

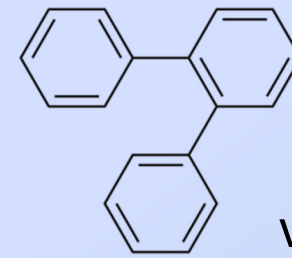
Początki koncepcji skalowania termodynamicznego

- A. Tölle, Rep. Prog. Phys. **64**, 1473 (2001)
Analiza czasów relaksacji OTP z eksperymentu nieelastycznego rozpraszania neutronów

$$\tau = f(T^{-1}V^{-\gamma}) \text{ i } 3\gamma = 12, U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Jednak **nie zawsze** $\gamma = 4.0$

- C. Dreyfus *et al.*, Phys. Rev. E **68**, 011204 (2003);
Eur. Phys. J. B **42**, 309 (2004)
OTP ($\gamma=4.0$ dla τ z rozpraszania światła i lepkości η ,
ale $\gamma=4.25$ dla τ dielektrycznego procesu strukturalnego),
PDE ($\gamma=4.4$), BMMPC ($\gamma=7.5$), glicerol ($\gamma=1.8$)
- R. Casalini, C. M. Roland, Phys. Rev. E **69**, 062501 (2004)
PDE ($\gamma=4.5$), BMPC ($\gamma=7.0$), 1,2PB ($\gamma=1.9$), sorbitol ($\gamma=0.13$)
- S. Pawlus *et al.*, Phys. Rev. E **70**, 061501 (2004)
PC ($\gamma=3.7$)
- C. Alba-Simionesco *et al.*, Europhys. Lett. **68**, 58 (2004)
PVME ($\gamma=2.7$), PECH ($\gamma=2.7$), 1,4PB ($\gamma=1.8$), PVAc ($\gamma=1.4$)



OTP
orto-terfenyl
(typowa ciecz
van der Waalsa)

W wyniku wielu fenomenologicznych obserwacji sformułowano uogólnioną hipotezę

$$y = f(\Gamma)$$

$$\tau \quad \Gamma = T^{-1}V^{-\gamma}$$

$$\eta \quad \text{vs}$$

$$D \quad \Gamma = T^{-1}\rho^\gamma$$

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{m_{LJ}} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{n_{LJ}} \right]$$

$$m_{LJ} = 3\gamma$$

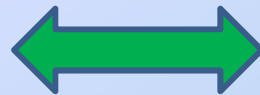
$$V^{-1} \sim r^{-3} \Rightarrow V^{-\gamma} \sim r^{-3\gamma}$$

Skalowanie termodynamiczne dynamiki molekularnej cieczy lepkich



Spodziewane korzyści

Procesy dynamiczne, relaksacyjne



Własności termodynamiczne



Oddziaływania międzymolekularne



Związek między dynamiką i termodynamiką w ramach koncepcji skalowania termodynamicznego

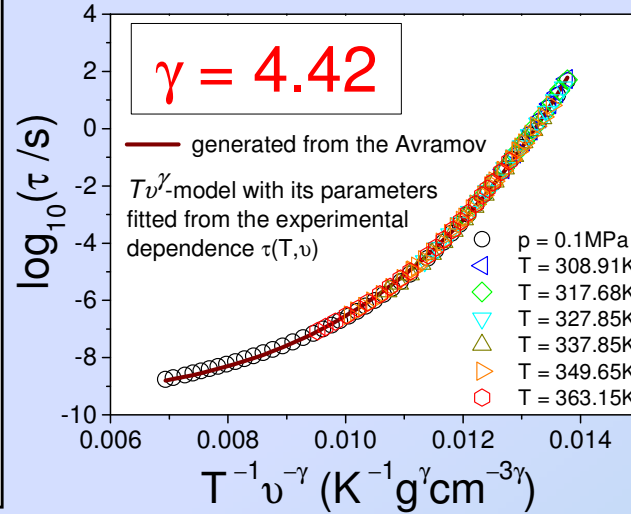
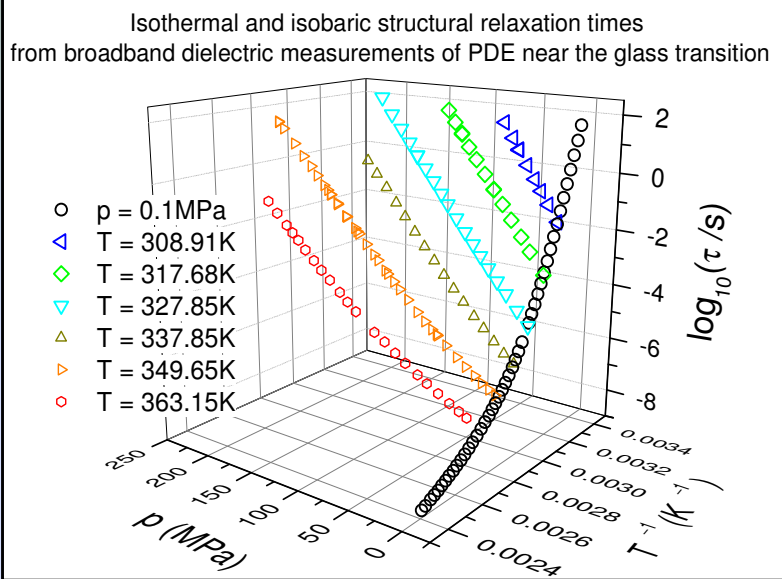
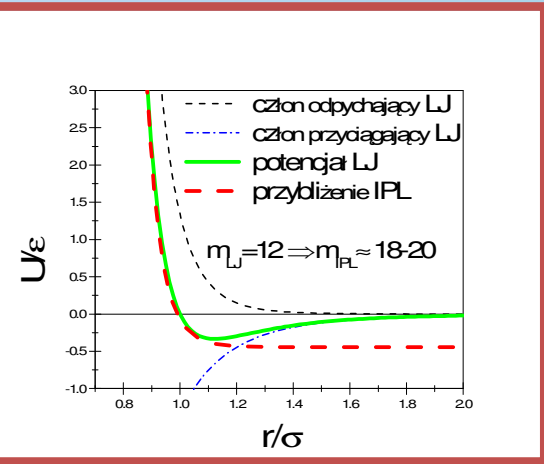
Oddziaływania międzymolekularne LJ

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{m_{LJ}} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{n_{LJ}} \right]$$

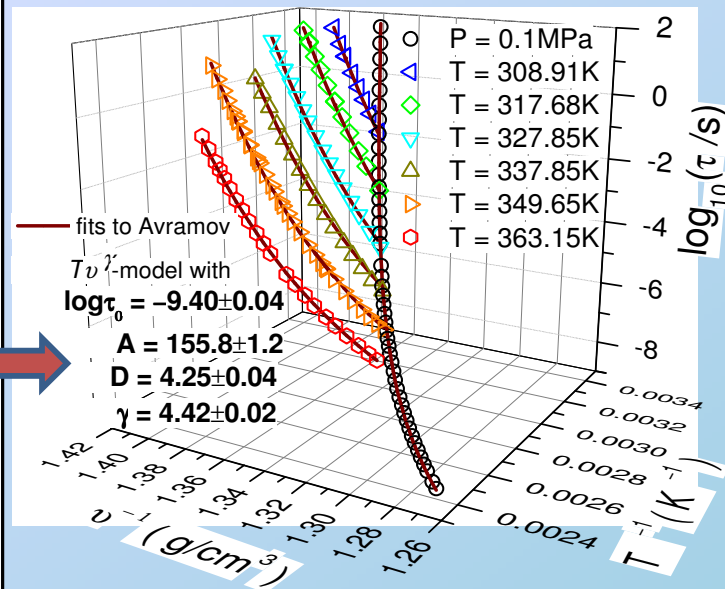
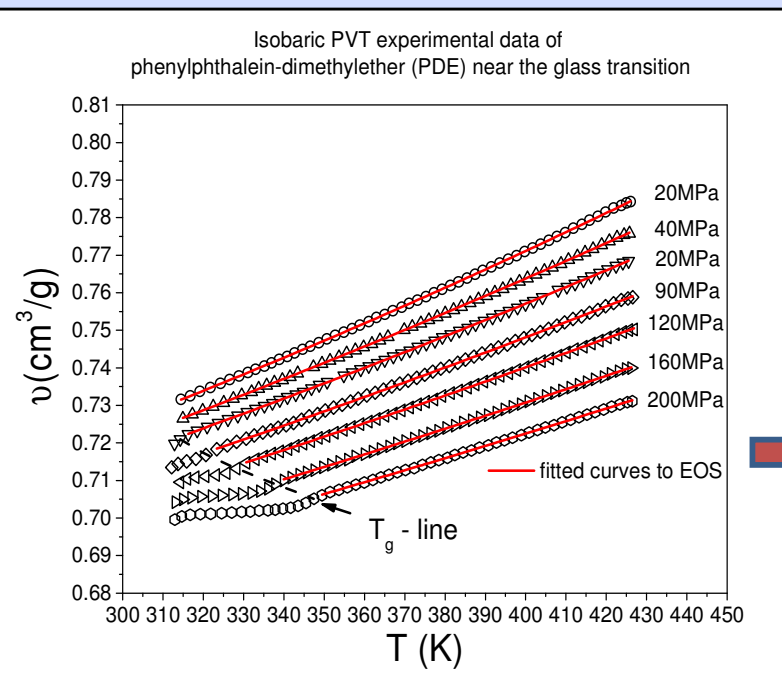
należy rozważyć w krótkozasięgowym przybliżeniu $U_{LJ}(r) \approx U_{IPL}(r)$

$$U_{IPL}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma_{IPL}}{r} \right)^{m_{IPL}} - A_t$$

$$m_{IPL} = 3\gamma, A_t \approx const$$



$$\tau = \tau_\infty \exp \left[\left(\frac{A}{Tv^\gamma} \right)^D \right]$$



Oddziaływania międzymolekularne

opisane przez

uogólniony potencjał Lennarda-Jonesa

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{m_{LJ}} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{n_{LJ}} \right], \quad m_{LJ} = 3\gamma$$

który należy rozważyć w krótkozasięgowym przybliżeniu

$$U_{LJ}(r) \approx U_{IPL}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma_{IPL}}{r} \right)^{m_{IPL}} - A_t, \quad m_{IPL} = 3\gamma, \quad A_t \approx const$$



