

Korelační funkce:

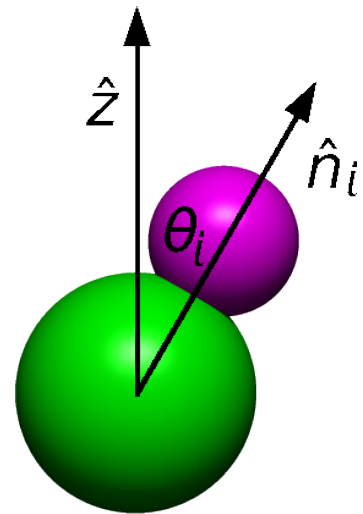
- Radiální distribuční funkce (též párová korelační/distribuční funkce), $g(r)$ = pravděpodobnost nalezení částice (od jiné částice) ve vzdálenosti r normalizovaná na ideální plyn
- Strukturní faktor (rozptyl → Fourierova transformace $g(r)$)
- Úhlová korelační funkce – pro malé nekulaté molekuly
- Časové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

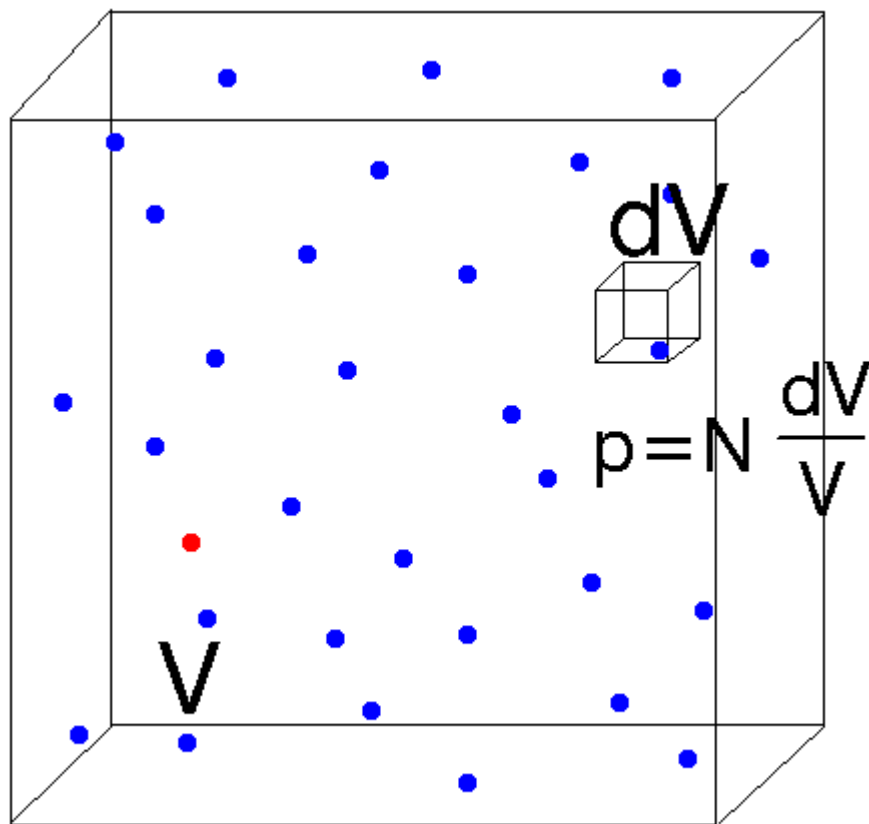
Parametry uspořádání

- Uspořádání ve směru osy \hat{z} : $\langle \sum_i \cos \theta_i \rangle$: \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:

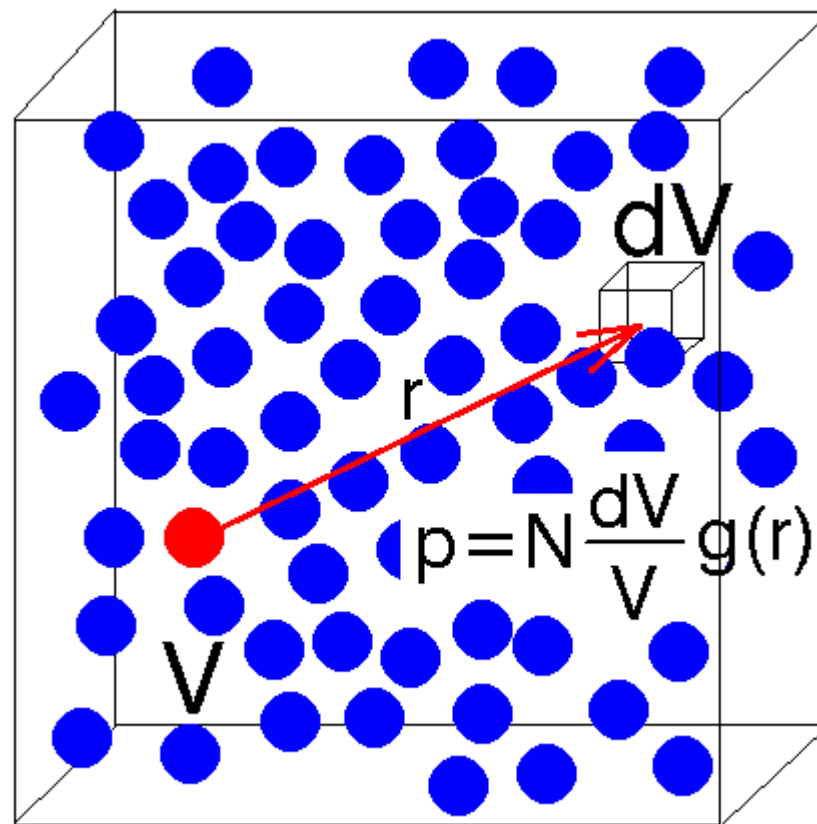
$$Q_{\alpha\beta} = \left\langle \sum_i \left(\frac{3}{2} \hat{n}_{\alpha,i} \hat{n}_{\beta,i} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right) \right\rangle, \text{ vlastní vektor od max. vlastního čísla} = \text{direktor}$$

