



Dlaczego proste modele izotropowe zawodzą?

O roli anizotropii i korelacji dipolowych w fizyce cieczy

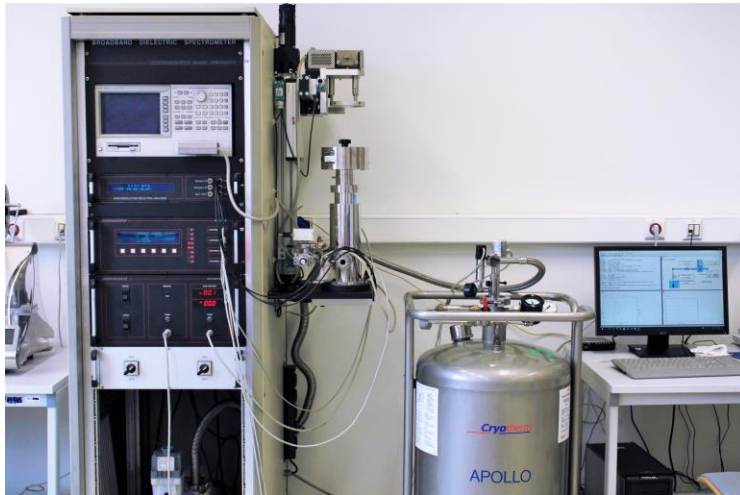
dr hab. Kajetan Koperwas

grupa badawcza prof. dr. hab. Mariana Palucha



LABORATORIUM BDS

SZEROKOPASMOWA
SPEKTROSKOPIA
DIELEKTRYCZNA



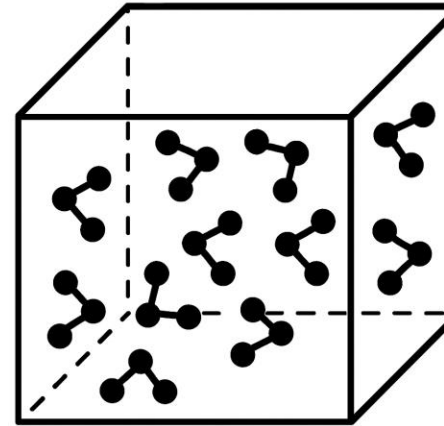
Rotacyjna dynamika molekularna

- Kinetykę proces krystalizacji
- Kinetyka procesy polimeryzacji
- Badania procesu przejścia szklanego

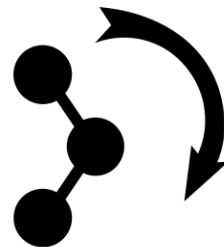
Badania w warunkach podwyższonego ciśnienia

- Pomiary lepkości

SYMULACJE KOMPUTEROWE
DYNAMIKI MOLEKULARNEJ



INFORMACJE O CZASOWEJ
EWOLUCJI WSZYSTKICH CZĄSTECZEK
W UKŁADZIE



Ograniczenia wynikające z mocy
obliczeniowej komputerów

OGRANICZENIA MD

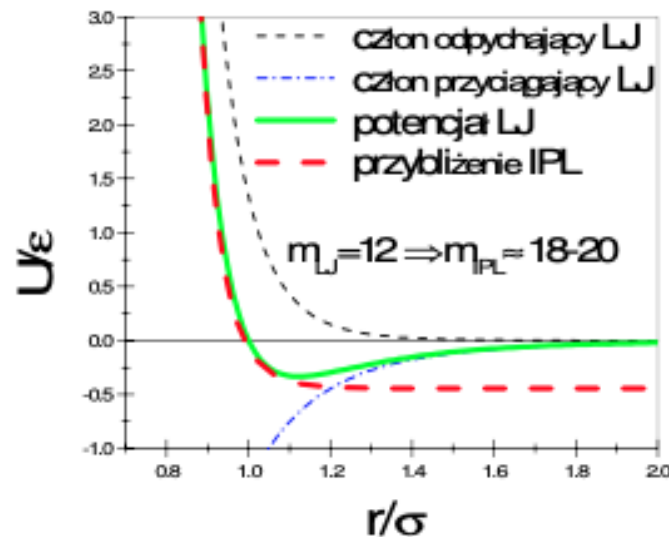
Scaling of volumetric data in model systems based on the Lennard-Jones potential

A. Grzybowski,* K. Koperwas, and M. Paluch

- ilość cząsteczek
- skale czasowe

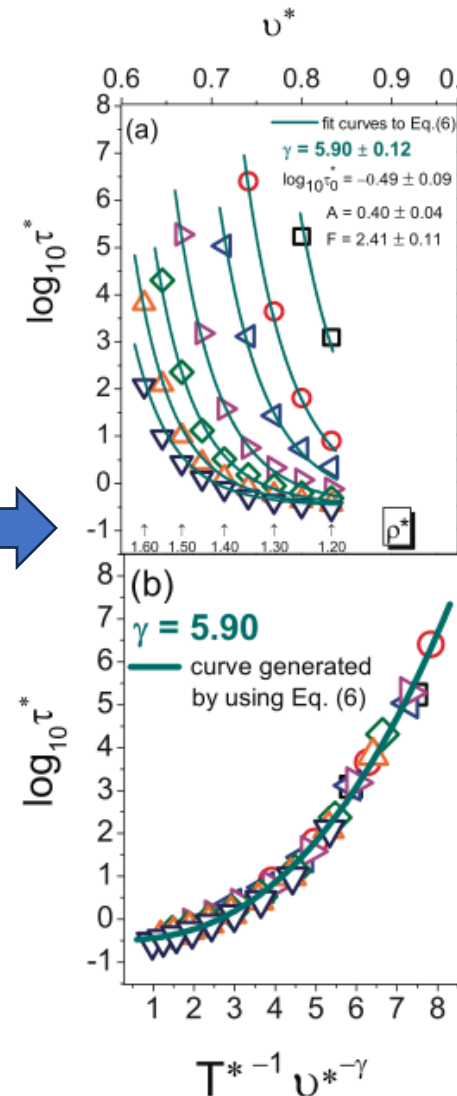
„ROZWIĄZANIE”:

- uproszczone modele cząsteczek



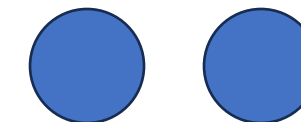
$$U_{IPL}(r) = A/r^{m_{IPL}},$$

SKALOWANIE GĘSTOŚCIOWE

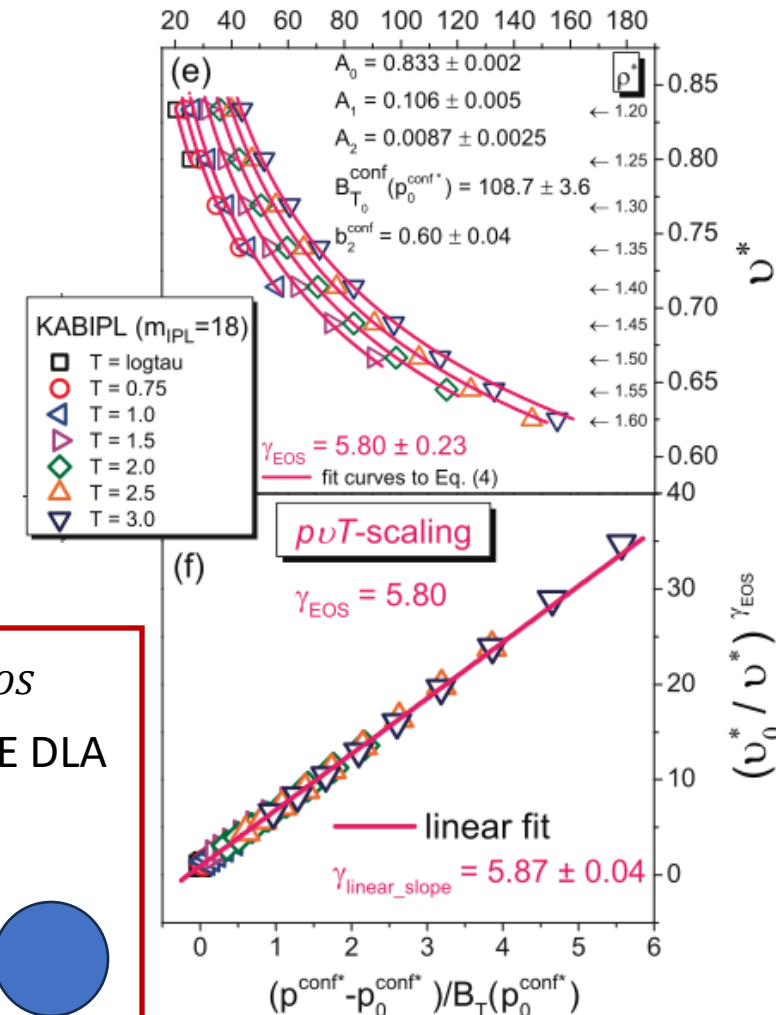


$$\gamma = m_{IPL}/3$$

$\gamma = \gamma_{EOS}$
SPEŁNIONE DLA
IPL
LJ:



RÓWNANIE STANU



Material	γ	γ_{EoS}	$\gamma_{\text{EoS}}/\gamma$
PDE	4.38 ± 0.01	9.51 ± 0.04	2.2
BMPC	8.00 ± 0.09	12.69 ± 0.10	1.6
TEAC	3.75 ± 0.02	10.13 ± 0.03	2.7
TBAC	3.17 ± 0.03	10.09 ± 0.02	3.2
PVAc	2.35 ± 0.03	9.19 ± 0.21	3.9
BmimNTf2	3.00 ± 0.05	10.26 ± 0.02	3.4

ZNACZĄCE
ROZBIEŻNOŚCI
POMIĘDZY
WYKŁADNIKAMI !

Material	γ	γ_{EoS}	$\gamma_{\text{EoS}}/\gamma$
PDE	4.38 ± 0.01	9.51 ± 0.04	2.2
BMPC	8.00 ± 0.09	12.69 ± 0.10	1.6
TEAC	3.75 ± 0.02	10.13 ± 0.03	2.7
TBAC	3.17 ± 0.03	10.09 ± 0.02	3.2
PVAc	2.35 ± 0.03	9.19 ± 0.21	3.9
BmimNTf2	3.00 ± 0.05	10.26 ± 0.02	3.4

(a)



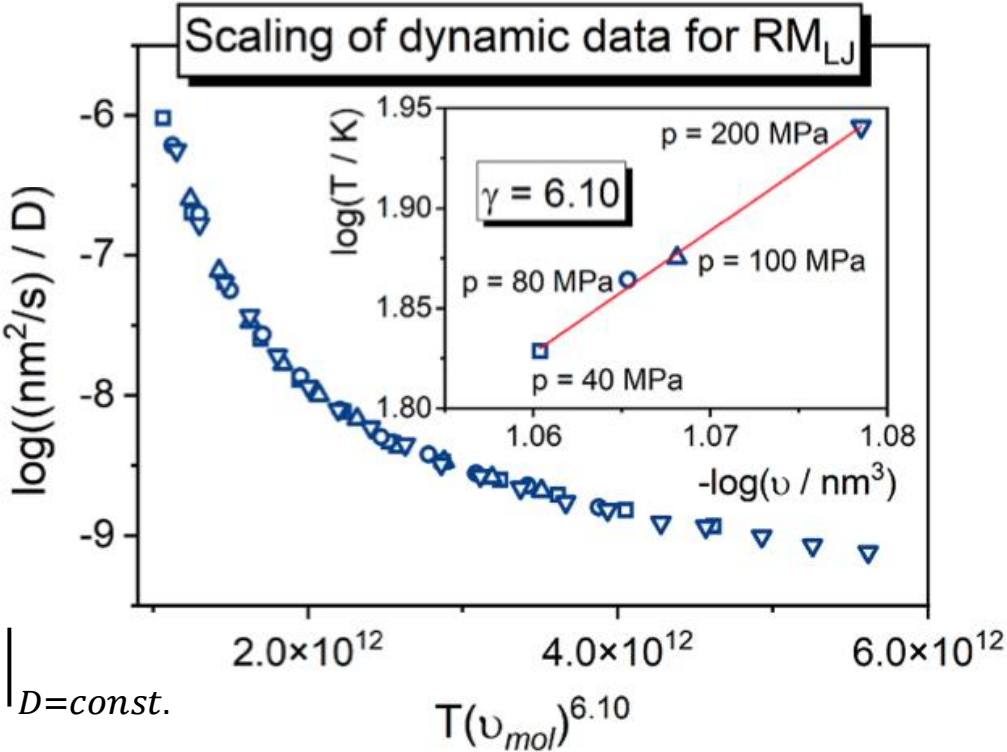
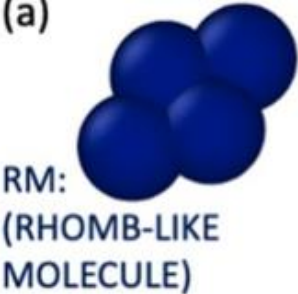
RM:
(RHOMB-LIKE
MOLECULE)

- 4 identyczne atomy
- sparametryzowane jak atomy węgla w pierścieniu aromatycznym
- redefinicja ładunków

ZNACZĄCE
ROZBIEŻNOŚCI
POMIĘDZY
WYKŁADNIKAMI !

Material	γ	γ_{EoS}	$\gamma_{\text{EoS}}/\gamma$
PDE	4.38 ± 0.01	9.51 ± 0.04	2.2
BMPC	8.00 ± 0.09	12.69 ± 0.10	1.6
TEAC	3.75 ± 0.02	10.13 ± 0.03	2.7
TBAC	3.17 ± 0.03	10.09 ± 0.02	3.2
PVAc	2.35 ± 0.03	9.19 ± 0.21	3.9
BmimNTf2	3.00 ± 0.05	10.26 ± 0.02	3.4

