Kompresibilita a fluktuace I

Systém stejných částic v klasickém grandkanonickém souboru (μVT), $G = \mu N$ (μ je na molekulu):

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

Dále budeme dočasně rozlišovat veličinu $\langle N \rangle$ a sčítací index N:

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

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

$$= \beta \left(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right) = \beta \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \beta \,\mathrm{Var}\, N$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$
$$\mathrm{d}\Omega = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu$$

Kompresibilita a fluktuace II

Stav v **termodynamické limitě** je definován intensivními veličinami:

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{\langle N\rangle_{\mu VT, V\to\infty}}{V} = \frac{N}{\langle V\rangle_{NVT, N\to\infty}}$$

$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$
$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N$
$\mathrm{d}\Omega = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu$

Za $[T, N]$ platí $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p$, ale také $\mathrm{d}G = \mathrm{d}(\mu N) = N\mathrm{d}\mu$.
Je-li změna stavu systému za konst. $[T]$ způsobena změnou $\boldsymbol{\rho}$:

$$V\left(\frac{\partial p}{\partial \boldsymbol{\rho}}\right)_T = N\left(\frac{\partial \mu}{\partial \boldsymbol{\rho}}\right)_T$$

Odvodit lze i pomocí $/\partial N$ nebo $/\partial V$ místo $/\partial \boldsymbol{\rho}$.

Stav za konst. $[T]$ ale můžeme změnit ekvivalentně pomocí N nebo V:

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

$$V\left(\frac{\partial p}{\partial \boldsymbol{\rho}}\right)_T = V\left(\frac{\partial p}{\partial (N/V)}\right)_{T,N} = \frac{V}{N}\left(\frac{\partial p}{\partial (1/V)}\right)_{T,N} = \frac{V}{N}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \Big/ \frac{\mathrm{d}(1/V)}{\mathrm{d}V} = \frac{V^2}{N\kappa_T}$$

$$N\left(\frac{\partial \mu}{\partial \boldsymbol{\rho}}\right)_T = N\left(\frac{\partial \mu}{\partial (N/V)}\right)_{T,V} = VN\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{NV}{\beta \operatorname{Var} N}$$

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

Dohromady: $\frac{\operatorname{Var} N}{\langle N\rangle} = \boldsymbol{\rho} k_\mathrm{B} T \kappa_T$ nebo ekvivalentně: $\frac{\operatorname{Var} N}{\langle N\rangle} = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^{\text{id. plyn}}}$

Kompresibilita a fluktuace III

$$\frac{\operatorname{Var} N}{\langle N \rangle} = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^{\text{id. plyn}}}$$

- větší kompressibilita ⇒ větší fluktuace
- $\operatorname{Var} N > 0 \Rightarrow \kappa_T > 0$ ($\kappa_T < 0$ pro mechanicky nestabilní systém)
- $\operatorname{Var} \boldsymbol{\rho} = \dfrac{\boldsymbol{\rho}^2 \kappa_T}{N \kappa_T^{\text{id. gas}}} \overset{N\to\infty}{=} 0$ (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

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

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

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

$\boldsymbol{\rho} = \langle N\rangle/V$

Důkaz:

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

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

všechny tři členy dohromady:

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

RDF v μVT souboru a kompresibilita II

- I jiné fluktuační a korelační veličiny lze vyjádřit integrály s $[g(r)-1]\mathrm{d}\vec{r}$ (Kirkwood–Buff)
- Numericky špatně definované pro větší r – nutno někde useknout
- Pro 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 $\mathrm{e}^{\beta\mu N}/\Lambda^3 = p/k_\mathrm{B}T = \langle N\rangle/V = \boldsymbol{\rho}$

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

$\kappa_T = 0$ – nestlačitelné dle definice souboru

Simulace v jiných souborech

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

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

Korekce/převod:

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

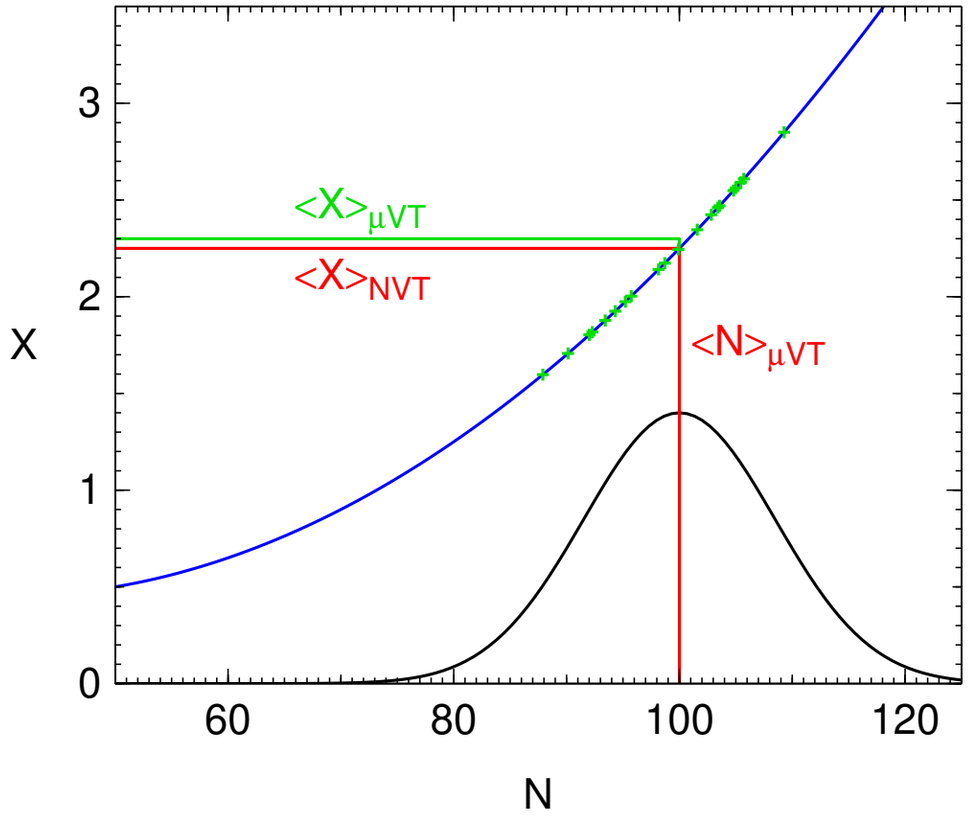
$$= \frac{k_\mathrm{B}T}{2N}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T \rho^2 \left(\frac{\partial^2 \langle X\rangle}{\partial \rho^2}\right)_T$$

($N = \langle N\rangle_{\mu\mathrm{VT}}$)

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

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

- Korekce jsou významné v blízkosti kritického bodu



* ne pro: neperiodické okrajové podmínky (povrch $\propto N^{2/3}$), 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).

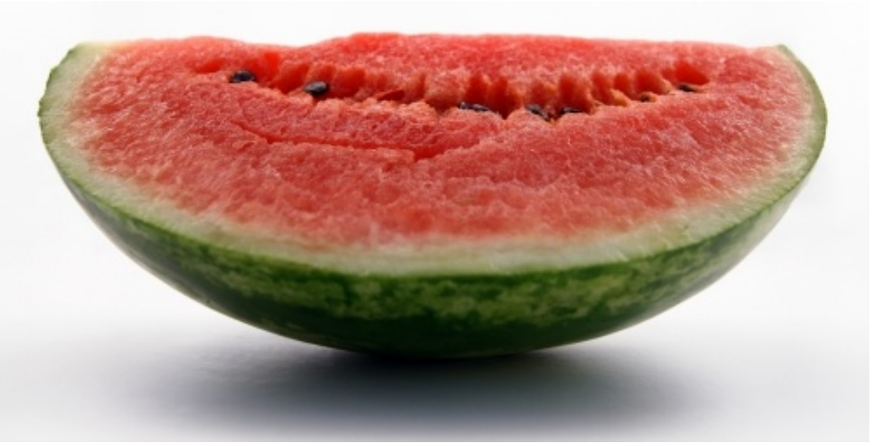
Přibližné řešení – Creutz

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

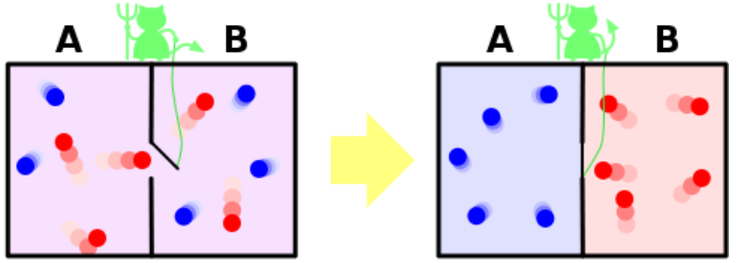
(v mnoharozměrném prostoru nekupujte meloun)

