The interesting name on this method and the extraordinary developments in both soft and hardware facilities in computer world encourage the researchers to explore and solve complex problems using this method. Consequently, the increase in the number of research areas in academic centers focuses on the stochastic and especially on the Monte Carlo methods. The fundamental issues and requirements are presented for how to begin the Monte Carlo simulation method. A little historical origin and a detailed example are given as standard reference for students who are willing to pursue their research on Monte Carlo simulation methods.

Key Words

simulation,
Monte Carlo,
random numbers,
probability distribution,
polymerization

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.ghiass@ippi.ac.ir

مقدمه‌ای بر روش شبیه‌سازی مونت کارلو

مجید غیاث

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۲/۵/۵، پذیرش: ۱۳۹۳/۲/۱۰

روش مونت کارلو چیست و چگونه می‌توان از آن برای شبیه‌سازی فرایندها استفاده کرد؟ چه نوع مسائلی را می‌توان به کمک این روش حل کرد؟ آیا اصولاً روش مونت کارلو مفید است و مزیت آن بر سایر روش‌ها چیست؟ این‌ها و پرسش‌هایی از این قبیل در ذهن بسیاری از دانشجویان یا پژوهشگران در زمینه‌های علوم و مهندسی شیمی و پلیمر نقش بسته و همه به دنبال پاسخی برای آن هستند. به نظر می‌آید، مهم‌ترین زمینه کنجاوی در این باره نام خاص این روش است که به یک منطقه تفریحی اشاره دارد و در نوع خود نام‌گذاری منحصر به فردی است. عامل دیگر گسترش روزافزون نوآوری‌های رایانه‌ای‌های سخت‌افزاری و افزایش قابلیت‌های محاسباتی بسیار پیشرفته است که منجر به توجه‌پذیری انجام شبیه‌سازی‌های پیچیده و زمان‌بر به کمک این روش می‌شود. افزایش چشمگیر تعداد پژوهش‌ها و مقالات علمی انتشار یافته در نشریات معتبر علمی مبین علاقه و جهت‌گیری نگرش‌های پژوهشی در این زمینه است. امروزه انواع روش‌های شبیه‌سازی مونت کارلو برای تشریح رفتار فرایندهای با ماهیت تصادفی یا حتی فرایندهای با ماهیت غیرتصادفی به آسانی به کار گرفته می‌شود. در این نوشتار سعی بر این شده است تا اطلاعات لازم مقدماتی برای ایجاد انگیزه و علاقه در جهت استفاده از این‌گونه روش‌ها، به همراه فنون متداول در شبیه‌سازی مونت کارلو و زمینه‌های گوناگون کاربردی آن به طور مختصر ارائه شود.

چکیده



مجید غیاث

واژگان کلیدی

شبیه‌سازی،
مونت کارلو،
اعداد تصادفی،
توزیع احتمال،
پلیمر شدن

روش‌های تشریح نظری فرایندهای علوم و مهندسی

در تجزیه و تحلیل ریاضی و نظری فرایندهای مربوط به علوم و مهندسی، هدف به دست آوردن یک رابطه یا الگوریتم ریاضی برای ارتباط بین متغیرها و پارامترهای ورودی یا تعیین کننده با پارامترها و متغیرهای خروجی است، به نحوی که بتوان با دانستن عوامل معین کننده ورودی، ویژگی‌ها را در مرحله انتهای فرایند پیش‌بینی یا تخمین زد. در یک تقسیم‌بندی می‌توان روش‌های تجزیه و تحلیل نظری و ریاضی را به دو گروه روش‌های جبرگرایانه یا قطعیت گرایانه (deterministic) و روش‌های تصادفی یا استوکاستیک (stochastic) تقسیم کرد. روش‌های جبرگرایانه کاملاً ریاضی بوده و در آن‌ها با مشخص کردن هندسه فضایی سامانه، از معادلات اساسی بقای جرم، انرژی و اندازه حرکت به همراه قوانین و معادلات فیزیکی مرتبط استفاده می‌شود. همچنین، معادلات ریاضی جبری یا دیفرانسیل برای کمیت‌های اساسی سامانه شامل جرم، سرعت و دما به دست می‌آید. مشخصه بسیار مهم تجزیه و تحلیل جبرگرایانه، قطعیت، دقت و جامعیت، منطقی بودن و مهم‌تر از همه با خطا همراه بودن به معنای فاصله نتایج نظری با نتایج طبیعی و فیزیکی است. این فاصله به علت ساده‌سازی مسئله از جنبه هندسی و مشخصات ظاهری، حذف و تعدیل شرایط کمکی، شرایط اختصاصی یا تحمیل شده به سامانه بوده یا به لحاظ انجام محاسبات و روش‌های ریاضی است [۱،۲].

در مقابل، روش‌های تصادفی دامنه گسترده‌ای از تجزیه و تحلیل‌های شبه‌ریاضی را برای تشریح رفتار یک سامانه تشکیل می‌دهند. اساس روش‌های تصادفی بر مبنای بیان رفتار فیزیکی یک فرایند با مجموعه‌ای از رخدادهای تصادفی است. این روش‌ها در مقایسه با روش‌های جبرگرایانه بسیار ساده‌تراند و نیازی به معادلات و قوانین ریاضی و فیزیکی ندارند و بر منطق بسیار ساده و ابتدایی استواراند.

در این نوع نگرش، برای تشریح یک فرایند، احتمال رخداد هر رویداد با مقایسه با یک عدد تصادفی معین می‌شود. بدین معنی که اگر عدد تصادفی در یک دامنه مشخص باشد، رویدادی خاص رخ می‌دهد. در حالتی که مقدار تکرار این رخداد بسیار زیاد باشد، مقدار متوسط آن در طول یک زمان مشخص معیاری از رفتار واقعی سامانه فیزیکی خواهد بود. بدیهی است، هر چه فرایند پیچیده‌تر بوده و جزئیات بیشتری را با دقت بیشتر نیاز داشته باشد، روال تشریح فرایند پیچیده‌تر خواهد بود. افزون بر این، مزیت مهم استفاده از روش‌های تصادفی، تبیین فرایند بر مبنای فرض‌ها و

حالات غیرواقعی است. بدین معنی که حتی در حالات غیرواقعی نیز سناریوی ارائه شده می‌تواند رفتار سامانه را پیش‌بینی کند [۱،۲]. امروزه انواع بسیار متنوعی از روش‌های تصادفی برای تشریح فرایندهای پیچیده و غیرخطی استفاده می‌شود. از مهم‌ترین این روش‌ها می‌توان از روش مونت کارلو، زنجیر مارکوف (Markov chain)، نظریه صف (queue theory)، پیمایش تصادفی (random walk)، نظریه پرکولیشن (random walk)، فراکتال‌ها و نظریه اغتشاش (chaos theory) نام برد.