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



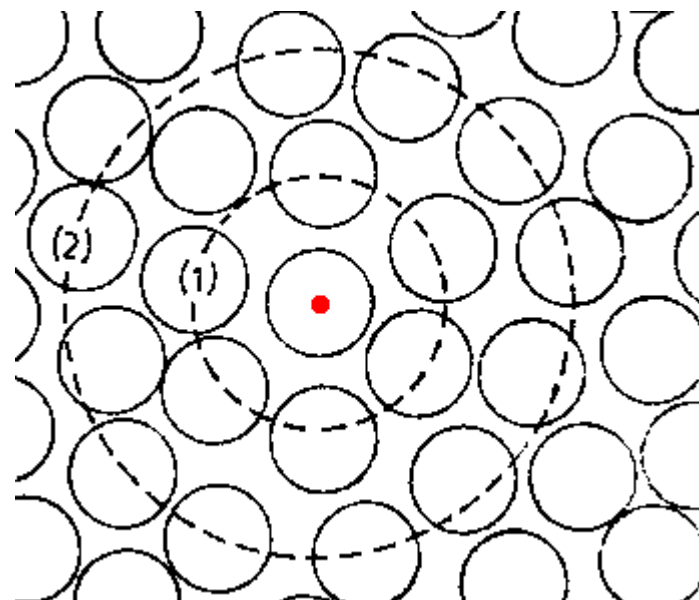
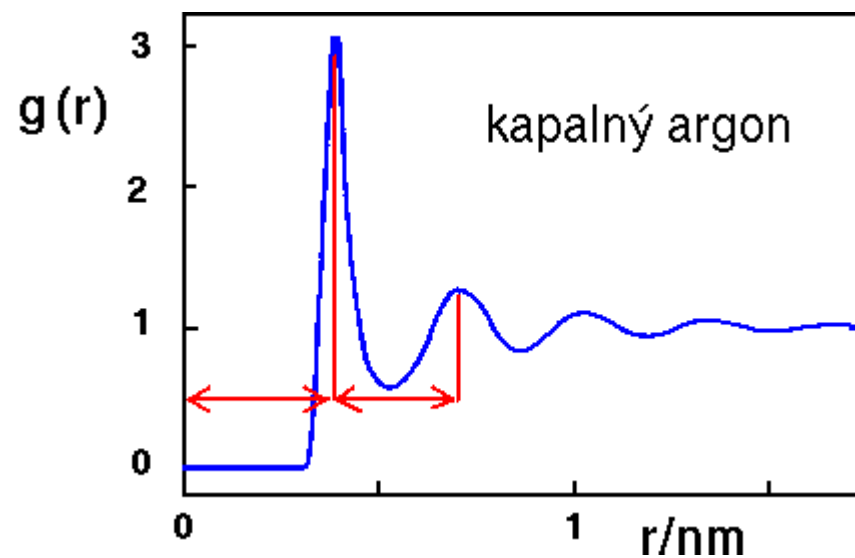
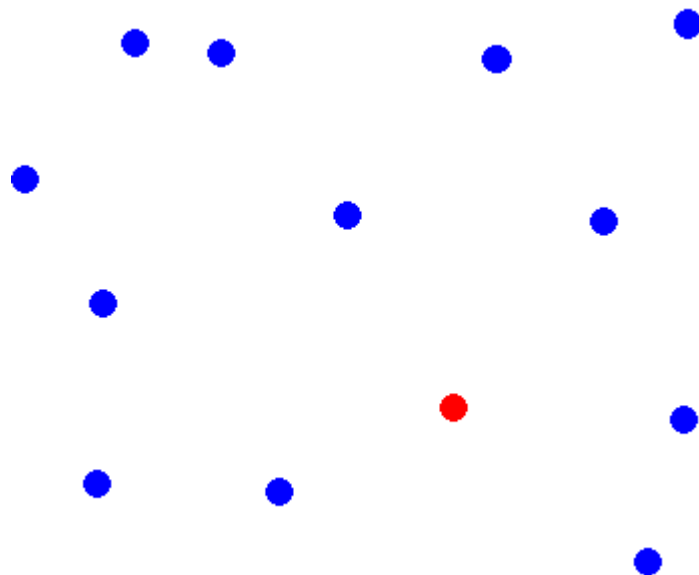
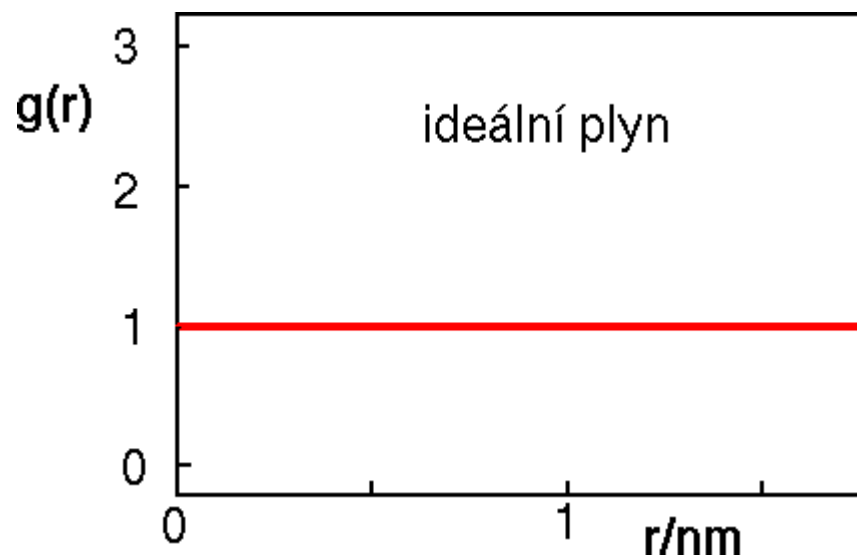


