

Kompresibilita a fluktuace I

1/17
s10/3

Systém stejných částic v grandkanonickém souboru (μVT) v semiklasické aproximaci, $G = \mu N$

$$\Omega = F - \mu N = F - G = -pV = -k_B T \ln Z_{\mu VT}, \text{ kde } Z_{\mu VT} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} \int e^{-\beta E} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Dále budeme dočasně rozlišovat veličinu (N) a sčítací index N :

$$(N) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{\mu VT}}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} \int e^{-\beta E} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} \int e^{-\beta E} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} Q_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} Q_N}$$

$$\left(\frac{\partial (N)}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \beta \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N^2 \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} Q_N \times \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} Q_N - \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} Q_N \times \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} Q_N}{\left(\sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} Q_N \right)^2} = \beta \left((N^2) - (N)^2 \right) = \beta \left((N - (N))^2 \right) = \beta \text{Var } N$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Kompresibilita a fluktuace II

2/17
s10/3

Za $[T, N]$ platí:

$$dG = d(\mu N) = Nd\mu + VdP$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Nebo:

$$d\Omega = d(-pV) = -pdV - VdP = -SdT - pdV - Nd\mu \Rightarrow Nd\mu = VdP$$

Budeme počítat

$$N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{N}{\beta \text{Var } N}$$

p a μ jsou intenzivní veličiny, a proto závisí jen na $\rho = N/V$ (N zde znamená N):

$$N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial (N/V)} \right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial (1/V)} \right)_{T,N} = \frac{V}{N} \left[-V \left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_{T,N} \right] = \frac{1}{\rho k_T}$$

A nakonec: $\frac{\text{Var } N}{(N)} = \rho k_B T \kappa_T$

izotermická kompresibilita: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$
modul objemové pružnosti: $B_T = 1/\kappa_T$

Kompresibilita a fluktuace III

3/17
s10/3

$$\frac{\text{Var } N}{(N)} = \rho k_B T \kappa_T$$

● větší kompresibilita \Rightarrow větší fluktuace

● $\text{Var } N > 0 \Rightarrow \kappa_T > 0$ ($\kappa_T < 0$ pro mechanicky nestabilní systém)

● $\text{Var } \rho = \frac{\rho^3 k_B T \kappa_T}{N} \xrightarrow{N \rightarrow 0} 0$ (termodynamická limita)

Typická chyba způsobená velikostí systému (*finite size effect*) je $\mathcal{O}(1/N)$

Výjimky:

● difuzivita v MD: $\mathcal{O}(1/N^{1/3})$ - částice interaguje se svým periodickým obrazem $\propto 1/N^{1/3}$ daleko

● krystaly: $\mathcal{O}(\log N/N)$ - počítáme fonony

● další členy v plazmatu, iontových roztocích: $\mathcal{O}(1/N^{3/2})$ - Debye-Hückel

● některé 2D systémy: $\mathcal{O}(\log N/N)$

● kritický bod - kritické exponenty

RDF v μVT souboru a kompresibilita I

4/17
s10/3

$$g(r_{12}) = \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{\rho_1(r_1)\rho_2(r_2)} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\sum_{N=2}^{\infty} N(N-1) \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}$$

\Rightarrow **Kompresibilitní rovnice** $1 + \rho \int [g(r) - 1] d\vec{r} = \frac{\text{Var } N}{(N)} = \rho k_B T \kappa_T$

sférická symetrie:
 $\int d\vec{r} = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr$

Důkaz:

$$\rho \int g(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\rho}{V} \int g(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{\rho}{V} \int g(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{\rho (N(N-1))}{V \rho^2} = \frac{(N(N-1))}{(N)}$$

$$\rho \int 1 d\vec{r}_{12} = \frac{(N)}{V} V = (N)$$

všechny tři členy dohromady:

$$1 + \rho \int [g(r) - 1] d\vec{r} = \frac{(N) + (N(N-1)) - (N)^2}{(N)} = \frac{(N)^2 - (N)^2}{(N)} = \frac{\text{Var } N}{(N)}$$