روش‌های شبیه‌سازی مونت کارلو

بسیاری از پژوهش‌ها و تجزیه و تحلیل‌های فرایندهای مهندسی در زمینه مواد و فرایندها به روش‌های تصادفی و به ویژه روش‌های مونت کارلو ارائه و انجام شده است. این امر به خاطر گسترش روزافزون روش‌ها، محصولات و فناوری‌های مربوط به حوزه رایانه و تمایل به تشریح فرایندهای پیچیده است که تا پیش از این به کمک روش‌های تحلیلی جبرگرایانه قابل تشریح نبوده‌اند. روش‌های مونت کارلو برخلاف روش‌های جبرگرایانه به جای تکیه بر نگاه واقع‌گرایانه به نحوه و چگونگی انجام فرایند طی زمان، درباره وقوع اتفاقات محتمل در زمان‌های آتی بحث می‌کند که بر مبنای توزیع احتمالات است. این روش‌ها بر مبنای یک دنباله اعداد تصادفی در دامنه زمان یا فضا به همراه داده‌های ورودی و انجام‌پذیری رویدادهای محتمل عمل می‌کند.

روش‌های مونت کارلو در واقع جنبه کاربردی شبیه‌سازی تصادفی با توجه به گسترش و رشد و پیشرفت رایانه‌هاست. این روش‌ها با انجام تکرار بسیار زیاد الگوریتم‌ها و محاسبات رایانه‌ای همراه‌اند، جایی که انجام آزمایش‌ها و محاسبات نظری بسیار پیچیده یا پرهزینه است. روش‌های مونت کارلو برای سامانه‌های پیچیده غیرخطی با درجه عدم قطعیت زیاد مانند اغتشاش در سیالات، محیط‌های ناهمگن (disordered media)، ساختارهای سلولی (cellular structure) یا سامانه‌های با ورودی‌های نامعین با موفقیت به کار می‌رود. در محاسبات ریاضی نیز برای محاسبه انتگرال‌های پیچیده در زمینه‌های مختلف فیزیک، شیمی، کاوش‌های فضایی، جست‌وجوی نفت خام، پیش‌بینی هزینه‌ها و زمینه‌های دیگر بسیار کاربرد یافته است. جدیدترین استفاده از روش‌های شبیه‌سازی تصادفی و به ویژه روش مونت کارلو سعی در تجزیه و تحلیل نوسانات قیمت در بازار سهام و مهندسی مالی (financial engineering) است. هدف آن پیش‌بینی وضعیت مرحله آتی قیمت‌های سهام با توجه به نیم‌رخ یا نمودار تغییرات قیمت در

گذشته و در نظر گرفتن پدیده یا پدیده‌هایی است که هر کدام با یک توزیع احتمال خاص می‌توانند روی قیمت اثر بگذارند.

پیشینه روش‌های مونت کارلو

روش شبیه‌سازی مونت کارلو ابتدا توسط Metropolis و همکاران Neumann و Ulam برای تشریح پتانسیل برهم‌کنش مولکول‌های ترکیبات گازی اورانیوم استفاده شده در ساخت بمب اتم در خلال جنگ جهانی دوم (پروژه منهن) استفاده شد [۳،۴]. در آن زمان دستگاه‌های محاسباتی سریع مکانیکی-الکترونیکی (که بعدها رایانه نام گرفت) ارائه و اولین نسل ماشین محاسبه سریع بنام ENIAC در خدمت این گروه قرار گرفت.

علاقه شدید Ulam ریاضیدان به بازی‌های بر مبنای شانس، این ایده را مطرح کرد که آیا می‌توان رفتار فرایند مورد بررسی را به کمک رخداد‌های تصادفی تشریح کرد. هنگامی که مشغول گذراندن تعطیلات و اوقات فراغت در تفریحگاه‌های منطقه مونت کارلو بود، به ابداع این روش و جزئیات آن پرداختند. در مجموعه‌ای از مقالات ارائه شده توسط این گروه پس از اتمام جنگ ضمن معرفی روش، نکات مختلف آن تشریح و پشتوانه ریاضی آن ارائه و کاربرد آن در حل مسائل مربوط به پروژه منهن معرفی شد. بدین ترتیب، نام مونت کارلو بر این روش اطلاق شد [۳،۴].

یک مثال ساده

نخستین، ساده‌ترین و بهترین مثال آموزشی برای درک روش مونت کارلو تخمین عدد پی است. امروزه در ریاضیات، این عدد را با دقت

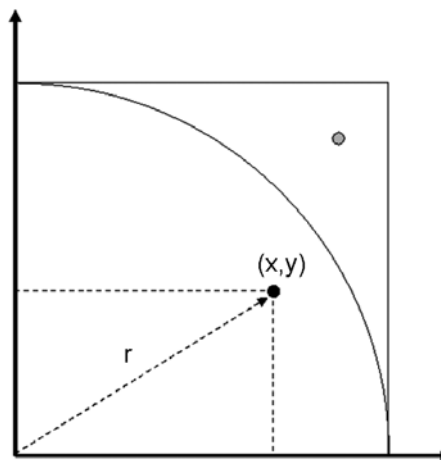
بسیار زیاد (تا چند صد هزار رقم اعشار) معین و در محاسبات دقیق استفاده می‌کنند. اما، برای محاسبات معمولی استفاده از چهار تا شش رقم مناسب‌تر است. با روش مونت کارلو می‌توان به آسانی و بسیار سریع و با دقت قابل قبول مقدار این عدد را تخمین زد. شکل ۱- الف یک ربع دایره به شعاع واحد محصور در یک مربع به طول واحد را در محورهای مختصات نشان می‌دهد. مساحت مربع معادل واحد و مساحت ربع دایره معادل $\pi/4$ خواهد بود.

