

Strukturální veličiny

1/22
s08/3

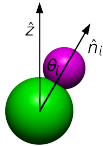
Korelační funkce:

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

Parametry uspořádání

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

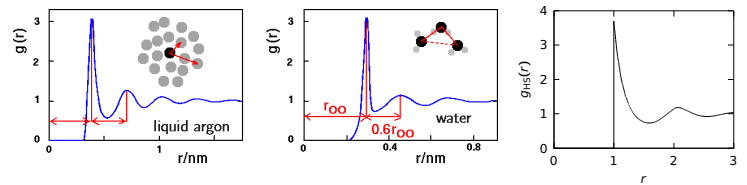
$$Q_{\alpha\beta} = \left\langle \sum_i \left(\frac{3}{2} \hat{n}_{\alpha,i} \hat{n}_{\beta,i} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right) \right\rangle, \text{ vlastní vektor od max. vlastního čísla = direktor}$$



- Vzorce detekující lokální uspořádání (např. tetraedrické okolo molekul vody), začátek krystalizace, apod.

Argon, tuhé koule, voda

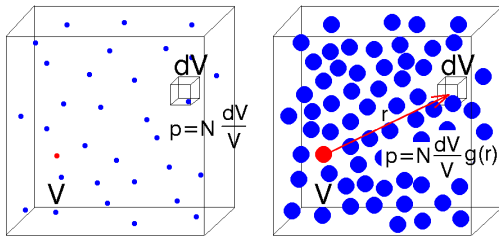
simolant -PN=209,bc=2,th=11,block=100 6/22
s08/3



- 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

Struktura tekutin – korelační funkce

2/22
s08/3



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

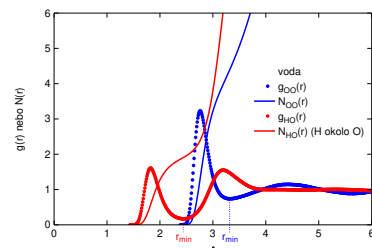
Kumulativní radiální distribuční funkce

7/22
s08/3

Running coordination number, cumulative radial distribution function

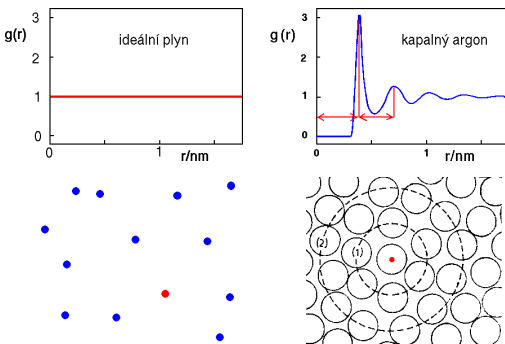
$$N(r) = 4\pi\rho \int_0^r g(r') r'^2 dr' \quad \rho = N/V = \text{číselná hustota}$$

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



Struktura tekutin – korelační funkce

3/22
s08/3



RDF ze simulace – jednoduše

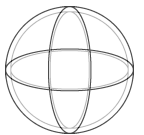
8/22
s08/3

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):

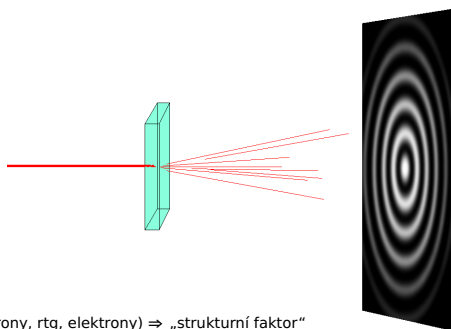
$$\mathcal{N}_i^{\text{id. plyn}} = \frac{N}{2} \rho \Delta V_i$$

Radiální distribuční funkce:

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

Jak získám strukturu – experiment

4/22
s08/3

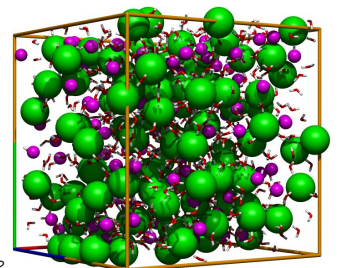
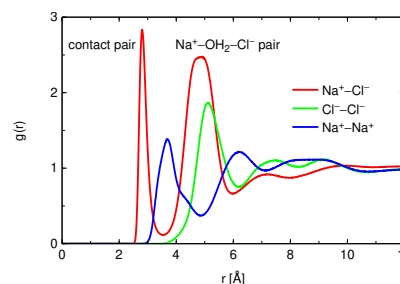


- Difrakce (neutrony, rtg, elektrony) ⇒ „strukturální faktor“
- inverzní Fourierova transformace ⇒ RDF

