Strukturní veličiny

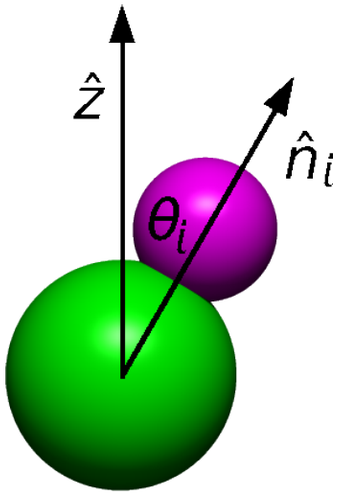
Korelační funkce:

- 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 → Fourierova transformace $g(r)$)
- Úhlová korelační funkce – pro malé nekulaté molekuly
- Časové autokorelační funkce

Parametry uspořádání

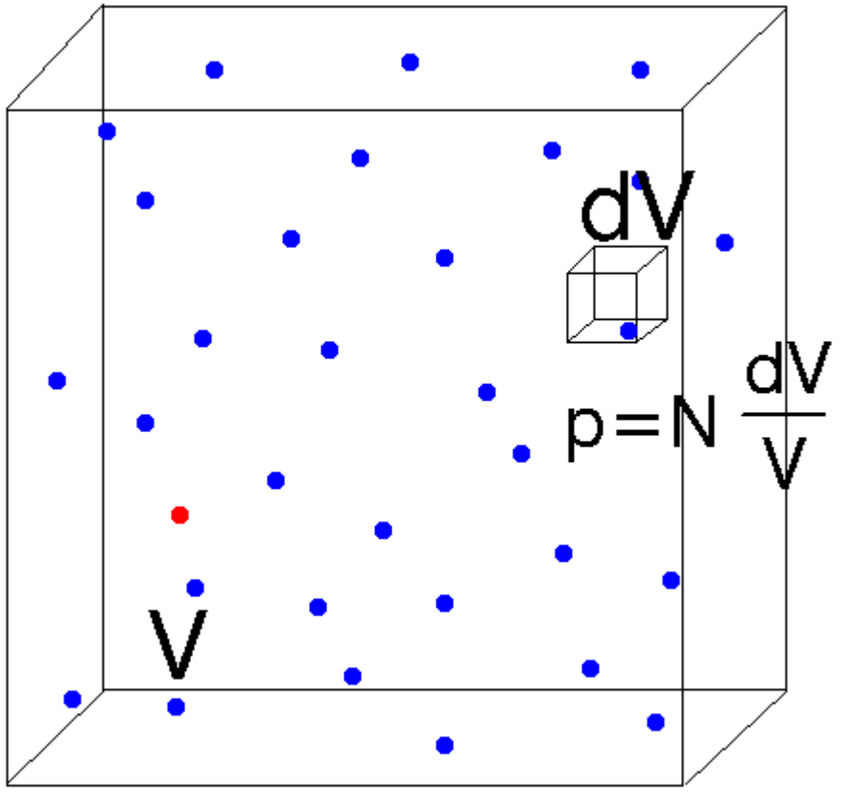
- Uspořádání ve směru osy $\hat{z}$: $\left\langle \sum_i \cos\theta_i \right\rangle$: ↑ vs. ↓
- Pro symetrické molekuly: $\left\langle \sum_i \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_i - \frac{1}{2} \right) \right\rangle$: ↕ vs. ↔
- Nematický kapalný krystal – “director” neznáme a hledáme:

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

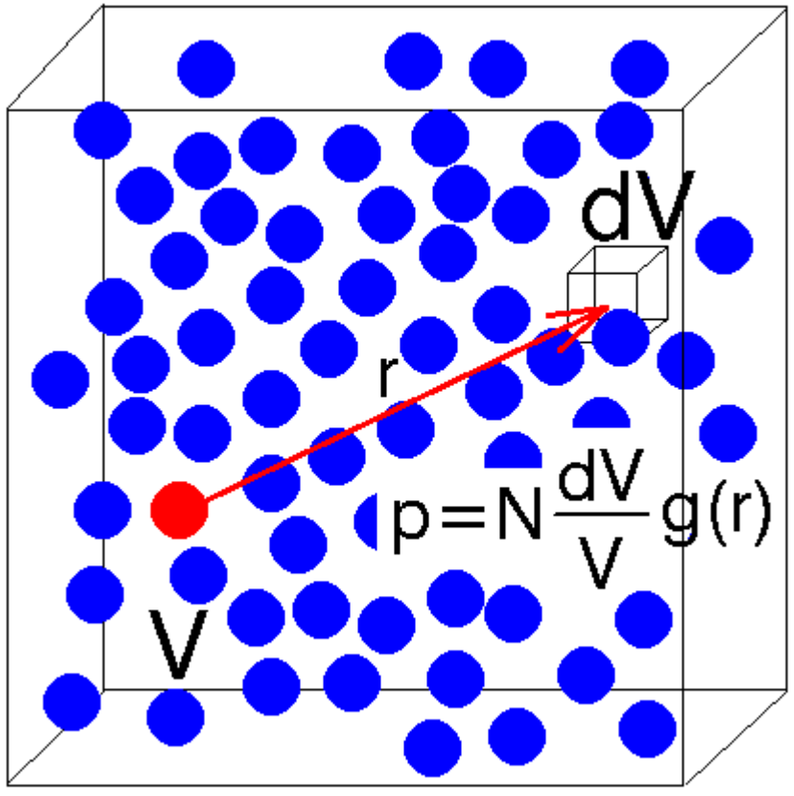


- Vzorce detekující lokální uspořádání (např. tetraedrické okolo molekul vody jako Steinhardtovy parametry založené na kulových funkcích), lze poznat začátek krystalizace aj.

Struktura tekutin – korelační funkce



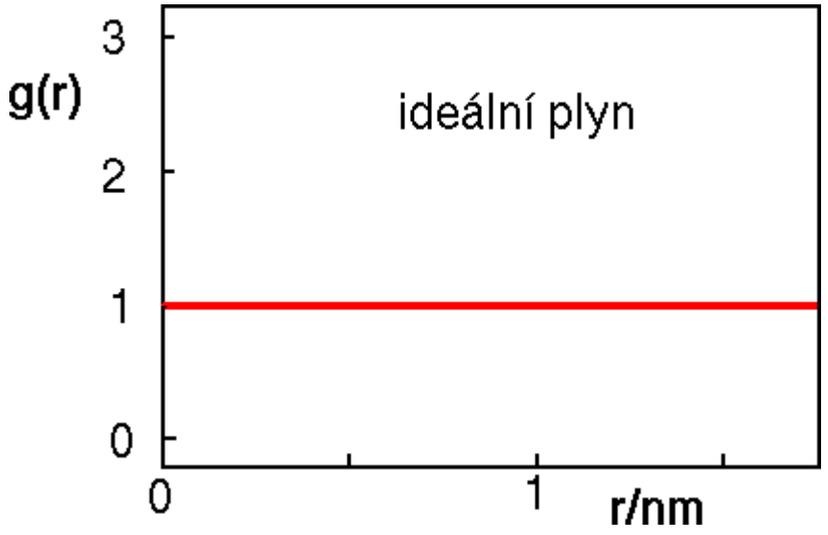
náhodně rozmístěné molekuly
(ideální plyn)

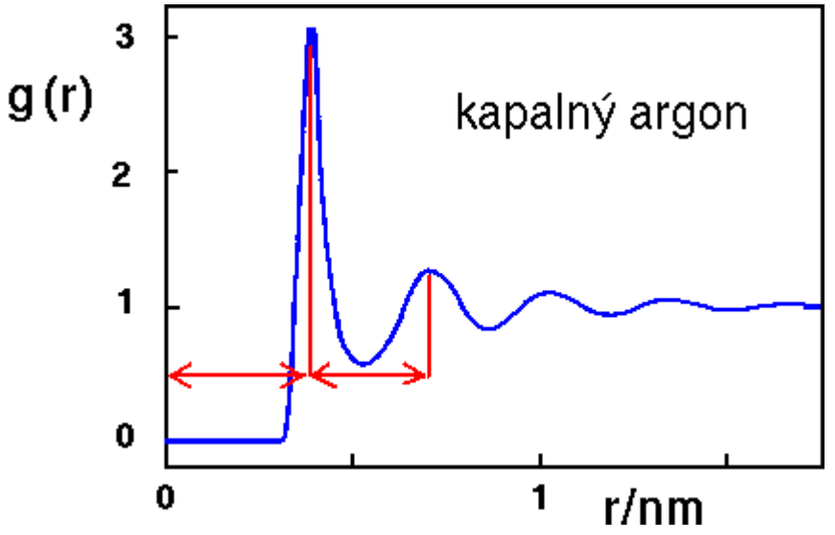


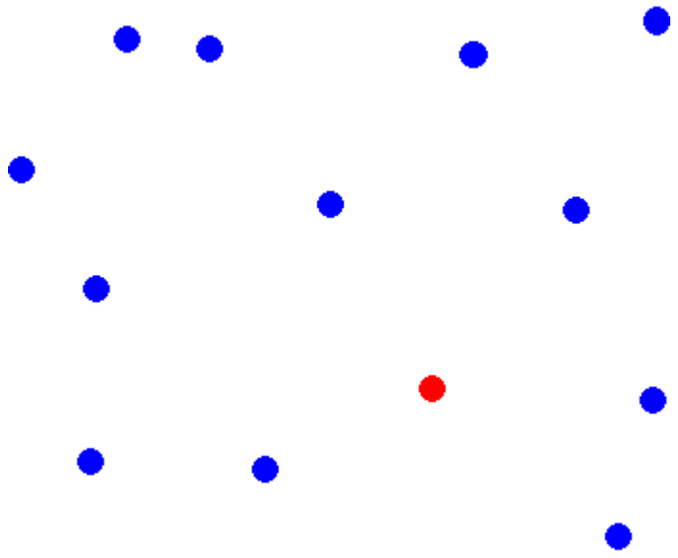
kapalina

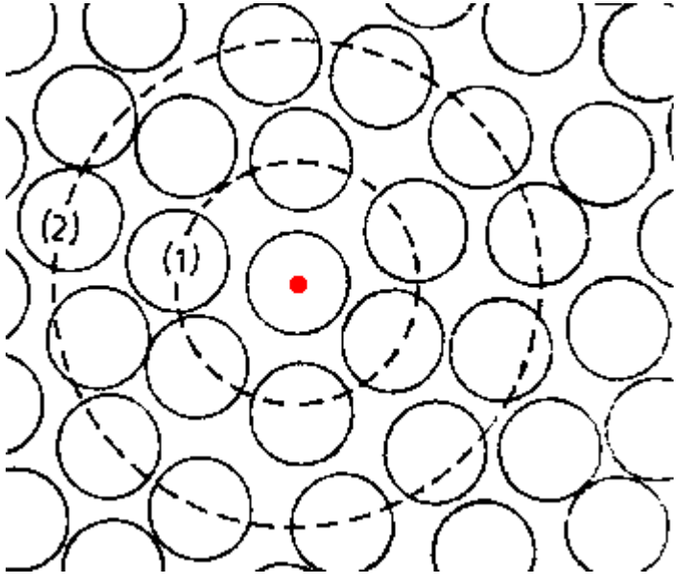
$g(r)$ = párová korelační funkce = radiální distribuční funkce
= hustota pravděpodobnosti nalezení částice ve vzdálenosti r od jiné částice normovaná tak, že pro náhodně rozmístěné molekuly vyjde 1