RDF v μVT souboru a kompresibilita II

5/17
s10/3

● I jiné fluktuální a korelační veličiny lze vyjádřit integrály s $[g(r) - 1]d\vec{r}$ (Kirkwood-Buff)

● Numericky špatně definované pro větší r - nutno někde useknout

● Pro použití v NVT souboru jsou nutné triky (viz cvičení 2)

Cvičení 1. Ukažte, že pro (jednoatomový) ideální plyn je $g_{\mu VT}(r) = 1$

Rada: pro ideální plyn platí $e^{\beta \mu N} / \Lambda^{3N} = p/k_B T = (N)/V = \rho$

Cvičení 2. Vypočítejte κ_T podle kompresibilitní rovnice, kam dosadíte RDF definovanou v kanonickém souboru (konstantní N).

n nestabilní definice de

Simulace v jiných souborech

6/17
s10/3

● NVE \rightarrow NVT (MD), měření: $T \rightarrow E$

● NVT \rightarrow NVE (MC), měření: $E \rightarrow T$

● NVT \rightarrow NPT (MC, MD), měření: $P \rightarrow V$

● NVT \rightarrow μVT (MC, [MD]), měření: $\mu \rightarrow N$

V termodynamické limitě ($N \rightarrow \infty$) ekvivalentní, jinak chyby $\propto 1/N^*$

Korekce/převod:

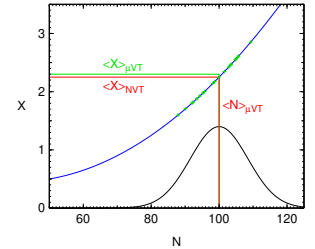
$$\langle X \rangle_{\mu VT} - \langle X \rangle_{NVT} \approx \frac{1}{2} \left((N - \langle N \rangle_{\mu VT})^2 \right)_{\mu VT} \left(\frac{\partial^2 \langle X \rangle_{\mu VT}}{\partial N^2} \right)_{V,T}$$

$$= \frac{k_B T}{2N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \rho^2 \left(\frac{\partial^2 \langle X \rangle}{\partial \rho^2} \right)_T$$

kde $\langle \cdot \rangle$ v poslední derivaci je buď $\langle \cdot \rangle_{\mu VT}$ nebo $\langle \cdot \rangle_{NPT}$

Odvození: Taylorův rozvoj $X(N)$ okolo $\langle N \rangle$

● Korekce jsou významné v blízkosti kritického bodu



* ne pro: neperiodické okr. podm. (povrch $N^{2/3}$, krystaly $(\ln N/N)$, difuzivita $(N^{1/3})$...

MC v mikrokanonickém souboru

simulant 7/17
s10/3

MC pohyb musí zajistit $E = \text{const}$ = problém

Lze v klasické mechanice pro $E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \text{const}$: vyintegrujeme přes hybnosti (dost složité).

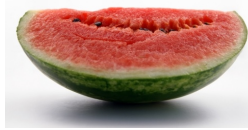
Přibližné řešení - Creutz

$$E = E_{\text{max}} \rightarrow E \leq E_{\text{max}}$$

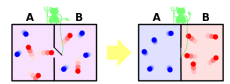
(v mnohazměrném prostoru nekupujte meloun)

Creutzův démon má pytel na energii: $E_{\text{bag}} = E_{\text{max}} - E \geq 0$

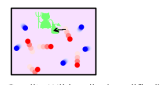
E_{bag} má Boltzmannovo rozložení \Rightarrow teplota



Maxwell's demon



Creutz's demon



Credit: Wikipedia (modified)

Srovnání Creutz : Metropolis

simulant 8/17
s10/3

● Zvol částici (vrchol mřížky, ...)