Skalowanie dynamiki ciecży lepkich, w przypadku silnej korelacji WU

$$\Delta W(t) \cong \gamma \Delta U(t)$$

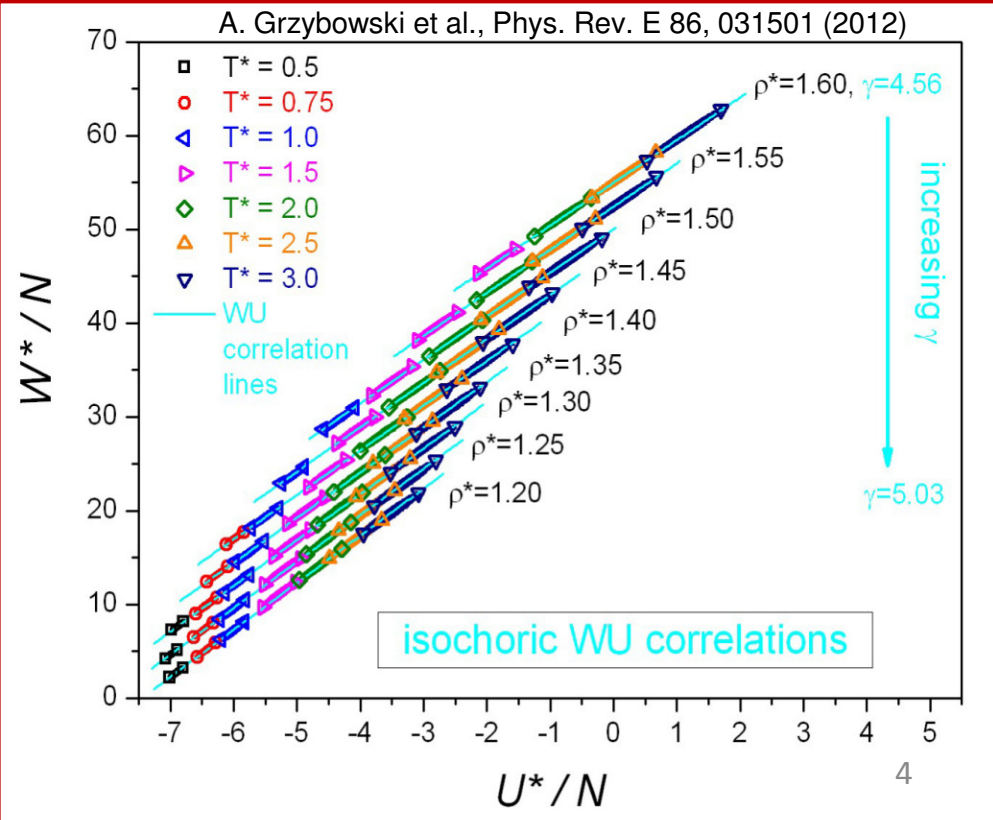
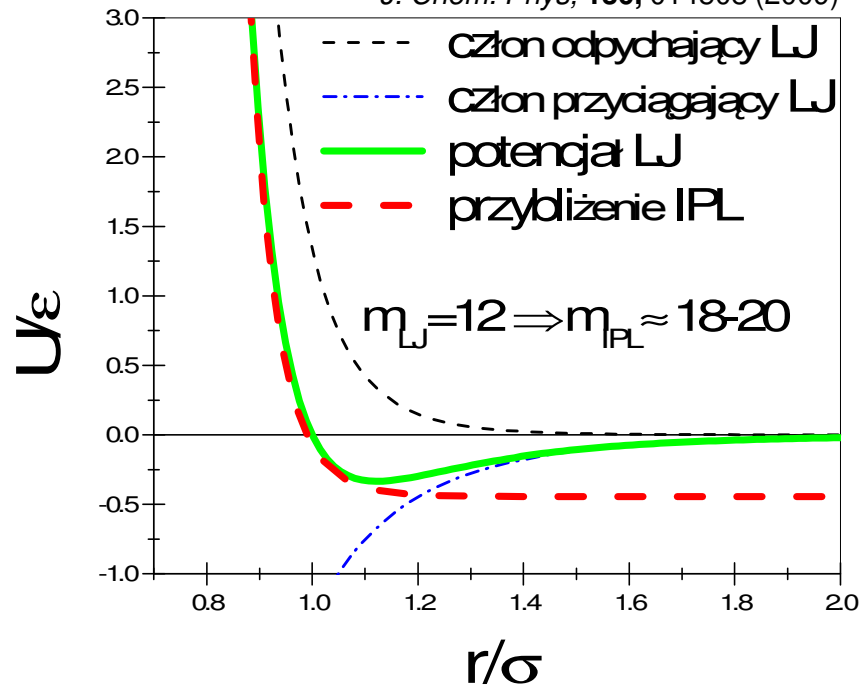
$$\Delta W(t) = W(t) - \langle W \rangle \quad \Delta U(t) = U(t) - \langle U \rangle$$

$$W = -(1/3) \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i U$$

$$\gamma \equiv \sqrt{\langle (\Delta W)^2 \rangle / \langle (\Delta U)^2 \rangle}$$

$$R = \langle \Delta W \Delta U \rangle / \sqrt{\langle (\Delta W)^2 \rangle \langle (\Delta U)^2 \rangle} > 0.9$$

U. R. Pedersen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 015701 (2008),
 N. P. Bailey *et al.*, *J. Chem. Phys.* **129**, 184507 (2008); *ibid* 184508 (2008)
 D. Coslovich, C. M. Roland, *J. Phys. Chem. B* **112**, 1329 (2008);
J. Chem. Phys. **130**, 014508 (2009)



Oddziaływania międzymolekularne (IPL) Równanie stanu w przypadku skalowania termodynamicznego

$$W = -(1/3) \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i U$$

$$P_{conf} = \langle W \rangle / V$$

Twierdzenia Eulera o funkcjach homogenicznych

$$\mathbf{r} \rightarrow s\mathbf{r} \quad U(s\mathbf{r}_1, \dots, s\mathbf{r}_N) = s^{-m} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad s = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} = \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{1/3}$$

Równanie stanu

[V. Yu. Bardik, K. S. Shakun, *Ukr. J. Phys.*, **50**, 404 (2005)]

$$P = \frac{RT}{MV} + P_{conf} \quad \text{gdzie} \quad P_{conf} = \frac{RT}{MV} \varphi \left(\frac{1}{kT} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{m/3} \right)$$

W przypadku niskiej ściśliwości izotermicznej $\kappa_T = -(\partial \ln V / \partial P)_T$ można zastosować rozwinięcie w szereg Taylora wokół $V = V_0$:

$$P = \frac{RT}{MV} \left[1 + \varphi \left(\frac{1}{kT} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{m/3} \right) \right]_{V=V_0} + \frac{1}{kT} \varphi' \left(\frac{1}{kT} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{m/3} \right) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{m/3} - 1 \right]_{V=V_0}$$

Równanie stanu w warunkach skalowania termodynamicznego

[A. Grzybowski *et al*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 7419 (2009)]

$$U(r) \approx U_{IPL}(r) \sim r^{-m_{IPL}} + const \quad \Rightarrow \quad m \approx m_{IPL} = 3\gamma$$

$$P = \frac{RT}{MV} + P_{conf} \quad \text{gdzie} \quad P_{conf} = P_0 + B(T) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma - 1 \right]$$

$$P_0 = \varphi \left(\frac{1}{kT} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{m/3} \right) \bigg|_{V=V_0} \frac{RT}{MV}$$

$$B(T) = \varphi' \left(\frac{1}{kT} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{m/3} \right) \bigg|_{V=V_0} \frac{R}{MVk}$$

Drugie równanie stanu w przypadku skalowania termodynamicznego

V. Yu. Bardik, K. S. Shakun, *Ukr. J. Phys.* **50**, 404 (2005)
 A. Grzybowski et al., *J. Phys. Chem. B* **113**, 7419 (2009)

$$p^{conf} \equiv p - \frac{RT\rho}{M} \Rightarrow p = \frac{RT\rho}{M} + p^{conf}$$

$$p^{conf} = \langle W \rangle \rho = \frac{RT\rho}{M} \varphi \left(\frac{1}{kT} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\gamma_{EOS}} \right)$$

gdzie $\langle W \rangle = \langle -(1/3) \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i U \rangle$

i $\langle U \rangle \approx U_{IPL} \sim r^{-m_{IPL}} + const$, $m_{IPL} \approx 3\gamma_{EOS}$

Wtedy $\langle U \rangle \sim \rho^{\gamma_{EOS}}$ i $\langle W \rangle \sim \rho^{\gamma_{EOS}}$

A. N. Papathanassiou, *Phys. Rev. E* **79**, 032501 (2009)
 A. Grzybowski et al., *Phys. Rev. E* **82**, 013501 (2010)
 A. Grzybowski et al., *J. Phys. Chem. B* **114**, 11544 (2010)

$$B_T = 1/\kappa_T = -(\partial P/\partial \ln V)_T$$

$$B_T(p) \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial \ln \rho} \right)_T = \gamma_{EOS} \left(\frac{\partial p}{\partial \ln \rho^{\gamma_{EOS}}} \right)_T$$

Dla powyższego równania różniczkowego rozwiązujemy problem Cauchy'ego,

zakładając warunek $\rho^{\gamma_{EOS}}(p_0) = \rho_0^{\gamma_{EOS}}$

$$\rho^{\gamma_{EOS}} = \rho_0^{\gamma_{EOS}} \exp \left(-\gamma_{EOS} \int_{p=p_0} \frac{dp}{B_T(p)} \right) \exp \left(\gamma_{EOS} \int \frac{dp}{B_T(p)} \right)$$

W warunkach skalowania termodynamicznego, gdy ściśliwość układu jest mała, tj. gdy gęstość układu jest duża

φ rozwijamy w szereg Taylora wokół ρ_0

$$p = \frac{RT\rho}{M} + p_0^{conf} + B(T) \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\gamma_{EOS}} - 1 \right]$$

gdzie $p_0^{conf} = p_0 - \frac{RT}{Mv_0}$ i $p_0 = p(v_0)$

$\exp \left(\gamma_{EOS} \int \frac{dp}{B_T(p)} \right)$ rozwijamy w szereg Taylora wokół p_0

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\gamma_{EOS}} = 1 + \frac{\gamma_{EOS}}{B_T(p_0)} (p - p_0)$$

gdzie $p_0 = p(\rho_0)$

p^{conf} jest liniową funkcją $\rho^{\gamma_{EOS}}$, gdy B zależy *explicite* tylko od T . Ale czym jest B ?

