

System stejnych castic v grandkanonickem souboru (μVT) v semiklasicke aproximaci, $G = \mu N$

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

Dale budeme docasne rozlisovat velicinu $\langle N \rangle$ a sctacii index N :

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

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

$$= \beta (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) = \beta \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \beta \text{Var } N$$

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN \\ d\Omega &= -SdT - pdV - Nd\mu \end{aligned}$$

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:

$$d\Omega = d(-pV) = -pdV - Vdp = -SdT - \overset{=0 \text{ za } [T]}{pdV} - Nd\mu \Rightarrow Nd\mu = VdP$$

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 $\langle N \rangle$):

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

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

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

modul objemové pružnosti: $B_T = 1/\kappa_T$

$$\frac{\text{Var } N}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \kappa_T$$

- větší kompresibilita \Rightarrow větší fluktuace
- $\text{Var } N > 0 \Rightarrow \kappa_T > 0$ ($\kappa_T < 0$ pro mechanicky nestabilní systém)
- $\text{Var } \rho = \frac{\rho^3 k_B T \kappa_T}{N} \stackrel{N \rightarrow \infty}{\approx} 0$ (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

$$g(\vec{r}_{12}) = \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho_1(\vec{r}_1)\rho_2(\vec{r}_2)} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\sum_{N=2}^{\infty} N(N-1) \frac{e^{\beta\mu N}}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}$$

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

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

Důkaz:

$\rho = \langle N \rangle / V$

$$\rho \int g(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\rho}{V} \int g(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} d\vec{r}_1 \stackrel{J=1}{=} \frac{\rho}{V} \int g(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{\rho}{V} \frac{\langle N(N-1) \rangle}{\rho^2} = \frac{\langle N(N-1) \rangle}{\langle N \rangle}$$

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

všechny tři členy dohromady:

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

- I jiné flukтуаční 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 $e^{\beta\mu N}/\Lambda^3 = p/k_B T = \langle N \rangle/V = \rho$

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

$\kappa_T = 0$ – nestlačitelně dle definice souboru

- $NVE \rightarrow NVT$ (MD), měření: $T \rightarrow E$
- $NVT \rightarrow NVE$ (MC), měření: $E \rightarrow T$
- $NVT \rightarrow NPT$ (MC, MD), měření: $P \rightarrow V$
- $NVT \rightarrow \mu VT$ (MC, [MD]), měření: $\mu \rightarrow N$

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

Korekce/převod:

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

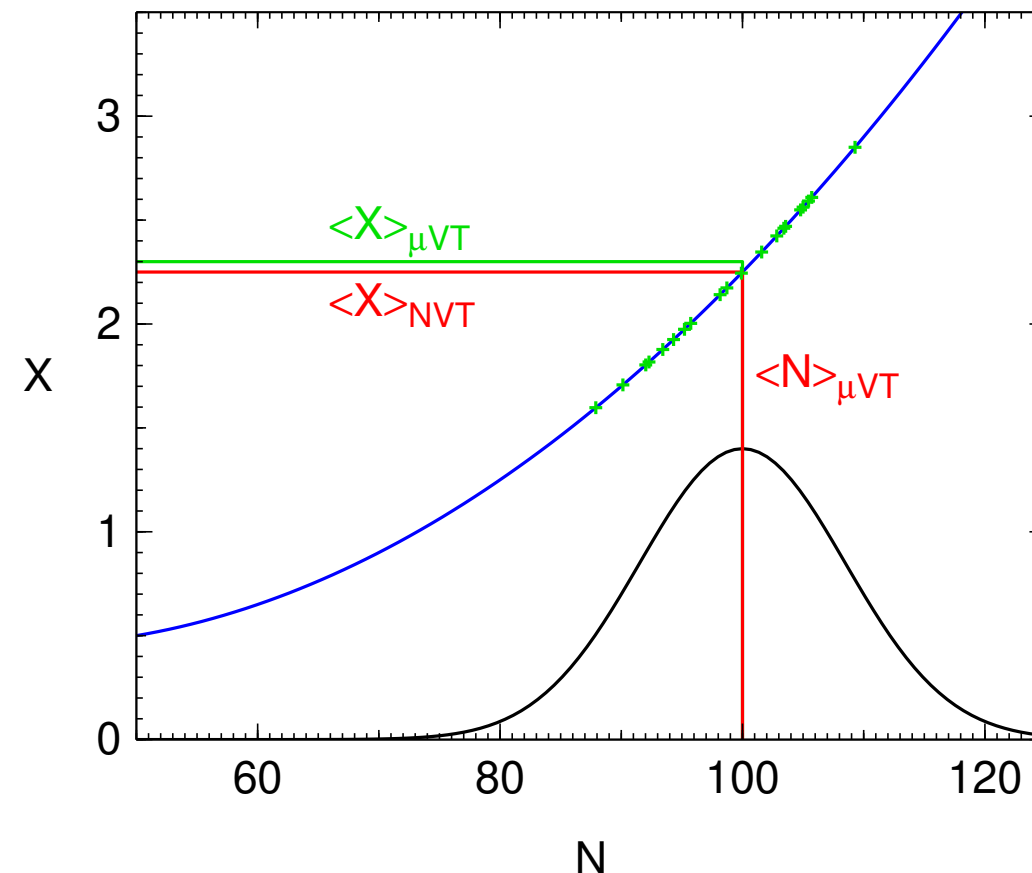
$N = \langle N \rangle_{\mu VT}$

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

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

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).

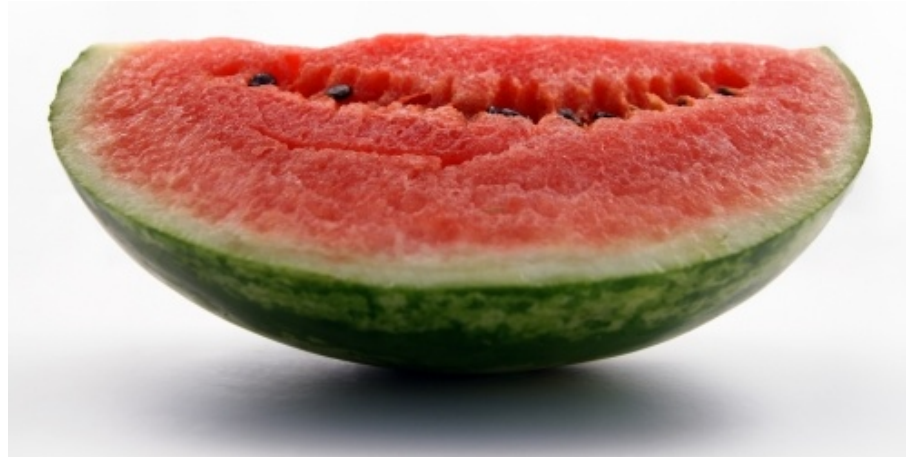
Přibližné řešení – Creutz

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

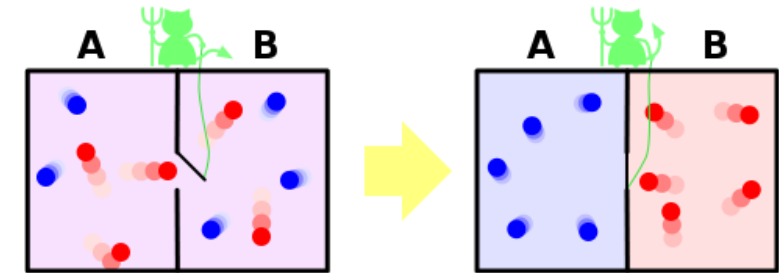
(v mnohazměrném prostoru nekupujte meloun)

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

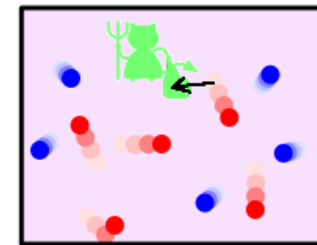
E_{bag} má Boltzmannovo rozložení \Rightarrow teplota



Maxwell's demon



Creutz's demon



Credit: Wikipedia (modified)

Srovnání Creutz : Metropolis

- Zvol částici (vrchol mřížky, ...)
- $A^{\text{tr}} := A^{(k)} + \text{náhodný pohyb zvolené částice}$
- $\Delta U := U(A^{\text{tr}}) - U(A^{(k)}) \equiv U^{\text{tr}} - U^{(k)}$
- Konfiguraci přijmeme s pravděpodobností ($A^{(k+1)} := A^{\text{tr}}$) s pravděpodobností $\min\{1, e^{-\beta\Delta U}\}$ jinak odmítneme:

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

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

- $k := k + 1$ mnohkrát

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

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \frac{1}{Q_{\text{NPT}}} \int_0^\infty \left(\int_{V^N} X(\vec{r}^N, V) \frac{N}{V} \exp\{-\beta[pV + U(\vec{r}^N)]\} d\vec{r}^N \right) dV \\ &= \frac{1}{Q_{\text{NPT}}} \int_0^\infty \int_{1^{3N}} X(V^{1/3} \vec{\xi}^N, V) \frac{N}{V} V^N \exp\{-\beta[pV + U(V^{1/3} \vec{\xi}^N)]\} d\vec{\xi}^N dV \end{aligned}$$