Struktura tekutin – korelační funkce

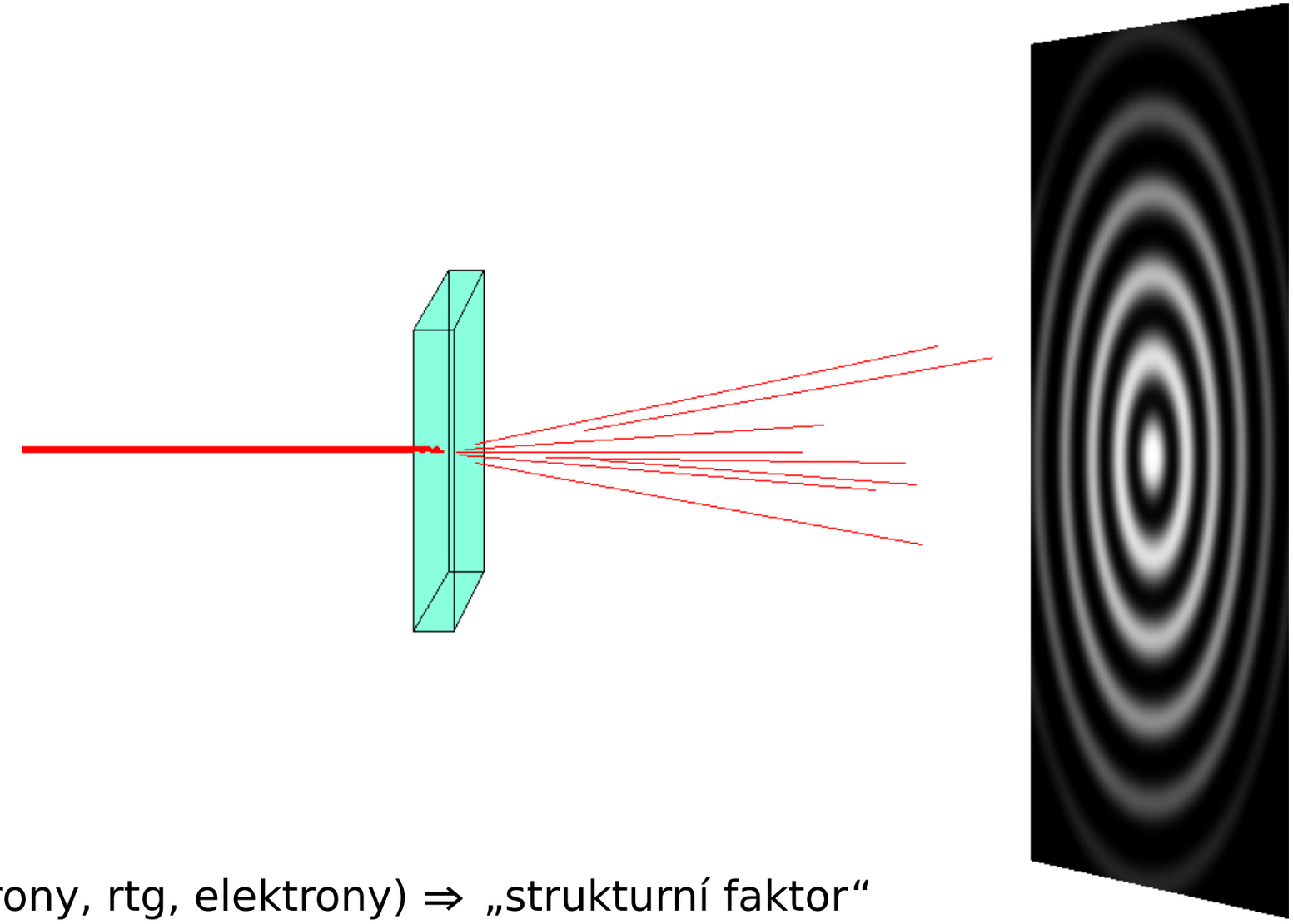






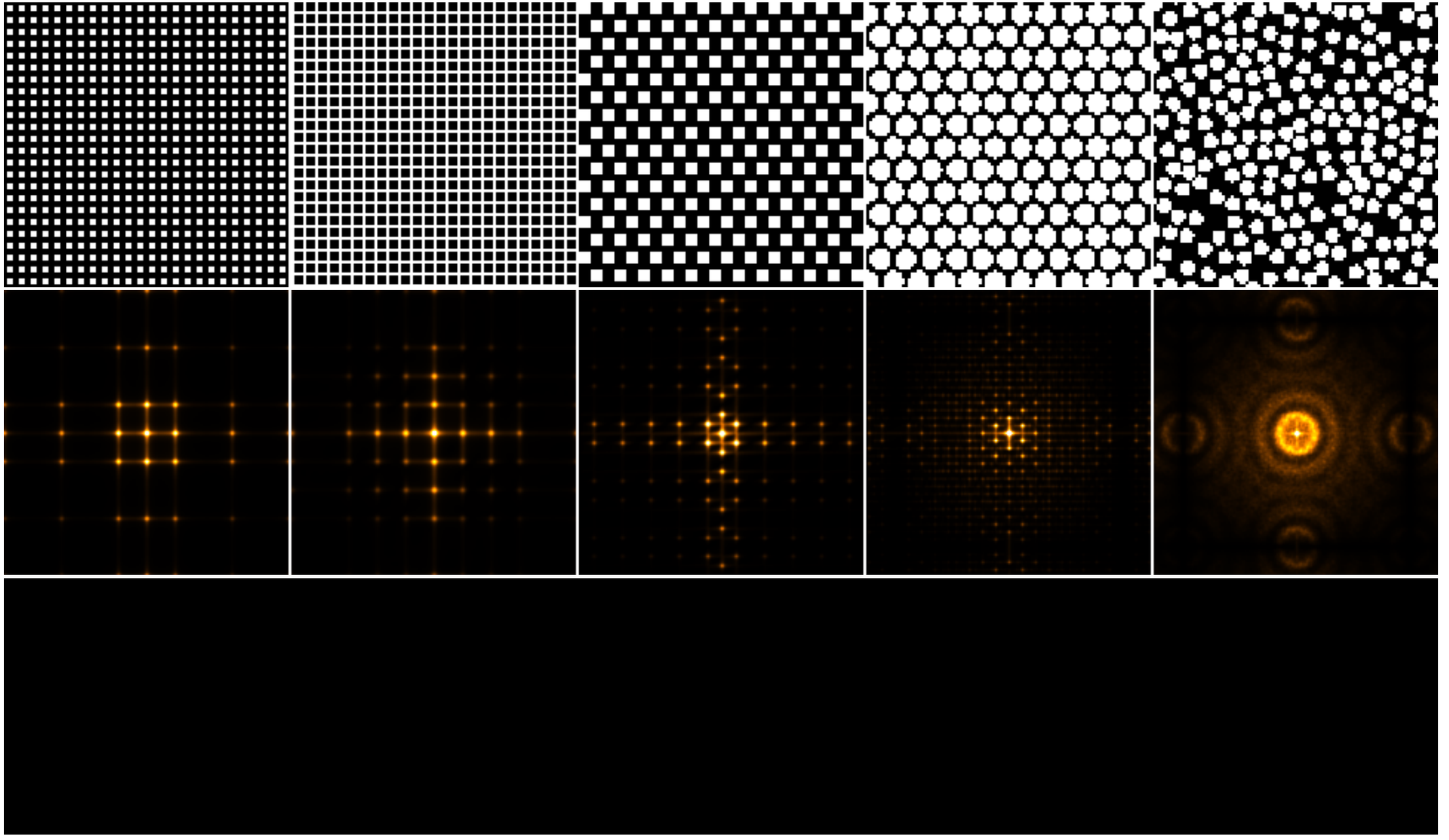


Jak získám strukturu – experiment

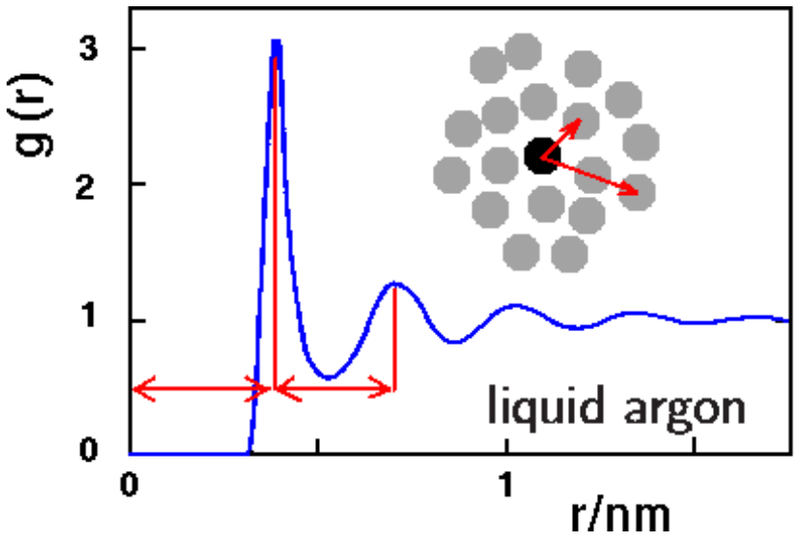


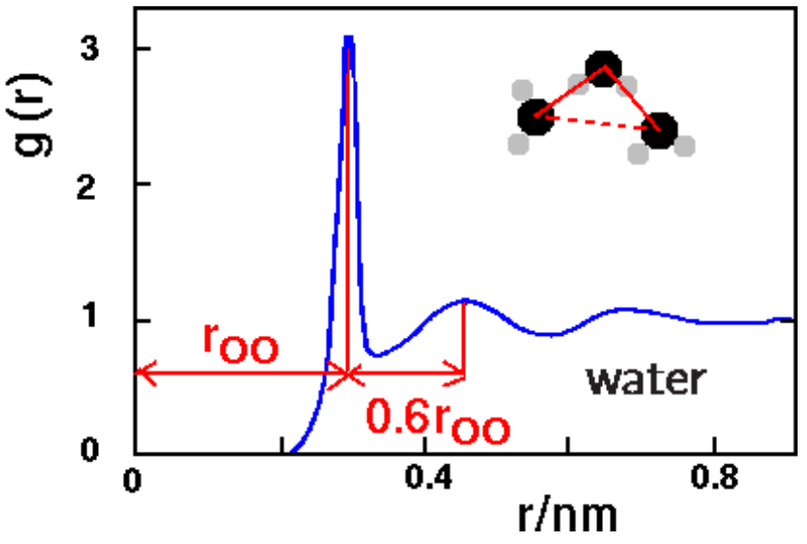
- Difrakce (neutrony, rtg, elektrony) ⇒ „strukturní faktor“
- inverzní Fourierova transformace ⇒ RDF

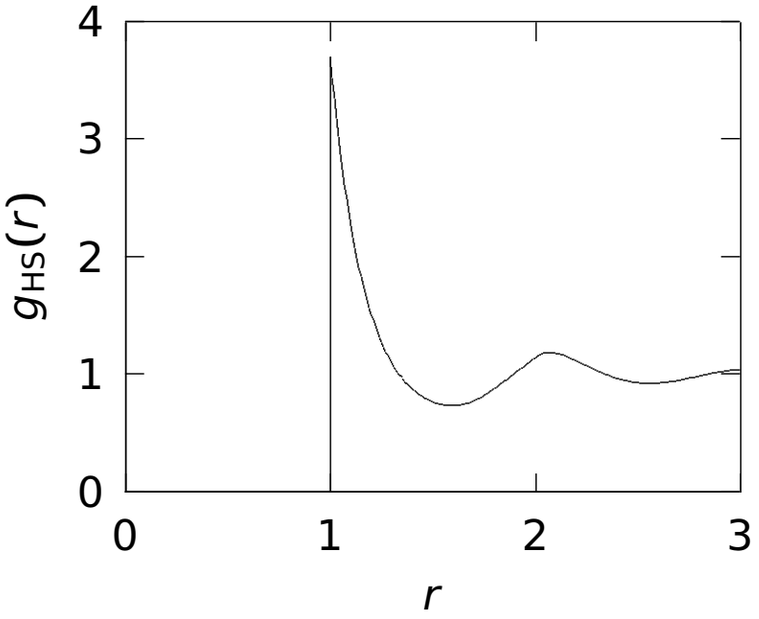
Jak získám strukturu?