● $A^{tr} := A^{(k)} +$ náhodný pohyb zvolené částice

● $\Delta U := U(A^{tr}) - U(A^{(k)}) \equiv U^{tr} - U^{(k)}$

● Konfiguraci přijmeme s pravděpodobností $(A^{(k+1)} := A^{tr})$ s pravděpodobností $\min\{1, e^{-\beta \Delta U}\}$ jinak odmítneme:

Metropolis	Creutz	Creutz-Metropolis
$u := u_{(0,1)}$		$\text{bag} = -k_B T \ln u_{(0,1)}$
IF $u < e^{-\beta \Delta U}$	IF $\Delta U < \text{bag}$	IF $\Delta U < \text{bag}$
THEN $A^{(k+1)} := A^{tr}$	THEN $A^{(k+1)} := A^{tr}; \text{bag} -= \Delta U$	THEN $A^{(k+1)} := A^{tr}; \text{bag} -= \Delta U$
ELSE $A^{(k+1)} := A^{(k)}$	ELSE $A^{(k+1)} := A^{(k)}$	ELSE $A^{(k+1)} := A^{(k)}$

ve všech případech (bag) = $k_B T$ (ve spojitém světě: $(-\ln u_{(0,1)}) = 1$)

● $k := k + 1$ mnohokrát

NPT soubor v MC

9/17
s10/3

Abychom zavedli změnu objemu, musí (X) být ve formě \int z hustoty pravděpodobnosti: $\vec{r}_i = V^{1/3} \vec{\xi}_i$

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z_{NPT}} \int_0^{\infty} \left(\int_{V_N} X(\vec{r}^N, V) \frac{1}{V} \exp\{-\beta[pV + U(\vec{r}^N)]\} d\vec{r}^N \right) dV$$

$$= \frac{1}{Z_{NPT}} \int_0^{\infty} \int_{1^{3N}} X(V^{1/3} \vec{\xi}^N, V) \frac{1}{V} \exp\{-\beta[pV + U(V^{1/3} \vec{\xi}^N)]\} d\vec{\xi}^N dV$$

Mikroreversibilní změna objemu: $V^{tr} = V + u_{(-d,d)}$, pak

$$p_{\text{acc}} = \min\{1, (V^{tr}/V)^{N-1} \exp[-\beta p(V^{tr} - V)] \exp[-\beta(U^{tr} - U)]\}$$

Lépe: $V^{tr} = V \exp[u_{(-d,d)}]$ ($\ln V$ je rovnoměrně vzorkované), pak:

$$p_{\text{acc}} = \min\{1, (V^{tr}/V)^{N+1-1} \exp[-\beta p(V^{tr} - V)] \exp[-\beta(U^{tr} - U)]\}$$

● obvykle N jednočásticových pohybů (posun:rotace = 1:1) na jednu změnu objemu

● Zlomek přijatých změn objemu ~ 0.3

● Obecný problém: globální změna konfigurace \Rightarrow pomalá konvergence \Rightarrow nevhodné pro velké systémy

Grandkanonický soubor v MC

10/17
s10/3

● MC krok: změna počtu částic ± 1

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{\Lambda^{3N} N!} \int X(\vec{r}^N, N) \exp[-\beta U_N(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N$$

$d\vec{r}^N$ závisí na $N \Rightarrow$ bezrozměrné souřadnice $\vec{r}_i = V^{1/3} \vec{\xi}_i$

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{\infty} \int_{1^{3N}} X(V^{1/3} \vec{\xi}^N, N) \frac{e^{\beta \mu N} V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta U_N(V^{1/3} \vec{\xi}^N)] d\vec{\xi}^N$$

● Vložení nebo vyjmutí částice se stejnou pravděpodobností 1/2

$$p_{\text{vloz}} \text{ částice} = \min\left\{1, \frac{e^{\beta \mu V}}{\Lambda^3 (N+1)} \exp\{-\beta[U_{N+1}(\vec{r}^{N+1, \text{zkus}}) - U_N(\vec{r}^N)]\}\right\}$$

$$p_{\text{vyjmi}} \text{ částice} = \min\left\{1, \frac{N \Lambda^3}{e^{\beta \mu V}} \exp\{-\beta[U_{N-1}(\vec{r}^{N-1, \text{zkus}}) - U_N(\vec{r}^N)]\}\right\}$$