[A. Grzybowski et al., *Phys. Rev. E* **86**, 031501 (2012)]

Równanie stanu dla ciśnienia konfiguracyjnego

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma_{EOS}} = 1 + B^{-1}(T)(p^{conf} - p_0^{conf})$$

może być także wyprowadzone z konfiguracyjnego współczynnika sprężystości objętościowej

$$B_T^{conf} \equiv -\left.\frac{\partial p^{conf}}{\partial \ln v}\right|_T = B_T - \frac{RT}{Mv} \Rightarrow v^{-\gamma_{EOS}} = v_0^{-\gamma_{EOS}} \exp\left(-\gamma_{EOS} \int_{p_0^{conf}}^{p^{conf}} \frac{dp^{conf}}{B_T^{conf}(p^{conf})}\right) \exp\left(\gamma_{EOS} \int \frac{dp^{conf}}{B_T^{conf}(p^{conf})}\right)$$

$$B(T) = \frac{B_T^{conf}(p_0^{conf})}{\gamma_{EOS}}$$

DWA PODOBNE RÓWNANIA STANU IMPLIKUJĄCE SKALOWANIE OBJĘTOŚCI LUB GĘSTOŚCI

[A. Grzybowski et al. , *J. Phys, Chem. B* **114**, 11544 (2010)]

liniowe skalowanie

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma_{EOS}} = 1 + \frac{\gamma_{EOS}}{B_T^{conf}(p_0^{conf})}(p^{conf} - p_0^{conf})$$



$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma_{EOS}} \text{ vs } \frac{p^{conf} - p_0^{conf}}{B_T^{conf}(p_0^{conf})}$$

liniowe skalowanie

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma_{EOS}} = 1 + \frac{\gamma_{EOS}}{B_T(p_0)}(p - p_0)$$



$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma_{EOS}} \text{ vs } \frac{p - p_0}{B_T(p_0)}$$

Jednak obydwie równania stanu są równaniami izotermicznymi.

Uogólnione równanie stanu w przypadku skalowania termodynamicznego

[A. Grzybowski et al., Phys . Rev. E 83, 041505 (2011)]

- Izotermiczne równanie stanu

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma_{EOS}} = 1 + \frac{\gamma_{EOS}}{B_T(p_0)}(p - p_0)$$

$$v_0 = v(T, p_0) \quad , \quad B_T(p_0) = B_T(T, p_0)$$

- Kwadratowe rozwinięcie temperaturowej funkcji objętości

w p_0 $v_0(T) = A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2$

$$A_0 = v_0(T_0) = v(T_0, p_0)$$

$$A_1 = \left. \frac{\partial v(T, p_0)}{\partial T} \right|_{T=T_0}$$

$$A_2 = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 v(T, p_0)}{\partial T^2} \right|_{T=T_0}$$

- Eksponencjalna funkcja temperaturowa współczynnika sprężystości objętościowej w p_0

$$B_T(p) = B_{T=0}(p) \exp\left(-\int_{T=0}^T \alpha_p \delta dT\right) \quad , \quad \alpha_p = \left. \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \quad , \quad \delta = -\left. \frac{1}{\alpha_p} \frac{\partial \ln B_T}{\partial T} \right|_p$$

[J. Garai, A. Laugier, J. Appl. Phys. **101**, 023514 (2007)]

$$\alpha_p \delta = -(\partial \ln B_T / \partial T)_p \approx const$$

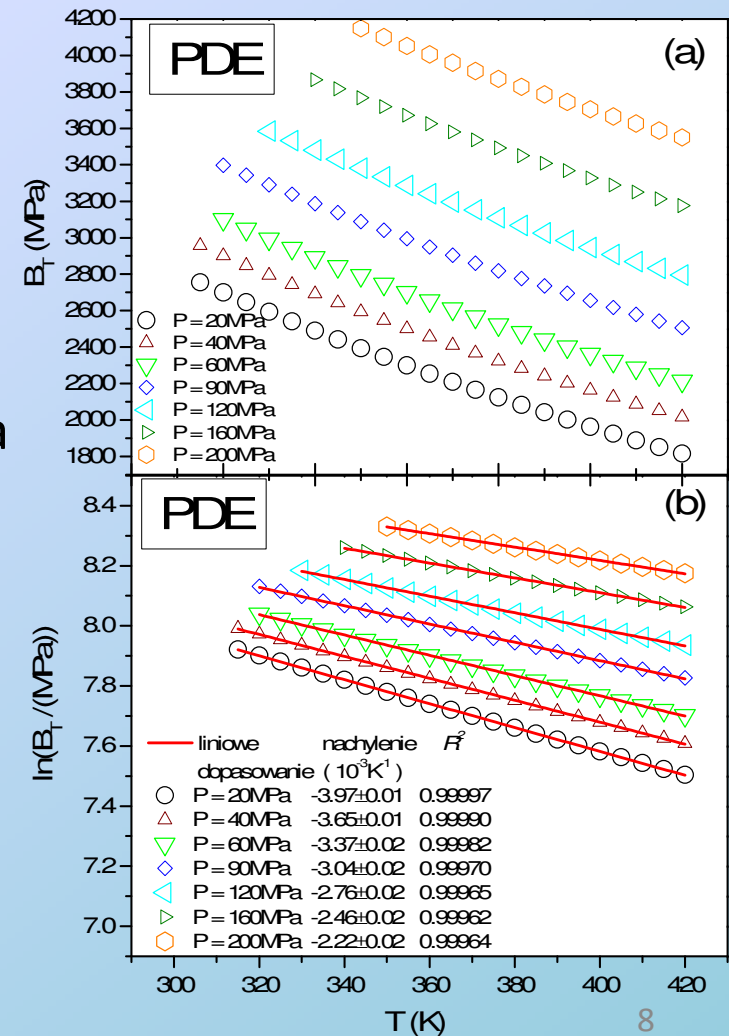
$$B_T(p) = B_{T_0}(p) \exp\left(-\int_{T_0(p)}^T b_1(p) dT\right)$$

$$B_T(p_0) = b_0 \exp[-b_2(T - T_0)]$$

Przykładowo $T_0 = T_g(p_0)$

$$b_0 = B_{T_0}(p_0)$$

$$b_2 = b_2(p_0) = -\left. \frac{\partial \ln B_T(T, p_0)}{\partial T} \right|_{T=T_0}$$



Zakres stosowalności wyprowadzonych równań stanu

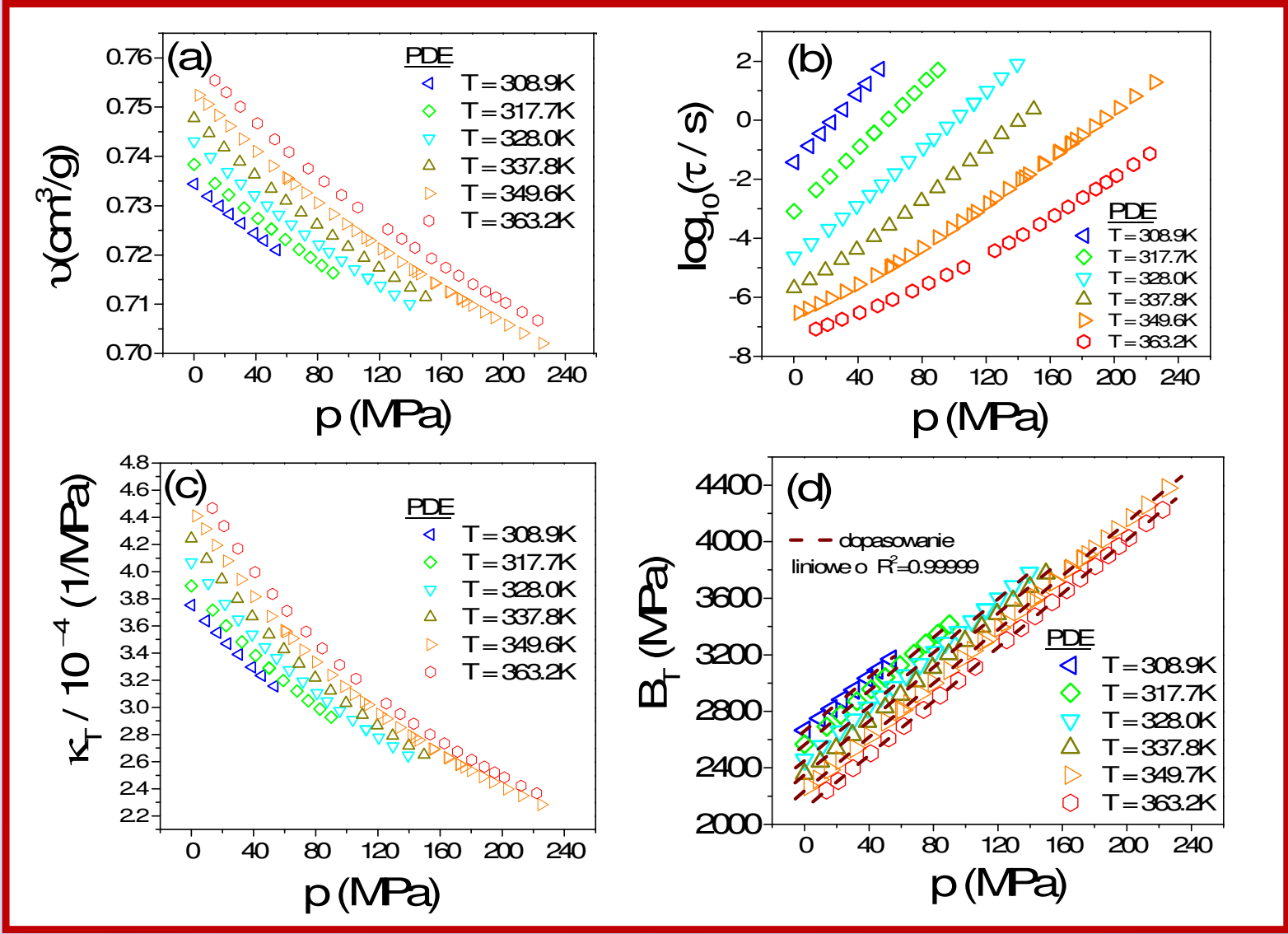
$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma_{EOS}} = 1 + \frac{\gamma_{EOS}}{B_T(p_0)}(p - p_0)$$