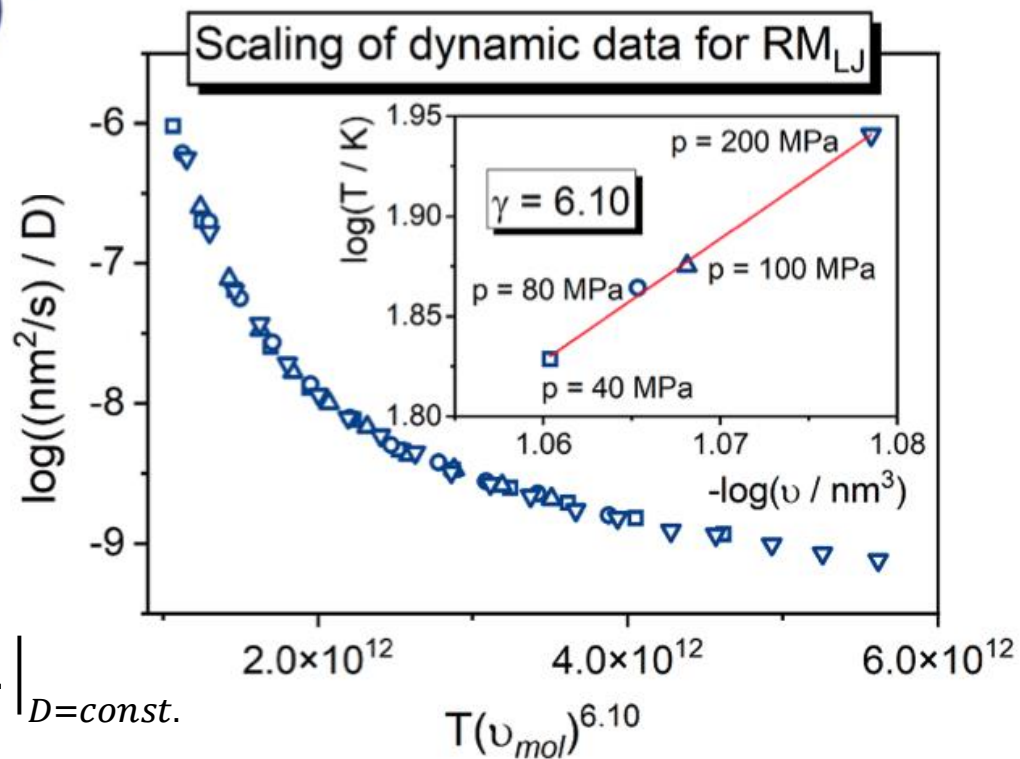
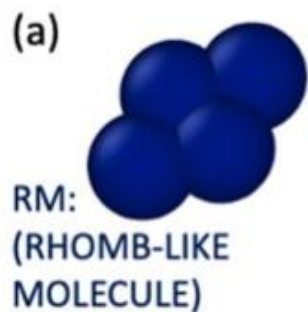
(a)



$D = f(Tv^\gamma)$

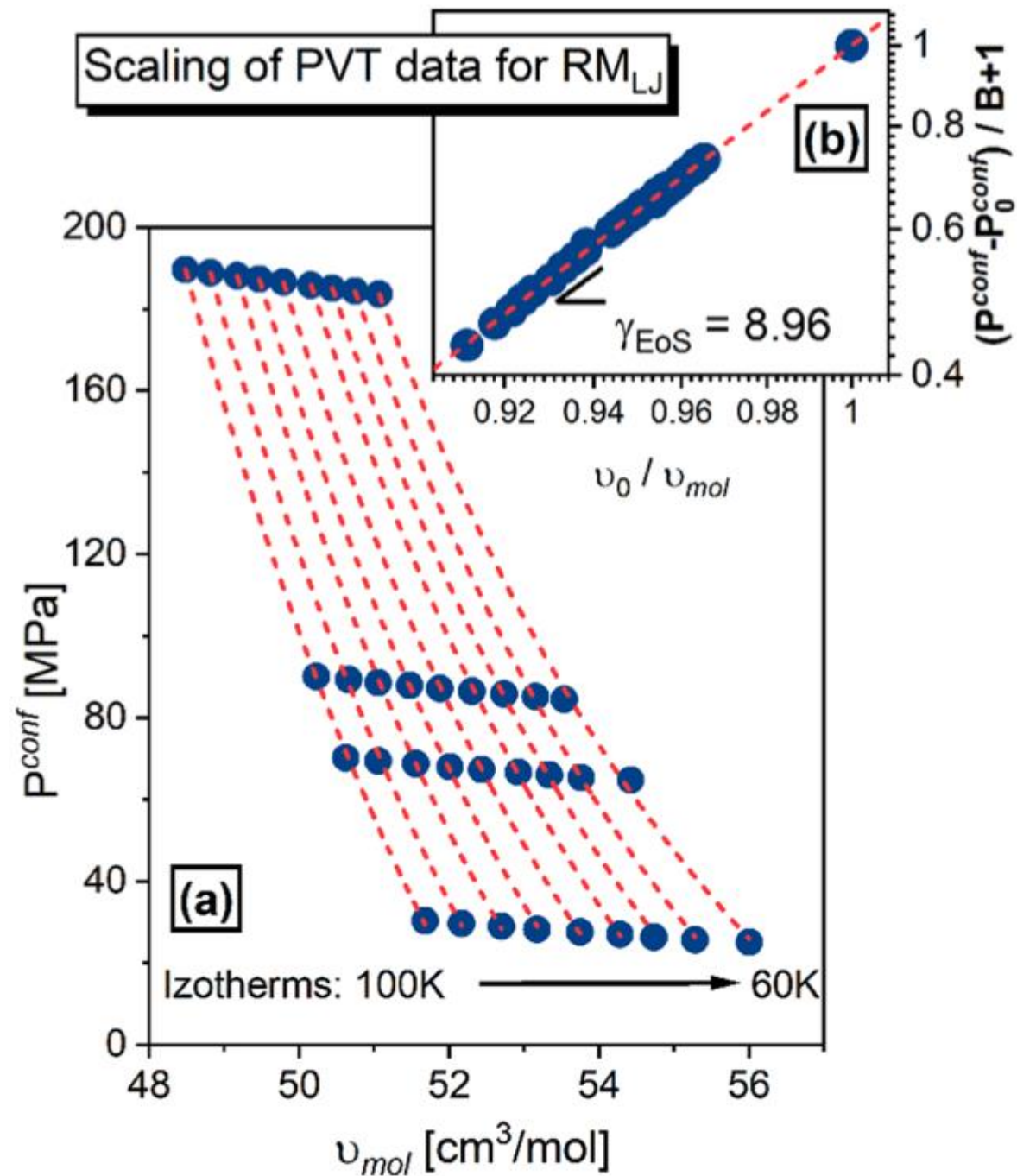
$Tv^\gamma = \text{const.} \Big|_{D=\text{const.}}$

Material	γ	γ_{EoS}	$\gamma_{\text{EoS}}/\gamma$
PDE	4.38 ± 0.01	9.51 ± 0.04	2.2
BMPC	8.00 ± 0.09	12.69 ± 0.10	1.6
TEAC	3.75 ± 0.02	10.13 ± 0.03	2.7
TBAC	3.17 ± 0.03	10.09 ± 0.02	3.2
PVAc	2.35 ± 0.03	9.19 ± 0.21	3.9
BmimNTf2	3.00 ± 0.05	10.26 ± 0.02	3.4



