

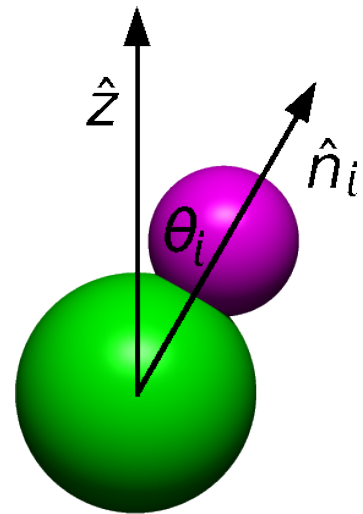
## Korelační funkce:

- Radiální distribuční funkce (též párová korelační/distribuční funkce),  $g(r)$  = pravděpodobnost nalezení částice (od jiné částice) ve vzdálenosti  $r$  normalizovaná na ideální plyn
- Strukturní faktor (rozptyl  $\rightarrow$  Fourierova transformace  $g(r)$ )
- Úhlová korelační funkce – pro malé nekulaté molekuly
- Časové autokorelační funkce

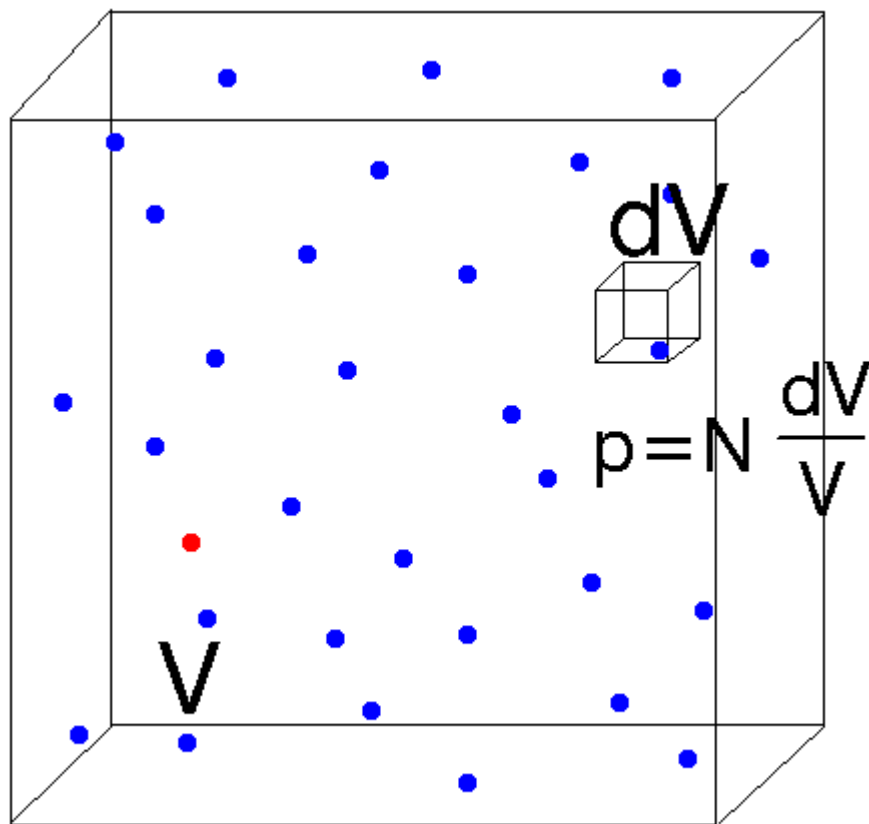
## Parametry uspořádání

- Uspořádání ve směru osy  $\hat{z}$ :  $\langle \sum_i \cos \theta_i \rangle$ :  $\uparrow$  vs.  $\downarrow$
- Pro symetrické molekuly:  $\langle \sum_i \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right) \rangle$ :  $\uparrow$  vs.  $\leftrightarrow$
- Nematický kapalný krystal – “director” neznáme a hledáme:

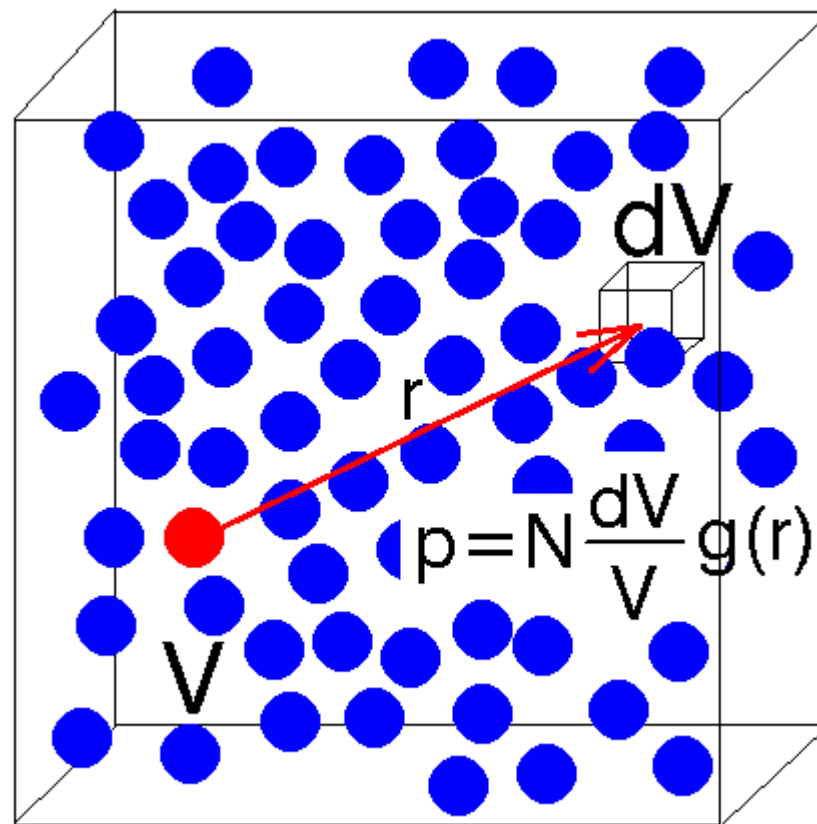
$$Q_{\alpha\beta} = \left\langle \sum_i \left( \frac{3}{2} \hat{n}_{\alpha,i} \hat{n}_{\beta,i} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right) \right\rangle, \text{ vlastní vektor od max. vlastního čísla} = \text{direktor}$$



- Vzorce detekující lokální uspořádání (např. tetraedrické okolo molekul vody jako Steinhardtovy parametry založené na kulových funkcích), lze poznat začátek krystalizace aj.