$$B_T(p) = -\left(\frac{\partial p}{\partial \ln v}\right)_T$$



$$B_T(p) = B_T(p_0) + \gamma_{EOS}(p - p_0)$$

[A. Grzybowski et al., Phys. Rev. E **82**, 013501 (2010)]



[A. Grzybowski et al., Phys. Rev. B **87**, 054105 (2013)]

Równania stanu w przypadku skalowania termodynamicznego a równanie Taita

- Uogólnione równanie stanu $v = v(T, p)$ w przypadku skalowania termodynamicznego

$$A_0 = v(T_0, p_0)$$

$$A_1 = \left. \frac{\partial v(T, p_0)}{\partial T} \right|_{T=T_0}$$

$$A_2 = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 v(T, p_0)}{\partial T^2} \right|_{T=T_0}$$

$$v(T, p) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + (p - p_0)b_1 \exp(b_2(T - T_0))\right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$

$$b_0 = \frac{\gamma_{EOS}}{B_{T_0}(p_0)}$$

$$b_1 = \left. -\frac{\partial \ln B_T(T, p_0)}{\partial T} \right|_{T=T_0}$$

- Równanie Taita

[P. G. Tait, *Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger* Vol. 2, Part 4 (HMSO, London, 1888)]

$$v(T, p) = (A_0 + A_1T + A_2T^2) \left\{ 1 - C \ln \left[1 + \frac{p}{c_1 \exp(-c_2T)} \right] \right\}$$

$$C = 0.0894$$

- Uogólnione równanie stanu $v = v(T, p^{conf})$ w przypadku skalowania termodynamicznego

$$A_0 = v(T_0, p_0^{conf})$$

$$A_1 = \left. \frac{\partial v(T, p_0^{conf})}{\partial T} \right|_{T=T_0}$$

$$A_2 = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 v(T, p_0^{conf})}{\partial T^2} \right|_{T=T_0}$$

$$p_0^{conf} = p_0 - \frac{RT}{Mv_0}, v_0 = v(T_0, p_0)$$

$$v(T, p^{conf}) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + (p^{conf} - p_0^{conf})b_1 \exp(b_2(T - T_0))\right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$

$$b_1 = \frac{\gamma_{EOS}}{B_{T_0}^{conf}(p_0^{conf})}$$

$$b_2 = \left. -\frac{\partial \ln B_T^{conf}(T, p_0^{conf})}{\partial T} \right|_{T=T_0}$$

Związek między dynamiką i termodynamiką w ramach koncepcji skalowania termodynamicznego

Oddziaływania międzymolekularne LJ

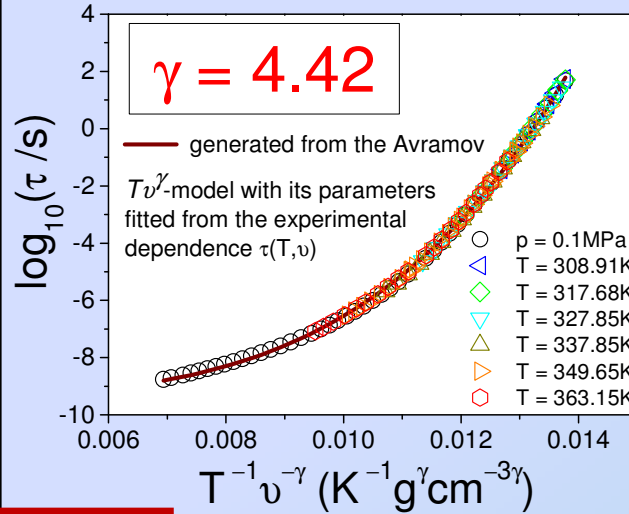
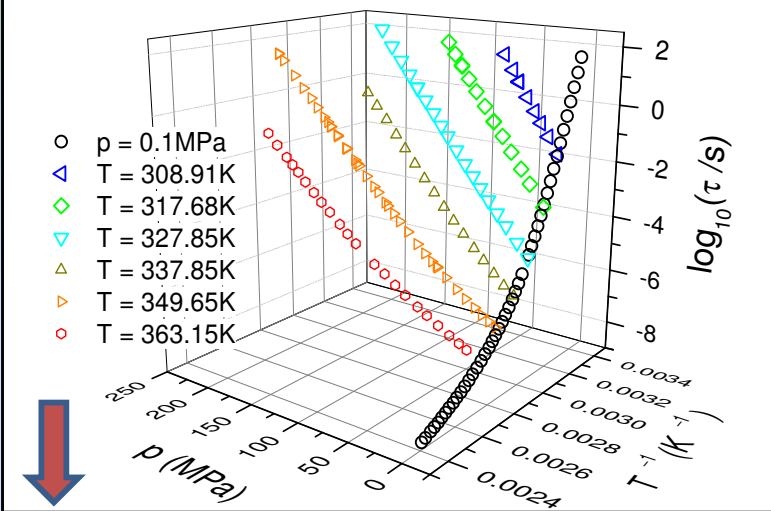
$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{m_{LJ}} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{n_{LJ}} \right]$$

należy rozważyć w krótkozasięgowym przybliżeniu $U_{LJ}(r) \approx U_{IPL}(r)$

$$U_{IPL}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma_{IPL}}{r} \right)^{m_{IPL}} - A_t$$

$$m_{IPL} = 3\gamma, A_t \approx const$$

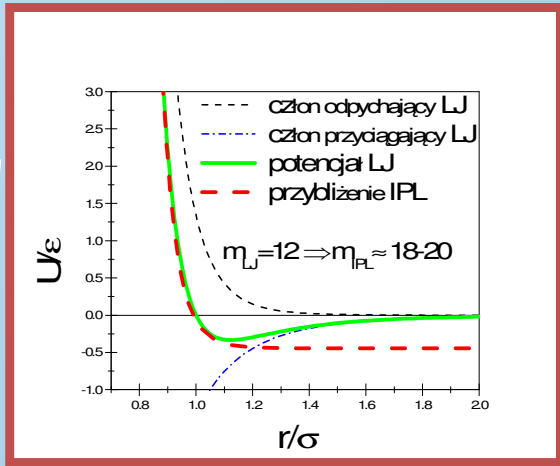
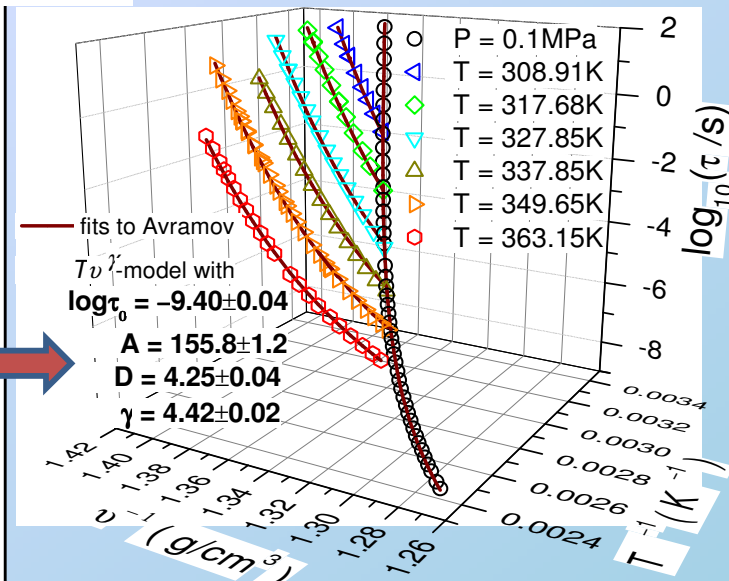
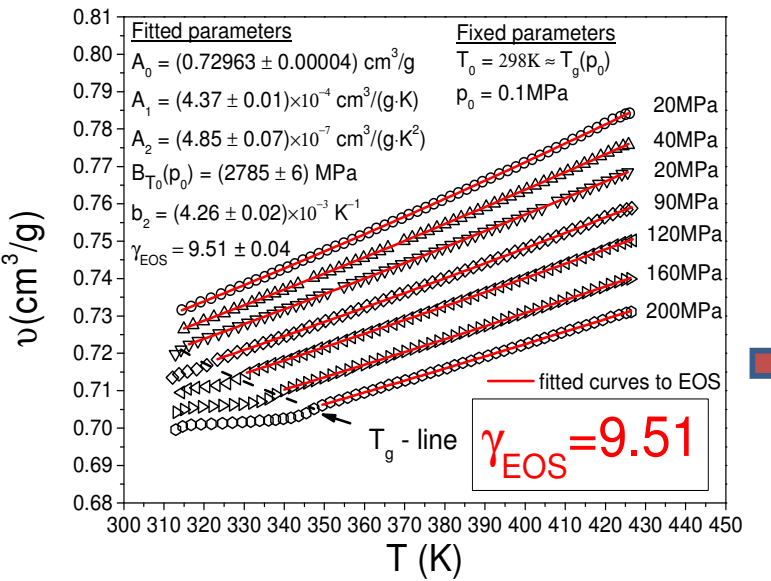
Isothermal and isobaric structural relaxation times from broadband dielectric measurements of PDE near the glass transition



$$v(T, p) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + \gamma_{EOS} B_{T_0}^{-1}(p_0)(p - p_0) \exp(b_2(T - T_0)) \right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$