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

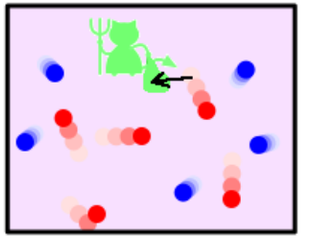
E_{bag} má Boltzmannovo rozložení ⇒ teplota



Maxwell's demon



Creutz's demon



Credit: Wikipedia (modified)

Srovnání Creutz : Metropolis

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

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

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

- $k := k + 1$ mnohokrát

NPT soubor v MC

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

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

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

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

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

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

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

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

- Obvykle N jednočásticových pohybů (posun:rotace = 1:1) na jednu změnu objemu.
- Zlomek přijatých změn objemu: 0.3 nebo trochu víc (0.4)
- Obecně: globální změna konfigurace ⇒ pomalá konvergence ⇒ nevhodné pro velké systémy.

Grandkanonický soubor v MC

- MC krok: změna počtu částic ±1

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

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

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

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

- Vložení nebo vyjmutí částice se stejnou pravděpodobností 1/2

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

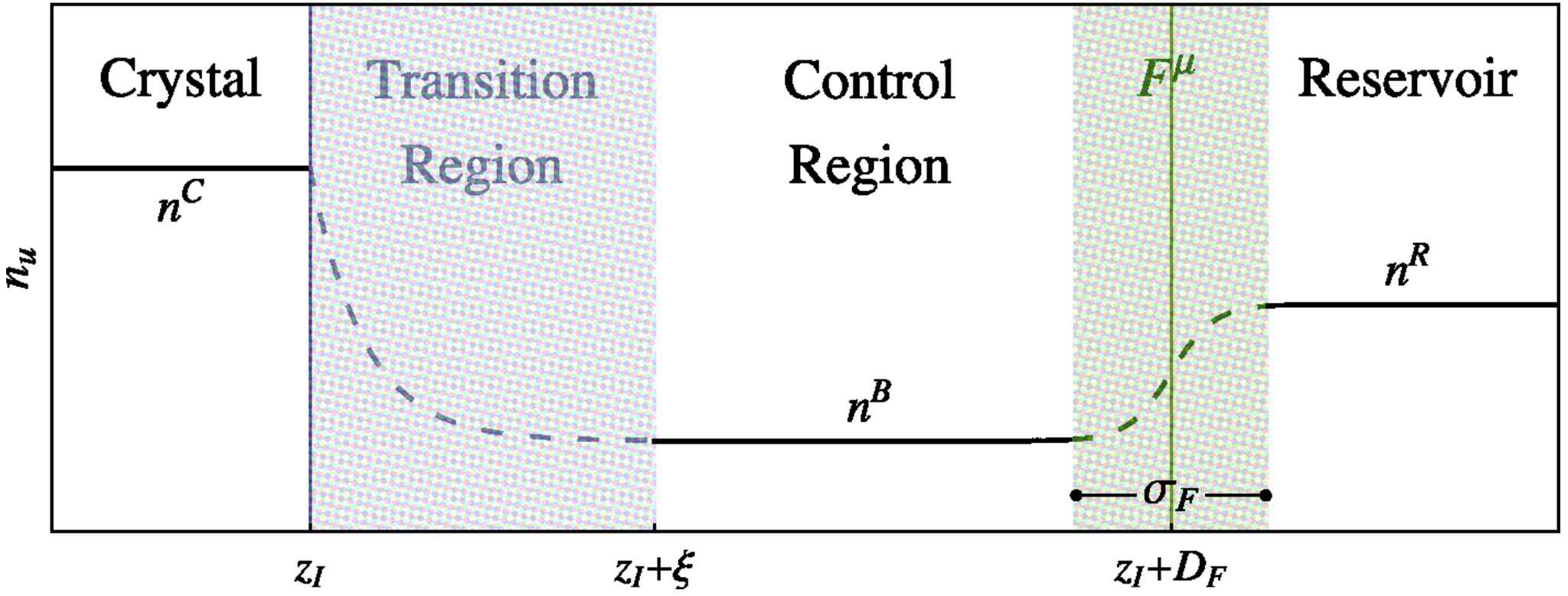
$$p_{\text{vyjmi částici}} = \min\left\{1, \frac{N\Lambda^3}{\mathrm{e}^{\beta\mu}V}\exp\{-\beta[U_{N-1}(\vec{r}^{N-1,\text{zkus}}) - U_N(\vec{r}^N)]\}\right\}$$