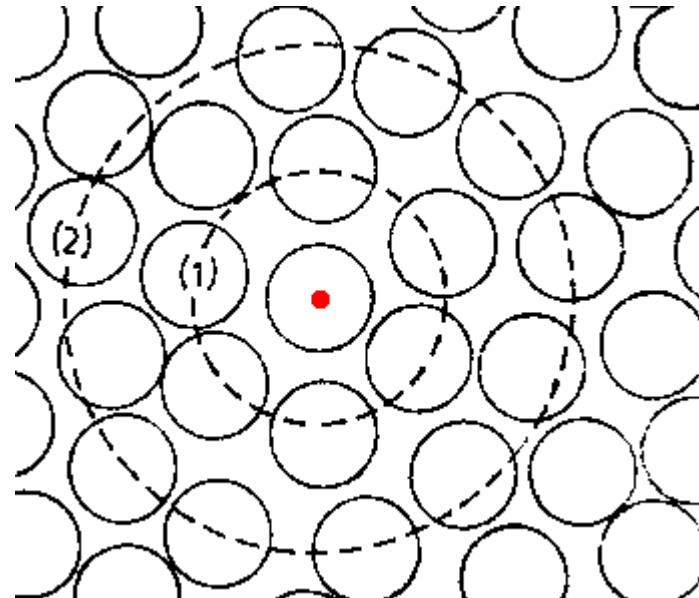
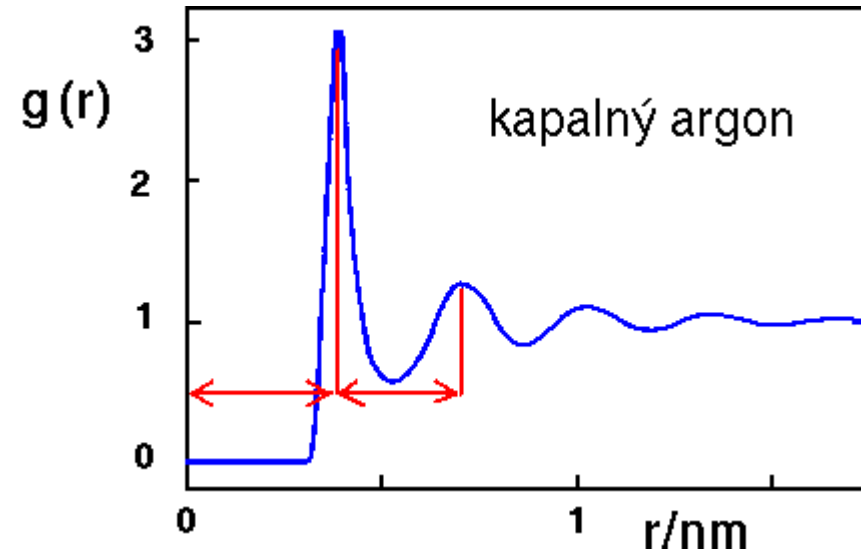
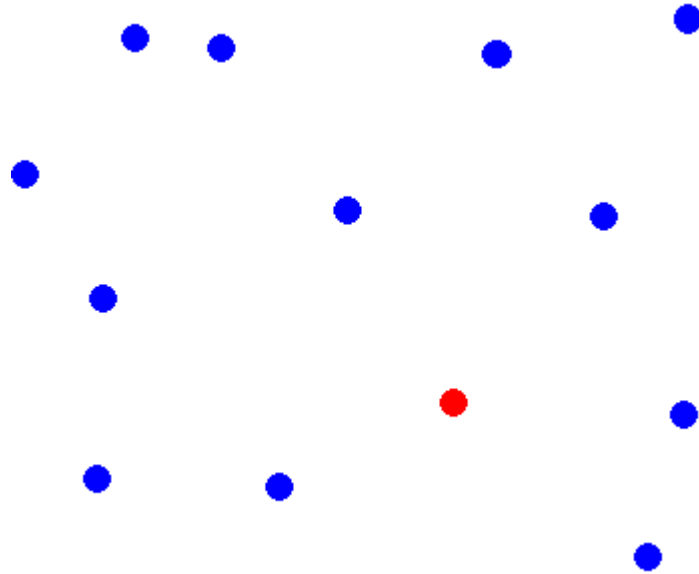
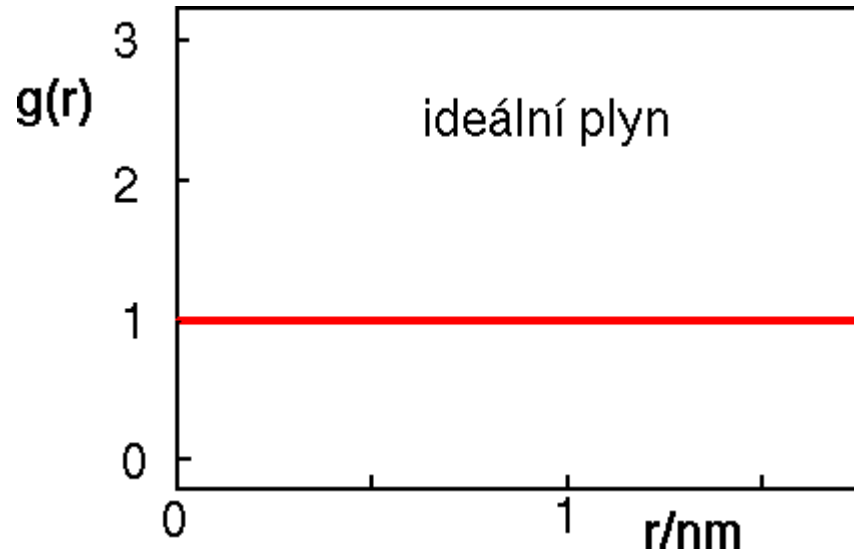


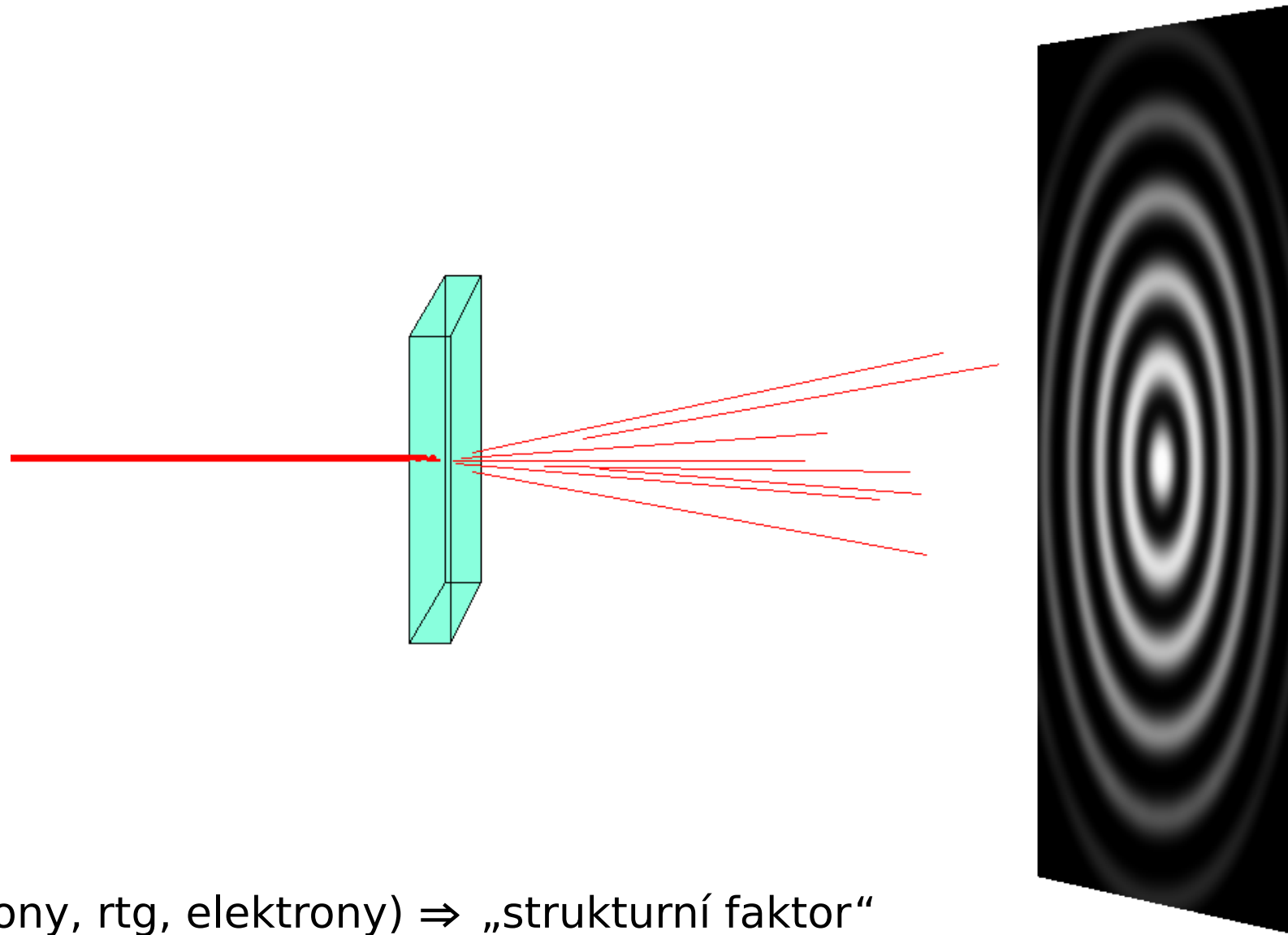
náhodně rozmístěné molekuly  
(ideální plyn)