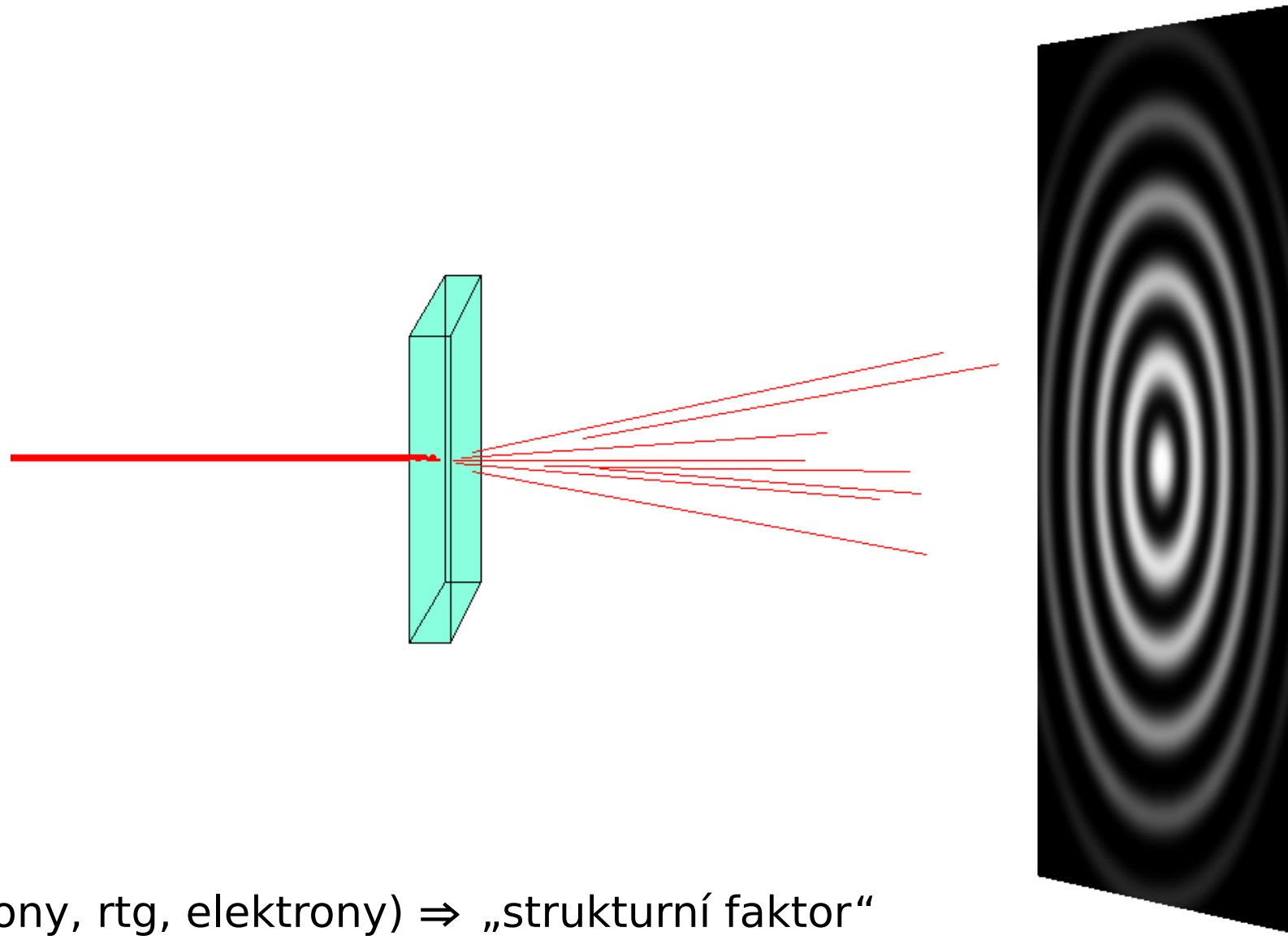
náhodně rozmístěné molekuly
(ideální plyn)



kapalina

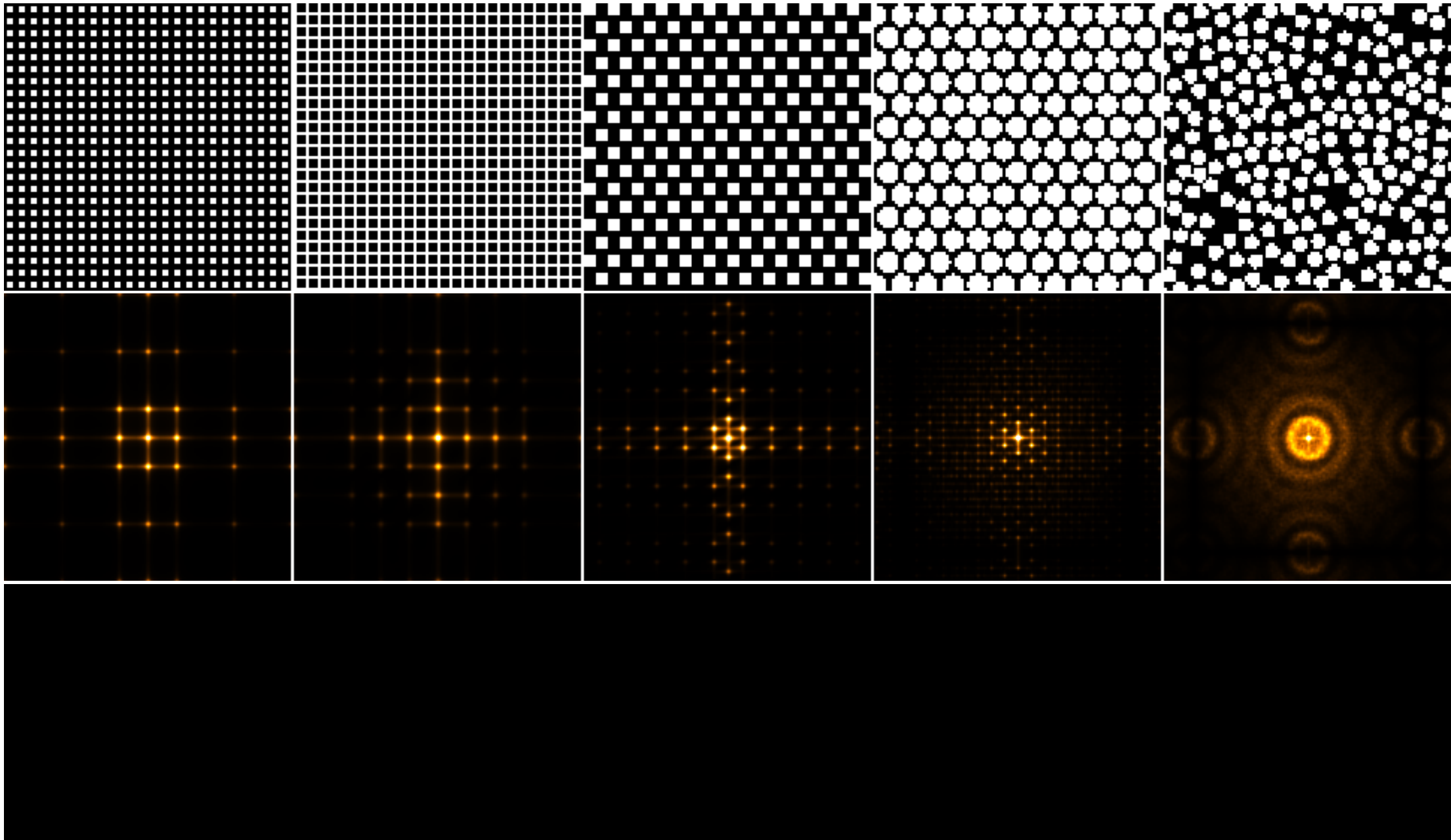
$g(r)$ = párová korelační funkce = radiální distribuční funkce
 = hustota pravděpodobnosti nalezení částice ve vzdálenosti r od jiné částice normovaná tak, že pro náhodně rozmístěné molekuly vyjde 1