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

$N/V, -1$: přesně ideální plyn
 $\beta p, \text{const}$: chyba $\mathcal{O}(1/N)$

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

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

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

- 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

- MC krok: změna počtu částic ± 1

$$\vec{r}_i = V^{1/3} \vec{\xi}_i$$

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

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

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

- Vložení nebo vyjmutí částice se stejnou pravděpodobností 1/2

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

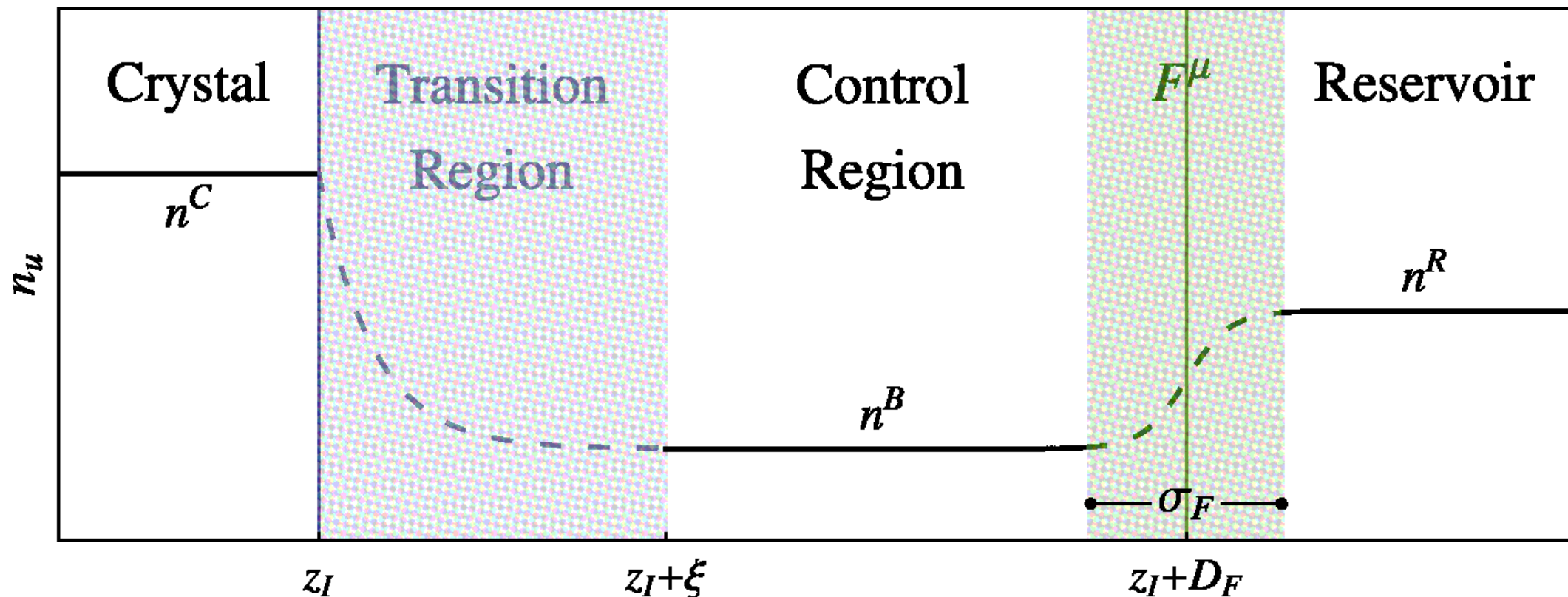
$$p_{\text{vyjmi částici}} = \min \left\{ 1, \frac{N \Lambda^3}{e^{\beta\mu} V} \exp\{-\beta[U_{N-1}(\vec{r}^{N-1, \text{zkus}}) - U_N(\vec{r}^N)]\} \right\}$$

Problém: vložení velké molekuly

Řešení: postupně

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

- 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



Umíme snadno spočítat rovnováhu v ideální (plynné) fázi.