برای تخمین عدد پی به روش مونت کارلو، یک عدد تصادفی در دامنه صفر و یک به عنوان x (محور افقی) و یک عدد تصادفی دیگر در دامنه صفر و یک به عنوان y (محور عمودی) انتخاب می‌شود. سپس، بردار حاصل از جمع این دو بردار به عنوان $r = (x^2 + y^2)^{0.5}$ معین می‌شود. اگر طول بردار حاصل کمتر یا مساوی با واحد باشد، نقطه راس این بردار داخل دایره یا روی محیط آن به شعاع واحد قرار می‌گیرد. در غیر این حالت، خارج آن خواهد بود. در حالت قرار گرفتن نقطه راس بردار داخل دایره، این عمل به عنوان یک ضربه موفق یا رویداد محتمل در نظر گرفته می‌شود، در غیر این حالت به آن یک شکست اطلاق می‌شود. در حالتی که این عمل بارها تکرار شود، نسبت تعداد موفقیت‌ها به تعداد کل تکرارها معادل نسبت سطح ربع دایره‌ای به شعاع واحد ($\pi/4$) به سطح مربعی به طول واحد است که معیار بسیار دقیقی از عدد پی (به طور دقیق‌تر یک چهارم عدد پی) خواهد بود. شکل ۱- ب یک برنامه رایانه‌ای بسیار ساده با تکرار زیاد در محیط برنامه‌نویسی MATLAB را نشان می‌دهد.

در این الگوریتم، h شمارنده تعداد موفقیت‌ها، N تعداد کل

```
h=0;
N=106;
While i=1:N;
  x=rand(#);
  y=rand(#);
  r=sqrt(x2+y2);
  if r<=1; h=h+1;
end
p=4*h/N;
```

(ب)



(الف)

شکل ۱- الف) ربع دایره محصور در یک مربع برای محاسبه عدد پی و ب) برنامه ساده برای محاسبه عدد پی.

می‌توان از هر نقطه الگوریتم یا فرایند داده‌های کمی استخراج و به عنوان متغیرهای خروجی مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. به کمک روش‌های شبیه‌سازی مونت کارلو می‌توان در تمام زمینه‌های علوم و مهندسی در پیش‌بینی رفتار واقعی و مجازی سامانه‌ها و تعریف سناریوهای مختلف استفاده کرد [۲۰-۵].

اجزای اصلی روش شبیه‌سازی مونت کارلو

هر الگوریتم محاسباتی و شبیه‌سازی مونت کارلو در شکل ساده یا پیچیده شامل چند جزء اصلی است. این اجزا می‌توانند بیش از یک‌بار، به طور مستقل یا متداخل و در بخش‌های مختلف الگوریتم تکرار شوند. این اجزا عبارت از اعداد تصادفی، تابع توزیع احتمال، قواعد نمونه برداری، تخمین خطا و کاهش انحراف معیار پراکندگی، موازی سازی-بردارسازی محاسباتی و الگوریتم متروپلیس هستند.

اعداد تصادفی

هسته اصلی هر روش شبیه‌سازی تصادفی یا روش‌های مونت کارلو بر مبنای استفاده مداوم از اعداد تصادفی است. طبق تعریف ریاضی عدد تصادفی، عددی است که کاملاً شانسی و بدون در نظر گرفتن قواعد خاصی معین می‌شود. در رایانه معمولاً اعداد تصادفی بر مبنای قواعد ماشین تهیه می‌شود. بدین معنی که بر مبنای استفاده از فرمول‌های ریاضی خاص تولید کننده اعداد، در هر بار فراخوان، یک عدد حقیقی در دامنه بین صفر و یک تولید می‌شود. به این نوع اعداد شبه تصادفی (pseudo-random number) و به برنامه تولید آنها مولد اعداد تصادفی (random number generator) می‌گویند. امروزه، الگوریتم‌های بسیار متعدد و پیچیده برای ارائه و تولید اعداد تصادفی با اطمینان قرار می‌گیرد. از آنجا که اعداد بر مبنای فرمول ریاضی تولید می‌شوند، لازم است اطمینان حاصل شود که دنباله اعداد تولید شده تکراری نباشد. این مسئله به معنای تضمین برای تولید احتمال یکسان برای اتفاقات متوالی است. امروزه مولدهای اعداد تصادفی آن قدر پیشرفت کرده‌اند که دنباله اعداد پس از 10^{28} تولید یا فراخوان، ممکن است تولید عدد تصادفی مشابه کند.

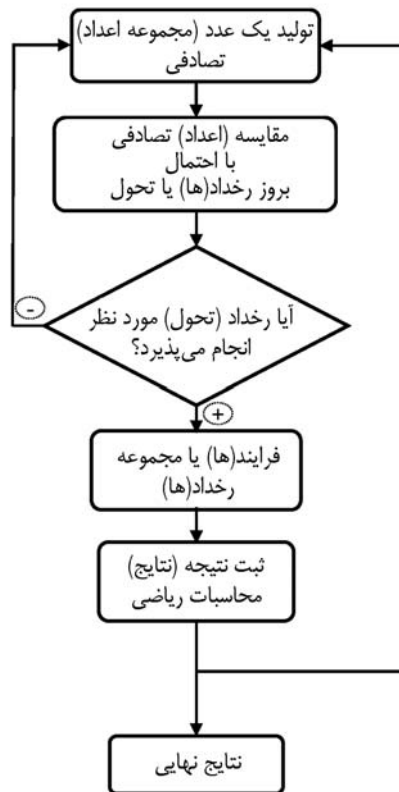
تابع توزیع احتمال

در روش‌های شبیه‌سازی مونت کارلو استفاده از تابع توزیع احتمال (probability distribution function, pdf) اهمیت بسیار ویژه‌ای دارد و انتخاب آن در جنبه اقتصادی بودن فرایند و تسریع جواب بسیار موثر است. یک تابع توزیع احتمال به ازای یک مقدار عددی تصادفی (x) در یک دامنه مشخص به طور پیوسته یا گسسته، مقدار احتمال

فراخوان‌های اعداد تصادفی و p مقدار محاسبه شده برای عدد پی است. برای تعداد یک میلیون فراخوان اعداد تصادفی، زمان محاسبه حدود یک ثانیه و خطای محاسبه کمتر از ۰/۰۱ درصد خواهد بود.