Problém: vložení velké molekuly
Řešení: postupně

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

Grandkanonický soubor v MD

- Jako v MC, ale „spojitě“ – problematické
- CμMD [Perego, Salvalaglio, Parrinello, DOI: 10.1063/1.4917200]
  - Rezervoár s molekulami, oblast se silou ⇒ změna (chem.) potenciálu
  - Použito pro krystalizaci s konstantním přesycením roztoku



Reakční soubor v MC

- Umíme snadno spočítat rovnováhu v ideální (plynné) fázi.
  Ale co když směs není ideální? 1) Vypočti μ_i, $\gamma_i \ldots$ 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)

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

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

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

Reakční soubor v MC II

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

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

kde

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

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

$$K' = \prod_{i=1}^{k} \left(\frac{V q_i}{\Lambda_i^3}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{Vp}{k_{\text{B}}T}\right)^{\overline{\nu}} \exp\left(-\frac{\sum \mu_{i,\text{id}}}{k_{\text{B}}T}\right) = \left(\frac{Vp}{k_{\text{B}}T}\right)^{\overline{\nu}} K$$

kde $\Delta_{\text{r}}G^{\circ}_{\text{m}} = N_{\text{A}} \sum \mu_{i,\text{id}}$ je reakční molární Gibbsova energie (pro p = standardní tlak) a K je rovnovážná konstanta (pro standardní stav ideální plyn za tlaku p).

Schéma reakčního kroku

- 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 $p_{\text{přij}}$

Pozn.: některé stupně volnosti simulujeme, jiné ne:

Nesférické molekuly:

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

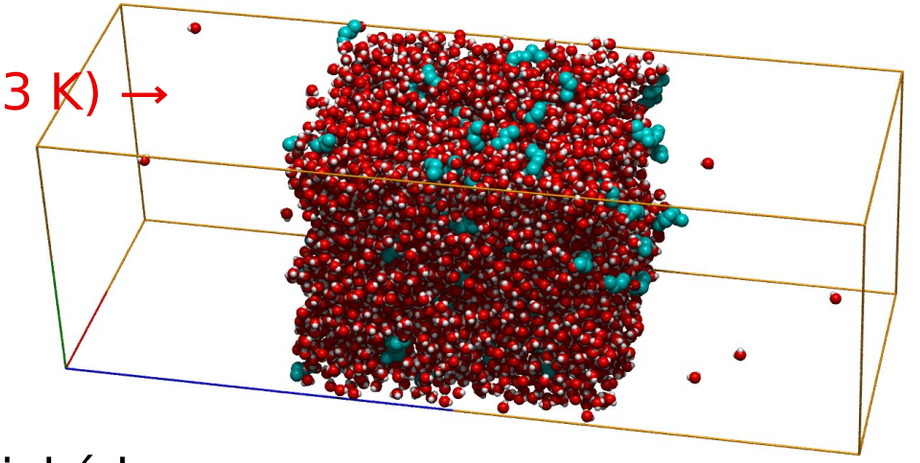
Např. obecná tuhá molekula: $q_i^{\text{model}} = 8\pi^2 \Rightarrow K'$ nutno vydělit součinem $\prod_{i=1}^{k} (q_i^{\text{model}})^{\nu_i}$

- Opět použijeme postupné vkládání molekul
- Výsledek = rovnovážné složení

Gibbsův soubor

Rovnováha kapalina–pára (tekutina–tekutina):

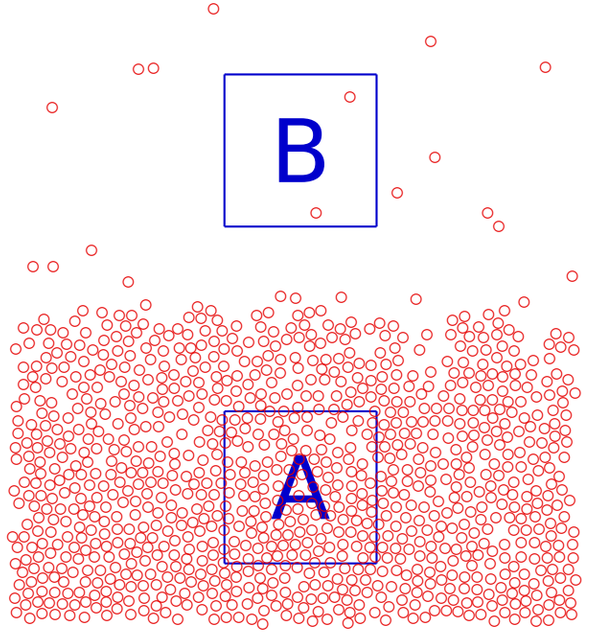
1) MD: “slab geometry”, špatné pro nízké T (voda + BuOH, 373 K) →