Argon, tuhé koule, voda







- 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

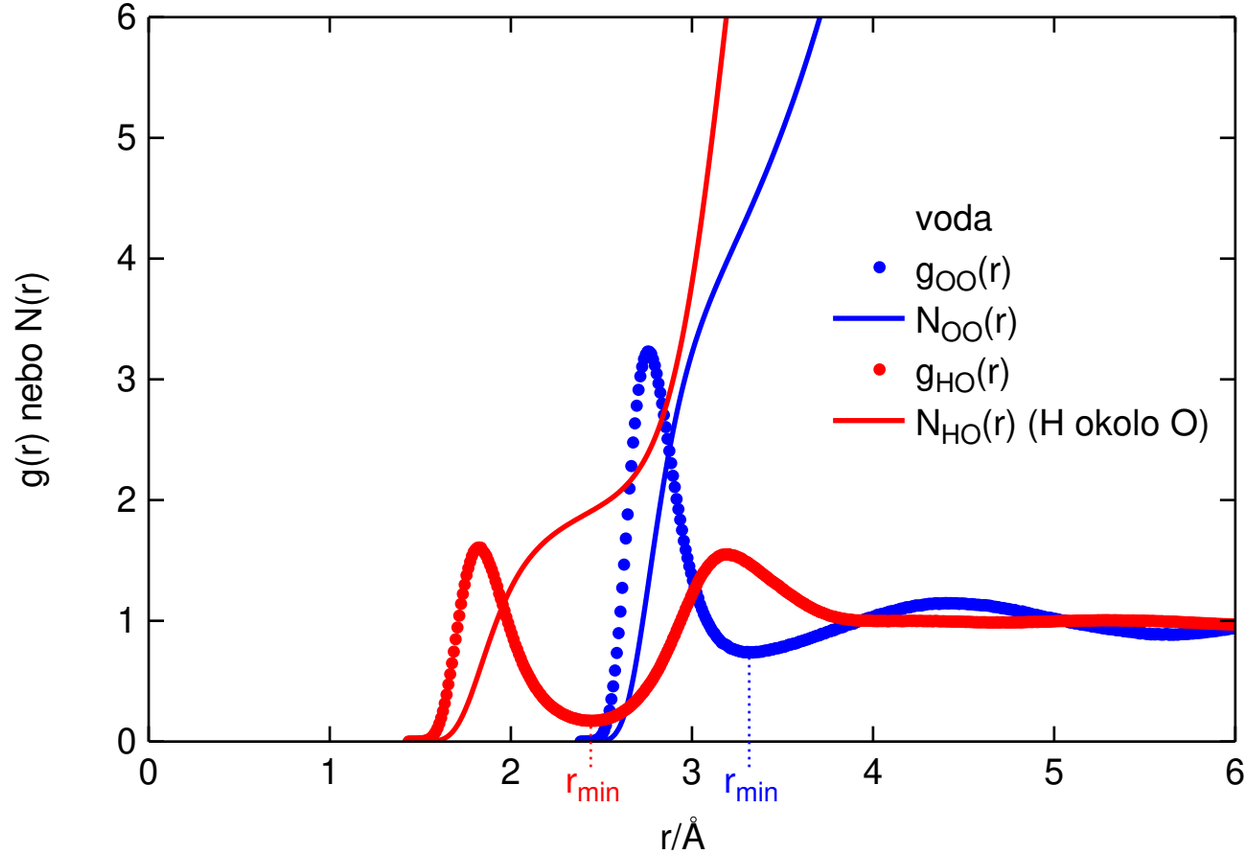
Kumulativní radiální distribuční funkce

Running coordination number, cumulative radial distribution function

$$N(r) = 4\pi\rho \int_0^r g(r')r'^2 \mathrm{d}r'$$

$\rho = N/V$ = číselná hustota

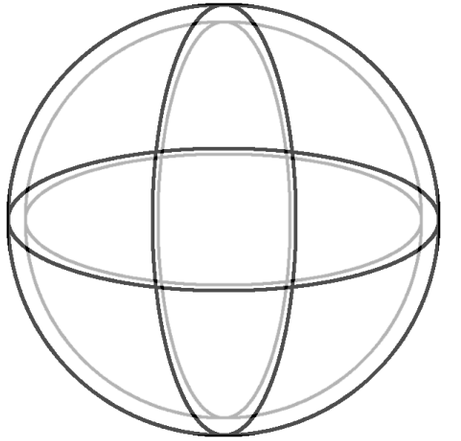
Hodnota $N(r_{\mathrm{min}})$ (r_{min} = první minimum na RDF) = „koordinační číslo“ = průměrný počet molekul ve slupce



RDF ze simulace – jednoduše

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

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



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 započetli všechny páry jen jednou):

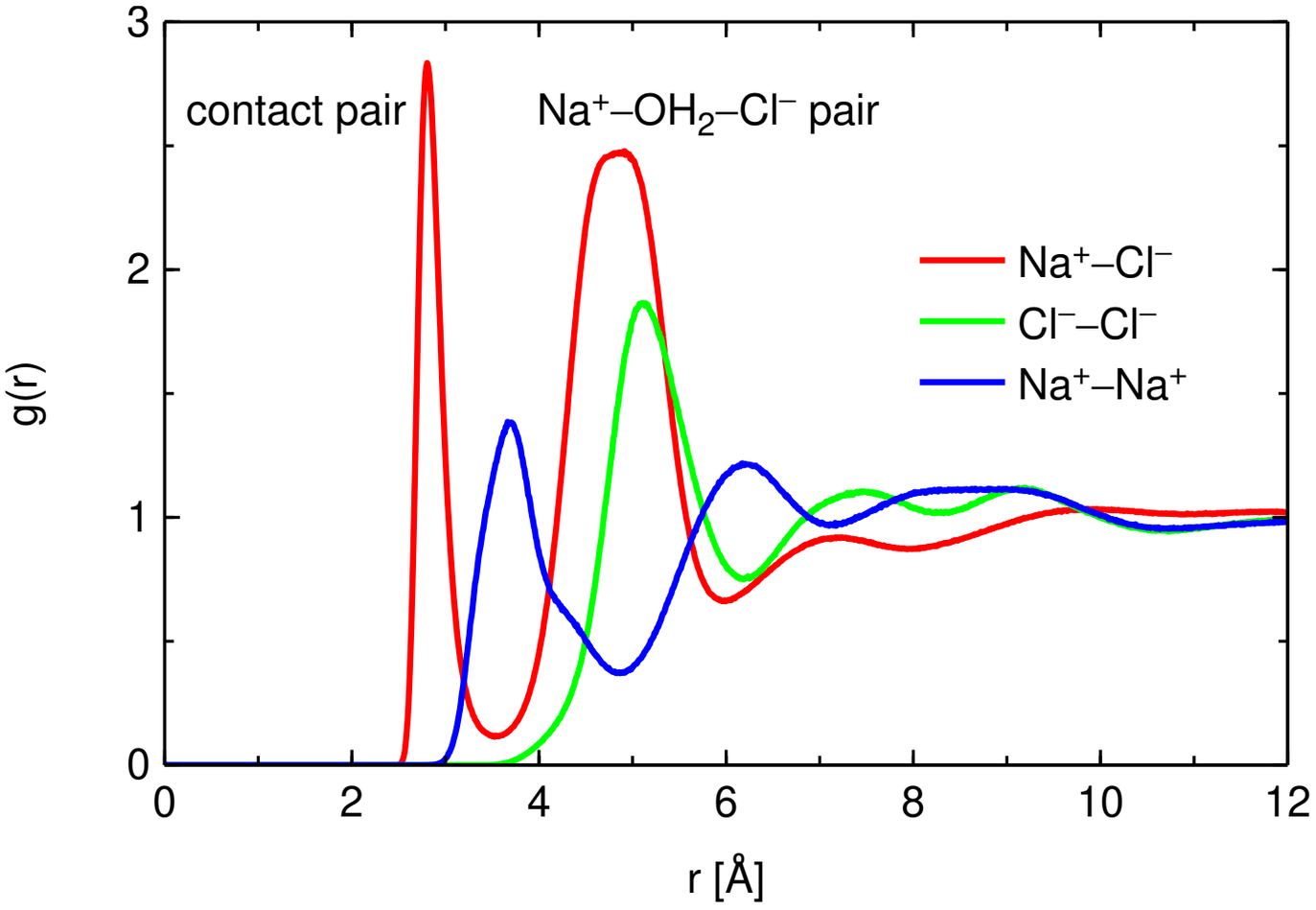
$$\mathcal{N}_i^{\text{id. plyn}} = \frac{N}{2}\rho \Delta V_i$$

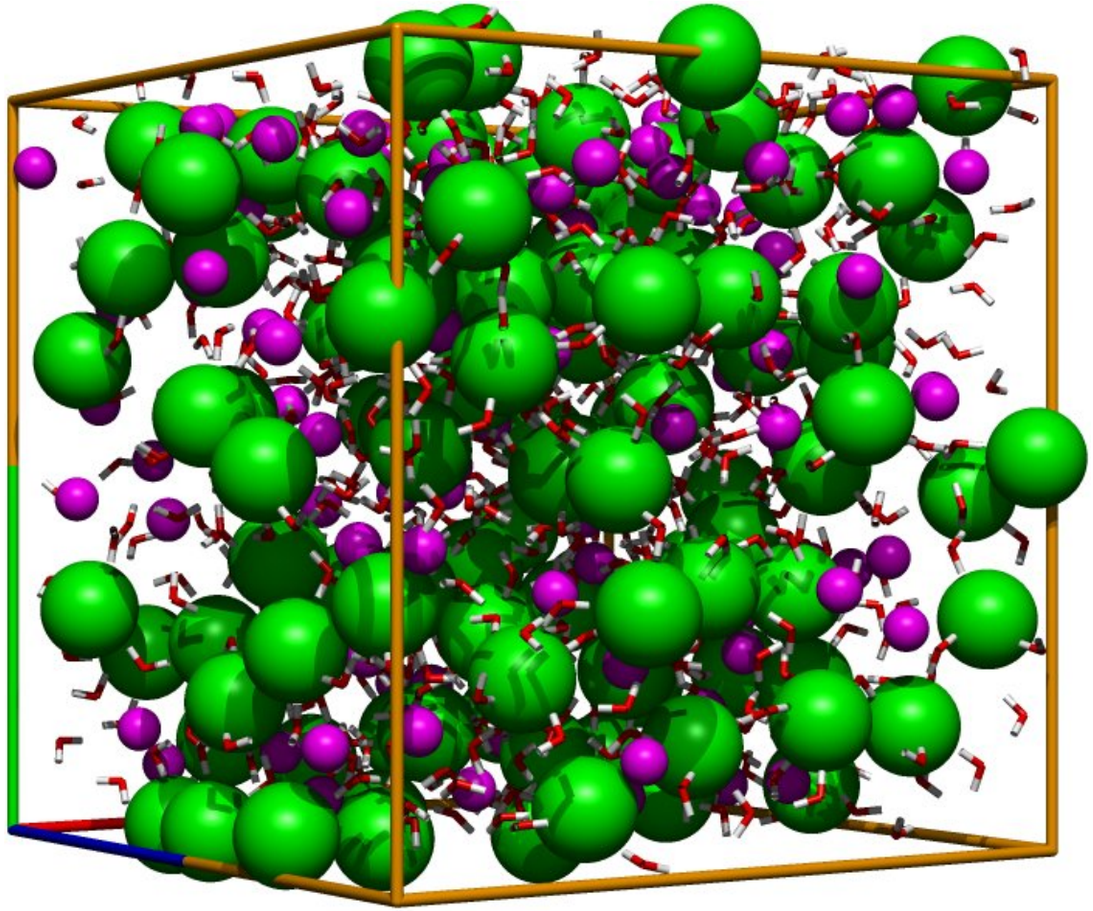
Radiální distribuční funkce:

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

Další příklad – solanka

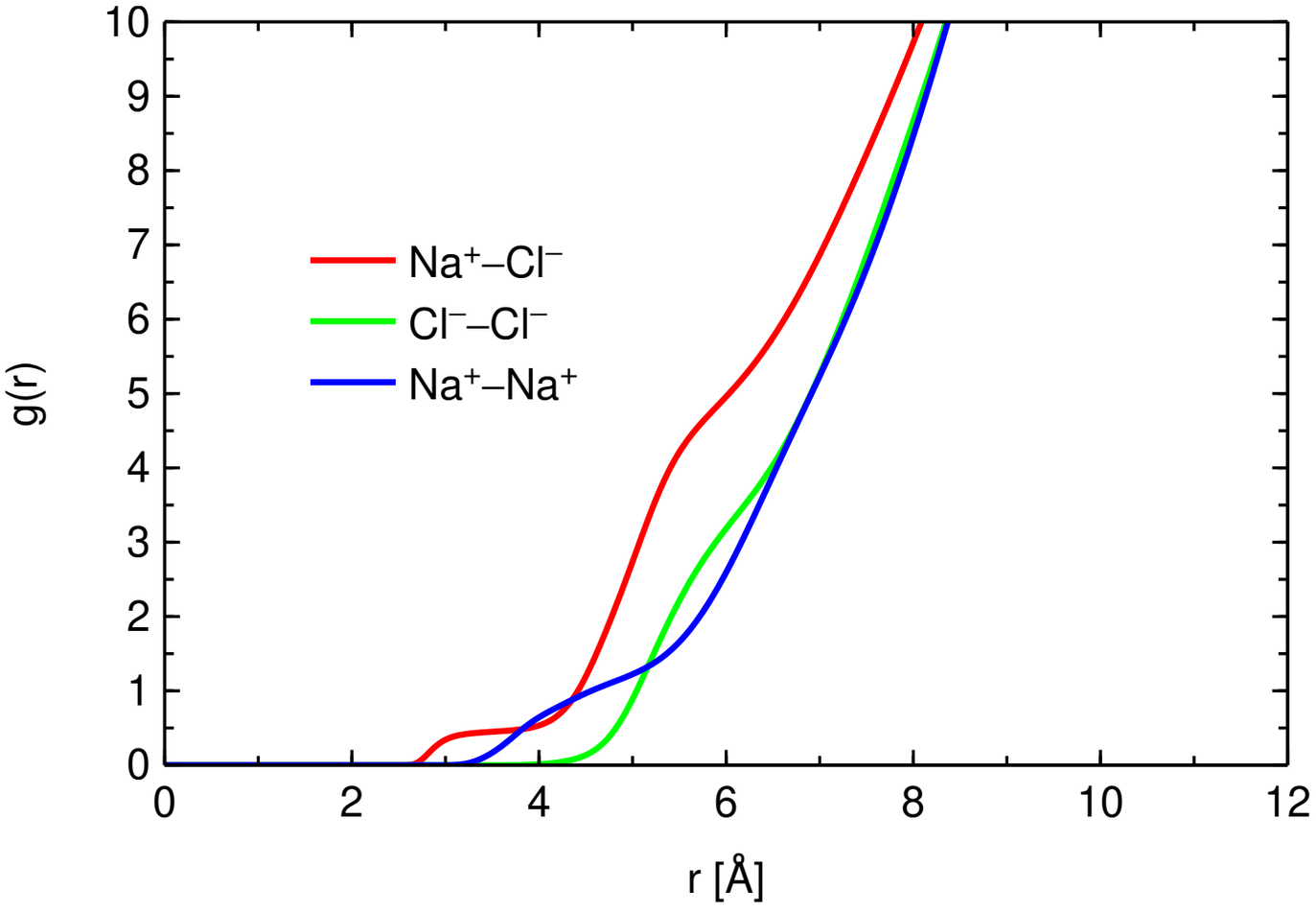
RDF přesyceného (10.5 mol/kg) roztoku NaCl:

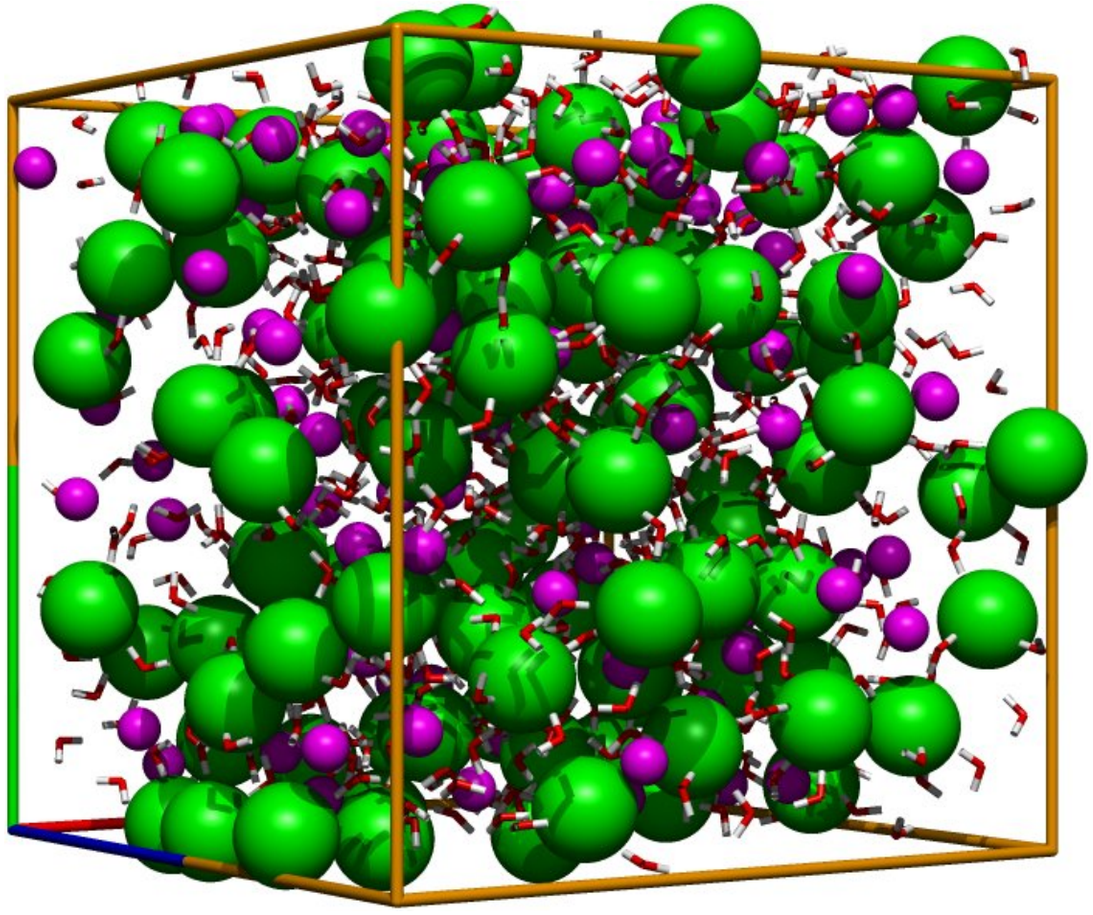




Další příklad – solanka

Koordinační čísla přesyceného (10.5 mol/kg) roztoku NaCl:





SIMOLANT – instalace (Windows)

Instalace SIMOLANTa (Windows):

- Google 🔍 simolant nebo odkazy:
  - https://github.com/kolafaj/SIMOLANT
    → executables
  - http://old.vscht.cz/fch/software/simolant
- Stáhněte `simolant-win.zip`
- Vytvořte složku a rozbalte
  Nespouštějte přímo z `simolant-win.zip`
  - nefungovala by nápověda
  - nenašli byste uložené soubory
- Spusťte `simolant.exe`

Tipy:

- Spočtená data se exportují do protokolů `simolant.txt` a `simolant.csv` s desetinnou tečkou, oddělovačem v CSV souboru je čárka. Chcete-li pro česky lokalizovaný software desetinnou čárku a oddělovač v CSV středník, zaklikněte comma v panelu “Measure” (až zezelená: comma).[a]
- Pokud SIMOLANT restartujete, staré verze `simolant.txt` a `simolant.csv` se se přepíšou novými verzemi. Chcete-li mít pořádek a změnit jméno exportu, použijte Menu: File → Protocol name..

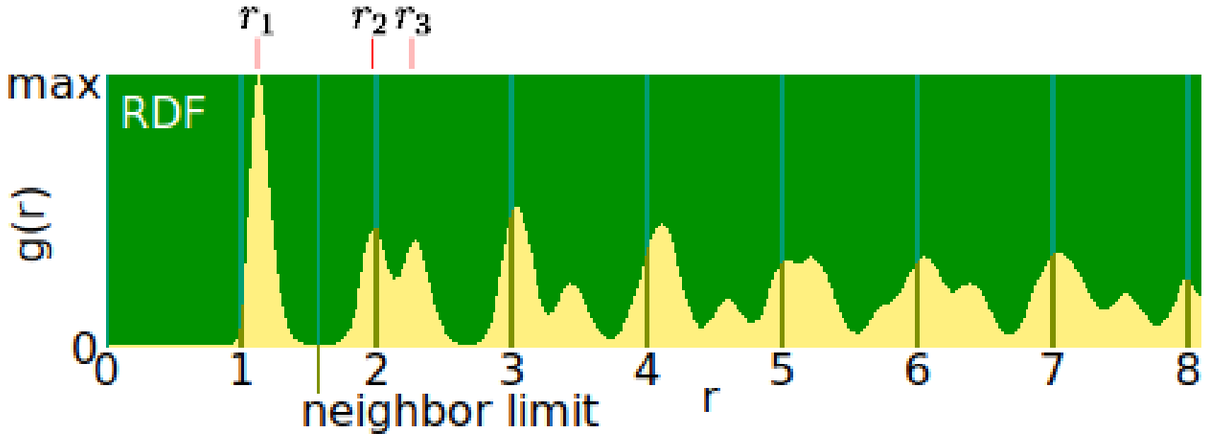
[a] SIMOLANT nedetekuje jazykové nastavení a nikdy nebude.