kapalina

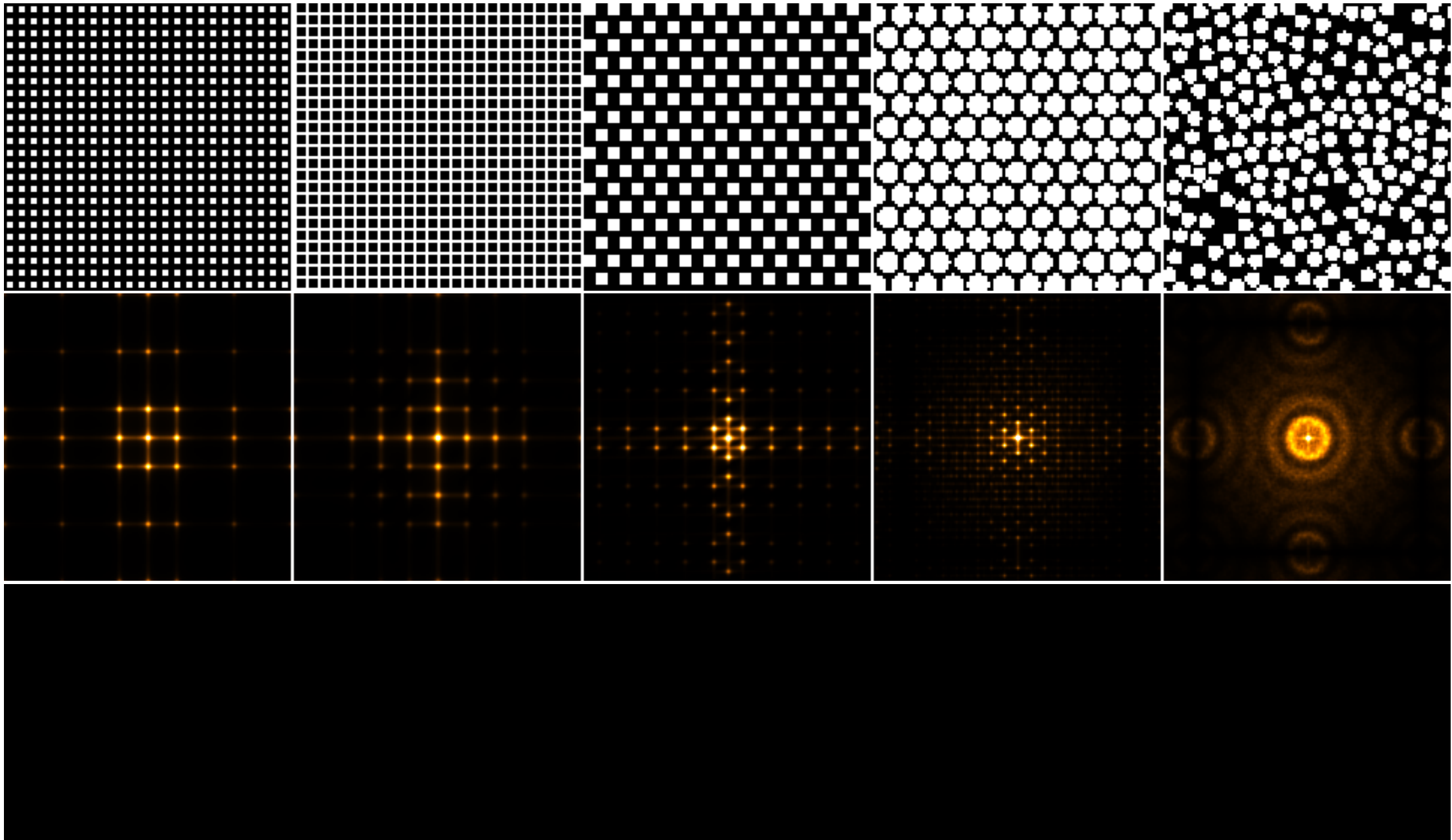
$g(r)$  = párová korelační funkce = radiální distribuční funkce  
 = hustota pravděpodobnosti nalezení částice ve vzdálenosti  $r$  od jiné částice normovaná tak, že pro náhodně rozmístěné molekuly vyjde 1

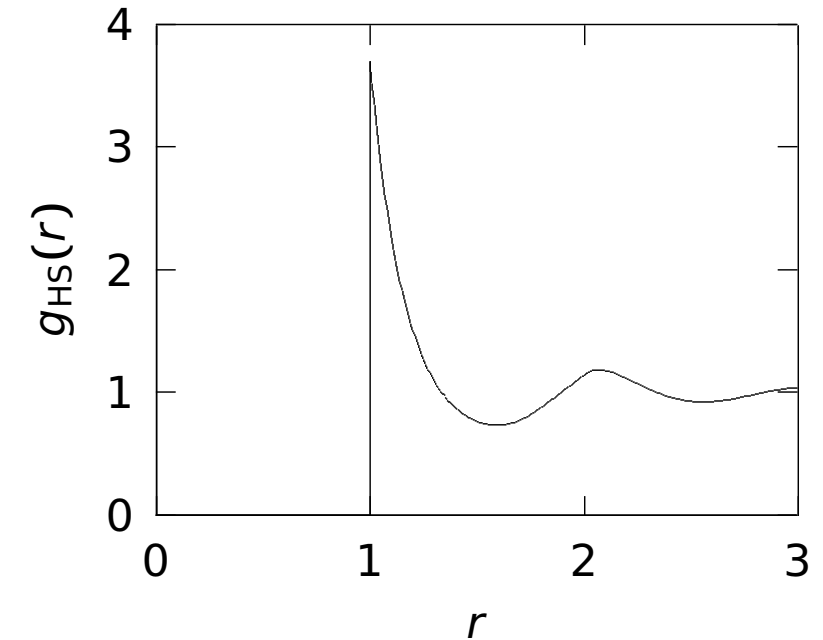
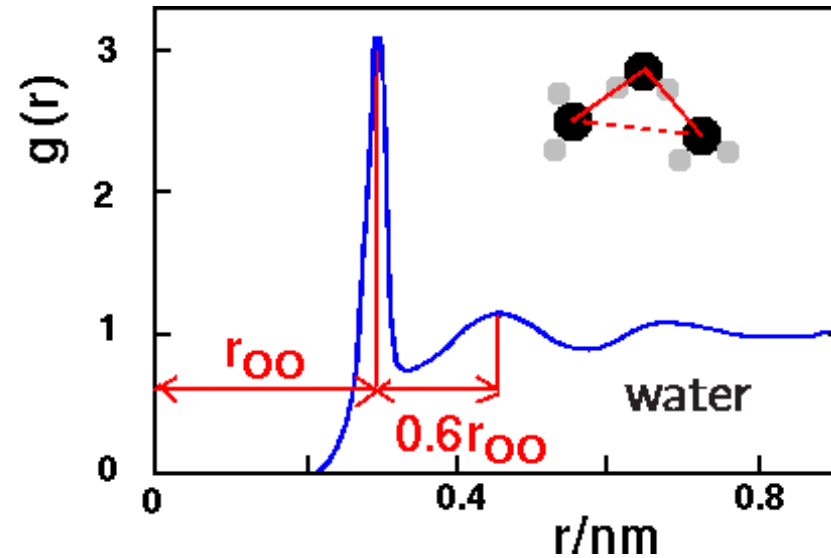
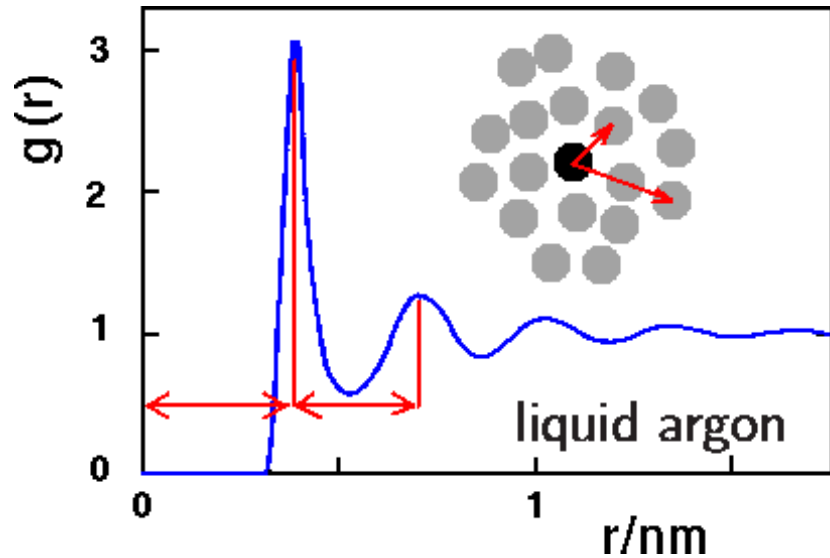