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

Gibbsův soubor: jednokomponentový systém

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

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

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

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

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

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

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

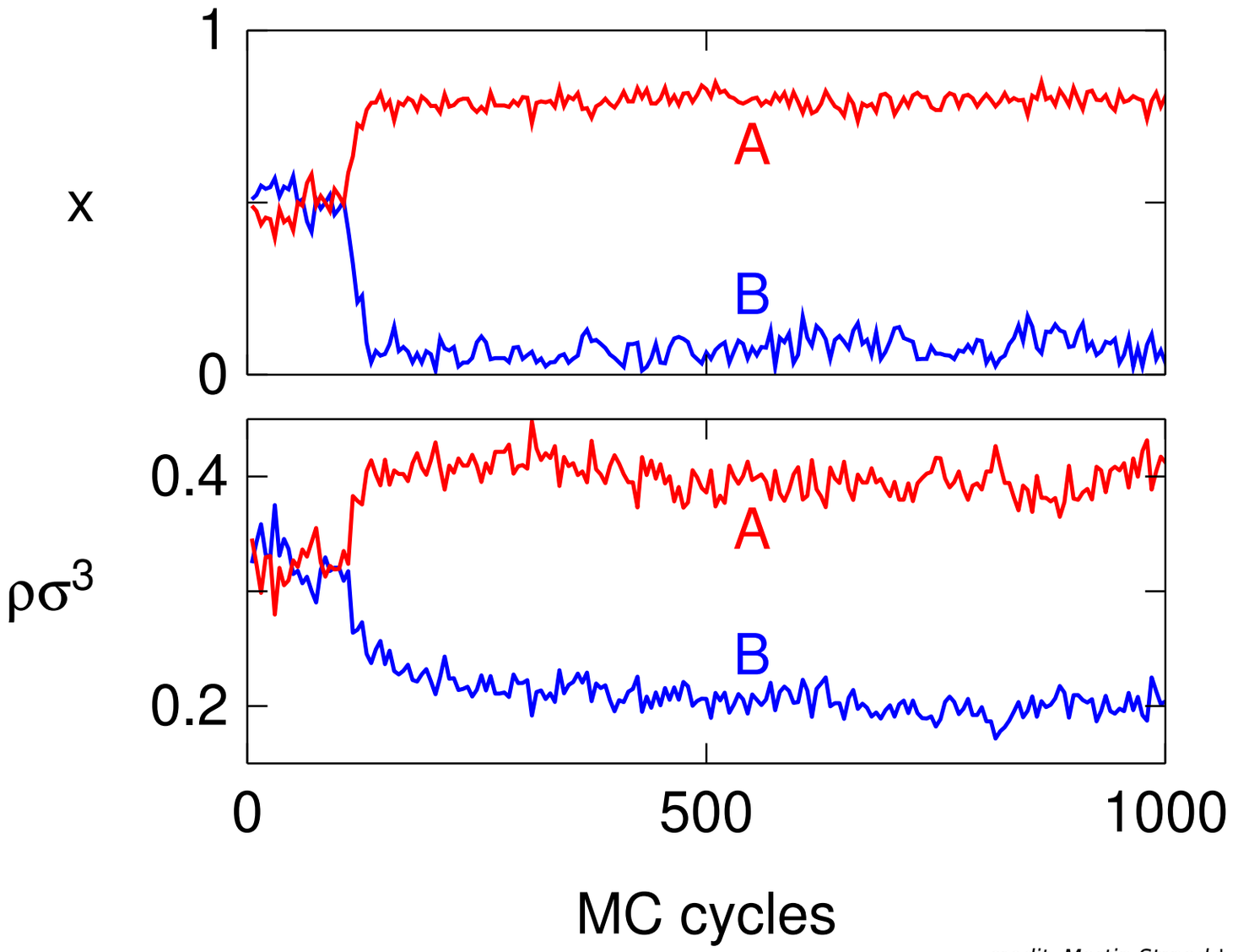
- Standardní MC pohyby – translace, rotations.

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

Gibbsův soubor: binární směs

Gibbsův fázový zákon pro binární směs: 2 stupně volnosti
T = const, p = const, určujeme rovnovážné složení

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



credit: Martin Strnad †