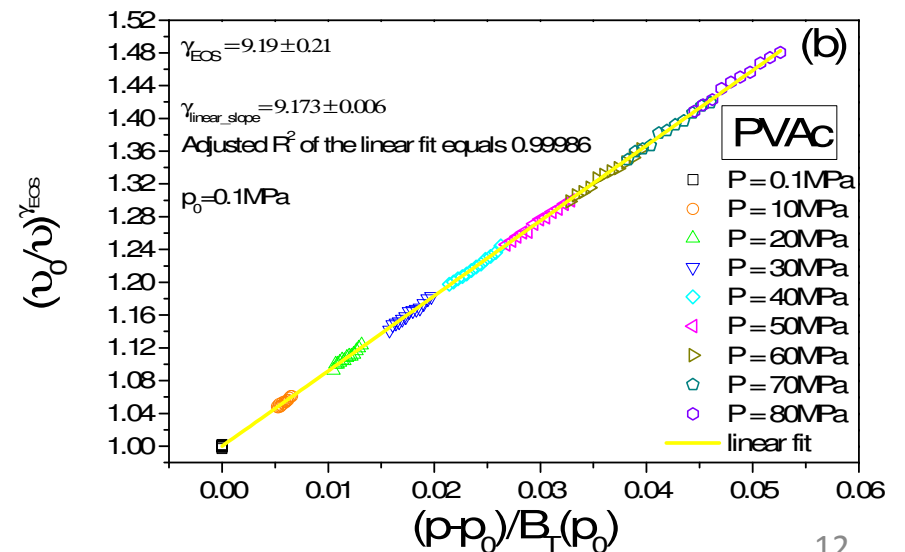
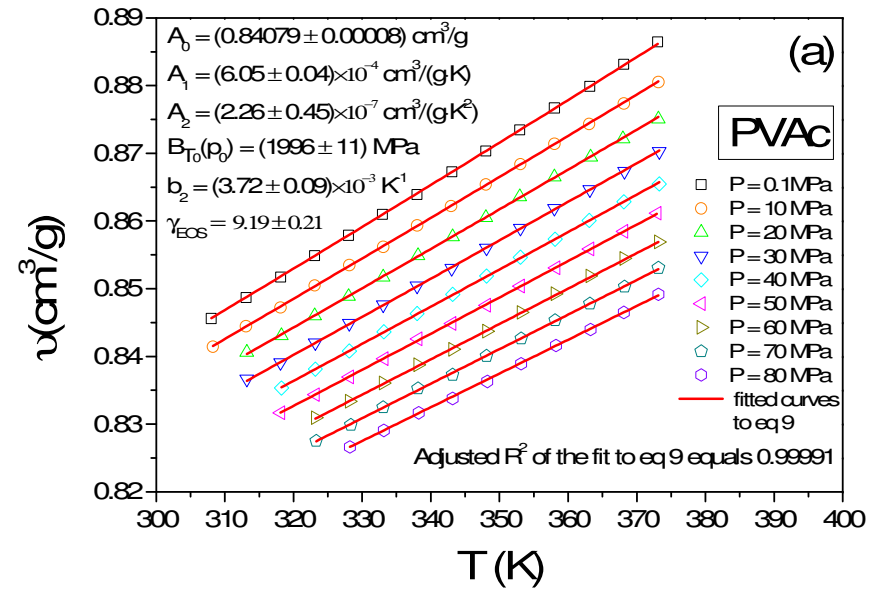
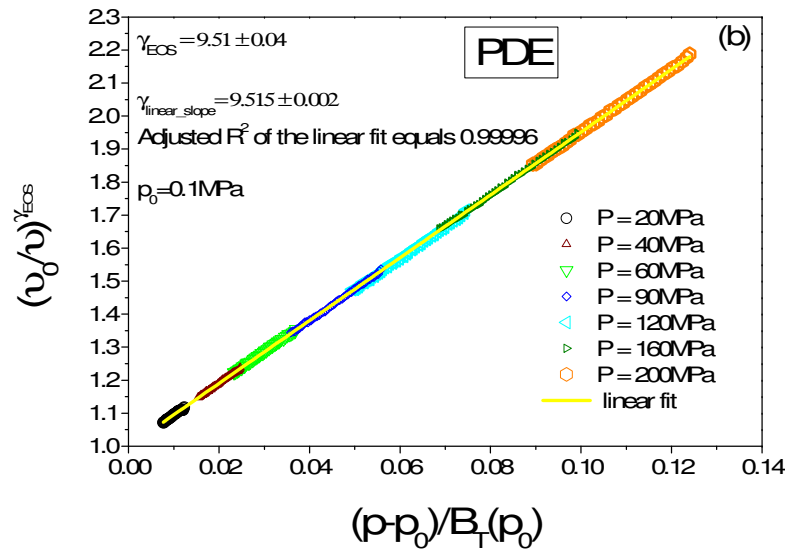
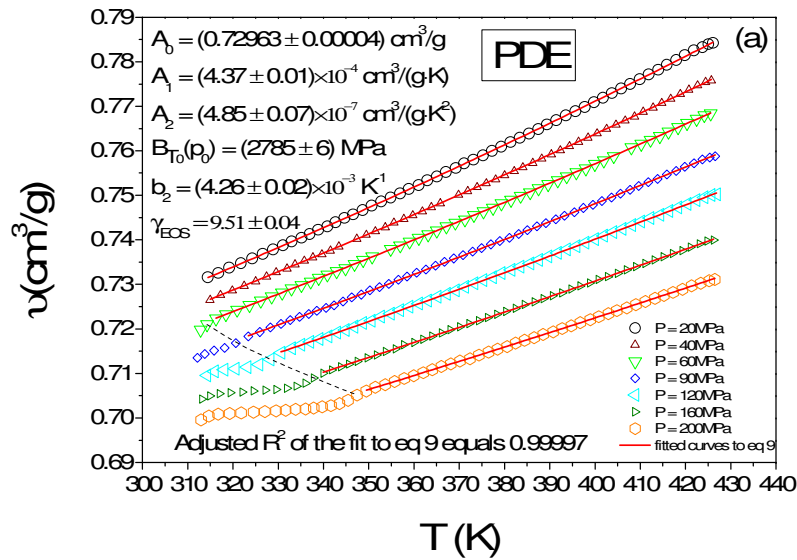
$$\tau = \tau_\infty \exp \left[\left(\frac{A}{Tv^\gamma} \right)^D \right]$$

[A. Grzybowski et al., Phys. Rev. E **83**, 041505 (2011)]