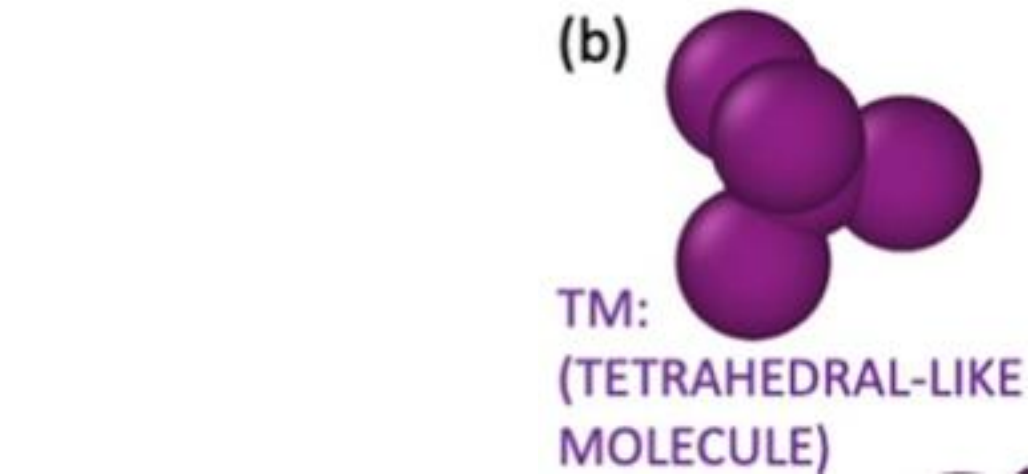
$$D = f(Tv^\gamma)$$

$$Tv^\gamma = \text{const.} \Big|_{D=\text{const.}}$$



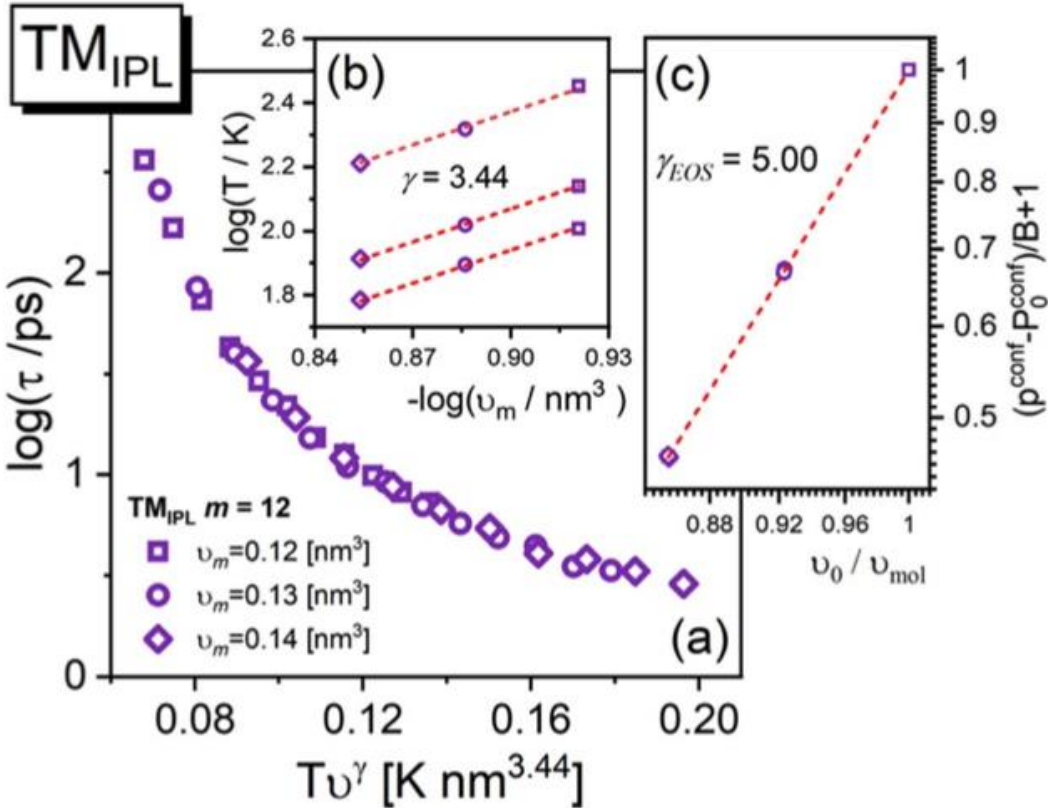
Material	γ	γ_{EoS}	γ_{EoS}/γ
PDE	4.38 ± 0.01	9.51 ± 0.04	2.2
BMPC	8.00 ± 0.09	12.69 ± 0.10	1.6
TEAC	3.75 ± 0.02	10.13 ± 0.03	2.7
TBAC	3.17 ± 0.03	10.09 ± 0.02	3.2
PVAc	2.35 ± 0.03	9.19 ± 0.21	3.9
BmimNTf2	3.00 ± 0.05	10.26 ± 0.02	3.4

NAWET MINIMALNA ANIZOROPIA STRUKTY MOLEKULARNEJ PROWADZI DO WYNIKÓW ZGODNYCH Z WYNIKAMI EKSPERYMENTÓW



Role of anisotropy in understanding the molecular grounds for density scaling in dynamics of glass-forming liquids