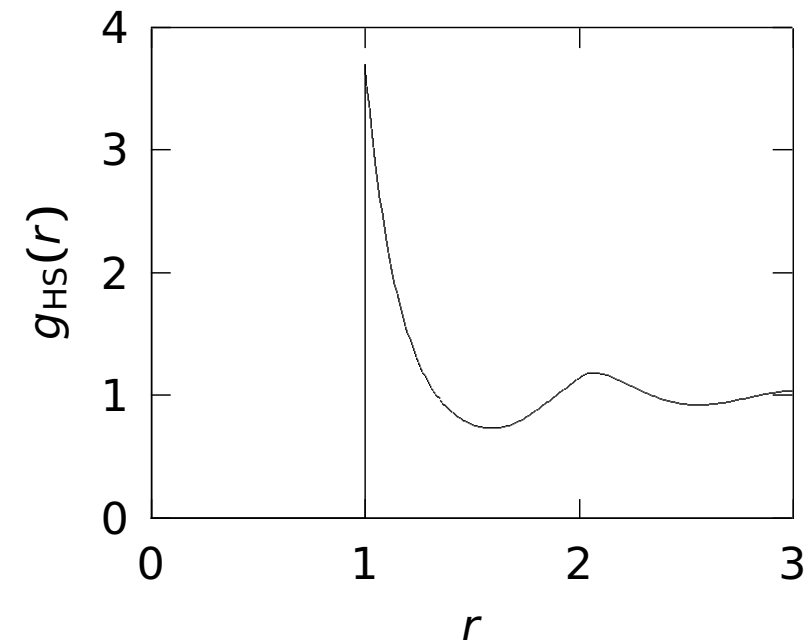
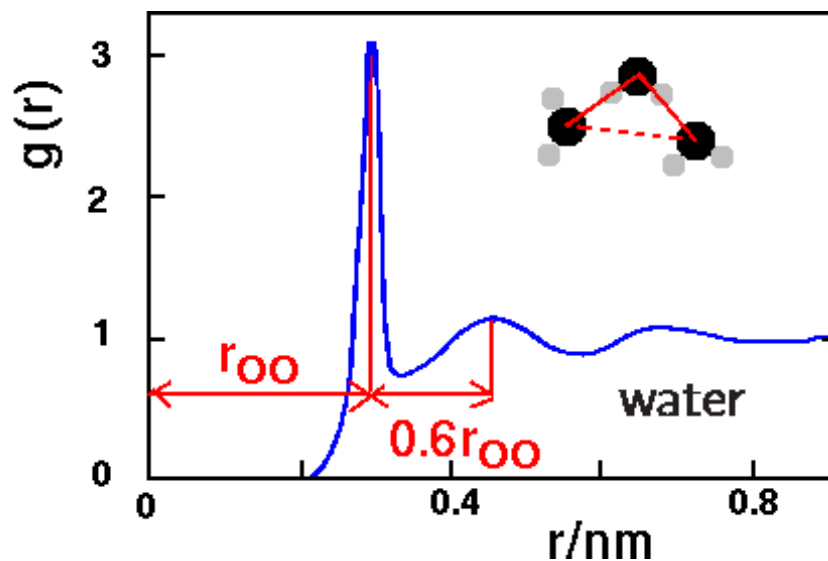
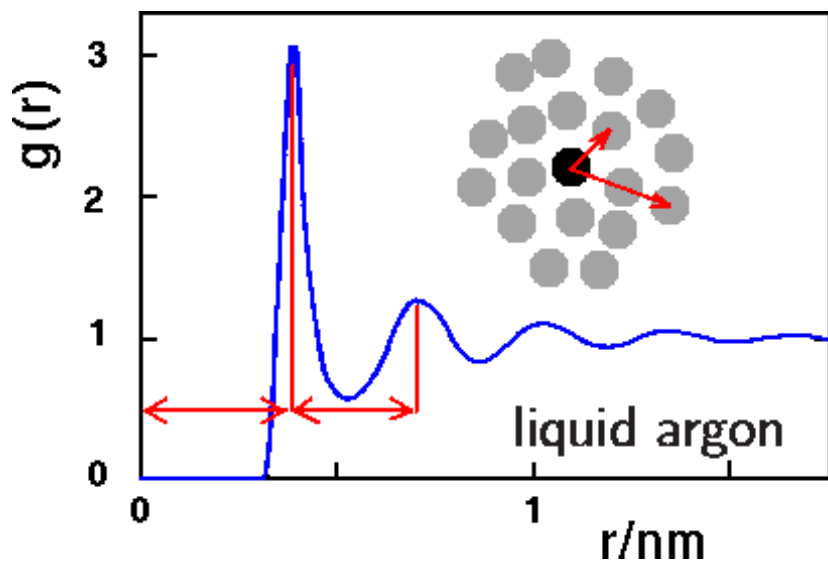