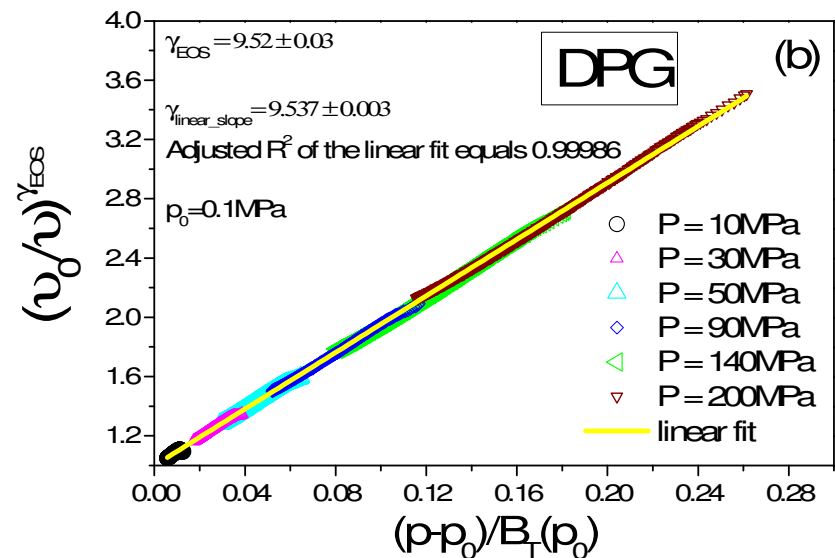
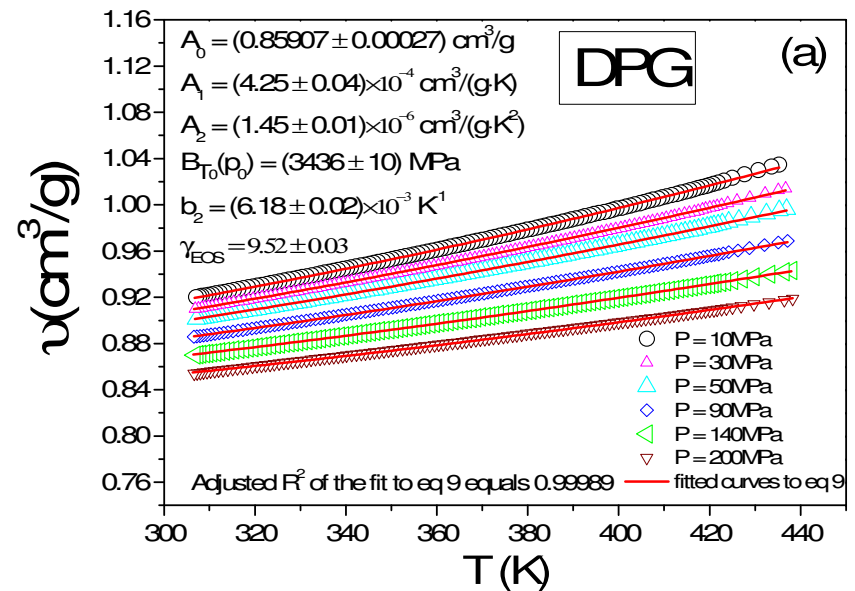
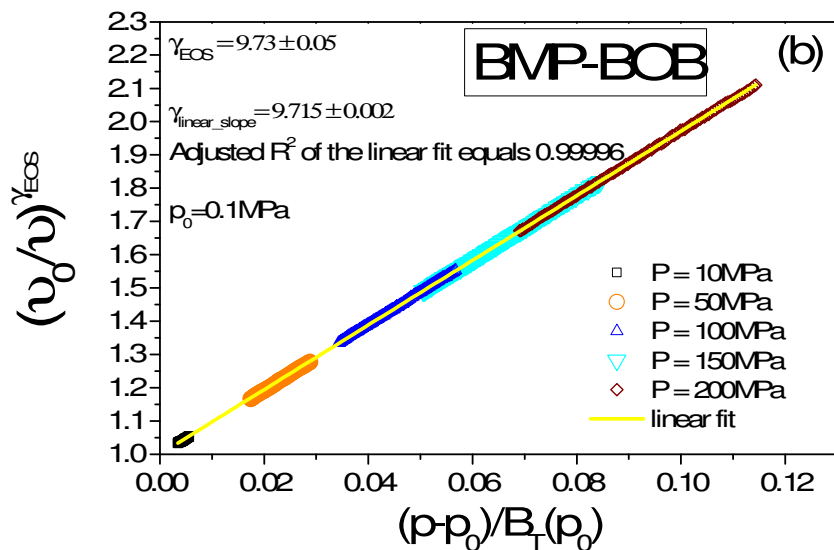
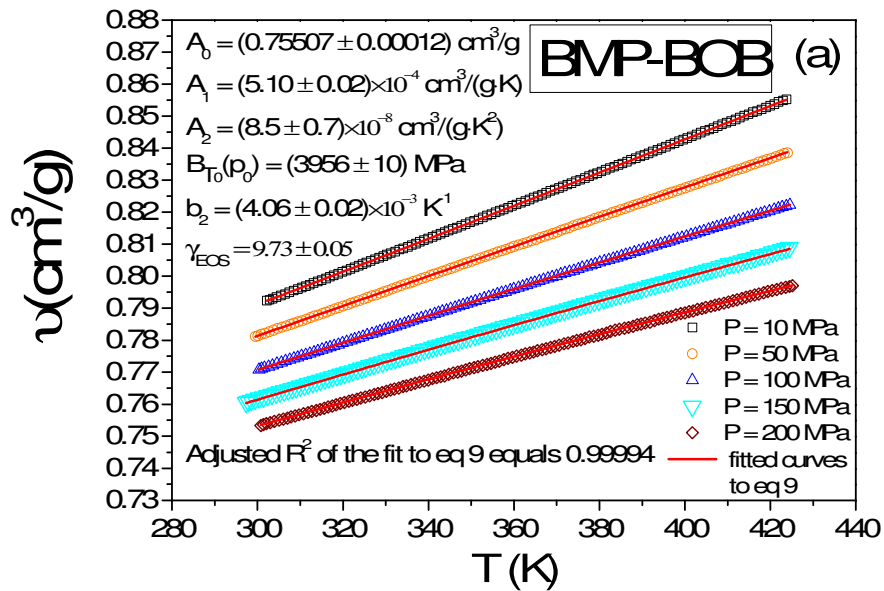
TEST Z WYKORZYSTANIEM DANYCH EKSPERYMENTALNYCH

$$v(T, p) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + \gamma_{EOS} B_{T_0}^{-1}(p_0)(p - p_0) \exp(b_2(T - T_0))\right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$



TEST Z WYKORZYSTANIEM DANYCH EKSPERYMENTALNYCH

$$v(T, p) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + \gamma_{EOS} B_{T_0}^{-1}(p_0)(p - p_0) \exp(b_2(T - T_0))\right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$



Równanie stanu wyprowadzone dla przypadku skalowania termodynamicznego daje **znacząco większą wartość γ_{EOS} niż wynosi γ** umożliwiającą skalowanie termodynamiczne τ lub η

Grupa materiałowa	Substancja	γ	γ_{EOS}	γ_{EOS}/γ
ciecze van der Waalsa	PDE phenolphthalein-dimethylether	4.5	9.2 ± 0.2 9.8 ± 0.2 (niska T)	2.04 2.18
	KDE cresolphthalein-dimethylether	4.5	9.7 ± 0.1 9.8 ± 0.1 (niska T)	2.16 2.18
	OTP <i>o</i> -terphenyl	4.0	10.0 ± 0.1	2.50
	PC propylene carbonate	3.7	9.4 ± 0.1	2.54
	BMPC 1,1'-bis(<i>p</i> -methoxyphenyl) cyclohexane	7.9	9.8 ± 0.1 9.9 ± 0.1 (niska T)	1.24 1.25
polimery	1,2-PBD 1,2-polybutadiene	1.9	9.4 ± 0.1 9.5 ± 0.1 (niska T)	4.95 5.00
	PVAc polyvinylacetate	2.34	9.2 ± 0.2	3.93
substancje ze słabymi wiązaniami wodorowymi	m-FA m-fluoroaniline	2.7	7.2 ± 0.1	2.67
ciecze jonowe	BMP-BOB 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis [oxalate] - borate	3.7	9.7 ± 0.1	2.62
protyczne ciecze jonowe	VH verapamil HCl	2.45	11.09 ± 0.23	4.53

TESTY Z WYKORZYSTANIEM DANYCH OTRZYMANYCH Z SYMULACJI OSTATECZNA WERYFIKACJA PRZYJĘTYCH ZAŁOŻEŃ PRZY WYPROWADZENIU RÓWNIANIA STANU

- Symulacje MD w modelu Koba-Andersena cieczy binarnej Lennarda-Jonesa (KABLJ) [W. Kob, H. C. Andersen, Phys. Rev. Lett. 73, 1376 (1994)]

- 1000 cząsteczek A i B w proporcji 80:20

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^6 \right]$$

$\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 0.5$	$\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 0.88$
$\epsilon_{AB}/\epsilon_{AA} = 1.5$	$\sigma_{AB}/\sigma_{AA} = 0.8$
$r_c = 2.5\sigma_{AA}$	
$M_A = M_B$	$M_A = 1.0$
$\sigma_{AA} = 1.0, \epsilon_{AA} = 1.0$	

- Symulacje NVT w stanie równowagi
- Względnie szeroki zakres $0.5 \leq T^* \leq 3.0$ $T^* = k_B T / \epsilon_{AA}$ $k_B = 1.0$
 $1.2 \leq \rho^* \leq 1.6$ $\rho^* = N/V^* = \rho \sigma_{AA}^3$
- Krok czasowy $\Delta t^* = 0.001$ w jednostkach LJ $t^* = t / [\sigma_{AA} (M_A / \epsilon_{AA})^{0.5}]$
- Przynajmniej $4 \cdot 10^5$ kroków czasowych równoważenia
- Przynajmniej 10^8 kroków czasowych po zrównoważeniu. Dla długich czasów relaksacji symulacja niemal 10^{10} kroków czasowych.
- Program RUMD napisany na GPU.