● Difrakce (neutrony, rtg, elektrony)  $\Rightarrow$  „strukturní faktor“

● inverzní Fourierova transformace  $\Rightarrow$  RDF





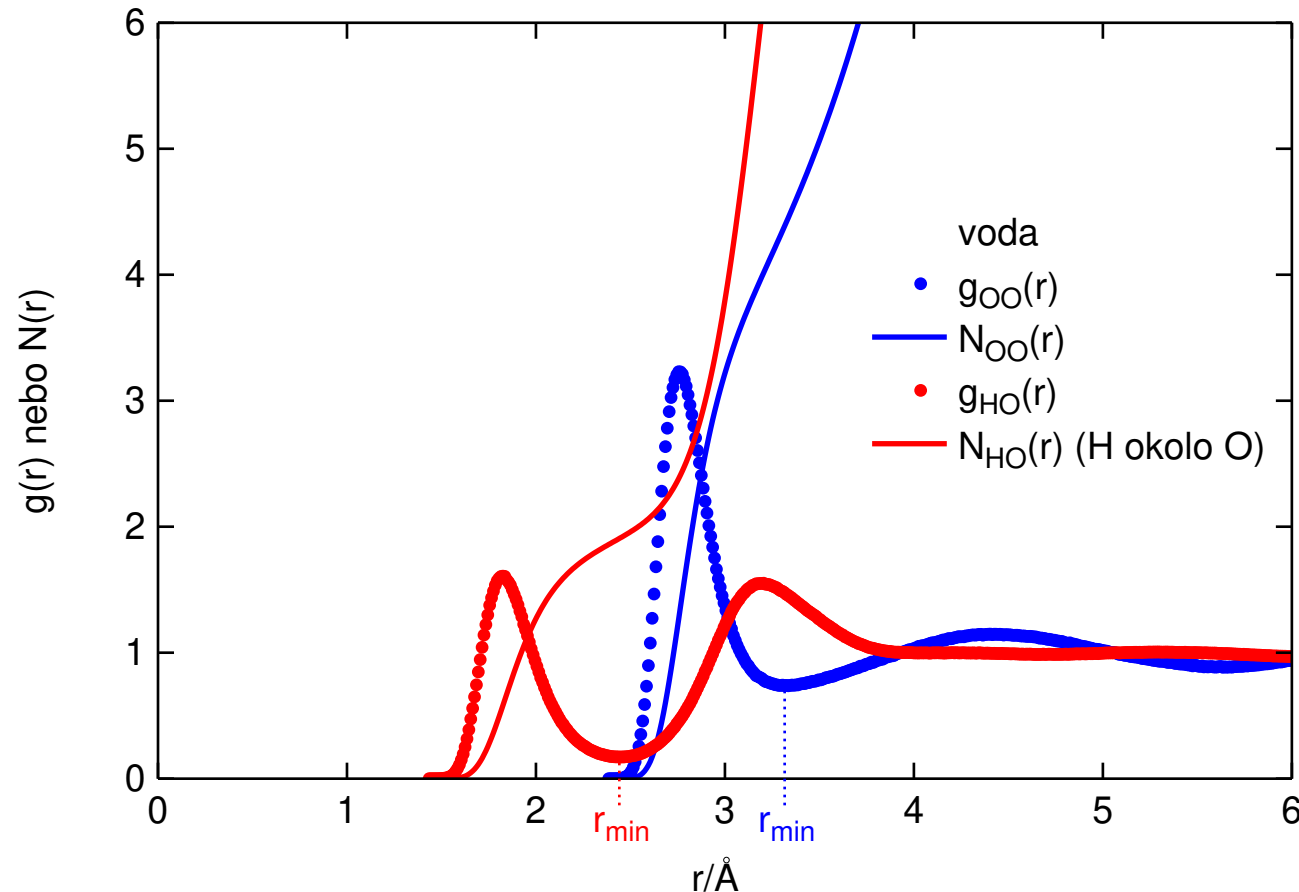
- Struktura jednoduché tekutiny (kapalný argon) je organizovaná po slupkách
- Struktura vody je dána tetraedrickou geometrií vodíkových vazeb
- Ve vzdálenosti několika molekulových průměrů jsou již molekuly nekorelované – pohybují se nezávisle

Running coordination number, cumulative radial distribution function

$$N(r) = 4\pi\rho \int_0^r g(r')r'^2 dr'$$

$\rho = N/V =$  číselná hustota

Hodnota  $N(r_{\min})$  ( $r_{\min}$  = první minimum na RDF) = „koordináční číslo“ = průměrný počet molekul ve slupce

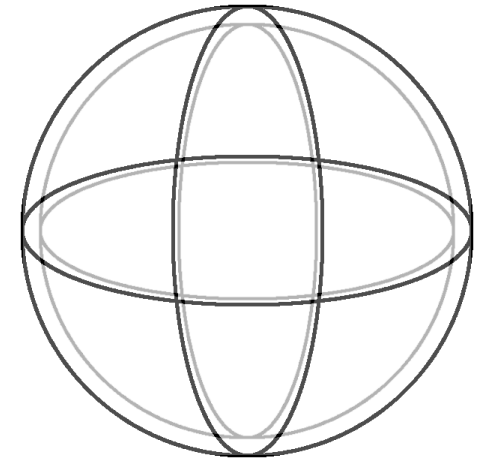


**Histogram** počtu párů částic,  $\mathcal{N}_i$ , takových, že

$$r \in [r_i - \Delta r/2, r_i + \Delta r/2) \text{ případně } \mathcal{I}_i = [r_i, r_i + \Delta r)$$

Objem slupky

$$\Delta V_i = \frac{4\pi}{3} \left[ \left( r_i + \frac{\Delta r}{2} \right)^3 - \left( r_i - \frac{\Delta r}{2} \right)^3 \right]$$



Střední počet molekul okolo vybrané částice v případě rovnoměrného rozdělení (ideální plyn,  $\rho = N/V$ ):

$$\rho \Delta V_i$$

Součet přes všechny částice (1/2 abychom započítali všechny páry jen jednou):