● Difrakce (neutrony, rtg, elektrony) \Rightarrow „strukturní faktor“

● inverzní Fourierova transformace \Rightarrow RDF





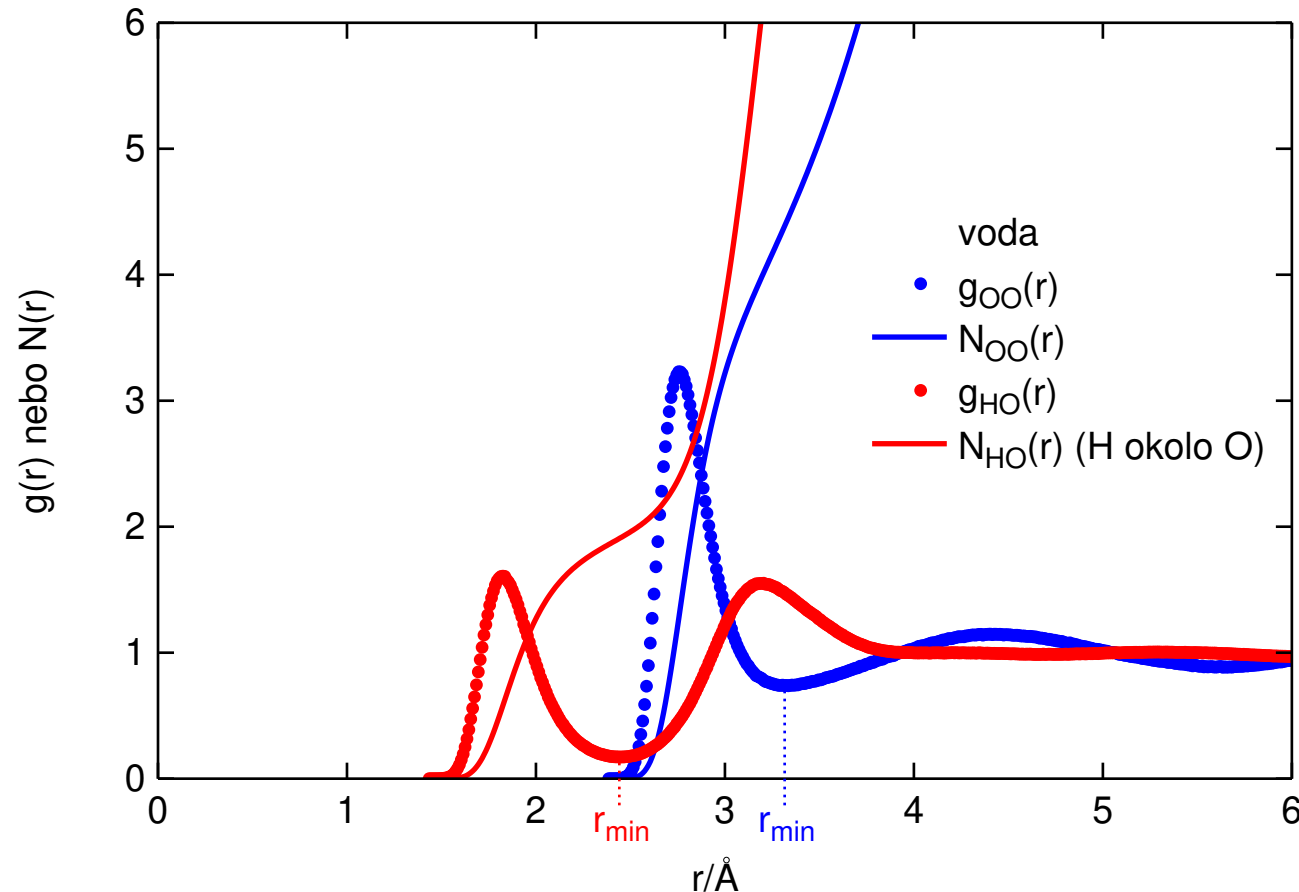
- Struktura jednoduché tekutiny (kapalný argon) je organizovaná po slupkách
- Struktura vody je dána tetraedrickou geometrií vodíkových vazeb
- Ve vzdálenosti několika molekulových průměrů jsou již molekuly nekorelované – pohybují se nezávisle

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

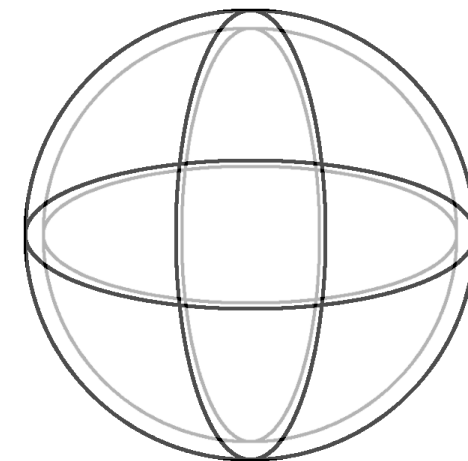


Histogram počtu párů částic, \mathcal{N}_i , takových, že

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

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, $\rho = N/V$):