نمودار فرایند روش شبیه‌سازی مونت کارلو

روال اصلی انجام محاسبات از راه شبیه‌سازی الگوریتم مونت کارلو برای هر فرایند ساده یا پیچیده کما بیش مشابه با مثال ارائه شده است. شکل ۲ نمودار جریان شبیه‌سازی مونت کارلو را نشان می‌دهد. ابتدا یک عدد تصادفی معین شده و سپس احتمال انجام یک رخداد با مقدار عدد تصادفی تولید شده مقایسه می‌شود. در حالتی که عدد تولید شده، معیار احتمال را برآورده کند، در بخش بعدی یک فرایند یا مجموعه‌ای از فرایندها یا تحولات رخ می‌دهد. این روال می‌تواند چند بار تکرار شود و به ازای هر تکرار یک خروجی قابل اندازه‌گیری تولید شود. در بخش نهایی مجموعه آزمایش‌ها یا نتایج خروجی تحت پردازش آماری قرار گرفته و مقدار کمی قابل فهم و تفسیر از نتایج اعلام می‌شود. بخش فرایند با رخدادها می‌تواند ساده یا بسیار پیچیده و حاوی حلقه‌ها و الگوریتم‌های متعدد و حتی حاوی تولید کننده‌های تصادفی متعدد باشد. افزون بر این،



شکل ۲- نمودار فرایند محاسبات در یک شبیه‌سازی مونت کارلو.

داشتن فضای محاسباتی رایانه‌ای بسیار گسترده است. علاوه بر این، متوالی بودن ارتباط مداوم بین بخش‌های محاسبه‌گر رایانه‌ای خود باعث کاهش سرعت و بازده محاسبه می‌شود. امروزه به‌کارگیری روش‌های مونت کارلو در شبیه‌سازی فرایندهای مختلف به شکل اجرای برنامه‌های رایانه‌ای در مدت چند ماه کاملاً روندی عادی است. برای استفاده بهتر از فضای محاسباتی و افزایش بازده عملکرد رایانه‌ها روش‌های مختلفی مانند موازی‌سازی مراکز محاسبه‌گر یا ردیف کردن آنها در فرایند محاسبه به طور پشت سرهم یا بردارسازی استفاده می‌شود.

الگوریتم متروپلیس (Metropolis Algorithm)

از مهم‌ترین الگوریتم‌های نمونه‌برداری در یک شبیه‌سازی مونت کارلو الگوریتم متروپلیس است که توسط همین دانشمند ارائه شد. این الگوریتم نخستین، کاربردی‌ترین و از ساده‌ترین نوع است. این الگوریتم به شکل ساده احتمال تغییر وضعیت انرژی هامیلتونی سامانه را نشان می‌دهد.

به‌طور کلی، در تغییر وضعیت از حالت A به حالت B، مقدار انرژی هامیلتونی سامانه از E_A به E_B تغییر می‌کند. اگر تغییر انرژی $\Delta E = E_B - E_A$ منفی باشد، سامانه در جهت کاهش انرژی پیش می‌رود که از لحاظ فیزیکی قابل انتظار است. اگر مقدار تغییر انرژی مثبت باشد رخداد وضعیت حالت دوم در مقایسه با یک عدد تصادفی P بررسی می‌شود. در حالتی که مقدار نرمال شده انرژی از عدد تصادفی کوچکتر باشد، تغییر وضعیت لحاظ شده و در غیر این حالت، حالت دوم در نظر گرفته نمی‌شود. الگوریتم انتخاب به شکل زیر است:

$$p \leq \min \{1, \exp[-(E_B - E_A) / k_B T]\} \quad (3)$$

اهمیت الگوریتم مزبور در این است که سطح انرژی را به آسانی و بر مبنای دیدگاه‌های آماری به دمای سامانه به طور مستقیم مرتبط می‌کند [۳،۴].

کاربردهای روش شبیه‌سازی مونت کارلو

استفاده از روش‌های شبیه‌سازی مونت کارلو امروزه کاربرد و تنوع گسترده‌ای یافته است. فهرست مراجع شامل تعداد زیادی پژوهش انجام شده در زمینه‌های مختلف مونت کارلوست [۲۰-۴۸]. در یک تقسیم‌بندی عمومی و نه چندان دقیق عمده‌ترین زمینه‌های کاربرد این روش را می‌توان در موارد زیر نام برد.

رخداد آن را بصورت $f(x,t)$ به دست می‌دهد که در آن t بیانگر وجود پارامترهای موثر در تابع توزیع است. افزون بر این، از انتگرال تابع توزیع به عنوان تابع توزیع جمعی و برای بررسی و ارزیابی عملکرد الگوریتم مونت کارلو نیز استفاده می‌شود. به ازای تابع توزیع $f(x)$ مقدار تابع توزیع جمعی (cumulative distribution function) به حالت انتگرال روی تمام دامنه به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$F(x) = \int_a^x f(\tau) d\tau \quad (1)$$

به طور کلی، $f(x)$ مبین شانس یا احتمال یک رخداد به ازای یک مقدار تصادفی و $F(x)$ مبین شانس یا احتمال رخداد تمام رویدادها به ازای دامنه تصادفی $0 < x < 1$ است. معمولاً از توابع توزیع نرمال، توزیع پواسون و توزیع ماکسول در الگوریتم‌های مونت کارلو به طور متداول استفاده می‌شود. همان طور که گفته شد، تابع توزیع نرمال یا تابع توزیع گوسی (Gaussian) از متداول‌ترین توابع بوده و به شکل زیر است:

$$f(x) = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sqrt{2\pi\sigma}} \quad (2)$$

که در آن، μ مقدار میانگین داده‌ها و σ مقدار پراکندگی یا انحراف معیار است.