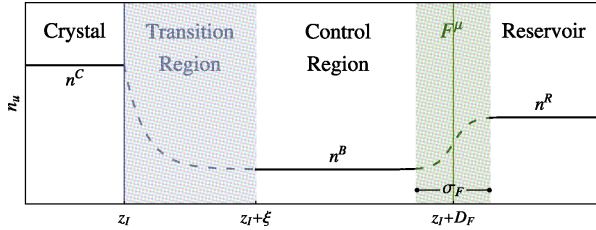
Problém: vložení velké molekuly
Řešení: postupně

$$e^{\beta \mu} = \Lambda^3 e^{\beta \mu_{\text{res}}} (N)/V$$

Grandkanonický soubor v MD

+ 11/17
s10/3

- Jako v MC, ale „spojitě“ – problematické
- $C_{\mu}MD$ [Perego, Salvalaglio, Parrinello, DOI: 10.1063/1.4917200]
- Rezervoár s molekulami, oblast se silou \Rightarrow změna (chem.) potenciálu
- Použito pro krystalizaci s konstantním přesycením roztoku



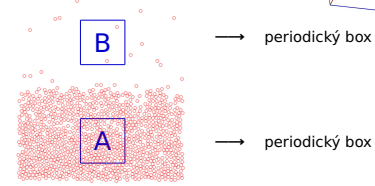
Gibbsův soubor

15/17
s10/3

Rovnováha kapalina-pára (tekutina-tekutina):

- 1) MD: "slab geometry", špatné pro nízké T (voda + BuOH, 373 K) \rightarrow
- 2) MC, MD: μ v kapalině, μ plynu (např.) z viriálové EoS
- 3) Gibbsův soubor [A. Panagiotopoulos (1987)]

Jednokomponentový systém:



- $T = \text{const}$, $V = V_A + V_B = \text{const}$, $N = N_A + N_B = \text{const}$
 \Rightarrow má být splněno: $p_A = p_B$ and $\mu_A = \mu_B$

- Gibbsův fázový zákon: 1 stupeň volnosti \Rightarrow stanovíme tlak

Reakční soubor v MC

12/17
s10/3

- Umíme snadno spočítat rovnováhu v ideální (plynné) fázi.
Ale co když směs není ideální? 1) Vypočti μ_i, γ_i, \dots 2) Reakční soubor

Reakce (reaktanty: $\nu_i < 0$, produkty: $\nu_i > 0$): $\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0$

Rovnováha: $\Delta_r G_m = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0$

Zobecněná partiční funkce směsi $N = \sum_{i=1}^k N_i$ (N_i jsou konstantní)

$$Z(N_1, \dots, N_k, V, T) = \prod_{i=1}^k \frac{(q_i/\Lambda_i^3)^{N_i}}{N_i!} \times \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N$$

Bilance (rozsah reakce = ζ): $N_i = N_i^{(0)} + \zeta \nu_i$

$$Z(N_1^{(0)}, \dots, N_k^{(0)}, V, T) = \sum_{\zeta} \prod_{i=1}^k \frac{(q_i/\Lambda_i^3)^{N_i^{(0)} + \zeta \nu_i}}{(N_i^{(0)} + \zeta \nu_i)!} \times \int \exp[-\beta U(V^{1/3} \xi^N)] d\xi^N$$

Reakční soubor v MC II

+ 13/17
s10/3

Reakční „pohyb“ $\zeta^{zkus} = \zeta + \Delta\zeta$ přijmeme s pravděpodobností

$$p_{prij} = \min \left\{ 1, K' \Delta\zeta \exp(-\beta \Delta U) \prod_{i=1}^k \frac{(N_i^{(0)} + \zeta \nu_i)!}{(N_i^{(0)} + \zeta^{zkus} \nu_i)!} \right\}$$

kde

$$\Delta U = U(V^{1/3} \xi^N, \zeta^{zkus}) - U(V^{1/3} \xi^N, \zeta)$$

$$\bar{v} = \sum_{i=1}^k \nu_i$$

$$K' = \prod_{i=1}^k \left(\frac{V q_i}{\Lambda_i^3} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{V p}{k_B T} \right)^{\bar{v}} \exp \left(-\frac{\sum \mu_{i,id}}{k_B T} \right) = \left(\frac{V p}{k_B T} \right)^{\bar{v}} K$$

kde $\Delta_r G_m^0 = N_A \sum \mu_{i,id}$ je reakční molární Gibbsova energie (pro $p =$ standardní tlak) a K je rovnovážná konstanta (pro standardní stav ideální plyn za tlaku p).