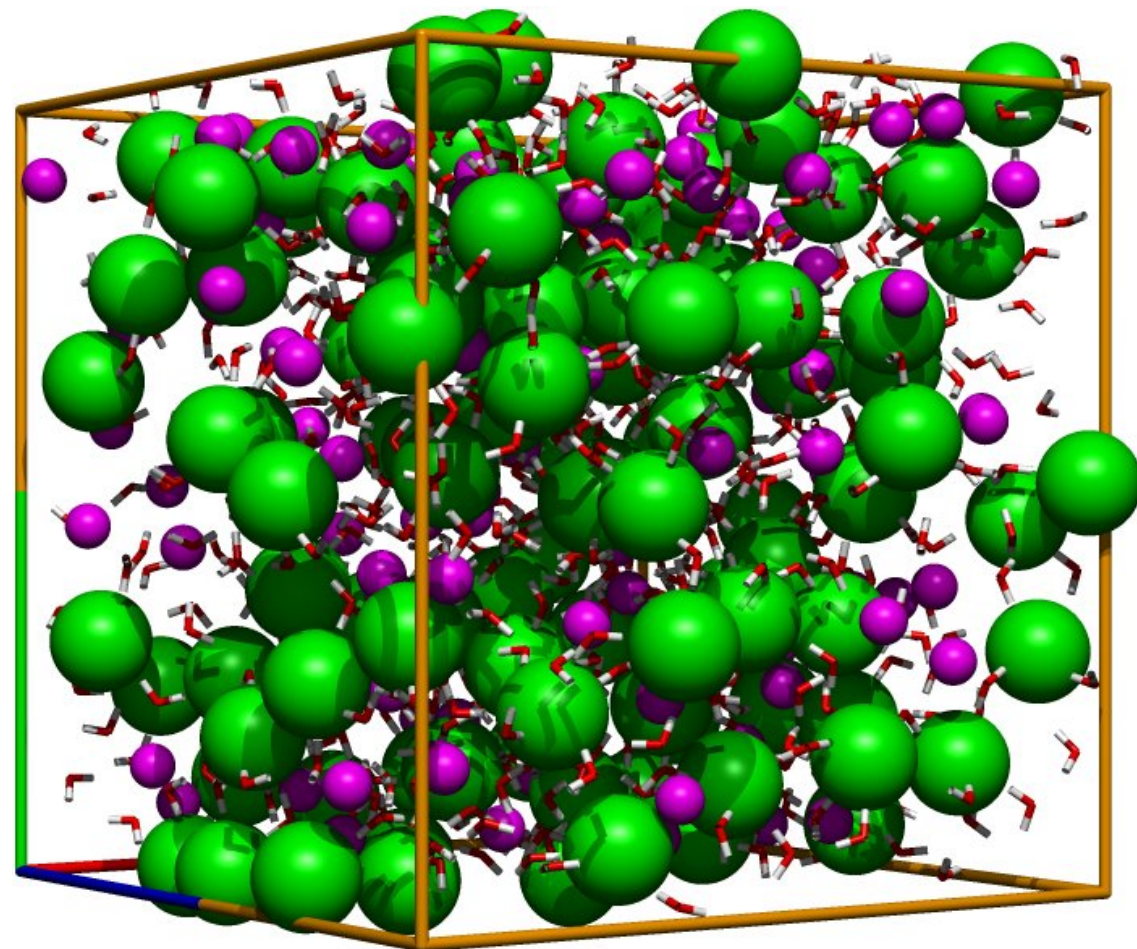
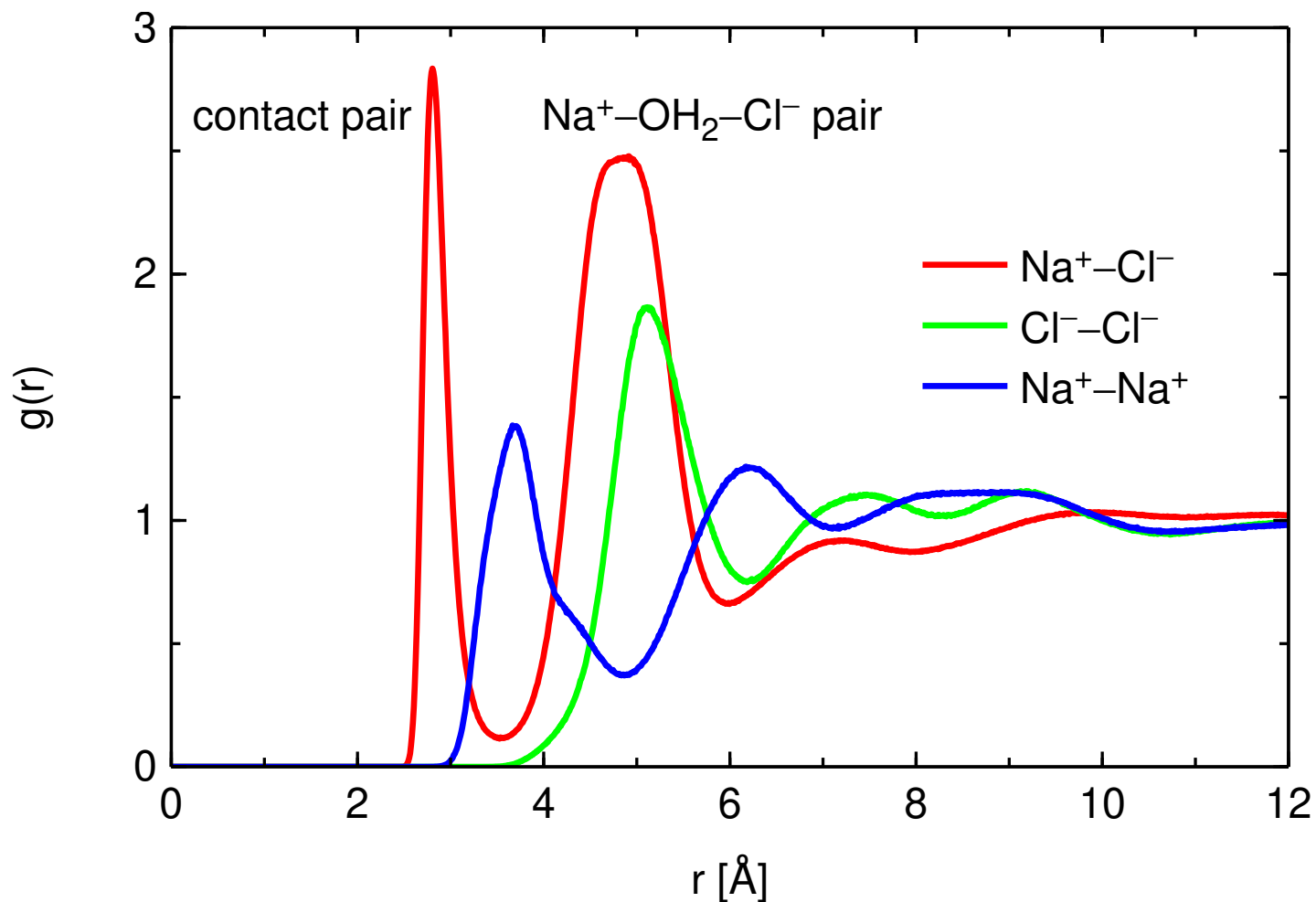
$$\mathcal{N}_i^{\text{id. plyn}} = \frac{N}{2} \rho \Delta V_i$$

Radiální distribuční funkce:

$$g(r_i) = \frac{\langle \mathcal{N}_i \rangle}{\mathcal{N}_i^{\text{id. plyn}}} = \frac{2 \langle \mathcal{N}_i \rangle}{N \rho \Delta V_i}$$



RDF přesyceného (10.5 mol/kg) roztoku NaCl:




● <http://old.vscht.cz/fch/software/simolant>  
nebo **Google** simolant

● Stáhni `simolant-win32.zip`

● Vytvoř složku a rozbal do ní SIMOLANT.

**Nespouštěj přímo z `simolant-win32.zip`, nenaš(e)l(a) bys zapsané soubory!**

● Spust' `simolant.exe`

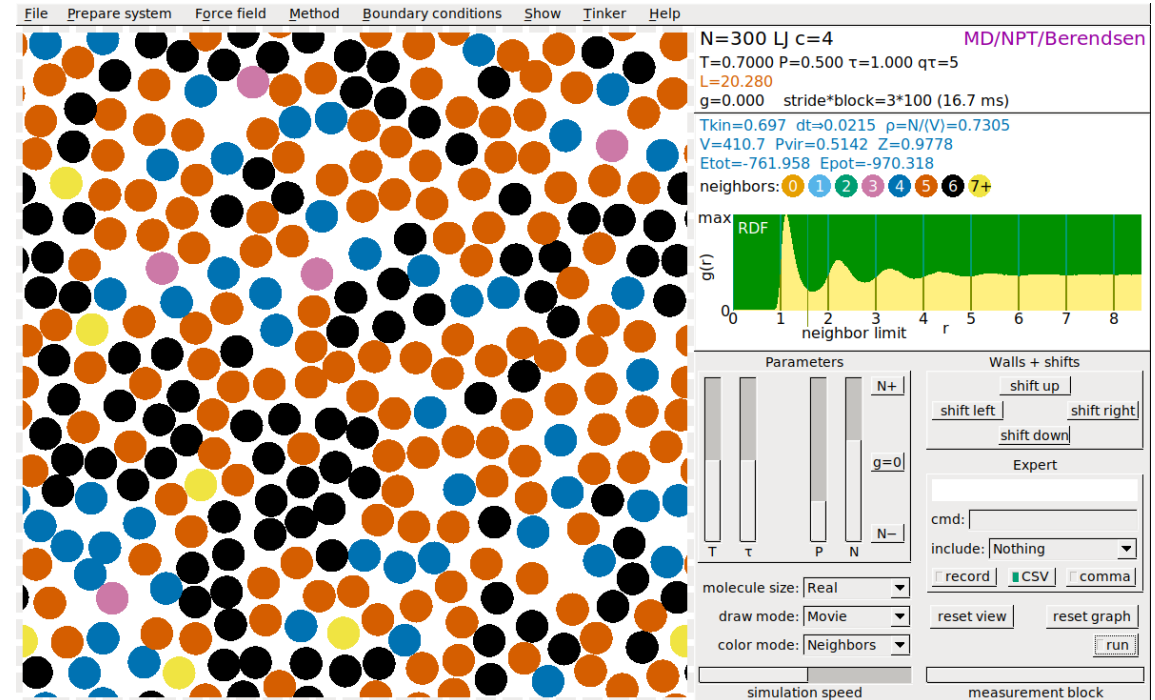
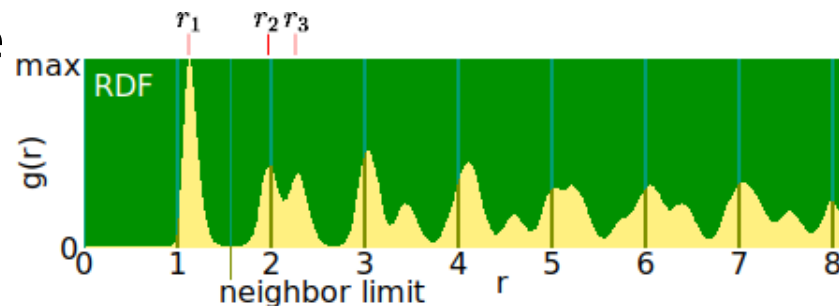
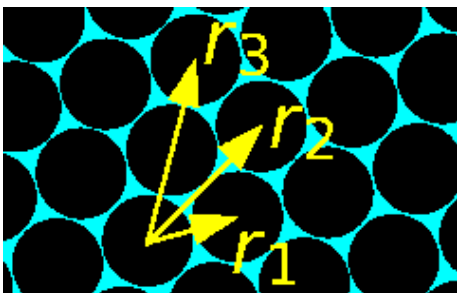
**Hint:** Vypočtená data jsou exportována do souboru `simolant.txt` s desetinnou tečkou. Máš-li rád(a) desetinnou čárku (např. pro načtení česky lokalizovaným excelem), klikni na , v panelu “Measure”.