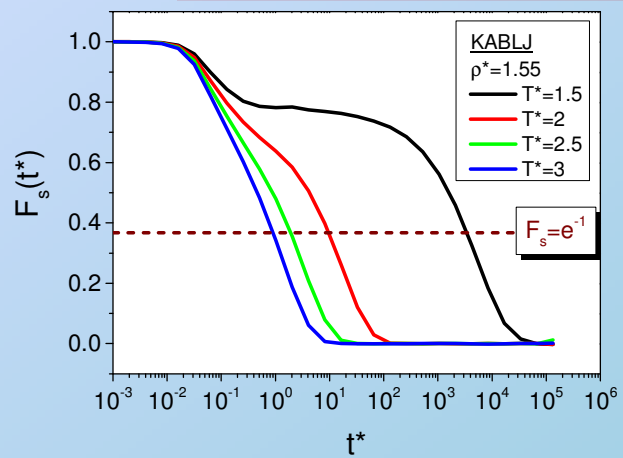
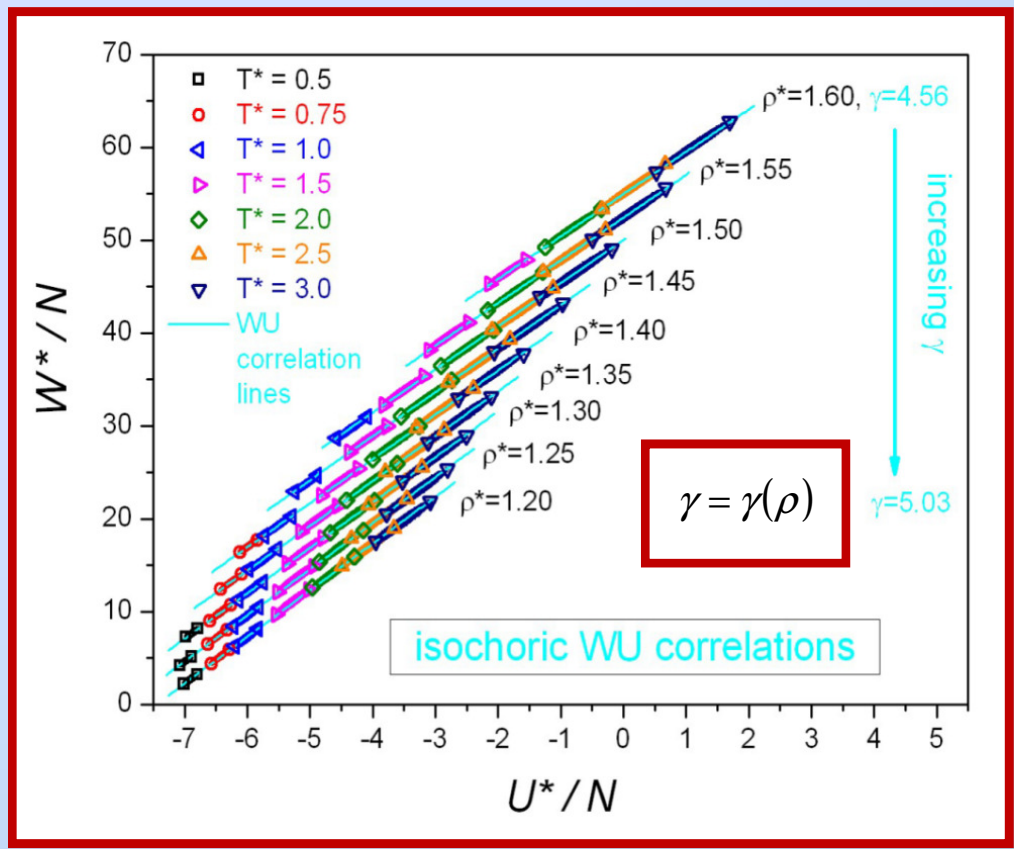
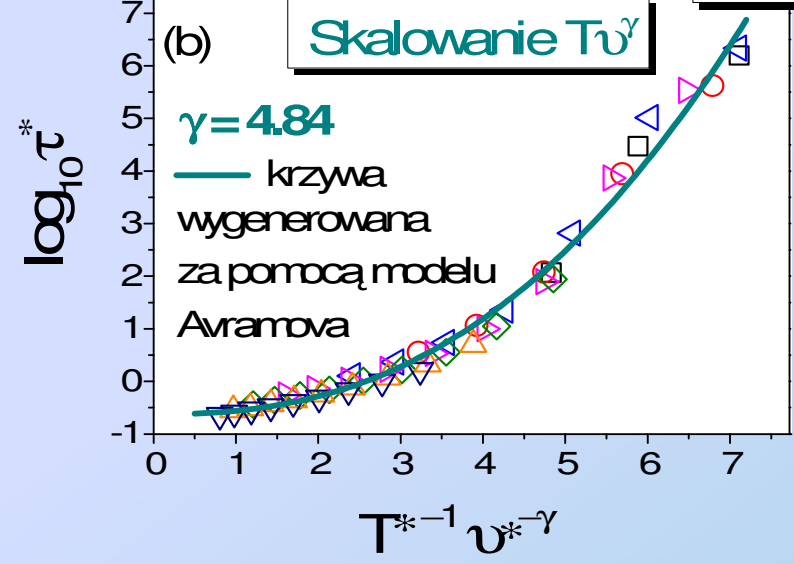
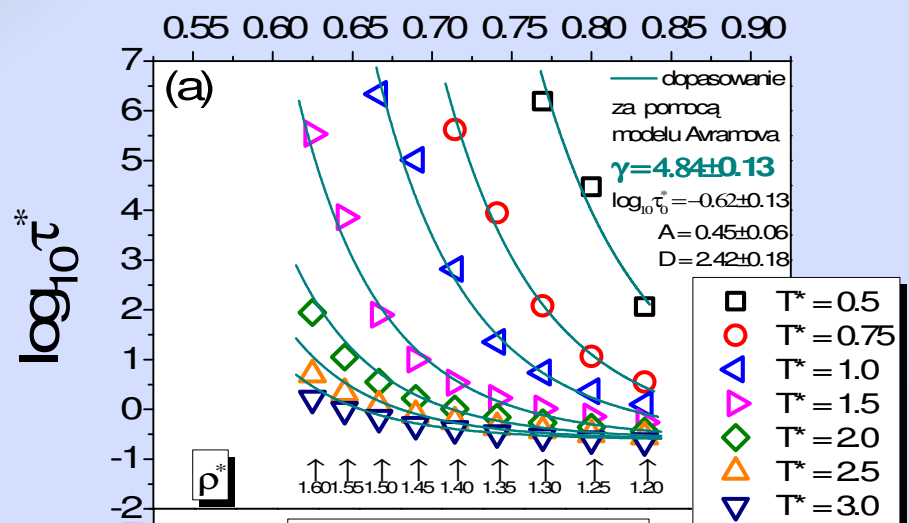
TESTY Z WYKORZYSTANIEM DANYCH OTRZYMANYCH Z SYMULACJI OSTATECZNA WERYFIKACJA PRZYJĘTYCH ZAŁOŻEŃ PRZY WYPROWADZENIU RÓWNIANIA STANU

[A. Grzybowski et al.,
Phys. Rev. E 86, 031501 (2012)]

KABLJ 12-6

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\left(\frac{A}{Tv^\gamma}\right)^D\right]$$

$$v^* \quad v^* = V^*/N$$



$$F_s = \frac{1}{N} \sum_i \langle \cos(\mathbf{q}^* \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]) \rangle$$

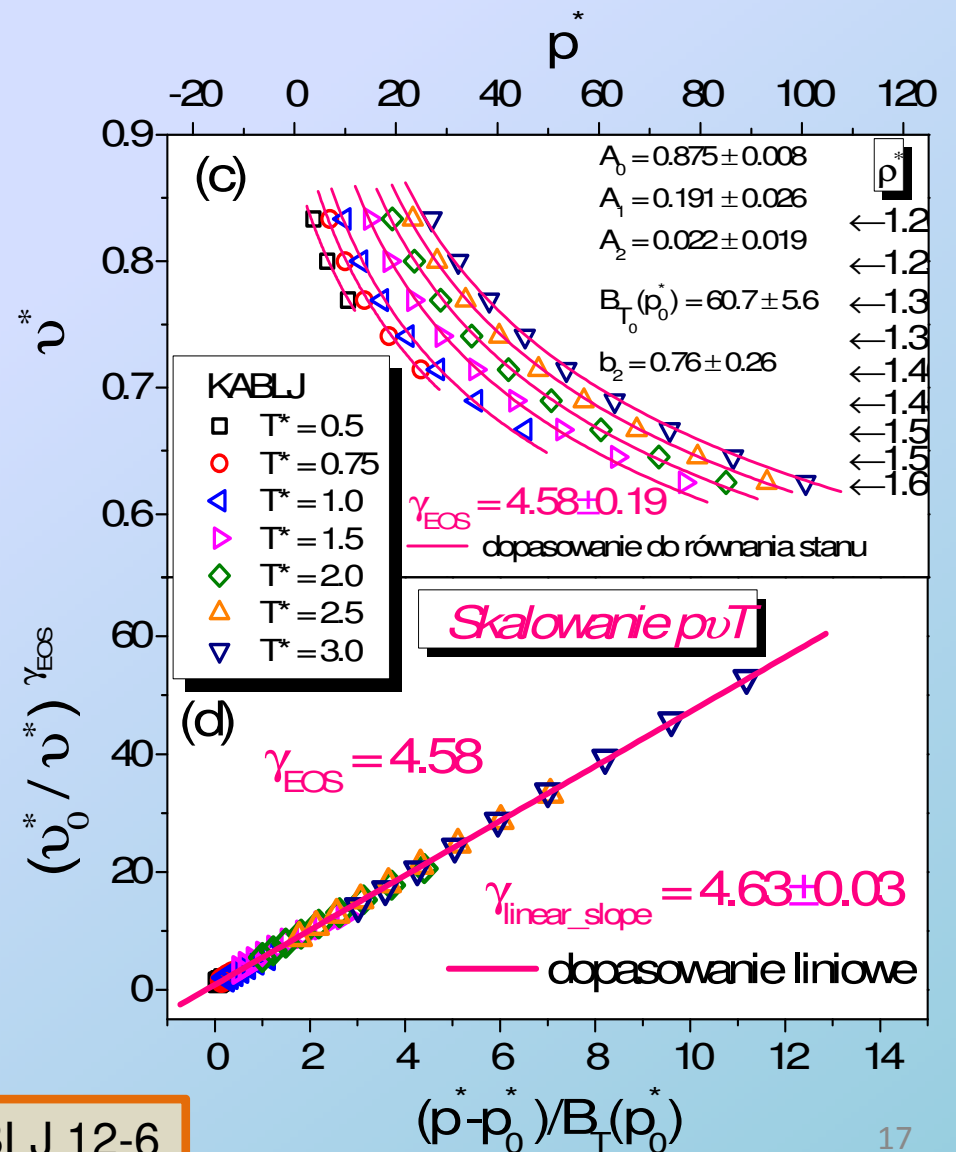
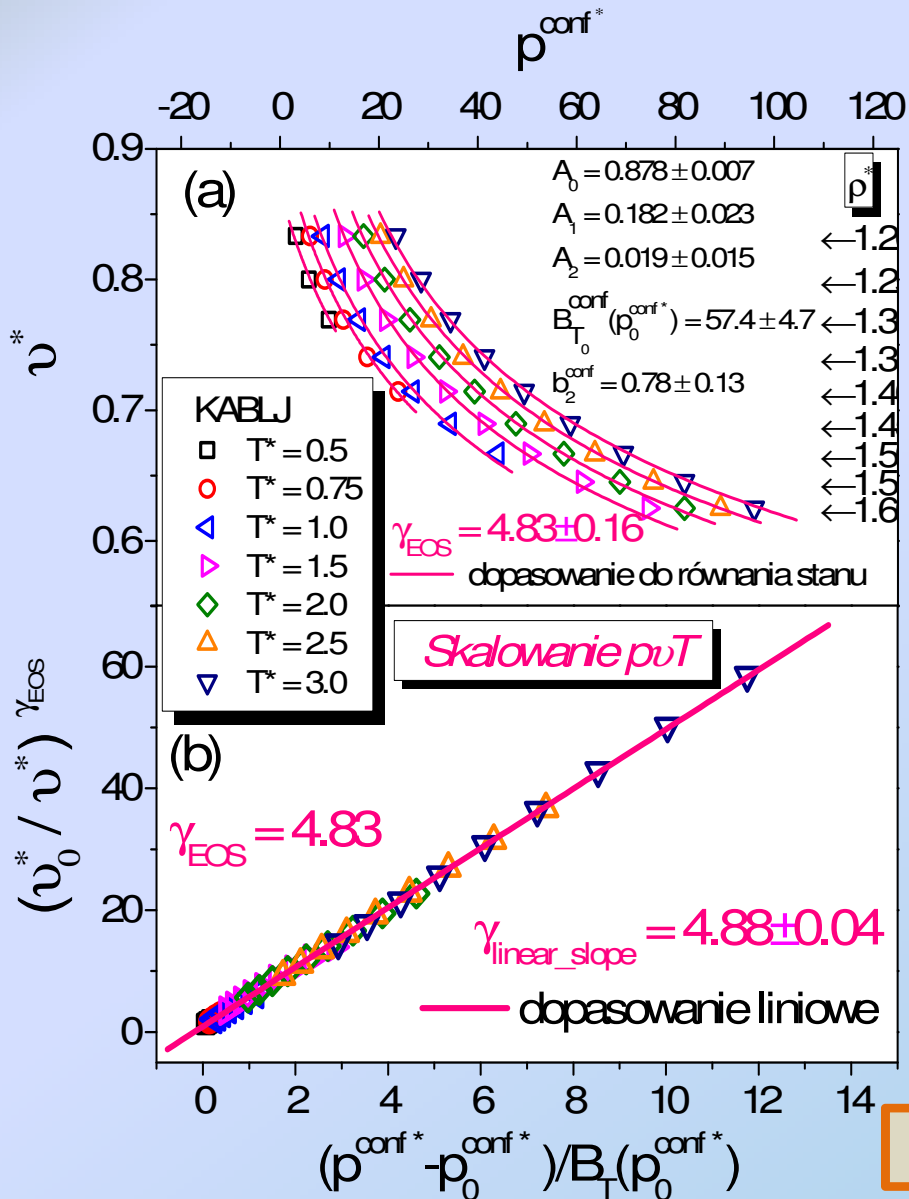
$$[\tau^* = t^* \text{ if } F_s(q^*, t^*) = e^{-1}]$$