$$\rho \Delta V_i$$

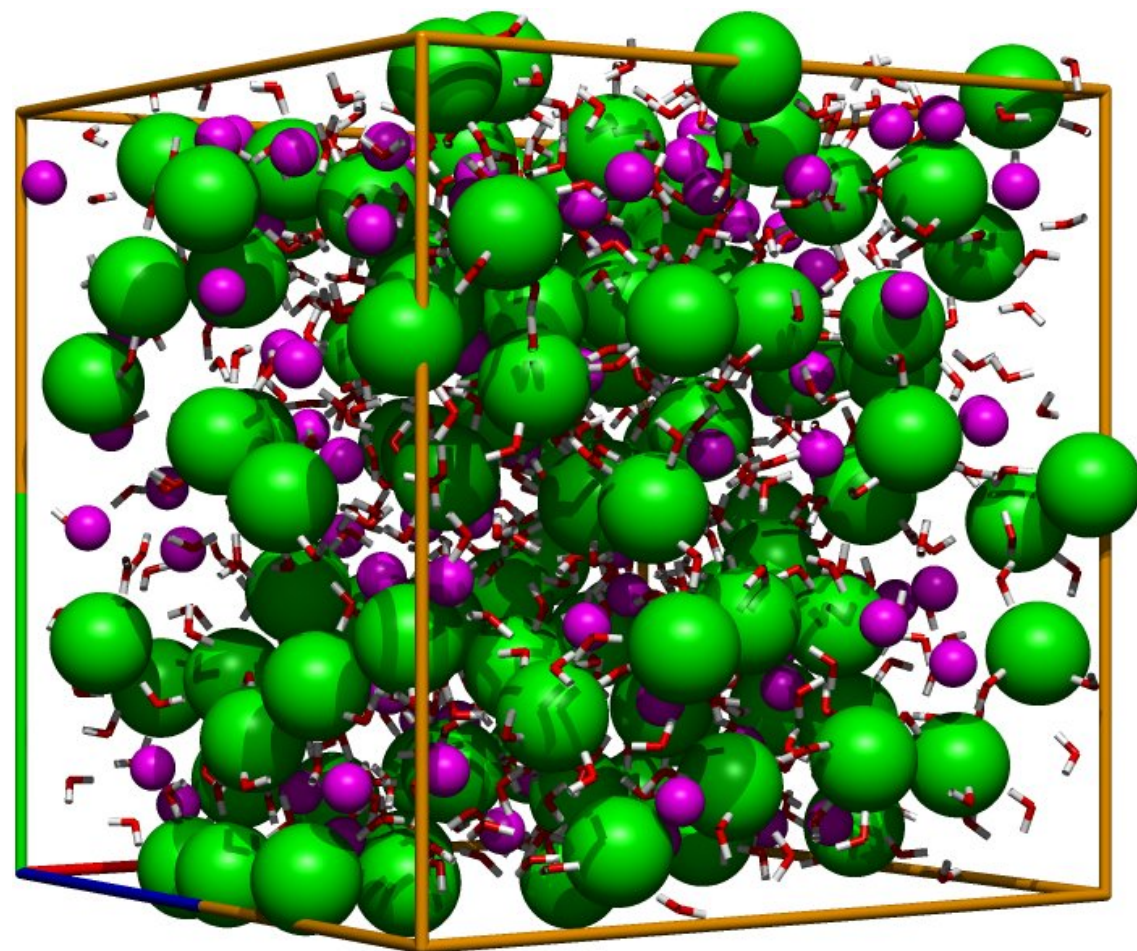
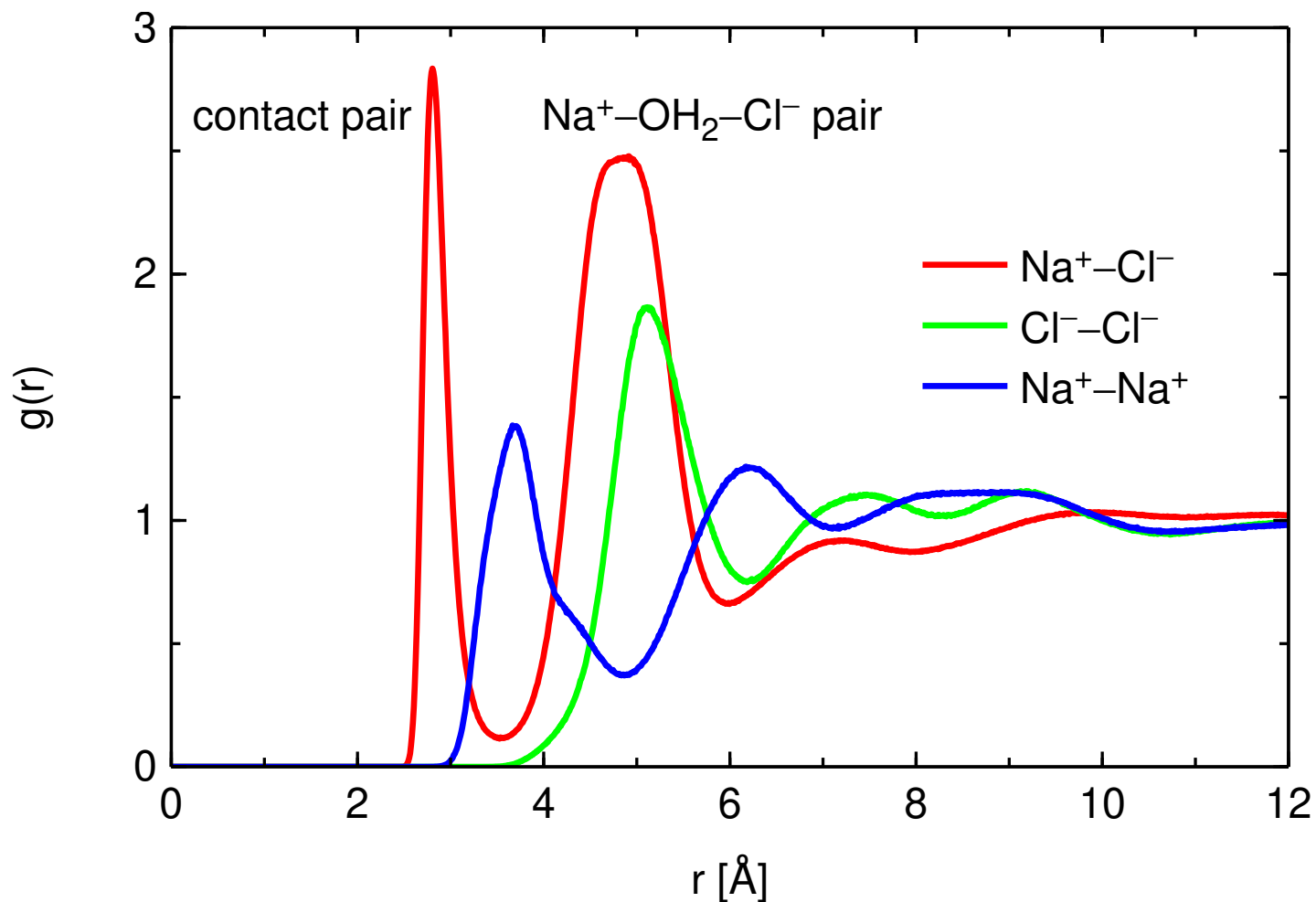
Součet přes všechny částice (1/2 abychom započítali všechny páry jen jednou):

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

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!