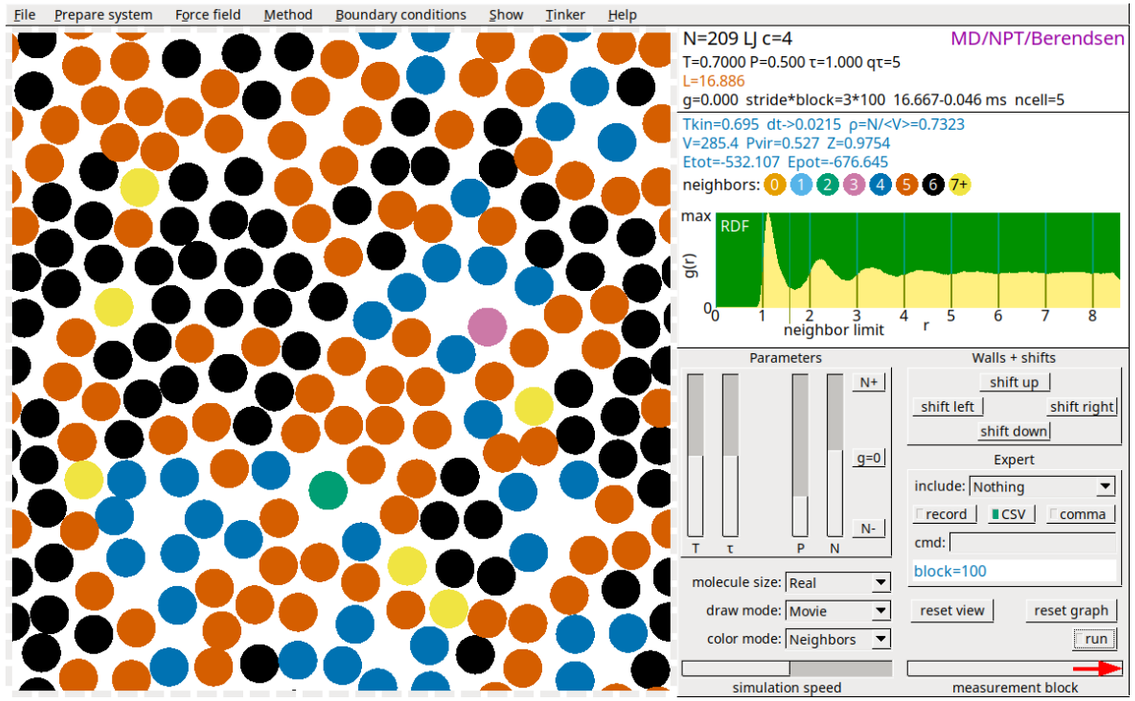
Vyzkoušejte si RDF sami

- Menu: Prepare system → Periodic liquid

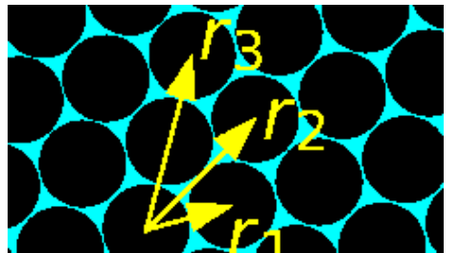
Graf RDF je škálován od 0 do maxima.

- Pro hladší křivky posuň slider “measurement block” na maximum (zvl. pro plyn).
- Zvyš/sniž teplotu (slider “T”).
  Můžeš také měnit tlak (slider “P”).
- Nastav teplotu na maximum ($T = 5$): zůstane jen nízký první pík.
- Sniž teplotu na asi 0.4, abys dostal* krystal.
- Pro téměř dokonalý krystal bez defektů zvol Menu: Prepare system → Periodic crystal. Opět zkus zahřát/ochladit. Měl* bys dostat:





- Zjevně $r_3/r_1 = 2$, protože r_3 je druhý soused. ●●●
- Obdobně $r_2/r_1 = \sqrt{3}$.



Radiální distribuční funkce v *NVT* souboru

3D (např. v periodických okrajových podmínkách), vhodné pro homogenní a isotropní kapalinu:

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

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

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

↑

Pomocí n-částicové distribuční funkce:

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

kde $\rho_1 = \rho$ v homogenní tekutině.

Normalizace a termodynamická limita (tekutina): $\lim_{N\to\infty, r\to\infty} g(r) = 1$

Počet částic okolo jedné vybrané v NVT „přes celý systém“ (představ si periodický):

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

Ideální plyn: $g(\vec{r}) = 1 - \frac{1}{N}$

Rozšíření (krátkodosahové potenciály): $\lim_{r\to\infty} g(r) = 1 - \frac{\kappa_T}{N\kappa_T^{\text{id. pl.}}} + \mathcal{O}(1/N^2)$, kde κ_T = kompresibilita

Výpočet RDF v simulacích – vědecky

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

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

$$r_i = i\Delta r, \; i = 1, \ldots, i_{\max}$$

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

neboli opět

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

Korelační funkce a termodynamika

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

Reziduální vnitřní energie:

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

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

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

Tlak:

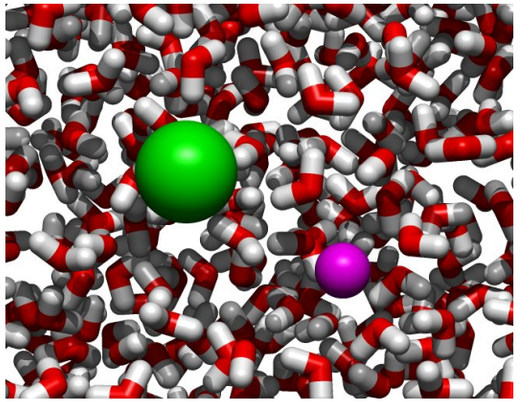
$$\frac{\beta P}{\boldsymbol{\rho}} = 1 - \frac{2\pi}{3} \beta \boldsymbol{\rho} \int g(r) u'(r) r^3 \mathrm{d}r$$

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

Case study: RDF and PMF in infinite dilution. 1. Direct simulation

The potential of mean force (PMF) between two particles (ions) in a solution is

$$U_{\mathrm{PMF}}(r) = -RT \ln g(r).$$

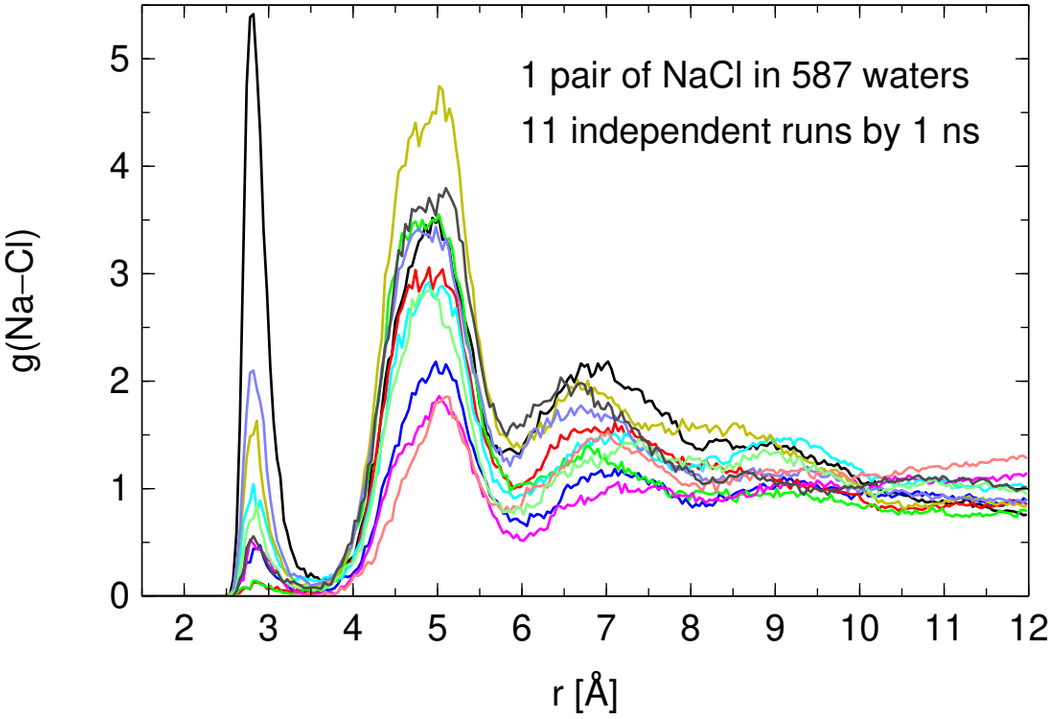


Calculating $g(r)$ or $U_{\mathrm{PMF}}(r)$ in **infinite dilution** is demanding:

- poor statistics (only 1 pair of ions),
- possible barrier between contact and water-separated ion pairs.

Example: NaCl in water

- Force field: Joung–Cheatham NaCl + SPC/E water
- 1 pair of Na^+Cl^- in 587 water molecules (box 26 Å^3)
- $T = 300\,\mathrm{K}$, $\rho = 1002.5\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$
- mass repartitioning: equalization factor 0.8, $h = 2\,\mathrm{fs}$
- 1 measurement every 10 fs
- RDF range $c = 12\,\text{Å}$



RDF+PMF. 2. Why is it so inaccurate?

Barrier crossing:

- $g_{\min} \approx 0.1 \Rightarrow 10\times$ typical time (in water $\approx 1\,\mathrm{ps}$) needed,
- it is not so bad, but worsens the time scale caused by diffusion

Diffusion:

- Experimental molar conductivities [$\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}$]: $\lambda_\oplus = 0.00501, \lambda_\ominus = 0.00763$
- Approximate mutual conductivity (not so important): $\lambda = \sqrt{\lambda_\oplus^2 + \lambda_\ominus^2}$
- (Mutual) diffusion coefficient: $D = \lambda RT/F^2 = 2.4 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$
- Distance to travel: $d = c/2$ ($c = \mathrm{cutoff} = 12\,\text{Å}$)
- Typical diffusion time (1D approx.): $t = d^2/2/D = 70\,\mathrm{ps}$

Both phenomena together cause poor convergence in time scale $t \times 10 \sim 1\,\mathrm{ns}$

RDF+PMF. 3. Metadynamics $h(r) = 1$

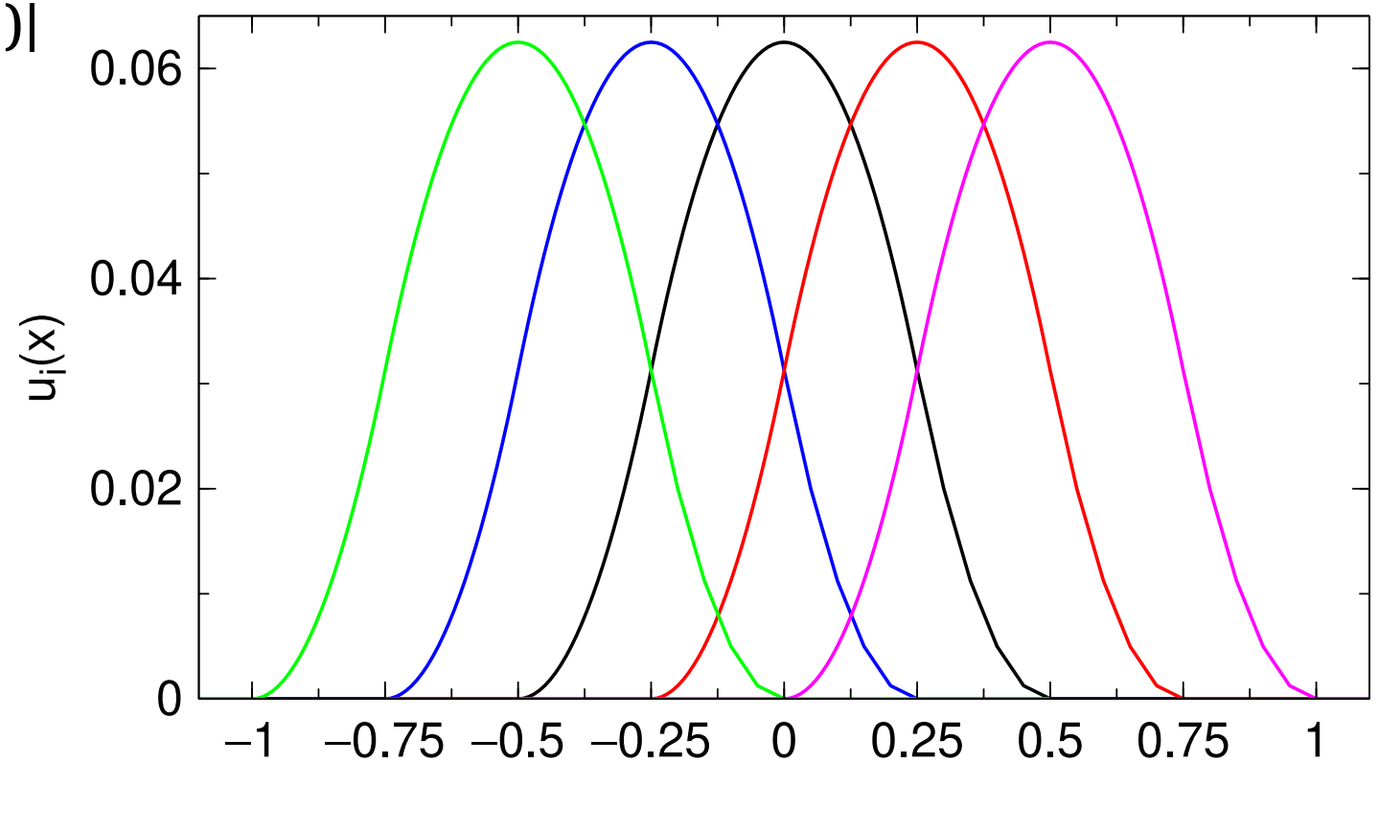
Generalized coordinate: $r = |\vec{r}(\mathrm{Na}^+) - \vec{r}(\mathrm{Cl}^-)|$