Další příklad – solanka

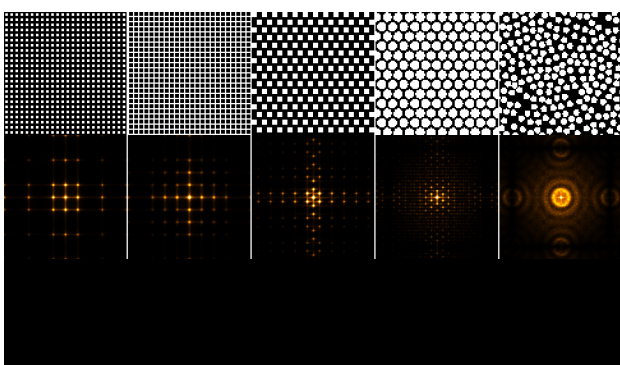
show/ssbrine.sh 9/22
s08/3

RDF přesyceného (10.5 mol/kg) roztoku NaCl:



Jak získám strukturu?

5/22
s08/3



SIMOLANT – instalace (Windows)

10/22
s08/3

- <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)(a) bys zapsané soubory!
- Spustí [simolant.exe](#)

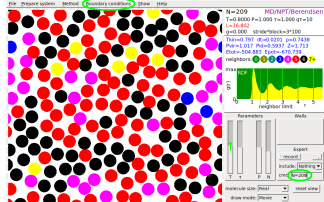
Hint: Vypočtená data jsou exportována do souboru [simolant.txt](#) s desetinnou tečkou. Máš-li rád(a) desetinnou čárku (např. pro načtení česky lokalizovaným exceleem), klikni na [\[...\]](#), v panelu “Measure”.

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

simolant 11/22 s08/3

- Menu: Boundary conditions → Periodic, Method → Molecular dynamics NPT (Berendsen)
- Napiš „magické číslo“ N=209 do pole “cmd:” (pomalu počítá: 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.
- Sníž teplotu na $T \approx 0.8$, měl* bys dostat kapalinu (může to chvíli trvat).
- Sníž teplotu pod 0.4: měl* bys dostat krystal. Zkusť ohřát/ochladit pro odstranění defektů.
- You should get the following RDF →



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

Radiální distribuční funkce v NVT souboru

+ 12/22 s08/3

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

$$g(r) = \left(1 - \frac{1}{N}\right) V (\delta(r_{12} - r))$$

Pro směs:

$$g_{ij}(r) = V (\delta(r_{12} - r))$$

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

Strukturální faktor

+ 16/22 s08/3

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 strukturálního faktoru (pro čistou látku):

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

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)

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

Výpočet RDF v simulacích – vědecky

+ 13/22 s08/3

Histogram počtu párů částic, \mathcal{N}_i , $\forall i \in \mathcal{I}_i$

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

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

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

neboli opět

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

Strukturální faktor a RDF

+ 18/22 s08/3

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 $k \rightarrow 0$:

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

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

Korelační funkce a termodynamika

+ 14/22 s08/3

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

Reziduální vnitřní energie:

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \frac{1}{Q_{NVT}} \int \sum_{i < j} u_{ij}(r_{ij}) e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ \langle U \rangle &= \binom{N}{2} \frac{V}{Q_{NVT}} \int e^{-\beta U} 4\pi r_{12}^2 dr_{12} u(r_{12}) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \\ \langle U \rangle &= \frac{N}{2} \rho \int u(r) g(r) d\vec{r} = 2N\pi\rho \int u(r) g(r) r^2 dr \end{aligned}$$

Tlak:

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

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

Izotropní strukturální faktor

+ 19/22 s08/3

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

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

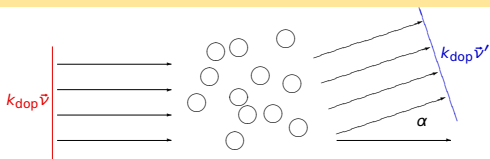
Stejně opačná Fourierova transformace

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

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

Strukturální faktor

+ 15/22 s08/3



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

kde

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

$S(k)$ ze simulací

+ 20/22 s08/3

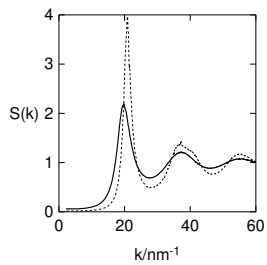
$S(\vec{k})$ v simulacích lze spočítat kódem pro Ewaldovu sumaci v k -prostoru. Můžeme sferikalizovat:

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

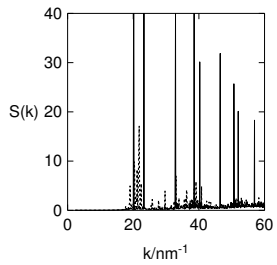
Alternativně, $S(k)$ lze získat inverzní Fourierovou transformací $g(r)$, musíme mít ale $g(r)$ s dost velkým dosahem a/nebo doplníme pro velké vzdálenosti jedničkou.

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 $T = 0$)

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

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

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

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

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