A Grzybowski, K Koperwas and M Paluch

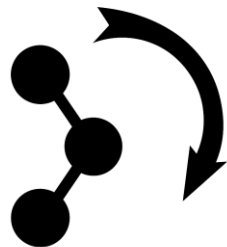


KSZTAŁT CZĄSTECZKI TO NIE WSZYSTKO

ZWIĘKSZENIE ANIZOTROPII POPRZECZ DODANIE MOMENTU DIPOLOWEGO

- redefinicja ładunku
poszczególnych atomów

- moment dipolowy jest
kluczowy dla eksperymentu BD⁵



The Journal of
Chemical Physics

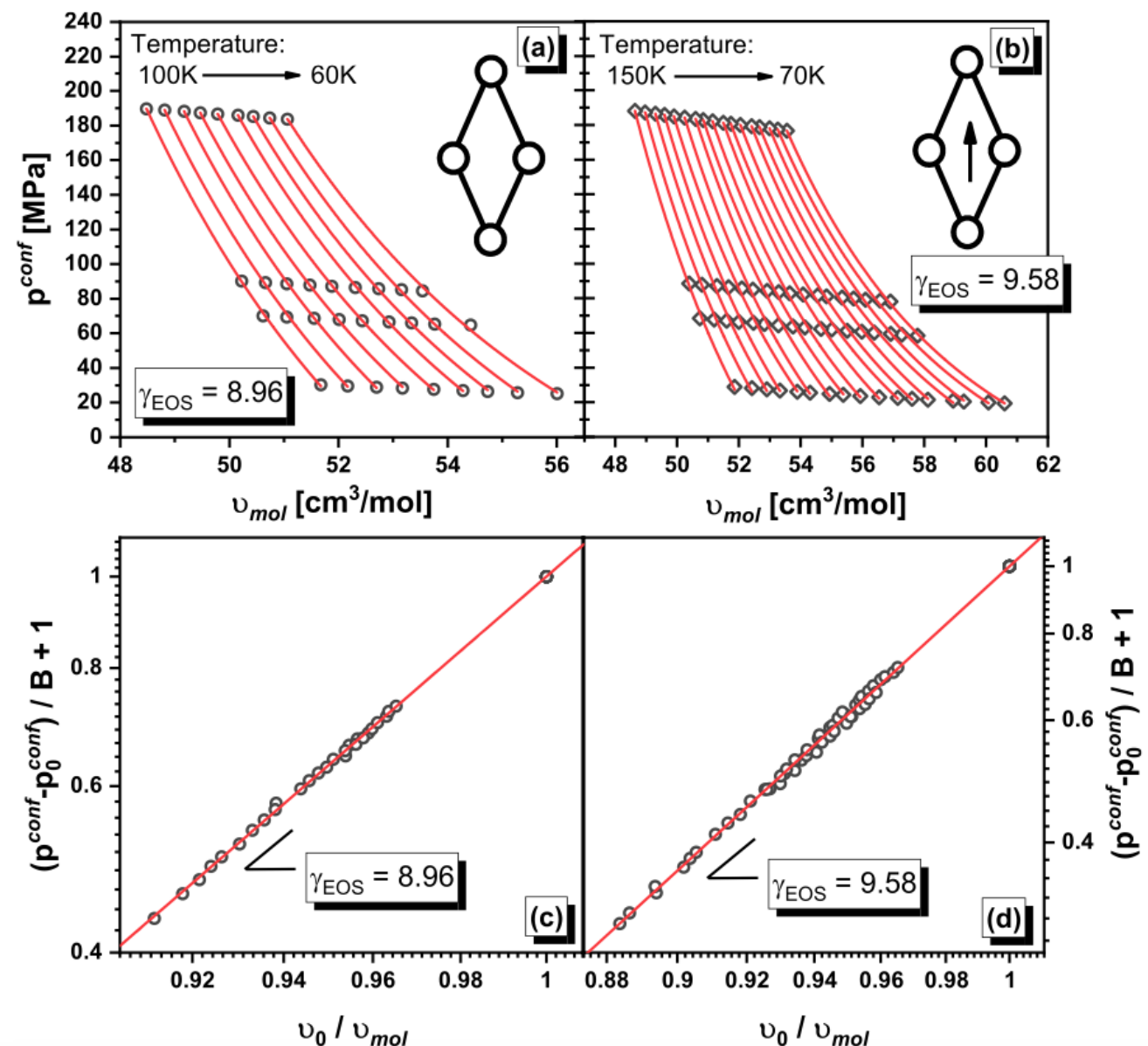
ARTICLE

scitation.org/journal/jcp

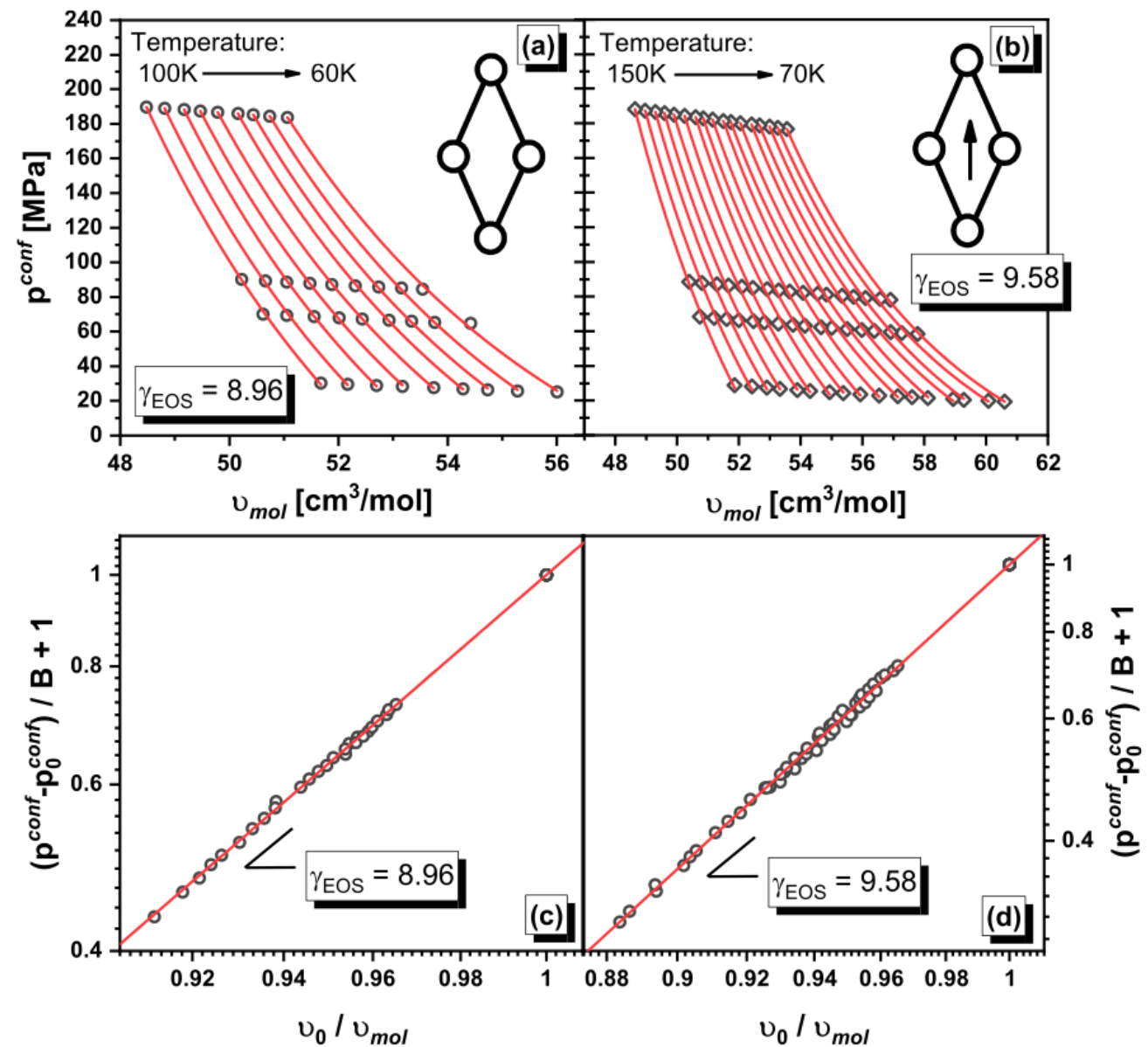
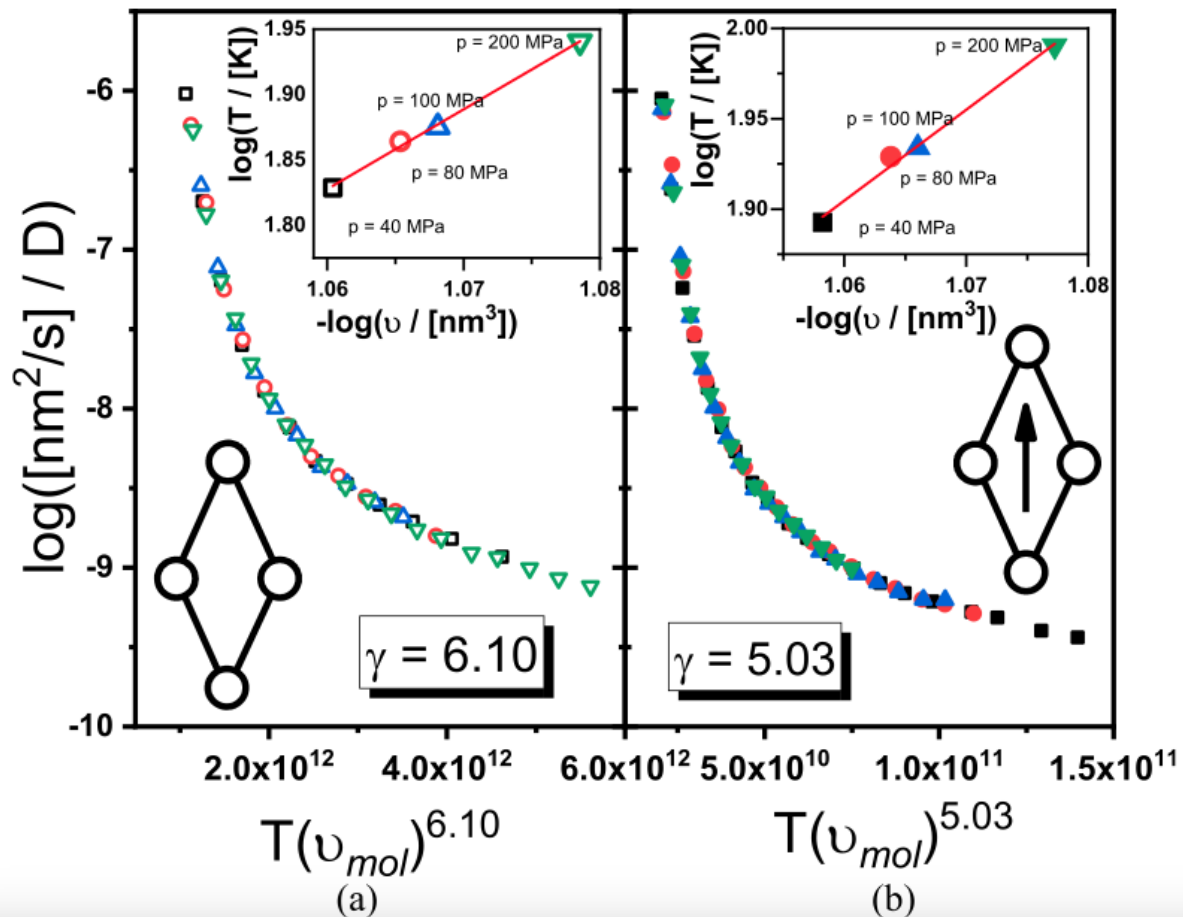
The effect of molecular architecture
on the physical properties of supercooled
liquids studied by MD simulations: Density
scaling and its relation to the equation of state