The bias potential is

$$U_{\mathrm{bias}}(r) = \frac{1}{2d^2} \sum_{i=0}^{n_{\max}} A_i u(r - id),$$

where $d = 0.25\,\text{Å}$ and

$$u(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } x < -2d, \\ (2d + x)^2/2 & \text{for } x \in [-2d, -d], \\ d^2 - x^2/2 & \text{for } x \in [-d, +d], \\ (2d - x)^2/2 & \text{for } x \in [+d, +2d], \\ 0 & \text{for } x > +2d \end{cases}$$

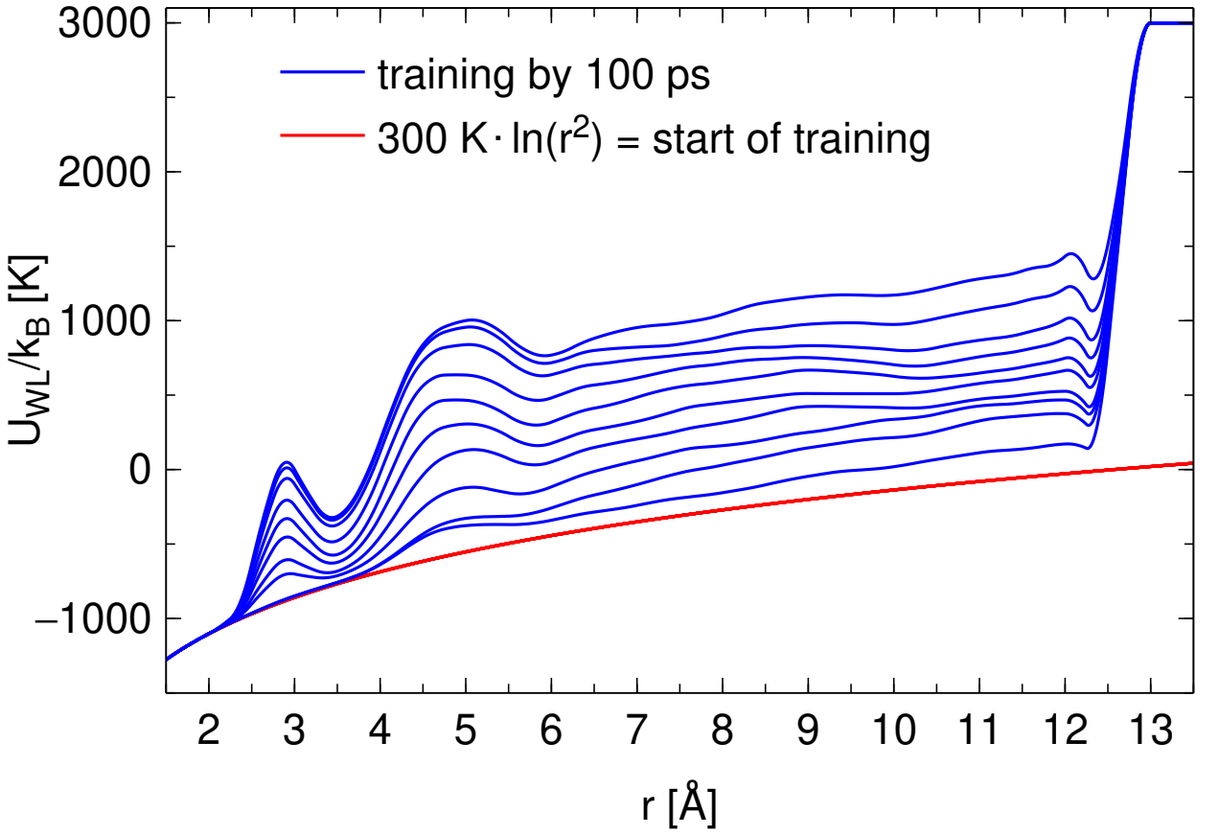


Wang–Landau update: $A_i \mathrel{+}= (d - x) \cdot \dfrac{\omega}{h(r)}, \quad A_{i+1} \mathrel{+}= x \dfrac{\omega}{h(r)}, \quad i = r/d$ (1)

- Starting from a basin $U = 0$ inside wall $A_{n_{\max}} = 3000\,\mathrm{K}$
- ω selected so that the basin fills to 40% of $A_{n_{\max}}$
- Simple version: $h(r) = 1$ (the density of Cartesian points will be included later)
- Opposite possibility: $h(r) = 4\pi r^2$ (see below)

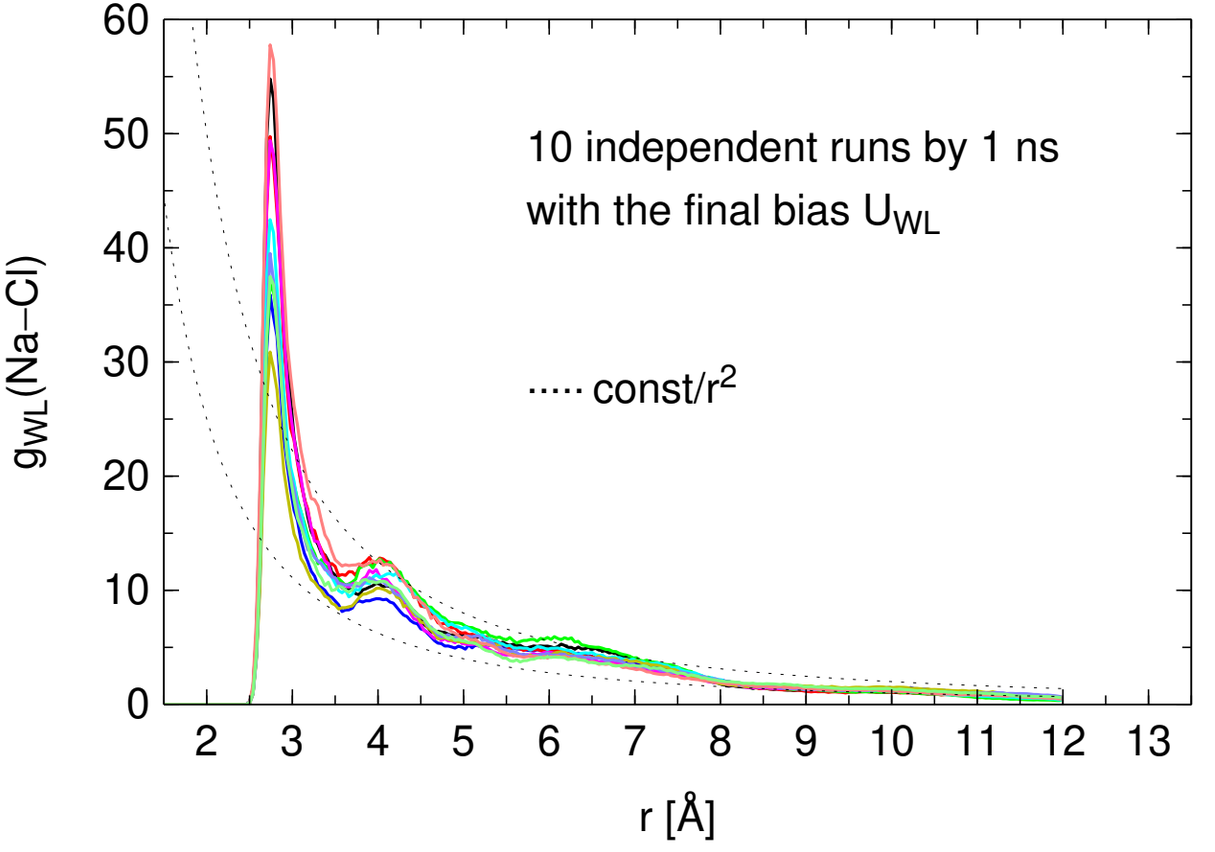
RDF+PMF. 4. Metadynamics $h(r) = 1$ raw results

Training $U_{WL} \approx U_{PMF} + \text{const}$, total time = 1 ns



- The convergence is slow.
- Does not matter, faster runs with bias will follow.

Raw radial distribution function with the bias



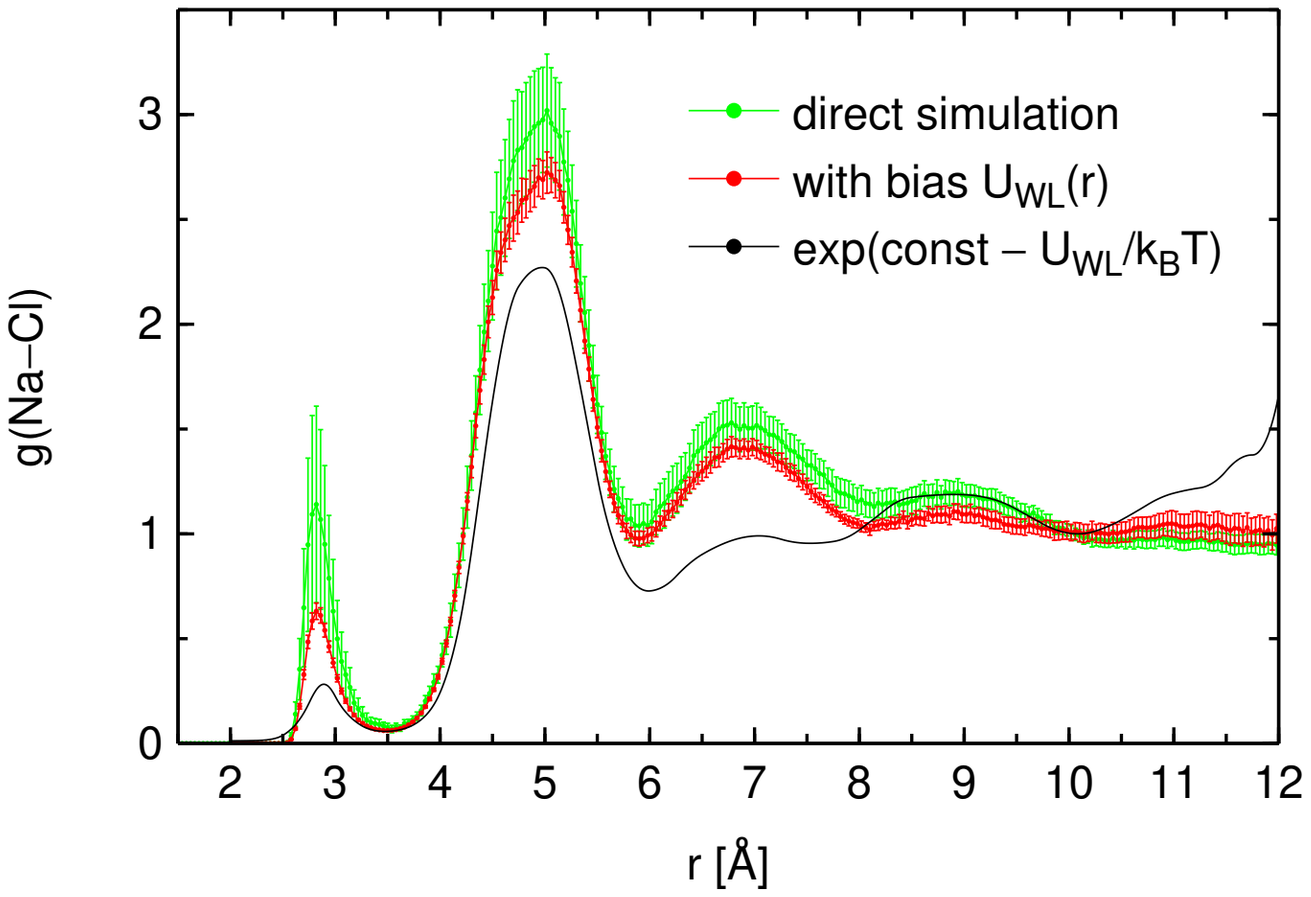
- The difference from const/r^2 is due to discretization, peaks appear for large dU_{PMF}/dr.
- Finer grid would be problematic close to cation–anion contact.