Gibbsův soubor: jednokomponentový systém

16/17
s10/3

$$Q_{NVT} = \sum_{N_A=0}^N \int_0^V dV_A \frac{V_A^{N_A}}{N_A!} \int d\xi_A^N e^{-\beta U_A(N_A)} \frac{V_B^{N_B}}{N_B!} \int d\xi_B^N e^{-\beta U_B(N_B)}$$

- Změna objemu $V_A^{tr} = V_A + \Delta V$ a $V_B^{tr} = V_B - \Delta V$, pravděpodobnost přijetí:

$$p_{acc} = \min \left\{ 1, \exp \left[-\beta \Delta U_A - \beta \Delta U_B + N_A \ln \frac{V_A + \Delta V}{V_A} + N_B \ln \frac{V_B - \Delta V}{V_B} \right] \right\}$$

- Přesun částice z boxu B do boxu A , pravděpodobnost přijetí:

$$p_{acc} = \min \left\{ 1, \exp \left[-\beta \Delta U_A - \beta \Delta U_B - \ln \frac{(N_A + 1)V_B}{N_B V_A} \right] \right\}$$

- Přesun částice z boxu A do boxu B , pravděpodobnost přijetí:

$$p_{acc} = \min \left\{ 1, \exp \left[-\beta \Delta U_B - \beta \Delta U_A - \ln \frac{(N_B + 1)V_A}{N_A V_B} \right] \right\}$$

- Standardní MC pohyby – translace, rotations.

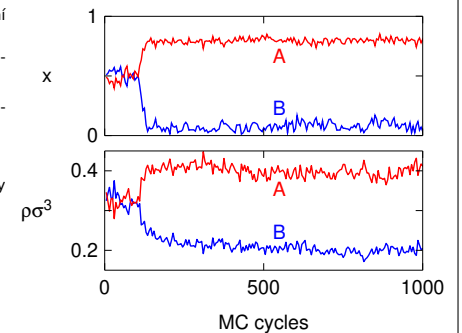
Obvykle 1 změna objemu + 1–několik přesunů částic na N standardních pohybů

Gibbs ensemble: mixture

17/17
s10/3

Gibbsův fázový zákon pro binární směs: 2 stupně volnosti
 $T = \text{const}$, $p = \text{const}$, určujeme rovnovážné složení

- Změny objemu v obou boxech nezávisle (viz NPT)
- Přesun částic
- Vhodné: výměna částic mezi boxy (vyšší pravděpodobnost)



credit: Martin Strnad 1

Schéma reakčního kroku

+ 14/17
s10/3

- Náhodně zvolíme změnu rozsahu reakce: s pravděpodobností 1/2 doprava ($\zeta^{zkus} = \zeta + 1$) a s pravděpodobností 1/2 doleva ($\zeta^{zkus} = \zeta - 1$)
- Náhodně vybereme odpovídající počet molekul reaktantů a produktů
- Provedeme záměnu molekul reaktantů za produkty (pro $\Delta\zeta = \zeta^{zkus} - \zeta > 0$) nebo produktů za reaktanty (pro $\Delta\zeta < 0$)
- Spočítáme změnu energie ΔU
- Novou konfiguraci přijmeme s pravděpodobností p_{prij}

Pozn.: některé stupně volnosti simulujeme, jiné ne:

Nesférické molekuly:

$$\exp \left[\frac{-\mu_{i,id}}{k_B T} \right] = \frac{q_i k_B T}{q_i^{\text{model}} p^{\text{st}}} \quad q_i^{\text{model}} = \int \exp(-\beta U_{\text{int}}) d(\text{vnitřní st. volnosti})$$

Např. obecná tuhá molekula: $q_i^{\text{model}} = 8\pi^2 \Rightarrow K'$ nutno vydělit součinem $\prod_{i=1}^k (q_i^{\text{model}})^{\nu_i}$

- Opět použijeme postupné vkládání molekulů
- Výsledek = rovnovážné složení