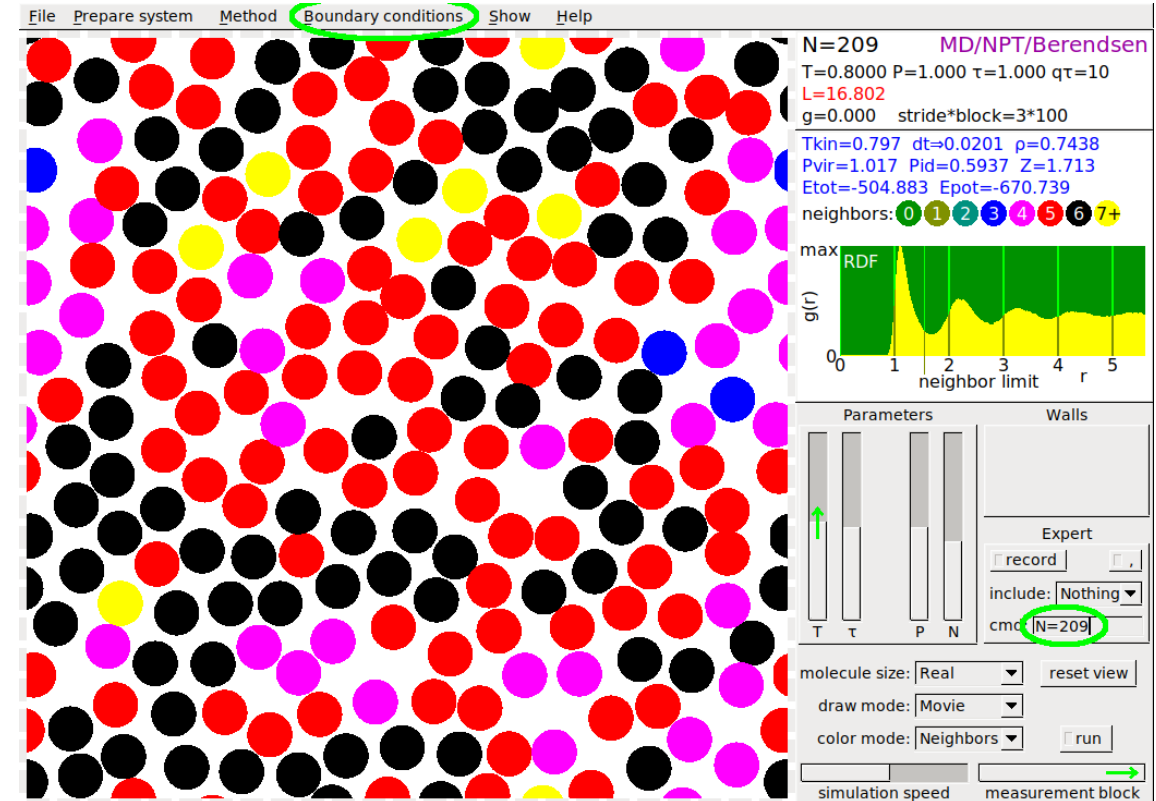
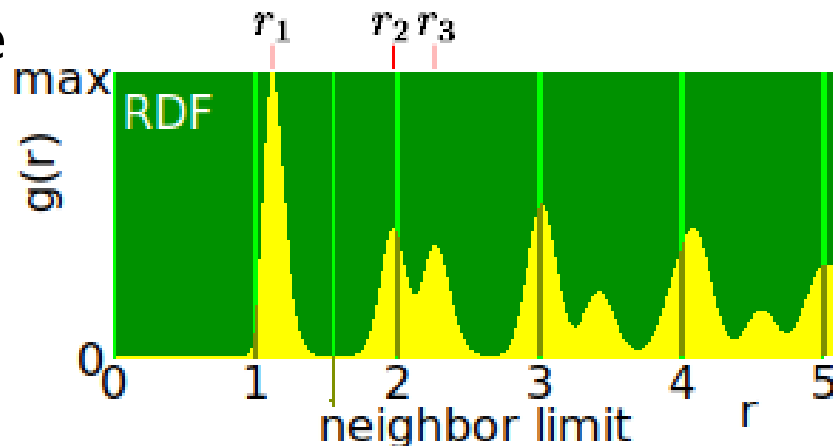
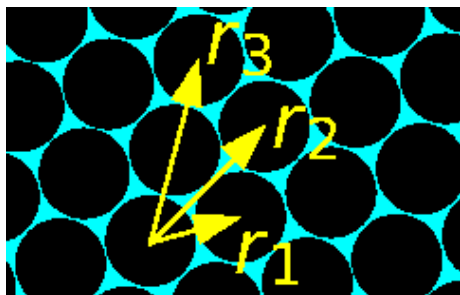
● Spust' `simolant.exe`

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 ρ_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:

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

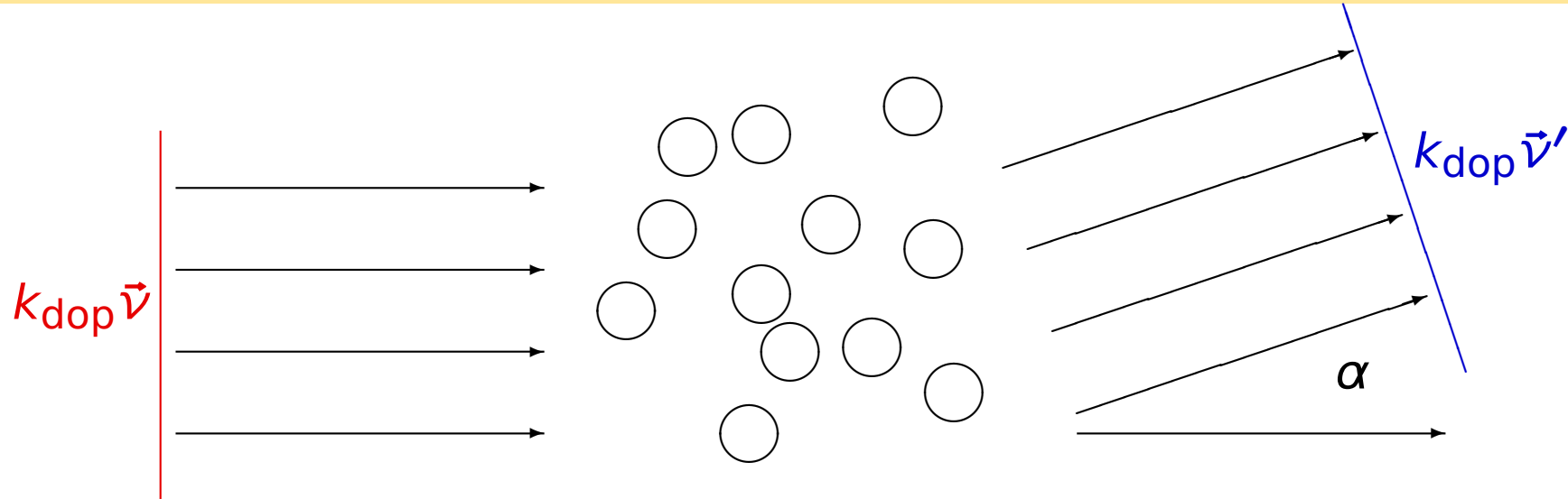
$$\langle U \rangle = \binom{N}{2} \frac{V}{Q_{NVT}} \int e^{-\beta U} 4\pi r_{12}^2 dr_{12} u(r_{12}) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$$