**Hint:** Při restartu SIMOLANTa se starý `simolant.txt` přejmenuje na `simolant.bak`. Jméno exportu `simolant` lze změnit takto: Menu: **File** → **Protocol name..**

# Simolant: zkoumej RDF

- Menu: **Boundary conditions** → **Periodic**, **Method** → **Molecular dynamics NPT (Berendsen)**
- Napiš „magické číslo“  $N=209$  do pole “cmd:” (pomalý počítač:  $N=56$ , ale RDF se usekne)
- Posuň “measurement block” na maximum, pozoruj  $g(r)$  plynu.
- Dobrá rada: “color mode” → **Neighbors**
- Zvyš teplotu (slider “ $T$ ”) na maximum ( $T = 5$ ). První maximum se trochu sníží.
- Sniž teplotu na  $T \approx 0.8$ , měl\* bys dostat kapalinu (může to chvíli trvat).
- Sniž teplotu pod 0.4: měl\* bys dostat krystal. Zkust ohřát/ochladit pro odstranění defektů.

- You should get the following RDF →



- Apparently  $r_3/r_1 = 2$  because  $r_3$  is the second neighbor ●●●
- Tvůj úkol: spočítej  $r_2/r_1$

Ve 3D (např. v periodických okrajových podmínkách), vhodné pro izotropní a homogenní tekutinu:

$$g(r) \equiv g(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Q_{NVT}} \int \dots \int \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$$

Ekvivalentně

$$g(r) = \left(1 - \frac{1}{N}\right) V \langle \delta(\vec{r}_{12} - \vec{r}) \rangle$$

Pro směs:

$$g_{ij}(r) = V \langle \delta(\vec{r}_{12} - \vec{r}) \rangle$$

Normalizace (tekutina):

$$\lim_{N \rightarrow \infty, r \rightarrow \infty} g(r) = 1$$

NB: ideální plyn za konstantního  $N$ :  $g(r) = 1 - 1/N$  (např. v periodických okrajových podmínkách)

Počet částic okolo jedné zvolené (v NVT):

$$\int_V \rho g(\vec{r}) d\vec{r} = N - 1$$

Nebo (pro směsi, v oblasti):

$$g(r_{12}) = \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2)}$$

kde  $\rho_n$  je  $n$ -částicová rozdělovací funkce,  $\rho_1 = \rho$  v homogenní tekutině.

**Histogram** počtu párů částic,  $\mathcal{N}_i$ , že  $r \in \mathcal{I}_i$

$$\mathcal{I}_i = [r_i - \Delta r/2, r_i + \Delta r/2), \quad \text{optionally } \mathcal{I}_i = [r_i, r_i + \Delta r)$$

$$r_i = i\Delta r, \quad i = 1, \dots, i_{\max}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{N}_i \rangle &= \frac{1}{Q_{\text{NVT}}} \sum_{j < k} \int_{r_{jk} \in \mathcal{I}_i} \exp[-\beta U(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N \\ &= \frac{1}{Q_{\text{NVT}}} \binom{N}{2} V \int_{r_{12} \in \mathcal{I}_i} \left\{ \int \exp[-\beta U(\vec{r}^N)] d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \right\} d\vec{r}_{12} \\ &= \frac{N}{2} \rho \int_{\mathcal{I}_i} g(r) d\vec{r} \\ &\approx \frac{N^2}{2V} g(r_i) \Delta V_i \end{aligned}$$

neboli opět

$$g(r_i) = \frac{2 \langle \mathcal{N}_i \rangle}{N \rho \Delta V_i}$$

Pro jednoduchou tekutinu (bodové částice se sféricky symetrickým párově aditivním potenciálem)

## Reziduální vnitřní energie:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Q_{NVT}} \int \sum_{i < j} u_{ij}(r_{ij}) e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

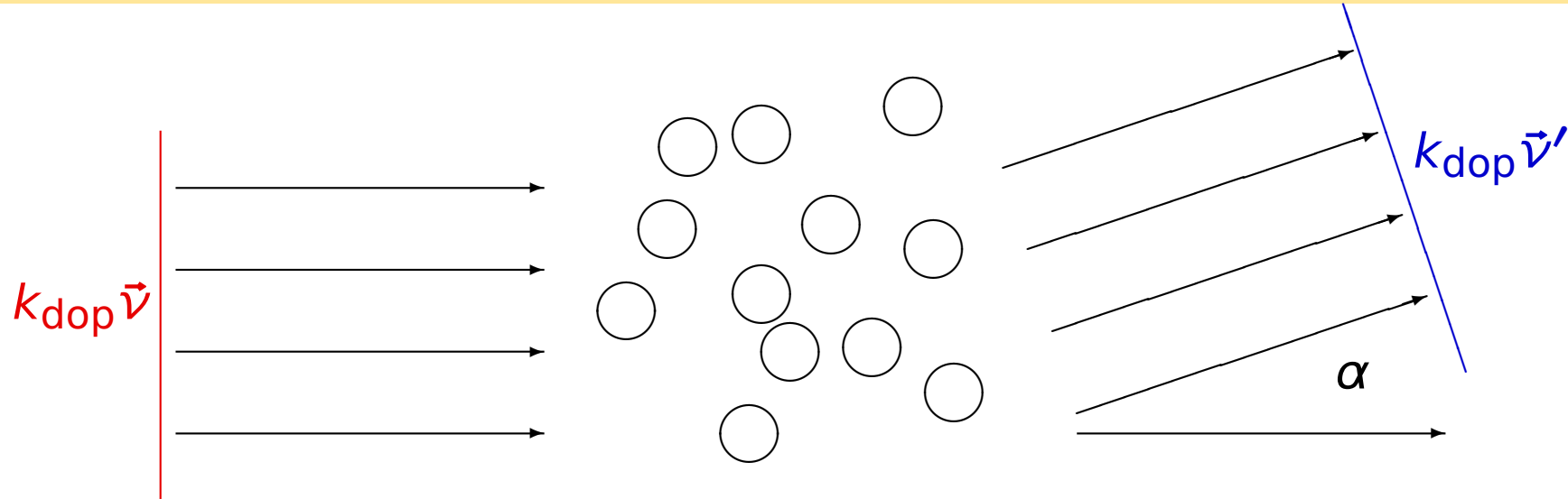
$$\langle U \rangle = \binom{N}{2} \frac{V}{Q_{NVT}} \int e^{-\beta U} 4\pi r_{12}^2 dr_{12} u(r_{12}) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$$

$$\langle U \rangle = \frac{N}{2} \rho \int u(r) g(r) d\vec{r} = 2N\pi\rho \int u(r) g(r) r^2 dr$$

## Tlak:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{2\pi}{3} \beta \rho \int g(r) u'(r) r^3 dr$$

$$g(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Q_{NVT}} \int \dots \int \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$$



- Vzdálenost atomu  $\vec{r}_j$  od plochy  $\vec{v} \cdot \vec{r} = 0$  je  $\vec{v} \cdot \vec{r}_j$  (pro  $|\vec{v}| = 1$ ).
- Délka dráhy od zdroje vlny (vlnoplocha o rovnici  $\vec{v} \cdot \vec{r} = \text{const}$ ) přes atom  $r_j$  k detektoru ( $\vec{v}' \cdot \vec{r} = \text{const}$ ) je  $\vec{v} \cdot \vec{r}_j - \vec{v}' \cdot \vec{r}_j + \text{const}$
- Vlnový vektor  $\vec{k}_{\text{dop}} = k_{\text{dop}} \vec{v}$ ,  $k_{\text{dop}} = 2\pi/\lambda$
- Formální zápis dopadající vlny (až na fázi) je