قواعد نمونه‌برداری، تخمین خطا و کاهش انحراف معیار پراکندگی

در هر بار آزمون شبیه‌سازی مونت کارلو یک داده یا مجموعه‌ای از داده‌ها به عنوان خروجی به دست می‌آید و معمولاً خروجی نهایی به عنوان میانگین ارائه می‌شود. نحوه داده‌پردازی از لحاظ متوسط‌گیری، تعیین پراکندگی داده‌ها حول مقدار متوسط، حذف نتایج نامناسب و اعتبارسنجی نتایج نسبت به مقادیر میانگین از قواعد خاصی که در روش‌های آماری وجود دارد، پیروی می‌کند. بخش نسبتاً مهمی در هر الگوریتم مونت کارلو اختصاص به پردازش و پالایش داده‌ها و گزارش نتایج مناسب دارد.

موازی سازی- بردارسازی محاسباتی

در بسیاری از شبیه‌سازی‌های مونت کارلو برای نزدیک بودن هر چه بیشتر رفتار فرایند به حالت طبیعی باید تعداد بسیار زیادی از رخدادها در نظر گرفته شود. به‌عنوان مثال، در یک واکنش شیمیایی باید تعداد بسیار زیادی مولکول در نظر گرفته شود تا میانگین نتایج قابل قبول باشد. به‌کارگیری تعداد زیاد رخدادها مستلزم در اختیار

ریاضیات

از این روش، در حل انواع انتگرال‌های پیچیده و غیرقابل حل به روش‌های کلاسیک، حل معادلات دیفرانسیل جزئی و معادلات انتگرال دیفرانسیل، حل مسائل جای‌گشتی (توزیع و ترکیب m عضو از یک مجموعه n عضوی)، ارزیابی آزمون‌های آماری و حل مجموعه معادلات غیرخطی استفاده می‌شود.

فیزیک

در روش‌های فیزیک آماری، فرایندهای تابش و انتقال پرتو، مسائل تابش اتمی، انتقال فازی، توابع موجی هسته‌های اتم، پردازش سیگنال‌های تابش و بهینه‌سازی روش شبیه‌سازی مونت کارلو به کار می‌رود.

شیمی و مهندسی شیمی

در تشریح واکنش‌های پیچیده، طراحی راکتورهای بسیار خاص، تشریح فیلم‌های نازک، واکنش‌های زنجیری هسته‌ای، تعیین خواص ترمودینامیکی، سینتیک واکنش‌های پیچیده، موازنه ذرات در سامانه‌های حاوی تعداد زیاد ذرات و تشریح خواص فیزیکی، گرمایی و مکانیکی نانوکامپوزیت از این روش استفاده می‌شود.

ساختار و ویژگی‌های ترکیبات پلیمری

پیش‌بینی رفتار و ویژگی‌های زنجیرهای منفرد و مجتمع پلیمری، مشخصات مولکول‌های پلیمری ستاره‌ای و شبکه‌ای، توزیع ترکیبات و گروه‌های فعال و پیش‌بینی عملکرد ترکیبات کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی به کمک این روش‌ها انجام می‌شود.

فرایندهای پلیمر شدن و ریزساختار پلیمر

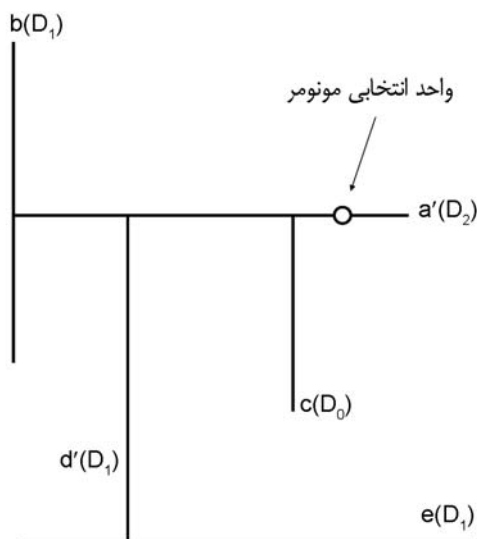
در این گروه، مباحث مربوط به واکنش‌های پلیمر شدن یا واکنش‌های مرتبط با آن و تعیین ساختار پلیمرهای تشکیل شده بررسی می‌شود. لازم به یادآوری است، استفاده از روش‌های مونت کارلو زمانی توجیه‌پذیر و مقرون به صرفه است که روند تشریح فرایندهای مرتبط با پلیمر شدن با روش‌های متداول کلاسیک امکان‌پذیر نبوده و بسیار پیچیده باشد. از روش‌های شبیه‌سازی مونت کارلو در تشریح سازوکارهای پیچیده پلیمر شدن و یافتن معادلات و ثابت‌های واکنش‌ها [۱۴،۲۳]، تعیین طول و ساختار هندسی زنجیرهای پلیمری و توزیع شاخه‌های جانبی و گسیختگی زنجیرها [۱۵]، مدل‌سازی واکنش‌های شبکه‌ای و گرماسخت شدن [۷،۱۷]، مدل‌سازی واکنش‌های پلیمرشدنی RAFT و ATRP

[۱۸،۲۲]، تشریح سامانه‌های پلیمر شدن امولسیون و پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات [۲۱]، تشریح فرایندهای همزمان پلیمر شدن و انتقال فازی و تشکیل سامانه‌های خودساختار [۱۹]، تشریح رفتار زنجیرهای منفرد و مجموعه در حلال‌های مختلف [۲۰]، مواردی مانند پیش‌بینی وضعیت سهام و تدوین موسیقی استفاده شده است.

یک پژوهش کاربردی در زمینه پلیمر شدن

در بخش انتهایی به بررسی یک پژوهش کاربردی در زمینه واکنش‌های پلیمر شدن با استفاده از روش شبیه‌سازی مونت کارلو پرداخته می‌شود. سامانه پلیمر شدن به شکل پلیمر شدن رادیکالی است که در آن شاخه‌های بلند تشکیل می‌شود. در این بررسی، واکنش‌های ابتدایی متداول در پلیمر شدن رادیکالی شامل واکنش‌های شروع، انتشار و اختتام به روش‌های تسهیم و ترکیب، انتقال زنجیر به پلیمر و واکنش انتقال به پلیمر در نظر گرفته شده که باعث ایجاد شاخه‌های بلند می‌شوند [۳۱]. مانند پلیمر شدن کلاسیک فرض می‌شود، شدت واکنش انتقال به زنجیر متناسب با درجه پلیمر شدن است. در روش نمونه‌برداری مونت کارلو، مولکول‌های پلیمری بر مبنای توزیع وزنی از یک مجموعه جامعه آماری مولکول‌ها در مخلوط واکنش و در یک درصد تبدیل مشخص نمونه‌برداری تصادفی می‌شود. نمونه‌برداری شامل انتخاب یک واحد مونومری درون زنجیر پلیمری و تعیین ساختار مولکول پلیمر حاوی این واحد است.