RDF+PMF. 5. Metadynamics $h(r) = 1$ final results

- — 10 independent $g(r)$'s with the bias, multiplied by $\exp(-U_{WL}/k_BT)$ and shifted to $g(10\,\text{Å}) = 1$
- — direct simulation
- RDF grid 0.04 Å, standard errors from 11 or 10 blocks
- Both methods are based on 11 ns trajectories (comparable times)

Summary:

- Wang–Landau is more accurate at short separations.
- For long r, the accuracy is comparable.
- Sampled uniformly: half samples $r < c/2$, half samples $r > c/2$.
- Short separations are oversampled!

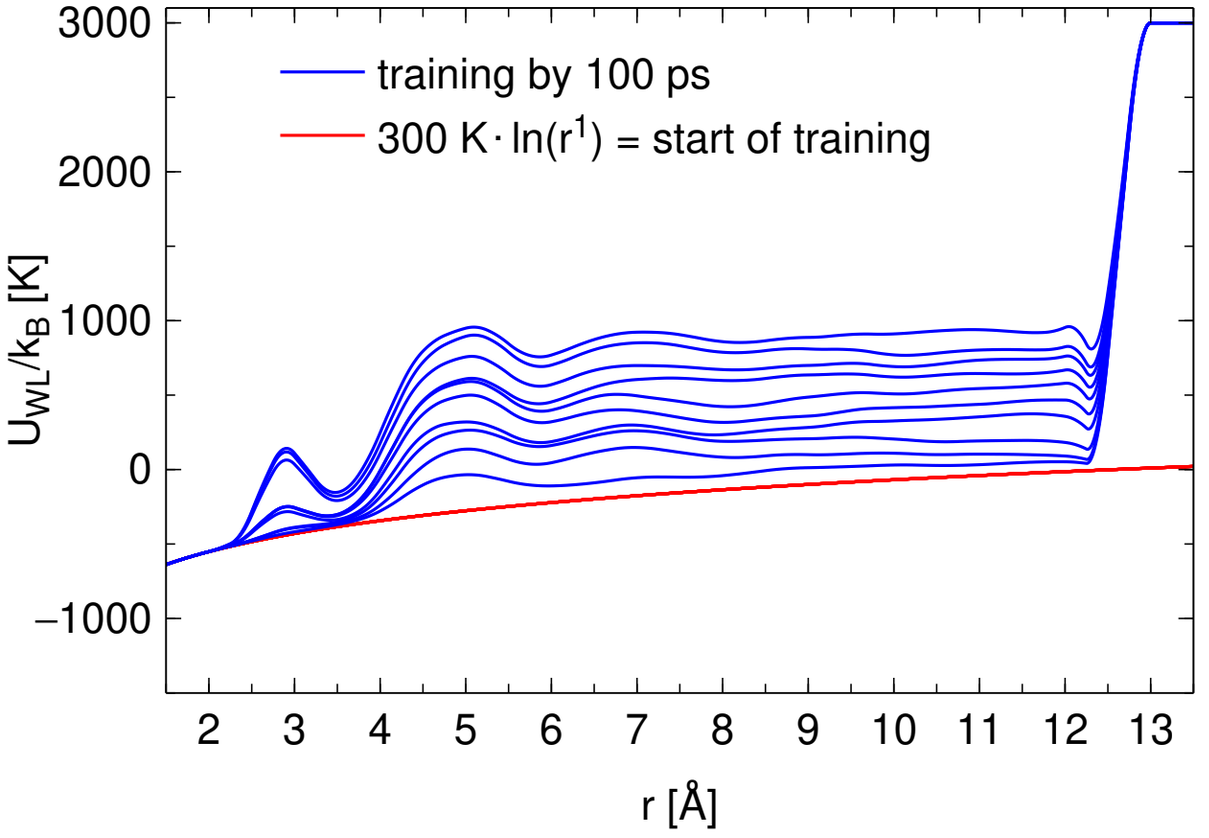


Can we do it better?

- Yes, let's try pre-bias $h(r) = r$ in (1)!
- $h(r) = r^2$ (correct Cartesian volume element) would oversample long separations

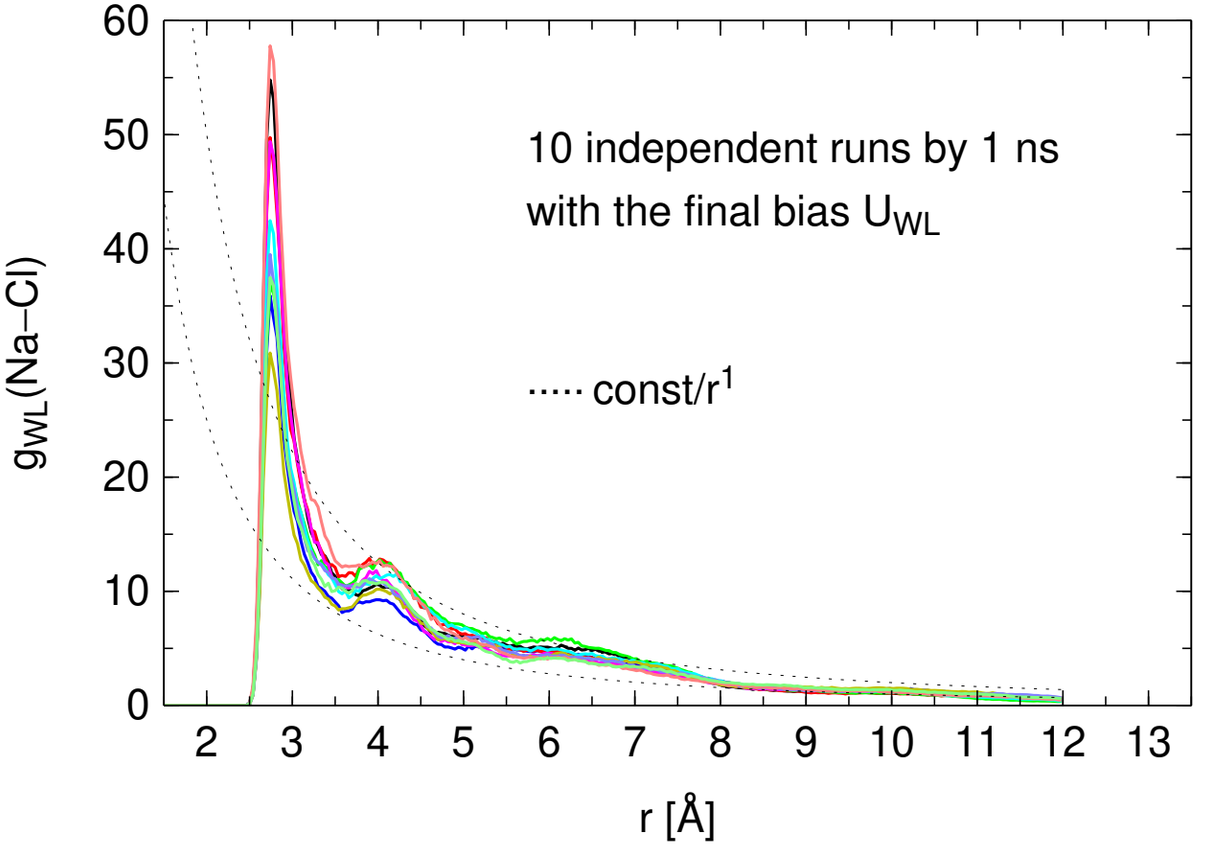
RDF+PMF. 6. Metadynamics $h(r) = r$ raw results

Training $U_{WL} \approx U_{PMF} + \text{const}$, total time = 1 ns



- The convergence is slow at short separations.

Raw radial distribution function with the bias



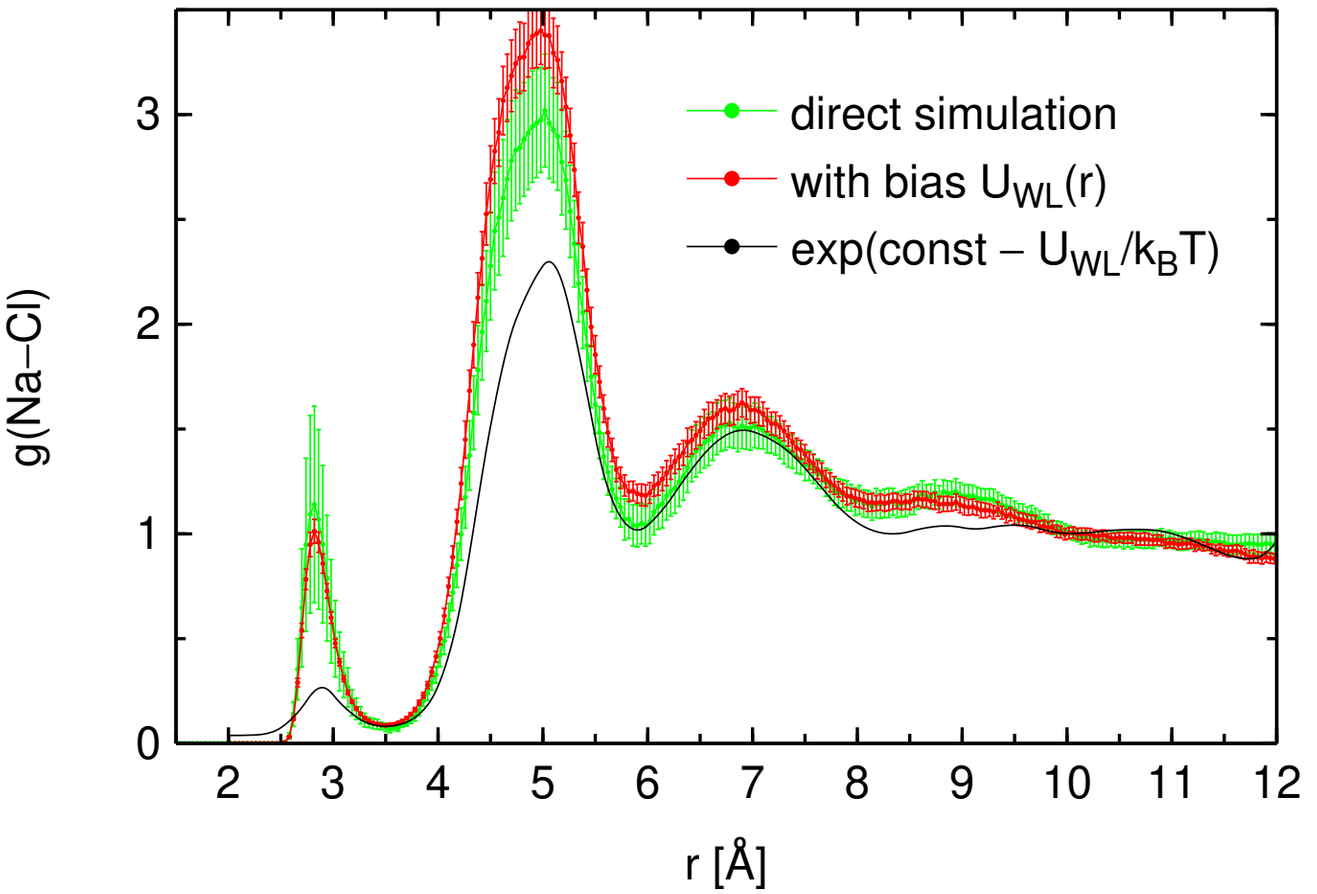
- The difference from const/r^2 is due to discretization, peaks appear for large dU_{PMF}/dr.
- Finer grid would be problematic close to cation–anion contact.