Definice  $k = 2\pi/\lambda$  je obvyklá ve fyzice, v krystalografii  $k = 1/\lambda$  a konstanta  $2\pi$  je v argumentu exponenciály:  $\exp[2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}]$ .

$$\exp[i(k_{\text{dop}} \vec{v} - k_{\text{dop}} \vec{v}') \cdot \vec{r}_j] = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j]$$

kde

$$\vec{k} = k_{\text{dop}} \vec{v} - k_{\text{dop}} \vec{v}', \quad k = |\vec{k}| = 2 \sin(\alpha/2) k_{\text{dop}} \approx \alpha k_{\text{dop}}$$

Vlny rozptýlené od všech atomů interferují:

$$K = \sum_{j=1}^N \exp[i(k_{\text{dop}} \vec{v} - k_{\text{dop}} \vec{v}') \cdot \vec{r}_j] = \sum_{j=1}^N \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j], \quad \text{signál} \propto \langle |K|^2 \rangle$$

Definice strukturního faktoru (pro čistou látku):

$$S(\vec{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 \right\rangle$$

Je to funkce vektoru  $\vec{k}$ , lze si představit v periodických okrajových podmínkách v krychli o hraně  $L$ :

$$\vec{k} = \frac{2\pi\vec{n}}{L}, \quad \vec{n} \in \mathbb{Z}^3$$

Podobně 3D RDF je (ani pro kapalinu není přesně izotropní, ale je homogenní)

$$g(\vec{r}_{12}) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Q_{NVT}} \int_{L^3} \cdots \int_{L^3} \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$$



V periodickém boxu  $V = L^3$ ,  $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{n}$ :

$$\begin{aligned}
 S(\vec{k}) &= \left\langle \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 \right\rangle \\
 &= \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_l) \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jl}) \right\rangle \\
 &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j<l}^N [\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jl}) + \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jl})] \right\rangle = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \binom{N}{2} [2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{jl})] \right\rangle \\
 &= 1 + \rho \int_{L^3} g(\vec{r}) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}
 \end{aligned}$$

Integrál diverguje pro  $V \rightarrow \infty \Rightarrow$  odečteme  $\int_{L^3} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = 0$ ,  $\vec{k} = 2\pi\vec{n}/L$

(jiná metoda: konvergenční faktor  $\exp(-\alpha k^2)$ ,  $\lim_{\alpha \rightarrow 0}$ )

$$S(\vec{k}) - 1 = \rho \int_V [g(\vec{r}) - 1] \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \stackrel{V \rightarrow \infty}{\cong} \rho \int [g(\vec{r}) - 1] \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

Použijeme symetrii  $g(\vec{r}) = g(-\vec{r})$ :

$$S(\vec{k}) - 1 = \rho \int [g(\vec{r}) - 1] \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \rho \int [g(\vec{r}) - 1] e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

použijeme 3D inverzní Fourierovu transformaci

$$g(\vec{k}) - 1 = \frac{1}{8\pi^3\rho} \int [S(\vec{k}) - 1] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k}$$

A použijeme symetrii,  $S(\vec{k}) = S(-\vec{k})$ :

$$g(\vec{k}) - 1 = \frac{1}{8\pi^3\rho} \int [S(\vec{k}) - 1] \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{k}$$

Limita pro  $k \rightarrow 0$ :

$$NVT : S(0) = 0$$

$$\mu VT : S(0) = 1 + \rho \int [g(\vec{r}) - 1] d\vec{r} = k_B T \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (\text{kompresibilitní rovnice})$$

Zvolíme  $\vec{k} = (0, 0, k)$  a sférické souřadnice  $(\phi, \theta, r)$ , pak  $\vec{k} \cdot \vec{r} = kr \cos \theta$  a ( $g$  i  $S$  jsou sudé funkce)

$$\begin{aligned} S(k) - 1 &= \rho \int [g(\vec{r}) - 1] \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{subst. } z = \cos \theta) \\ &= \rho \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 [g(r) - 1] \cos(krz) dz \\ &= \frac{4\pi\rho}{k} \int_0^\infty r [g(r) - 1] \sin(kr) dr \end{aligned}$$

Stejně opačná Fourierova transformace

$$\begin{aligned} \rho [g(r) - 1] &= \frac{1}{8\pi^3} \int [S(\vec{k}) - 1] \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{k} \\ &= \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty \sin(kr) [S(k) - 1] k dk \end{aligned}$$

$$r [g(r) - 1] \leftrightarrow k [S(k) - 1], \quad (\text{sinová transformace})$$

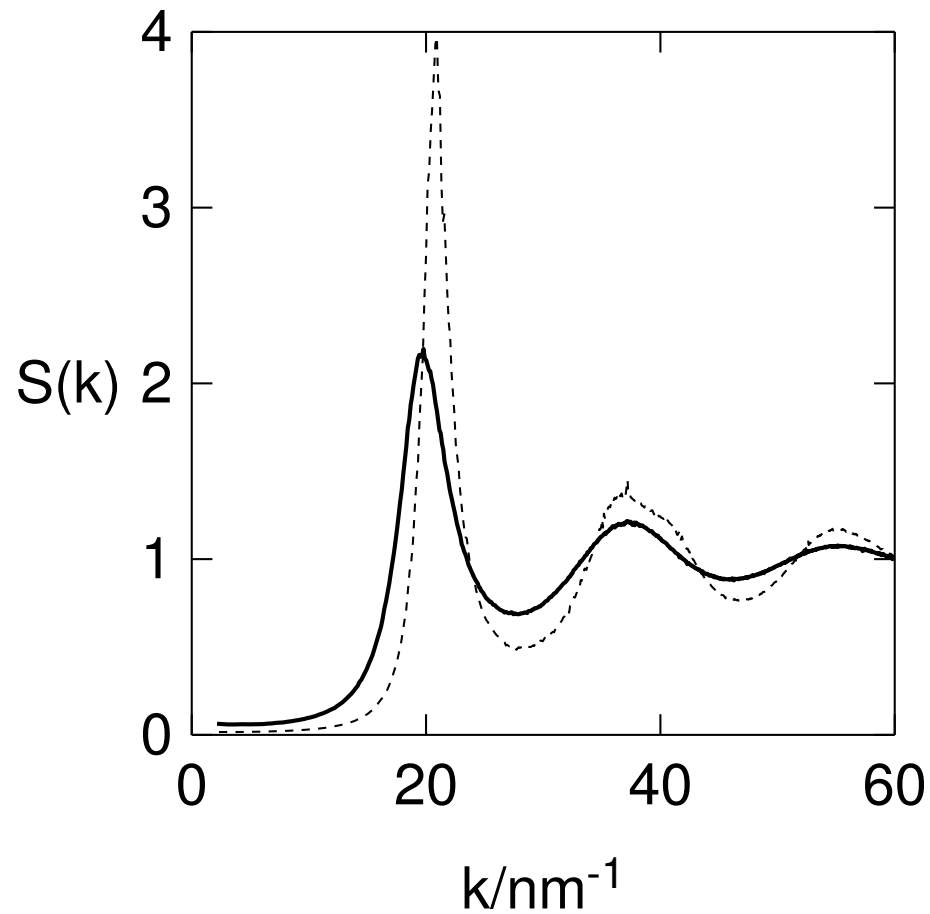
$S(\vec{k})$  v simulacích lze spočítat kódem pro Ewaldovu sumaci v  $k$ -prostoru. Můžeme sferikalizovat:

$$S(k) = \frac{\sum_{k=|\vec{k}|} S(\vec{k})}{\sum_{k=|\vec{k}|} 1}$$

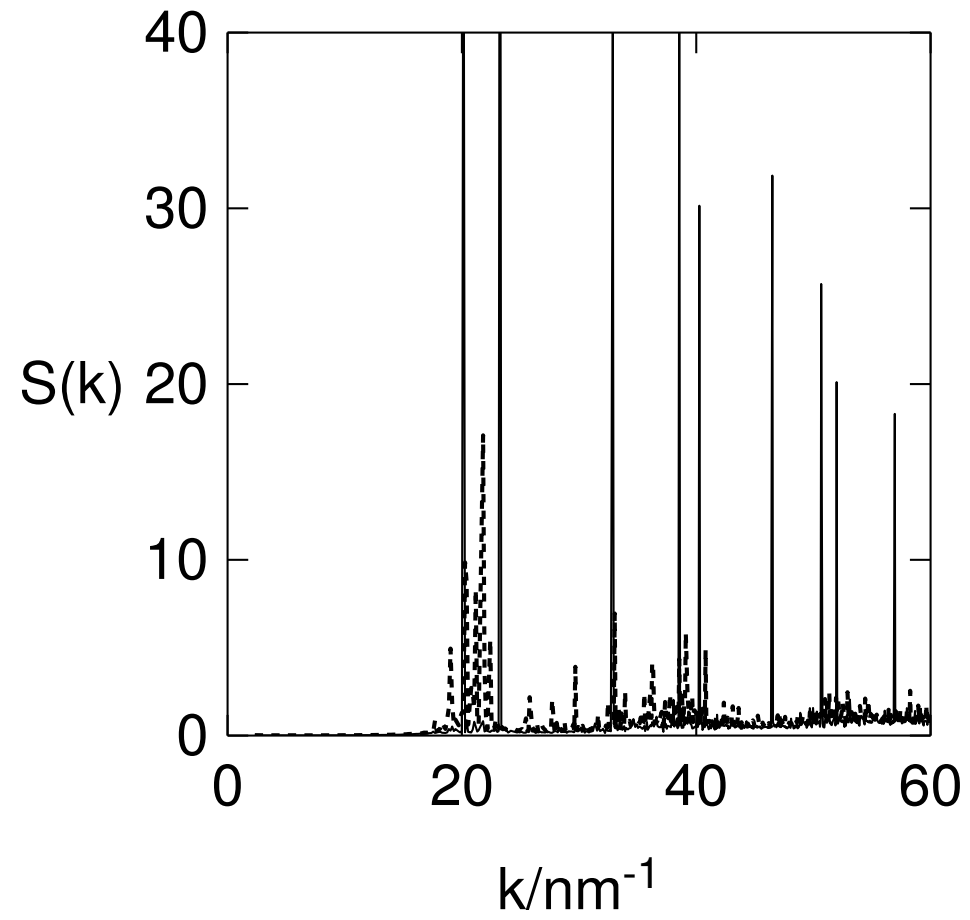
Alternativně,  $S(k)$  lze získat inverzní Fourierovou transformací  $g(r)$ , musíme mít ale  $g(r)$  s dost velkým dosahem a/nebo doplníme pro velké vzdálenosti jedničkou.

Podobně, 3D  $S(\vec{k})$  lze získat inverzní Fourierovou transformací z RDF  $g(\vec{r})$  a naopak.

- $S(k)$  pro směs (jednotlivé atom-atom RDF nemusí být dostupné) dovoluje přímé srovnání s experimentem
- $S(k)$  a  $S(\vec{k})$  mohou detegovat krystalizaci podchlazeného systému



— kapalina - - - sklo ( $T = 0$ )



— krystal - - - mikrokrystalky  
(oboje zchlazeno na  $T = 0$ )

Strukturní faktor pro „směs“ atomů ( $b_j$  = koherentní rozptylová délka)

$$S(k) = 1 + N \frac{\langle |Q(\vec{k})|^2 \rangle - \sum_j b_j^2}{(\sum_j b_j)^2}$$

$$Q(\vec{k}) = \sum_j b_j \exp[-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j / L]$$

$$S = \sum_I \sum_J w_{IJ} S_{IJ}, \quad w_{IJ} = \frac{N_I b_I N_J b_J}{(\sum_I N_I b_I)^2}$$

$N_I$  = počet atomů typu  $I$  ( $\sum_I N_I b_I = \sum_j b_j$ )

Slepá ulička?

**Vstup:** experimentální RDF

**Výstup:**  $u(r)$  co nejlépe reprodukuje RDF

Není jednoznačné, potřebujeme další podmínky na  $u(r)$

Rozptylové délky [fm]: Na: 3.63, Cl: 9.577 ( $^{35}\text{Cl}$ : 11.65,  $^{37}\text{Cl}$ : 3.08)

Úkoly:

- simulovat krystal za teploty 1000 K
- přepnout do NVT a vygenerovat trajektorii (cca 100 konfigurací)
- spočítat SF přímo
- porovnat s inverzí RDF
- roztavit a zkusit to samé s taveninou
- zkusit různé izotopy

Potřebujete: `nacl.ble nacl.def nacl.cfg na.mol na.gol cl.mol cl.gol`

Založte si složku a do ní instalujte takto:

```
guest@403-a324-01:~/VY$ mkdir VY
```

```
guest@a325-1:~/VY$ cd VY
```

```
guest@a325-1:~/VY$ unzip ../nacl.zip # /home/jiri/vyuka/simul/sf/nacl.zip
```

Prohlédněte si zvláště `nacl.def`!



Krystal máte připraven v `nacl.cfg`. **Start + zrovnovážení**

- spustit simulaci; všechny proměnné nechat výchozí:

```
guest@a325-1:~/VY$ cook nacl -s
```

```
init="start" (start z připravené konfigurace – je default)
```

```
initvel=216 náhodné rychlosti
```

```
; konec dat a běh programu
```

- po doběhnutí:

```
key="cp" ukaž konvergenční profil (nebo v mc click nacl.cp)
```

```
key="show" ukaž trajektorii
```

```
; pokud nebylo zrovnováženo, proved' dalších 100 kroků
```

- ostrý běh `tau.P=0` přepnutí na NVT

```
init="start" nechá konfiguraci, jinak restartuje měření a zápis
```

```
; konec dat a běh programu
```

```
key="rdf" ukaž RDF
```

```
key="cn" ukaž koordinační čísla
```

```
key="quit" nebo ctrl-d = konec (řízení se vrací na příkazový řádek)
```

Strukturní faktor bude vypočten z trajektorie `nacl.plb` zaznamenané v předchozím kroku.

● data: případně změnit  $b_i$  na konci tabulky Lennard-Jones v `nacl.ble`

● Jak dlouhá je trajektorie?

```
guest@a325-1:~/VY$ plbinfo nacl.plb
```

● Výpočet strukturního faktoru (`-f1` = čte `nacl.plb` po 1)

```
guest@a325-1:~/VY$ cook nacl -f1 -s  
init=1 no=101 číst nacl.plb odkud..kam  
el.sf=1 sferikalizovany SF  
tau.P=0 NVT (neměnit velikost boxu)  
el.kappa=15/2/pi ; max. k-vektor
```

● Výsledek je v `nacl.sfr`. Zobrazíme ho:

```
guest@a325-1:~/VY$ plot nacl.sfr
```

Ted' zkusíme to samé nepřímo Foureirovou transformací RDF

Spočítáme RDF (-g), příp. zobrazíme (-p):

```
guest@a325-1:~/VY$ rdfg nacl -g -p
```

Fourierova transformace pro směs s  $b_i$ :

```
guest@a325-1:~/VY$ cat nacl.*.g | sfourier 100 30 216 NA:3.63 CL:9.577 > nacl.sfg
```

A graficky porovnáme:

```
guest@a325-1:~/VY$ plot nacl.sfr nacl.sfg
```

nacl.sfr = výsledek přímého výpočtu

nacl.sfg = výsledek výpočtu přes RDF

Vzorek roztavíme, zrovnovážíme a simulujeme taveninu.

## ● Tavení

```
guest@a325-1:~/VY$ cook nacl -s
```

T=5000 na začátku to musíme přehnat, abychom krystal roztavili  
tau.P=0 ale NVT, abychom nevyrobili plyn  
no=50 ; start 50 kroků

## ● Chlazení taveniny

T=1400 ; teplota taveniny a běh pro ochlazení v NVT

## ● Zrovnovážení taveniny za dané teploty a tlaku

bulkmodulus=2e9 nastavit objemový modulus (v Pa) pro NPT  
tau.P=1 časová konstanta barostatu  
no=100; běh s danou teplotu v NPT souboru  
key="cp" podíváme se, zda se zrovnovážnilo  
; opakujeme, pokud není v rovnováze

## ● Ostrý běh

tau.P=0 opět NVT pro výpočet RDF a zápis trajektorie  
init="start";

## ● Následuje stejný postup jako v případě krystalu...