Cite as: J. Chem. Phys. 150, 014501 (2019); doi: 10.1063/1.5050330
Submitted: 30 July 2018 • Accepted: 30 October 2018 •
Published Online: 2 January 2019

K. Koperwas,^{1,2,4} A. Grzybowski,^{1,2} and M. Paluch^{1,2}



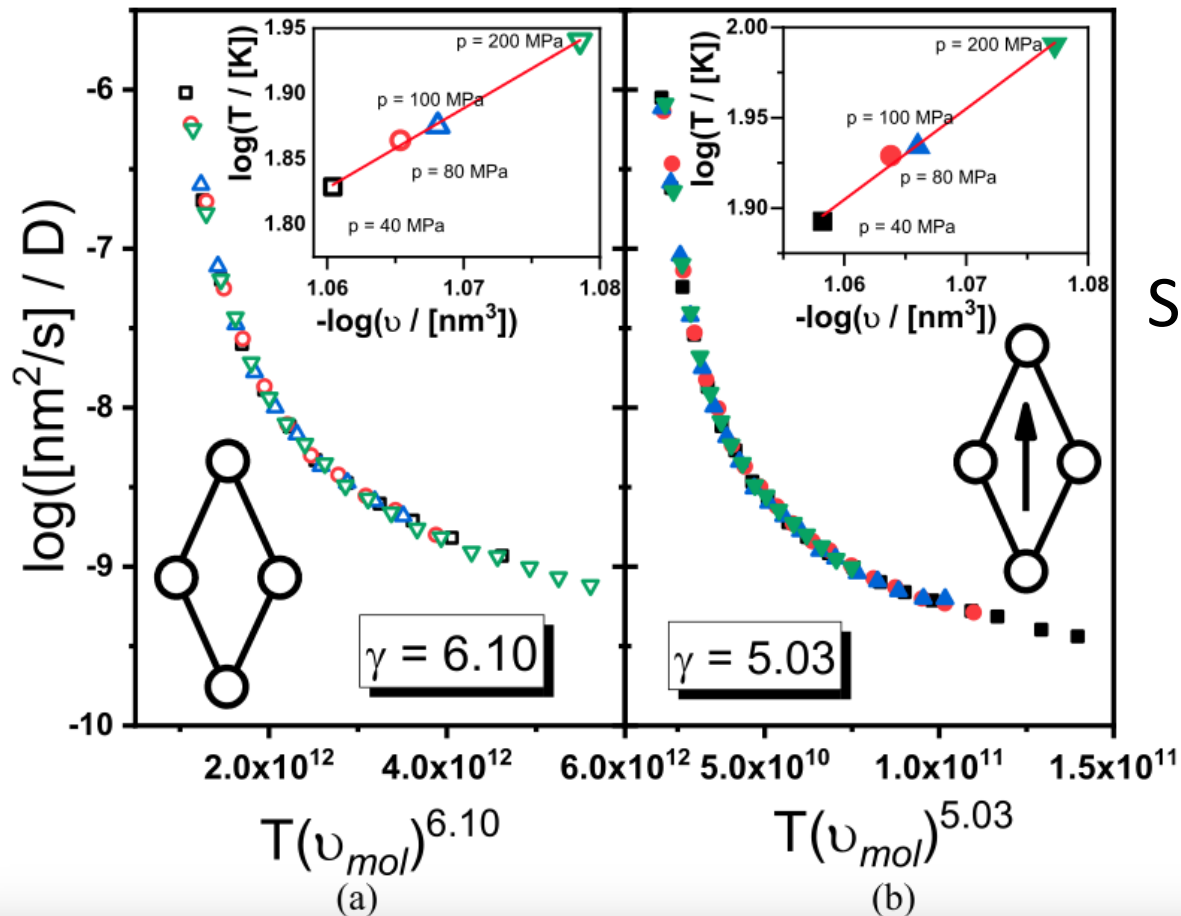
ZWIĘKSZENIE ANIZOTROPII POPRZECZ DODANIE MOMENTU DIPOLOWEGO



ZWIĘKSZENIE ANIZOTROPII POPRZECZ DODANIE MOMENTU DIPOLOWEGO

DYNAMIKA vs TERMODYNAMIKA

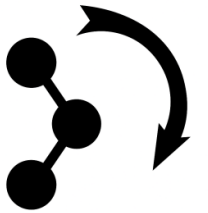
PROSTE IZOTROPOWE MODELE SĄ NIEWYSTARCZAJĄCE
DO POPRAWNEGO OPISU CIECZY PRZECHŁODZONYCH I W
KONSEKWENCJI WYJAŚNIANIA WYNIKÓW
EKSPERYMENTALNYCH