RDF+PMF. 7. Metadynamics $h(r) = r$ final results

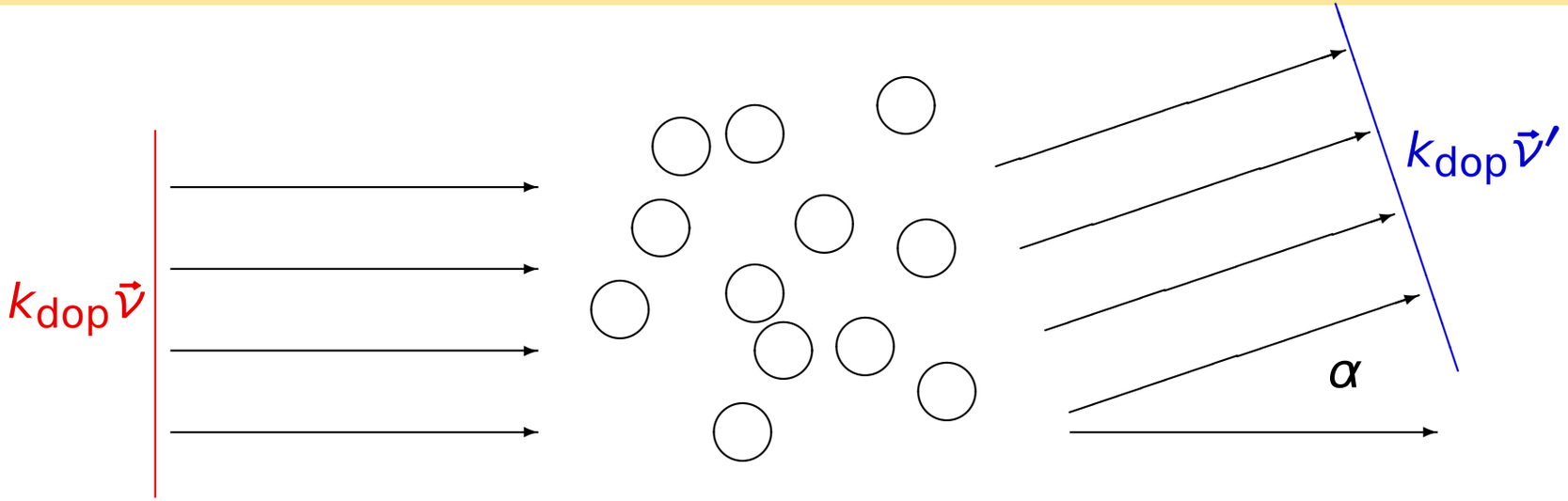
- — 10 independent $g(r)$'s with the bias, multiplied by $\exp(-U_{WL}/k_BT)$ and shifted to $g(10\,\text{Å}) = 1$
- — direct simulation
- RDF grid 0.04 Å, standard errors from 11 or 10 blocks
- both methods are based on 11 ns trajectories (comparable times)

Summary:

- Accuracy is spread more uniformly over distances.



Strukturní faktor



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

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

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

kde

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

Strukturní faktor

Vlny rozptýlené od všech atomů interferují:

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

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:

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

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

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

Strukturní faktor a RDF

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

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

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

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

$$
S(\vec{k}) - 1 = \boldsymbol{\rho} \int_V [g(\vec{r}) - 1]\cos(\vec{k}\cdot\vec{r})\mathrm{d}\vec{r} \overset{V\to\infty}{=} \boldsymbol{\rho} \int [g(\vec{r}) - 1]\cos(\vec{k}\cdot\vec{r})\mathrm{d}\vec{r}
$$

Strukturní faktor a RDF

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

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

použijeme 3D inverzní Fourierovu transformaci

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

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

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

Limita pro $k \to 0$:

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

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

Izotropní strukturní faktor

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

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

Opačná Fourierova transformace se získá obdobně:

$$
\boldsymbol{\rho}[g(r) - 1] = \frac{1}{8\pi^3} \int [S(\vec{k}) - 1] \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) \, \mathrm{d}\vec{k} = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty \sin(kr)[S(k) - 1] \, k \mathrm{d}k
$$

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

$S(k)$ ze simulací

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

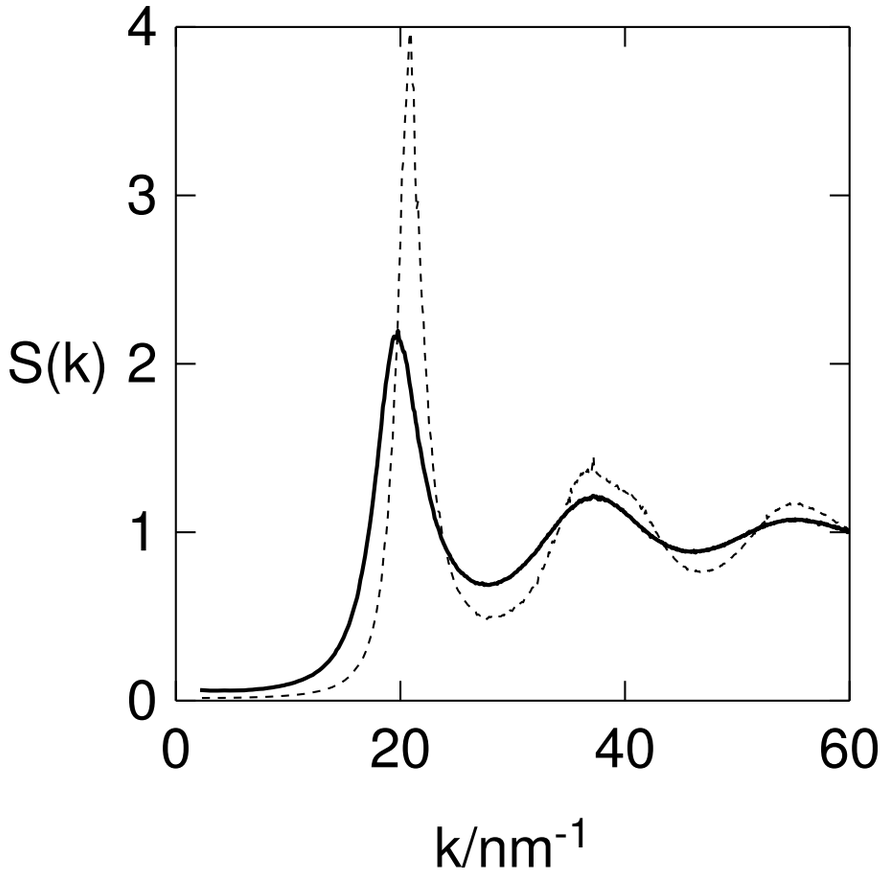
$$S(k) = \sum_{k=|\vec{k}|} S(\vec{k}) / \sum_{k=|\vec{k}|} 1$$

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.

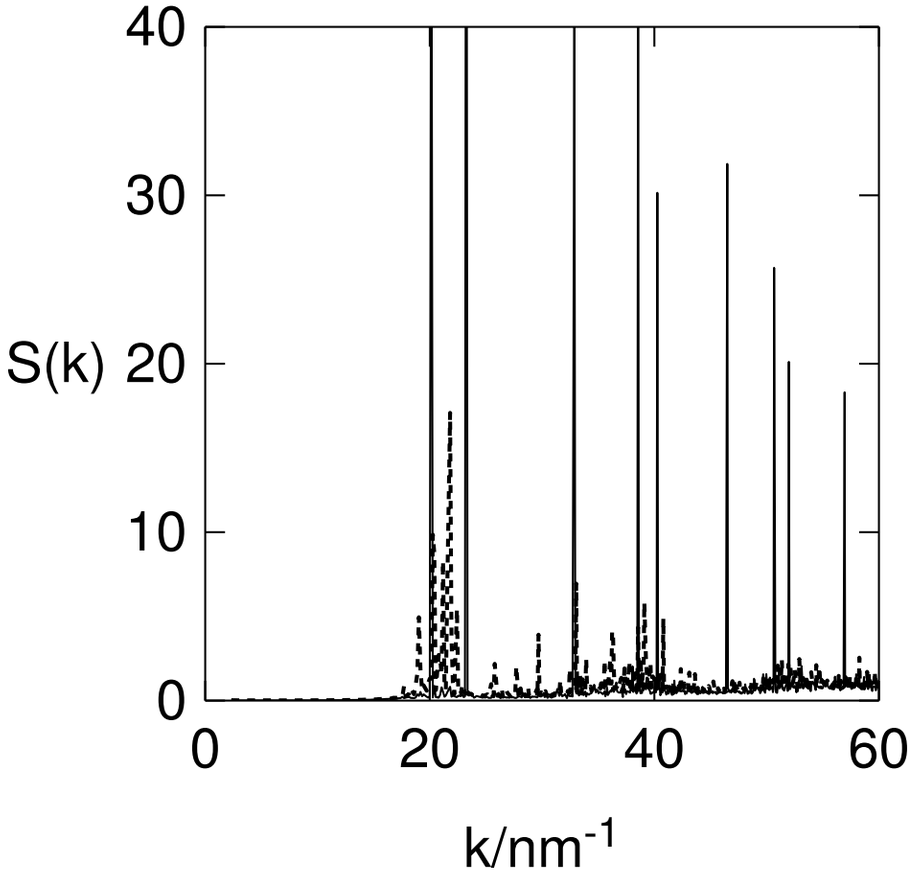
Podobně, 3D $S(\vec{k})$ lze získat inverzní Fourierovou transformací z RDF $g(\vec{r})$ a naopak.

- $S(k)$ 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

Strukturní faktor



— kapalina - - - sklo ($T = 0$)



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

Strukturní faktor pro víceatomový systém

Strukturní faktor pro „směs“ atomů, b_j = koherentní rozptylová délka pro bodový rozptyl (nukleární rozptyl neutronů), obecně integrujeme přes hustotu rozptylovatele (form factor)

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

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

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

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