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

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 2π 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)

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

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

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

Stejně opačná Fourierova transformace

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

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

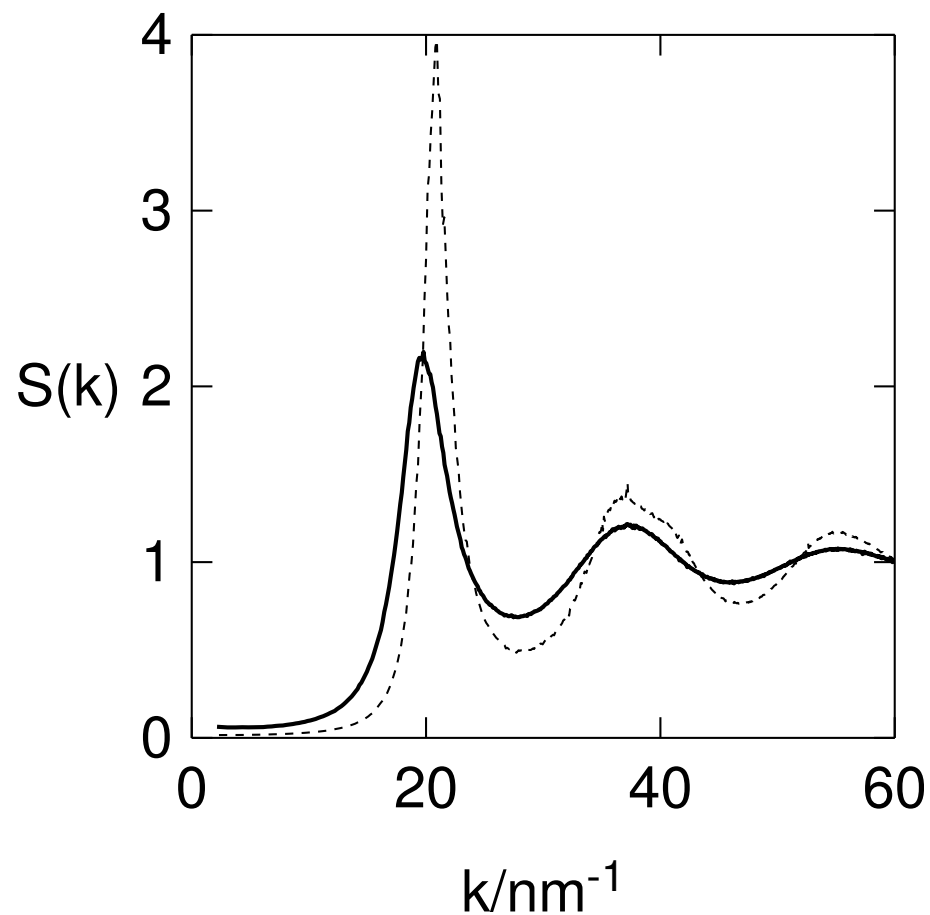
$S(\vec{k})$ v simulacích lze spočítat kódem pro Ewaldovu sumaci v k -prostoru. Můžeme sferikalizovat:

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

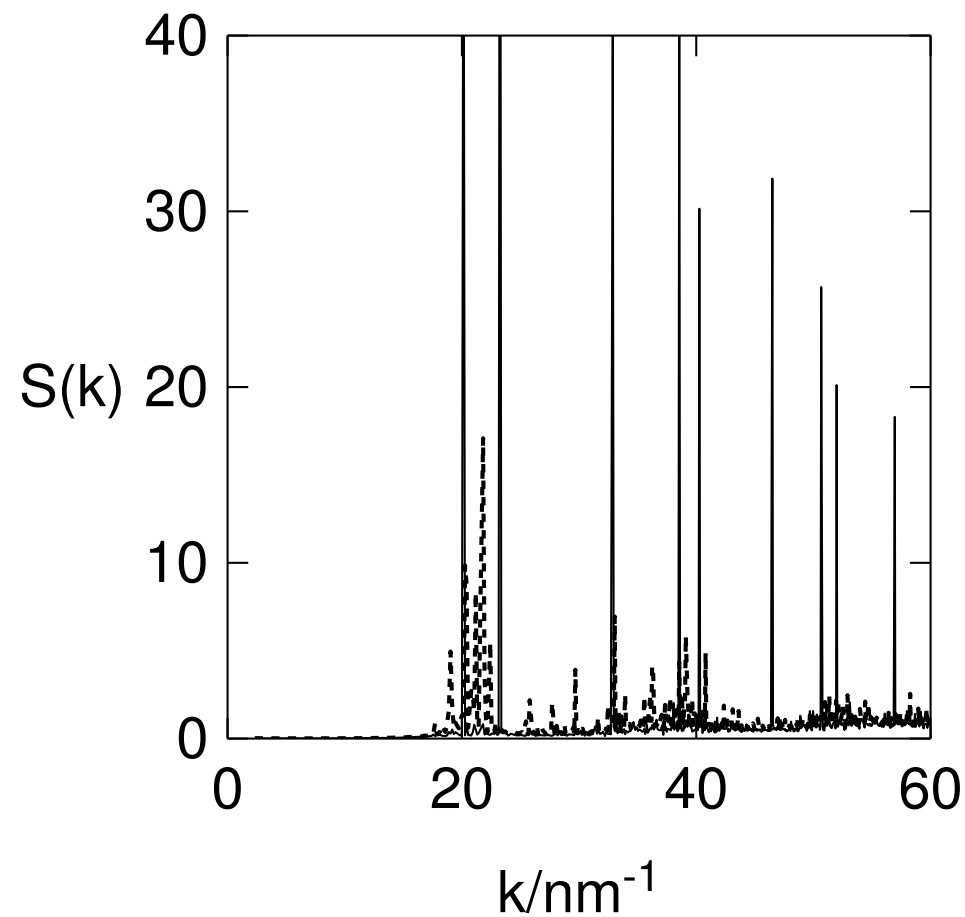
Alternativně, $S(k)$ lze získat inverzní Fourierovou transformací $g(r)$, musíme mít ale $g(r)$ s dost velkým dosahem a/nebo doplníme pro velké vzdálenosti jedničkou.

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 ($\sum_I N_I b_I = \sum_j b_j$)