یک مولکول پلیمری با ساختار شکل ۳ در زمان جاری و در درصد تبدیل $x=\Psi$ در نظر گرفته می‌شود. هدف شبیه‌سازی ساخت این



شکل ۳- یک مولکول پلیمر شبیه‌سازی شده در فرایند مونت کارلو.

گونه مولکول پلیمری و تعیین مشخصات آن با متغیرهای اصلی سامانه از جمله درصد تبدیل است. این مولکول پلیمری دارای ۵ مولکول پلیمر اولیه (a', b, c, d', e) بوده که دو مولکول a' و d' با واکنش ترکیب به وجود آمده‌اند. می‌خواهیم یک واحد مونومری روی زنجیر a' را انتخاب کرده و کل ساختار مولکول پلیمر مزبور را بازسازی کنیم. اگر درصد تبدیل x را به عنوان متغیر مستقل در نظر بگیریم، وزن پلیمر تشکیل شده در فاصله Δx مستقل از درصد تبدیل است. بنابراین، سطح درصد تبدیل که در آن زنجیر a' تشکیل شده است، درصد تبدیل زمان پیدایش (θ) به شکل یک عدد تصادفی در دامنه درصد تبدیل صفر و Ψ می‌تواند معین شود.

زنجیر a' خود از ترکیب دو رادیکال به وجود آمده است، از این رو طول زنجیر هر دو این رادیکال‌ها پیش از واکنش ترکیب معین می‌شود. r' به عنوان طول رادیکال اول در واکنش ترکیب و بر مبنای محتمل‌ترین تابع توزیع در درصد تبدیل $x=\theta$ از معادله (۴) معین می‌شود [۲۱، ۳۱]:

زنجیر a' خود از ترکیب دو رادیکال به وجود آمده است، از این رو طول زنجیر هر دو این رادیکال‌ها پیش از واکنش ترکیب معین می‌شود. r' به عنوان طول رادیکال اول در واکنش ترکیب و بر مبنای محتمل‌ترین تابع توزیع در درصد تبدیل $x=\theta$ از معادله (۴) معین می‌شود [۲۱، ۳۱]:

$$W(r', \theta) = (\tau + \beta + C_p)^2 r' \exp\{- (\tau + \beta + C_p) r'\} \quad (4)$$

که در این معادله:

$$\tau = \frac{R_{tm}(\theta) + R_{td}(\theta)}{R_p(\theta)}, \beta = \frac{R_{tc}(\theta)}{R_p(\theta)}, C_p = \frac{R_{tp}(\theta)}{R_p(\theta)} \quad (5)$$

و R_{tm} ، R_{td} ، R_{tc} ، R_{tp} و R_p به ترتیب سرعت واکنش‌های انتقال به مونومر، تسهیم، ترکیب، انتقال به پلیمر و انتشار است. احتمال تشکیل یک زنجیر اولیه از راه واکنش ترکیب و احتمال شروع یک زنجیر اولیه از یک مونومر درون ساختار پلیمر بر اثر واکنش انتقال به زنجیر به ترتیب برابر است با [۳۱]:

$$P_{comb}(\theta) = \frac{\beta}{\beta + \tau + C_p} \quad (6)$$

$$P_{tp}(\theta) = \frac{C_p}{\beta + \tau + C_p} \quad (7)$$

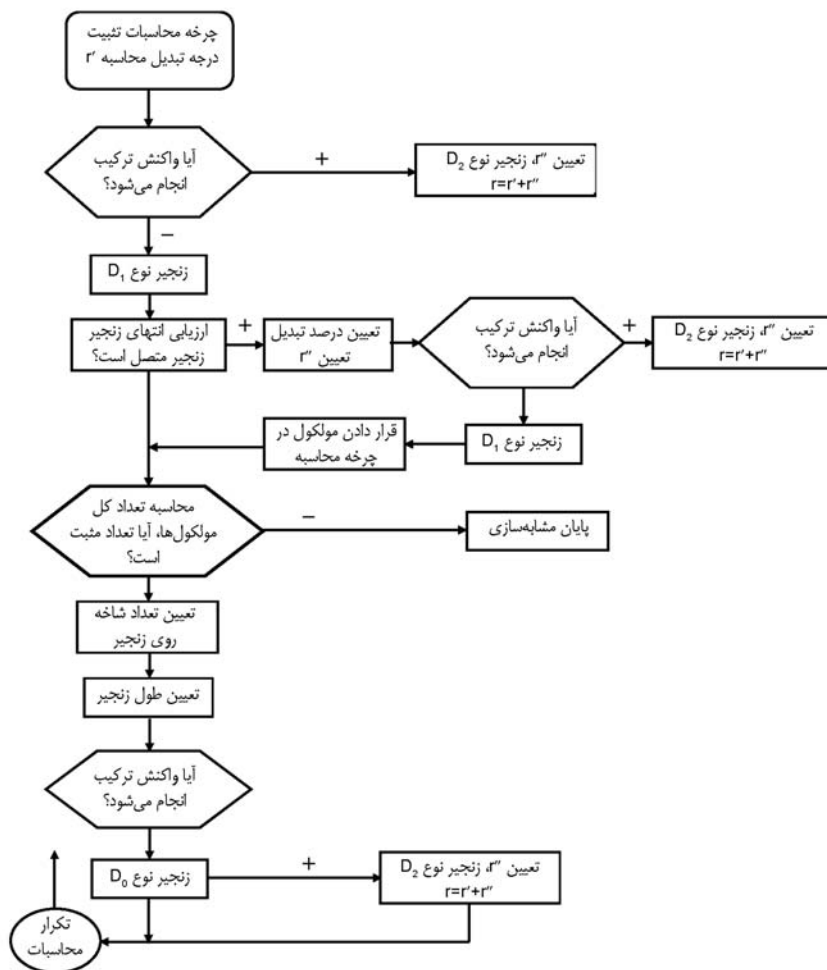
طول رادیکال دوم r'' نیز از تابع توزیع محتمل عددی به دست آمده و طول زنجیر پلیمری غیرفعال ناشی از ترکیب این دو رادیکال جمع دو مقدار r' و r'' است. اگر زنجیر اولیه از یک رادیکال روی پیکره زنجیر پلیمری که از انتقال به پلیمر ایجاد شده رشد کند، انتهای آن به پیکره پلیمر متصل است. چون زنجیر a' خود از واکنش ترکیب به دست آمده، باید احتمال اتصال هر دو انتهای آن به مولکول