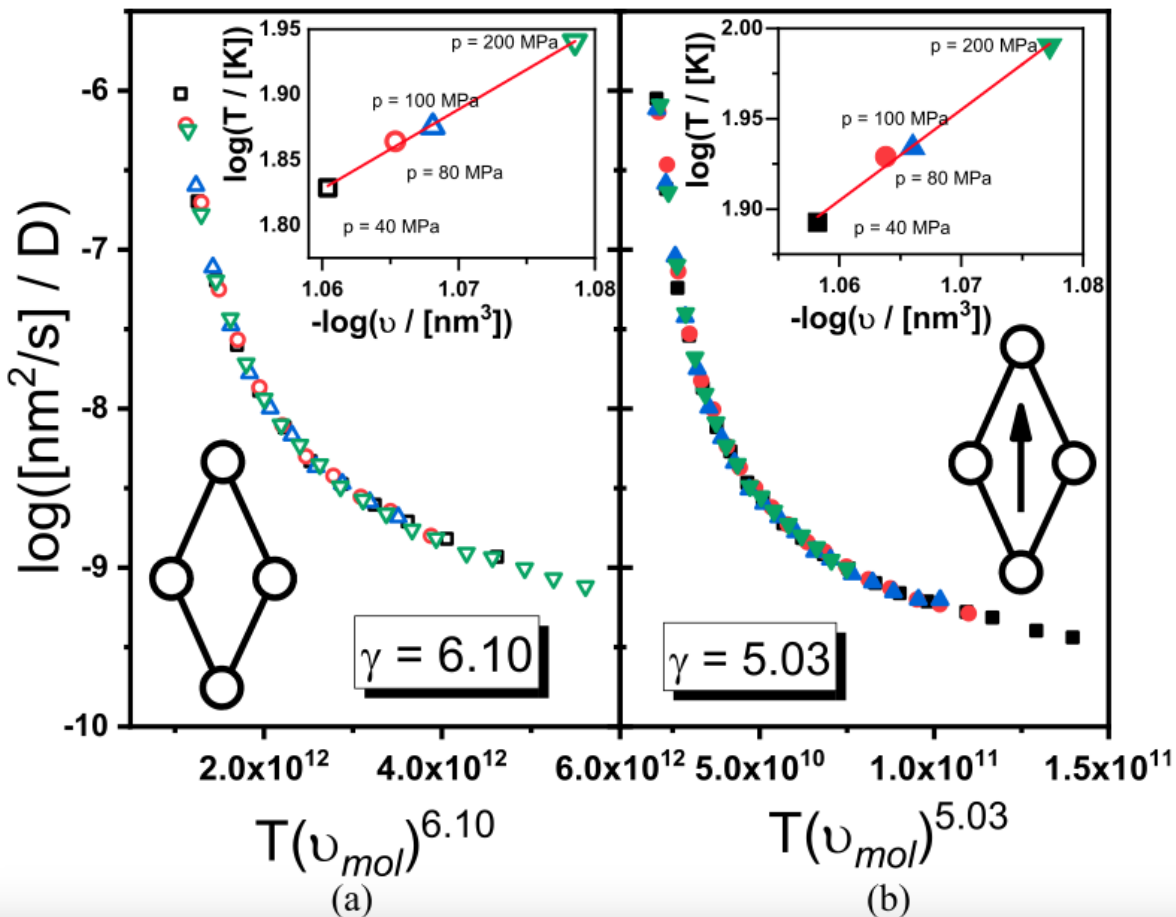
SZEROKOPOSMAWOŚĆ SPEKTROSKOPIA
DIELEKTRYCZNA (BDS)

vs

DYNAMICZNE
ROZPRASZANIE ŚWIATŁA
ZDEPOLARYZOWANEGO (DDLS)