Ale co když směs není ideální? 1) Vypočti $\mu_i, \gamma_i \dots$ 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)

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

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

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

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

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

kde

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

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

$$K' = \prod_{i=1}^k \left(\frac{Vq_i}{\Lambda_i^3} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{Vp}{k_B T} \right)^{\bar{\nu}} \exp\left(-\frac{\sum \mu_{i,\text{id}}}{k_B T} \right) = \left(\frac{Vp}{k_B T} \right)^{\bar{\nu}} K$$

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

- Náhodně zvolíme změnu rozsahu reakce: s pravděpodobností 1/2 doprava ($\zeta^{\text{zkus}} = \zeta + 1$) a s pravděpodobností 1/2 doleva ($\zeta^{\text{zkus}} = \zeta - 1$)
- Náhodně vybereme odpovídající počet molekul reaktantů a produktů
- Provedeme záměnu molekul reaktantů za produkty (pro $\Delta\zeta = \zeta^{\text{zkus}} - \zeta > 0$) 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:

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

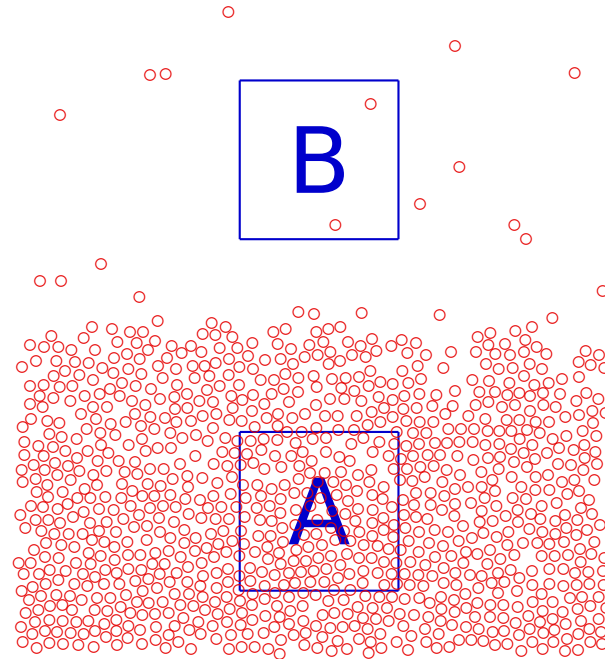
Např. obecná tuhá molekula: $q_i^{\text{model}} = 8\pi^2 \Rightarrow K'$ nutno vydělit součinem $\prod_{i=1}^k (q_i^{\text{model}})^{\nu_i}$

- Opět použijeme postupné vkládání molekulů
- Výsledek = rovnovážné složení

Rovnováha kapalina–pára (tekutina–tekutina):

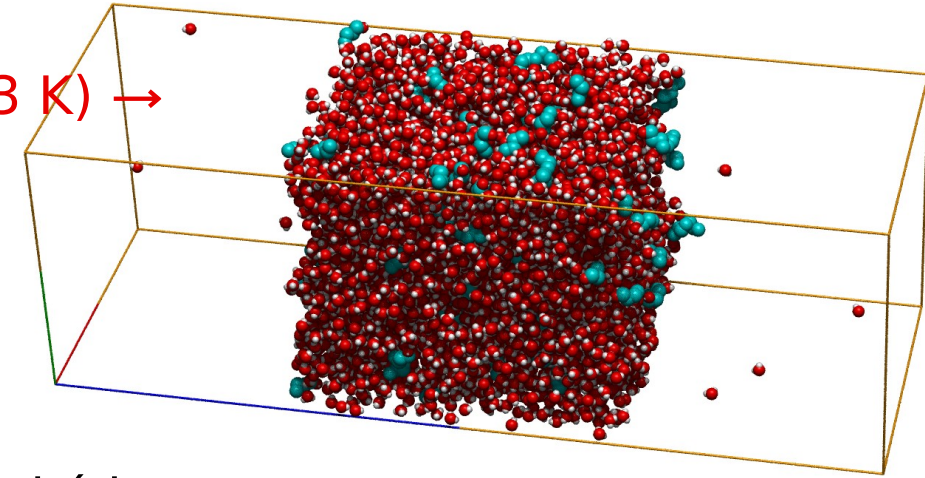
- 1) MD: “slab geometry”, špatné pro nízké T (voda + BuOH, 373 K) →
- 2) MC, MD: μ v kapalině, μ plynu (např.) z viriálové EoS
- 3) Gibbsův soubor [A. Panagiotopoulos (1987)]

Jednokomponentový systém:



→ periodický box

→ periodický box



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

● Gibbsův fázový zákon: 1 stupeň volnosti ⇒ stanovíme tlak

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

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

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

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

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

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

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

- Standardní MC pohyby – translace, rotations.

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

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)