$$\rho(\theta, \psi) \equiv \ln\left(\frac{1-\theta}{1-\psi}\right) \quad (8)$$

معادله (۸) بیانگر توزیع نقاط شاخه‌ای روی مولکول‌های پلیمر است. چون احتمال داشتن یک نقطه شاخه‌ای برای تمام واحدهای مونومری درون مولکول پلیمری a' یکسان است، تعداد این نقاط از تابع توزیع دوجمله‌ای به دست می‌آید [۳۶]:

$$P(m) = \frac{r!}{m!(r-m)!} \rho^m (1-\rho)^{r-m} \quad (9)$$

تعداد شاخه‌های متصل به زنجیر b نیز با شرط $m=0$ به دست می‌آید. زنجیرهای c و d' باید پس از تشکیل a' به وجود آمده باشند. وقتی درصد‌های تبدیل مربوط به زنجیرهای c و d' معین شد، متوسط طول آنها پیش از واکنش ترکیب از معادلات توزیع محتمل به دست می‌آید. زنجیر c به بدنه مولکول متصل شده و چون از راه ترکیب متوقف نشده است، انتهای دیگر آن قابلیت اتصال ندارد. به این نوع زنجیر، D_0 اطلاق می‌شود. در شکل ۳، زنجیر d' به مولکول اولیه پلیمری e متصل شده است و از بدنه آن رشد می‌کند. درصد تبدیل مربوط به e و طول آن محاسبه شده است و چون هیچ زنجیر دیگری به آن اتصال ندارد، بررسی این مولکول خاتمه می‌یابد. شکل ۴ نمودار محاسبه این فرایند را به طور ساده نشان می‌دهد. در هر چرخه محاسبه طول مولکول زنجیرها، وضعیت اتصال برای تعیین درجه شاخه‌ای شدن و وزن مولکولی پلیمر محاسبه می‌شود. محاسبات برای تعداد مشخصی از مولکول‌ها، انجام شده و نتایج گزارش می‌شود. به طور معمول، برای اینکه نتایج حاصل از صحت و دقت مناسب برخوردار باشد که بتوان نتایج شبیه‌سازی مونت کارلو را به یک سامانه فیزیکی تطبیق داد، تعداد مولکول‌ها یا چرخه



شکل ۴- نمودار شبیه‌سازی مونت کارلو فرایند پلیمر شدن با تولید شاخه فرعی.

است. در بخش مراجع مقالات متعددی در این زمینه ارائه شده است [۲۰-۴۸].

محاسباتی باید از رتبه 10^6 تا 10^4 باشد. این پژوهش در سال ۱۹۹۵ و توسط Tobita انجام پذیرفته است [۳۱]. وی پژوهش‌های متعددی در انواع زمینه پلیمر شدن به روش مونت کارلو انجام داده

مراجع

1. Stroud K.A. and Booth D.G., *Advanced Engineering Mathematics*, 4th ed., McMillan, New York, 1986.
2. Polyanin A.D. and Manzhirov A.V., *Handbook of Mathematics for Engineers and Scientists*, Taylor and Francis, Parkway, NW, 2007.
3. Metropolis N. and Ulam S., The Monte Carlo Method, *J. Am. Stat. Assoc.*, **44**, 335-341, 1949.
4. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., and Teller A.H., Equation of State Calculation by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087-1092, 1953.
5. Kroese D.P. and Taimre T., *Handbook of Monte Carlo Methods*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011.
6. Fishman G.S., *Monte Carlo: Concepts, Algorithm, and Applications*, Springer-Verlag, New York, 1996.
7. Ghiass M., Dabir B., Nikazar M., Rey A.D., and Mirzadeh H., Monte Carlo Simulation of Non-linear Free Radical Polymer-