TESTY Z WYKORZYSTANIEM DANYCH OTRZYMANÝCH Z SYMULACJI

OSTATECZNA WERYFIKACJA PRZYJĘTYCH ZAŁOŻEŃ PRZY WYPROWADZENIU RÓWNIANIA STANU

$$v(T, p^{conf}) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + \gamma_{EOS} B_{T_0}^{conf^{-1}}(p_0^{conf})(p^{conf} - p_0^{conf}) \exp(b_2(T - T_0))\right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$

$$v(T, p) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + \gamma_{EOS} B_{T_0}^{-1}(p_0)(p - p_0) \exp(b_2(T - T_0))\right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$



KABLJ 12-6

Symulacje MD w modelu KAB IPL

- Symulacje MD NVT układu 1000 cząstek A i B w proporcji 80:20 z tymi samymi parametrami ϵ i σ potencjału LJ, ale bez członu przyciągającego

$$U_{eff}(r) = 4\epsilon(\sigma/r)^{m_{IPL}} - A_t$$

$$U_{IPL}(r) = A_{IPL} 4\epsilon(\sigma/r)^{m_{IPL}}$$

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^6 \right]$$

$$A_{IPL} = 1.945$$

[U. R. Pedersen et al., Phys. Rev. Lett. 105, 157801 (2010)]

- My przyjęliśmy $A_{IPL} = 2.0$ i przeprowadziliśmy symulacje MD dla $m_{IPL} = 15$ i $m_{IPL} = 18$

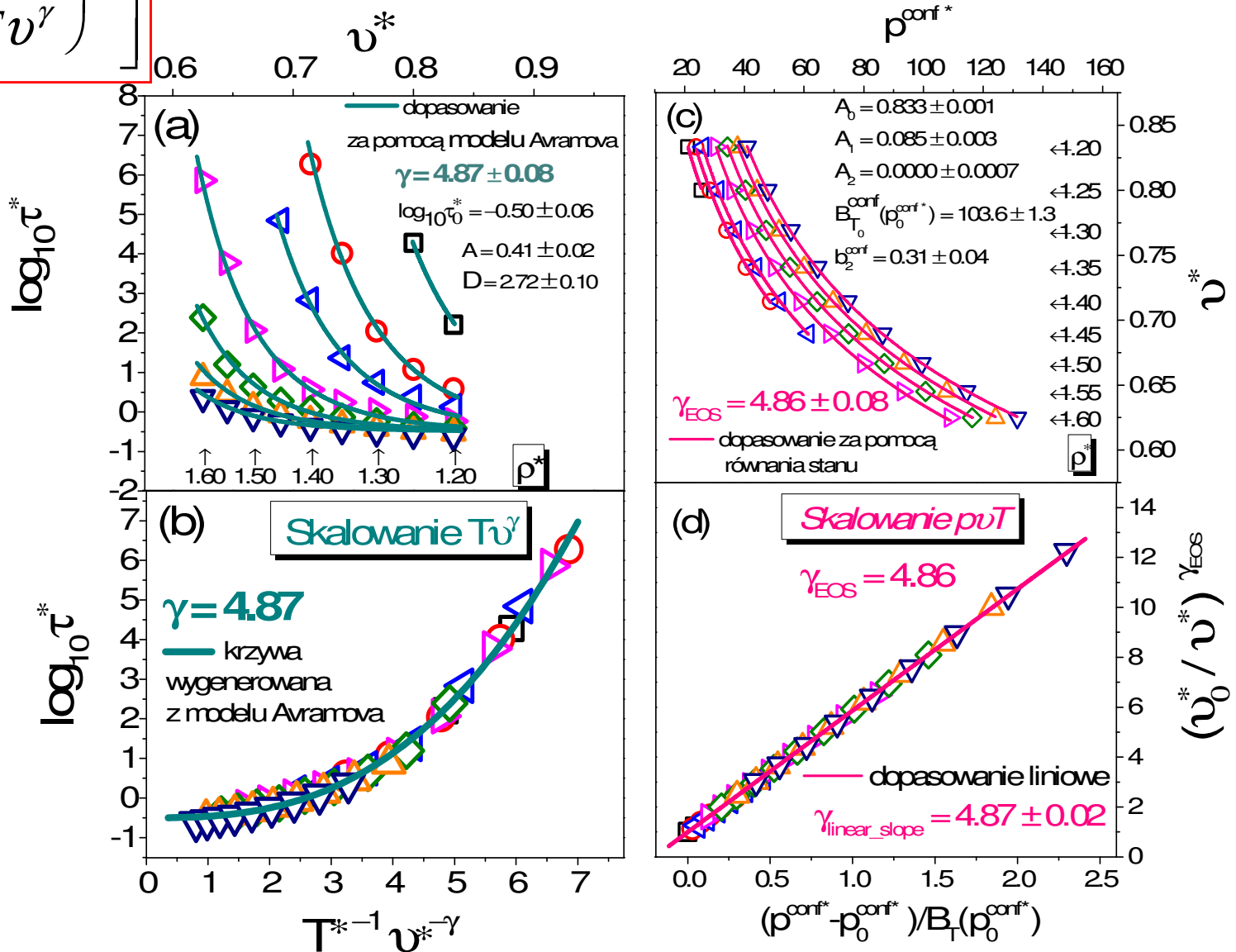
[A. Grzybowski et al., Phys. Rev. E 86, 031501 (2012)]

TEST Z WYKORZYSTANIEM DANYCH OTRZYMANYCH Z SYMULACJI OSTATECZNA WERYFIKACJA PRZYJĘTYCH ZAŁOŻEŃ PRZY WYPROWADZENIU RÓWNIANIA STANU

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\left(\frac{A}{T v^\gamma} \right)^D \right]$$

$$v(T, p^{conf}) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + \gamma_{EOS} B_{T_0}^{conf}{}^{-1} (p_0^{conf}) (p^{conf} - p_0^{conf}) \exp(b_2(T - T_0)) \right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$

KABIPL
 $m_{IPL} = 15$



TEST Z WYKORZYSTANIEM DANYCH OTRZYMANÝCH Z SYMULACJI OSTATECZNA WERYFIKACJA PRZYJĘTYCH ZAŁOŻEŃ PRZY WYPROWADZENIU RÓWNIANIA STANU

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\left(\frac{A}{TV^\gamma} \right)^D \right]$$

$$v(T, p^{conf}) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + \gamma_{EOS} B_{T_0}^{conf} (p_0^{conf})^{-1} (p^{conf} - p_0^{conf}) \exp(b_2(T - T_0)) \right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$

KABIPL
 $m_{IPL} = 18$