- ization Using a Percolation Kinetic Gelation Model (I): Free Radical Homopolymerization, *Iran. Polym. J.*, **10**, 305-313, 2001.
8. Landau D.P. and Binder K., *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, 2nd ed., Cambridge University, Cambridge, 2005.
 9. Binder K., *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Oxford University, New York, 1995.
 10. Dimov I.T., *Monte Carlo Methods for Applied Scientists*, World Scientific, Singapore, 2008.
 11. Robert C.P. and Casella G., *Monte Carlo Statistical Methods*, 2nd ed., Springer, 2004.
 12. Binder K. and Heermann D.W., *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, An Introduction*, 5th ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010.
 13. Flikkema E., *Monte Carlo Simulation of Polymer Systems with Topological Constraints*, Netherlands, MSc Thesis, 2002.
 14. Dagpunar J.S., *Simulation and Monte Carlo With Applications in Finance and MCMC*, John Wiley & Sons, Sussex, England, 2007.
 15. Nie L., Yang W., Zhang H., and Fu S., Monte Carlo Simulation of Microemulsion Polymerization, *Polymer*, **46**, 3175-3184, 2005.
 16. Sahimi M., *Application of Percolation Theory*, Taylor Francis, California, 1990.
 17. Ghiass M., Rey A.D., and Dabir B., Simulation of Non-Linear Free-Radical Polymerization Using a Percolation Kinetic Gelation Model, *Macromol. Theory Simul.*, **10**, 657-667, 2001.
 18. Drache M. and Schmidt-Naake G., Modeling RAFT Polymerization Kinetics via Monte Carlo Methods, *Polymer*, **46**, 8483-8493, 2005
 19. Dautenhahn J., Hall C.K., Monte Carlo Simulation of Off-Lattice Polymer Chains: Effective Pair Potentials in Dilute Solution, *Macromolecules*, **27**, 5399-5412, 1994.
 20. Wittkop M., Sommer J.U., Kreitmeier S., and Goritz D., Monte Carlo Simulations of a Single Polymer Chain under an External Force in Two and Three Dimensions, *Phys. Rev.*, **E 49**, 5472-5476, 1994.
 21. Tobita H., Simultaneous Long-chain Branching and Random Scission, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **39**, 391-403, 2001.
 22. Al-Harhi M., Soares J.B.P., and Simon L.C., Dynamic Monte Carlo Simulation of Atom-Transfer Radical Polymerization, *Macroml. Mat. Eng.*, **291**, 993-1003, 2006.
 23. Chaffey-Millar H., Stewart D., Chakravarty M.M.T., Keller G., and Barner-Kowollik C., A Parallelised High Performance Monte Carlo Simulation Approach for Complex Polymerisation Kinetics, *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 575-592, 2007.
 24. Platkowski K. and Reichert K., Application of Monte Carlo Methods for Modelling of Polymerization Reactions, *Polymer*, **40**, 1057-1066, 1999.
 25. Duever T.A., O'Driscoll K.F., and Park M., Monte Carlo Estimation of Kinetic Parameters in Polymerization Reactions, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **26**, 965-71, 1998.
 26. Lu J., Zhang H., and Yang Y., Monte Carlo Simulation of Kinetics and Chain-length Distribution in Radical Polymerization, *Macromol. Theory Simul.*, **2**, 747-760, 1993.
 27. Ryu K., McEldoon J.P., Okora A.R., Cyrus W., and Dordick J.S., Numerical and Monte Carlo Simulations of Phenolic Polymerizations Catalyzed by Peroxidase, *Biotech. Bioeng.*, **42**, 807-814, 1993.
 28. O'Driscoll K.F. and Kuindersma M.E., Monte Carlo Simulation of Pulsed Laser Polymerization, *Macromol. Theory Simul.*, **3**, 469-478, 1994.
 29. Manders B.G., van Herk A.M., and German A.L., Monte Carlo Simulation of the Chain Length Distribution in Pulsed-laser Polymerization Experiments in Microemulsion, *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 325-333, 1995.
 30. He J., Zhang H., and Yang Y., Monte Carlo Simulation of Chain Length Distribution in Radical Polymerization with Transfer Reaction, *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 811-819, 1995.
 31. Tobita H., Monte Carlo Simulation of Emulsion Polymerization of Linear, Branched, and Crosslinked Polymers, *Acta Polymerica*, **46**, 185-203, 1995.
 32. Tobita H. and Hamashima N., Monte Carlo simulation of Size Exclusion Chromatography for Branched Polymers Formed through Free-radical Polymerization with Chain Transfer to Polymer, *Macromol. Theory Simul.*, **9**, 453-462, 2000.
 33. He J., Li L., and Yang Y., Monte Carlo Simulation on Rate Enhancement of Nitroxide-mediated Living Free-radical Polymerization, *Macromol. Theory Simul.*, **9**, 463-468, 2000.
 34. Ling J., Ni X., Zhang Y., and Shen Z., Monte Carlo Simulation of Gas Phase Polymerization of 1,3-butadiene, *Polymer*, **41**, 8703-8707, 2000.
 35. Tobita H., Simultaneous Long-chain Branching and Random Scission: I. Monte Carlo Simulation, *J. Polym. Sci. Part B:*

- Polym. Phys.*, **39**, 391-403, 2001.
36. Tobita H., Simultaneous Long-chain Branching and Random Scission. II. Analytic Expression for the Weight-Average Molecular Weights, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **39**, 404-414, 2001.
 37. Simon L.C., Williams C.P., Soares J.B.P., and de Souza R.F., Effect of Polymerization Temperature and Pressure on the Microstructure of Ni-diimine-Catalyzed Polyethylene, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 4181-4190, 2001.
 38. Szymanski R. and Baran J., Molecular Weight Distribution in Living Polymerization Proceeding with Reshuffling of Polymer Segments due to Chain Transfer to Polymer with Chain Scission, *Macromol. Theory Simul.*, **11**, 836-844, 2002.
 39. Obita H., Molecular Weight Development during Simultaneous Chain Scission, Long-chain Branching and Crosslinking, 2: Free-radical Polymerization, *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 32-41, 2003.
 40. Beigzadeh D., Monte Carlo Simulation of Long-chain Branched Polyethylene Chains Synthesized with Dual-site-type Catalyst Systems, *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 174-183, 2003.
 41. Hoefsloot H.C. and Iedema P.D., A Conditional Monte Carlo Method to Determine the Architectures of Metallocene Catalyzed Polyethylene, *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 484-498, 2003.
 42. Prescott S.W., Chain-Length Dependence in Living/Controlled Free-Radical Polymerizations: Physical Manifestation and Monte Carlo Simulation of Reversible Transfer Agents, *Macromolecules*, **36**, 9608-9621, 2003.
 43. Ghafelebashi Zarand S.M., Pourmahdian S., Afshar Taromi F., Jabbari E., and Dabir B., Modeling of Styrene/Butadiene Co-polymerization in Emulsion with Monte Carlo Simulation, *Chem. Eng. Technol.*, **26**, 969-974, 2003.
 44. Habibi A. and Vasheghani-Farahani E., Bayesian Modeling and Markov Chain Monte Carlo Simulations for a Kinetic Study of Homo- and Co-Polymerization Systems, *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 269-294, 2007.
 45. Tobita H. and Yanase F., Monte Carlo Simulation of Controlled/Living Radical Polymerization in Emulsified Systems, *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 476-488, 2007.
 46. Soares J.B.P. and Hamielec A.E., Chain Length Distributions of Polyolefins Made with Coordination Catalysts at Very Short Polymerization Times, *Macromol. React. Eng.*, **1**, 53-67, 2007.
 47. Stubbs J., Carrier R., and Sundberg D.C., Monte Carlo Simulation of Emulsion Polymerization Kinetics and the Evolution of Latex Particle Morphology and Polymer Chain Architecture, *Macromol. Theory Simul.*, **17**, 147-162, 2008.
 48. Soares J.B.P. and Nguyen T., Dynamic Monte Carlo Simulation of Olefin Polymerization in Stopped-Flow Reactors, *Macromol. Symp.*, **260**, 189-196, 2008.