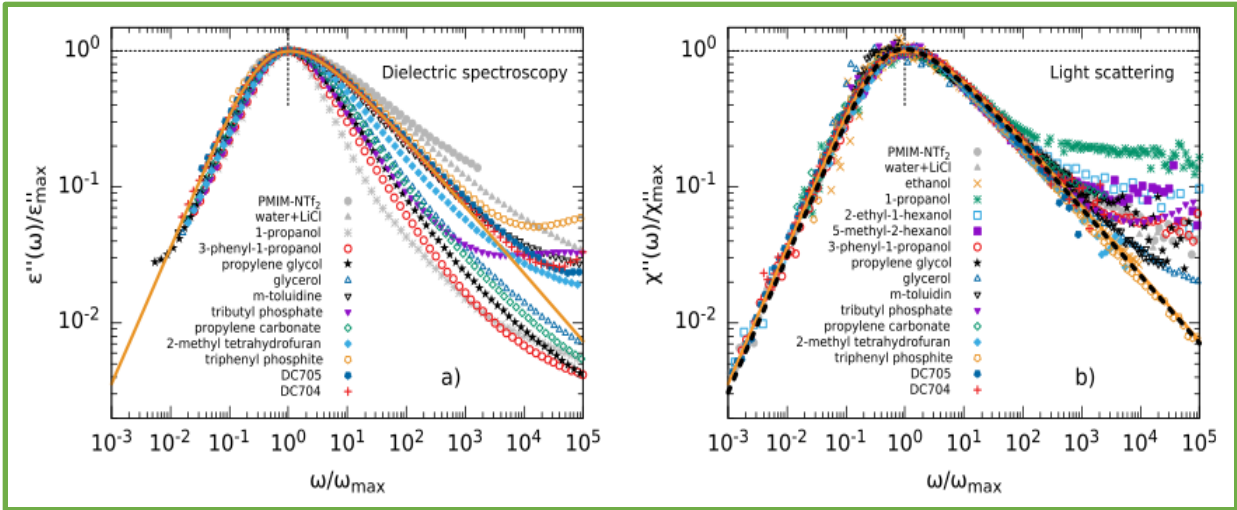


ZWIĘKSZENIE ANIZOTROPII POPRZECZ DODANIE MOMENTU DIPOŁOWEGO

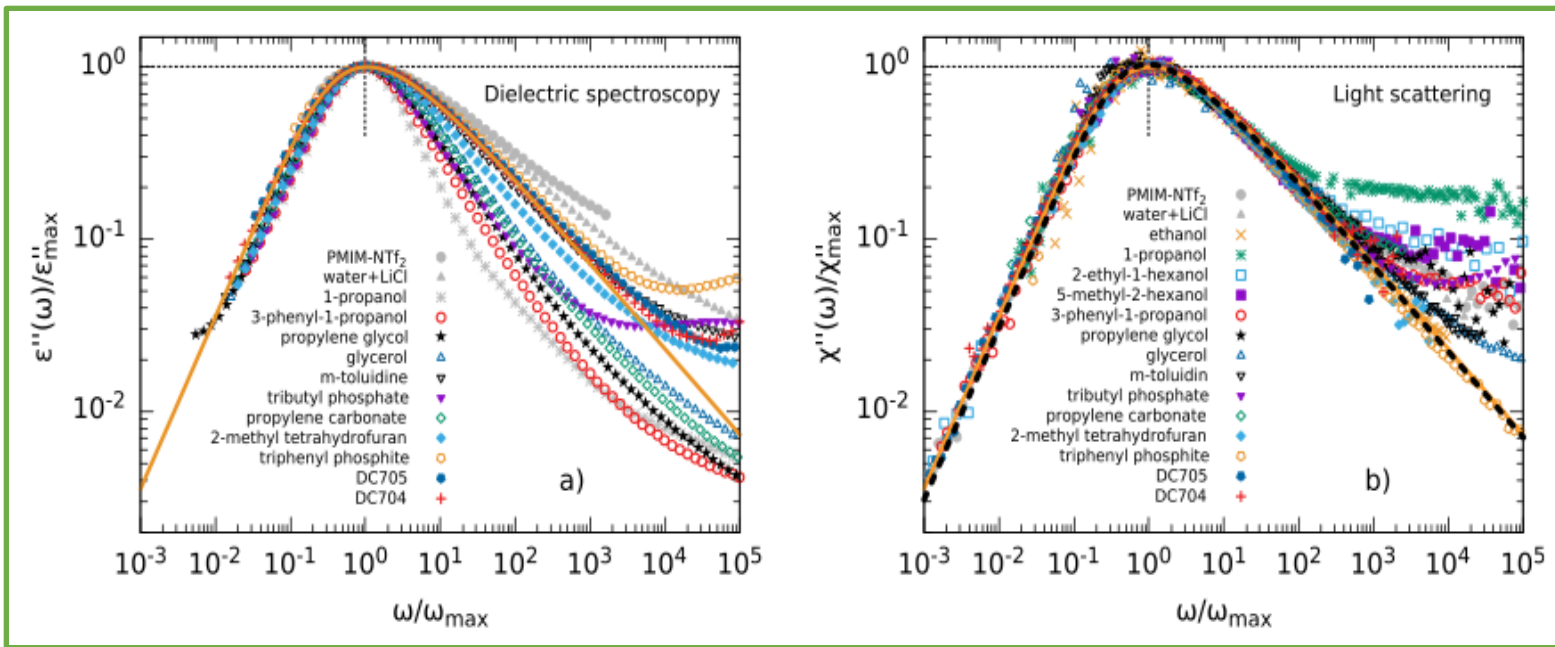


DYNAMIKA vs TERMODYNAMIKA

PROSTE IZOTROPOWE MODELE SĄ NIEWYSTARCZAJĄCE DO POPRAWNEGO OPISU CIECZY PRZECHŁODZONYCH I W KONSEKWENCJI WYJAŚNIANIA WYNIKÓW EKSPERYMENTALNYCH



	BDS	DDLS
PARAMETR KSZTAŁTU	0.5 – 0.9	0.5



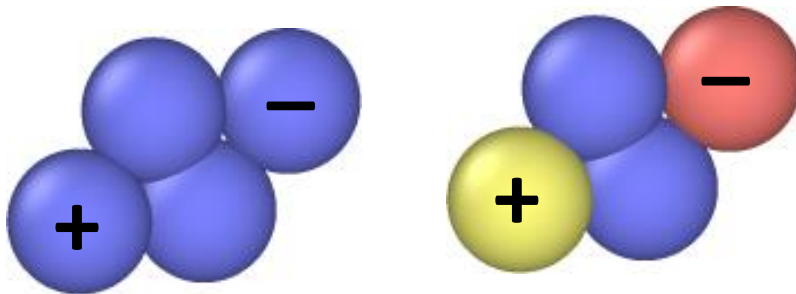
F. Pabst et al. J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 3685-3690

F. Pabst et al. Phys. Rev. E 2020, 102, 010606(R)

POSTULAT:

- różna wrażliwość eksperymentów na korelacje międzycząsteczkowe
- korelacje wzajemnych wynikają z oddziaływań dipolowych
- kształt funkcji relaksacji Debye'a
- zanikają wolniej

	BDS	DDLS
PARAMETR KSZTAŁTU	0.5 – 0.9	0.5

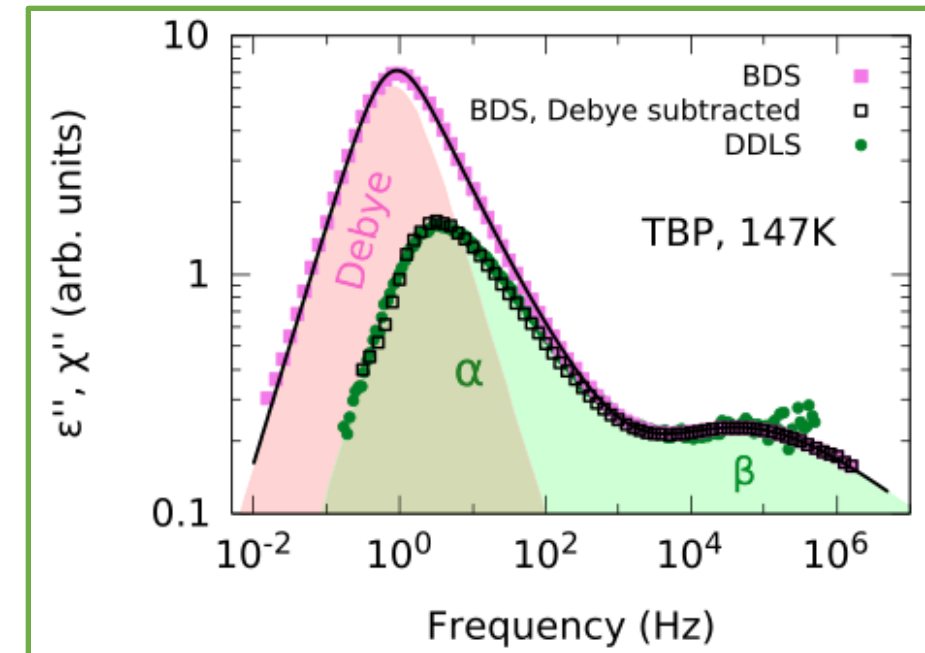


$$\mu = 0.386D$$

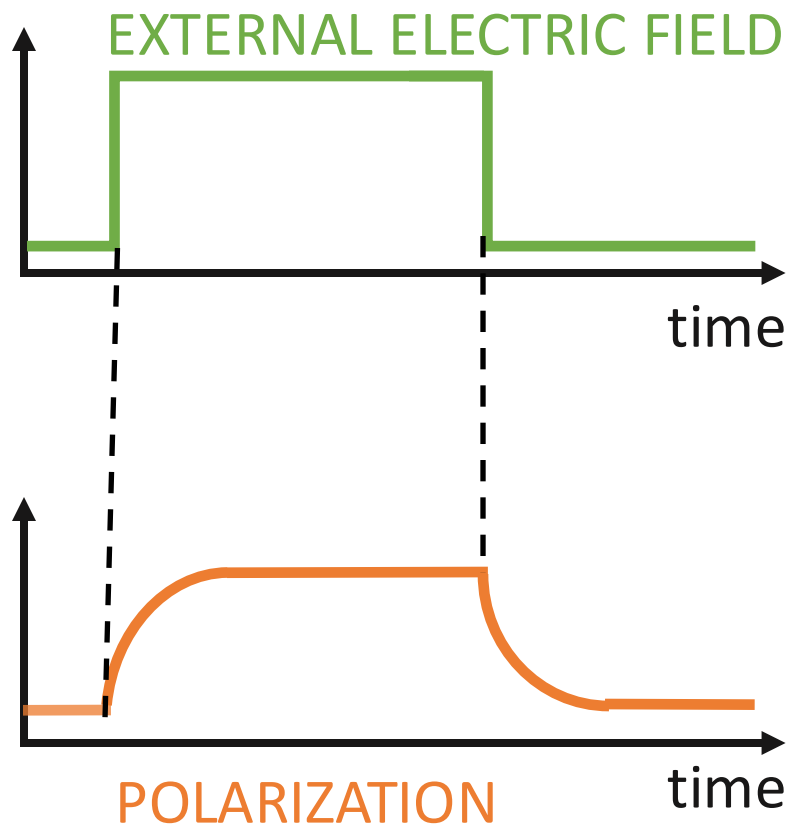
$$\mu = 3.86D$$

MD:

- układy różniące się wyłącznie wartością momentu dipolowego
- wyznaczenie czasowej ewolucji funkcji korelacji wzajemnych



ODWZOROWANIE EKSPERYMENTU BDS

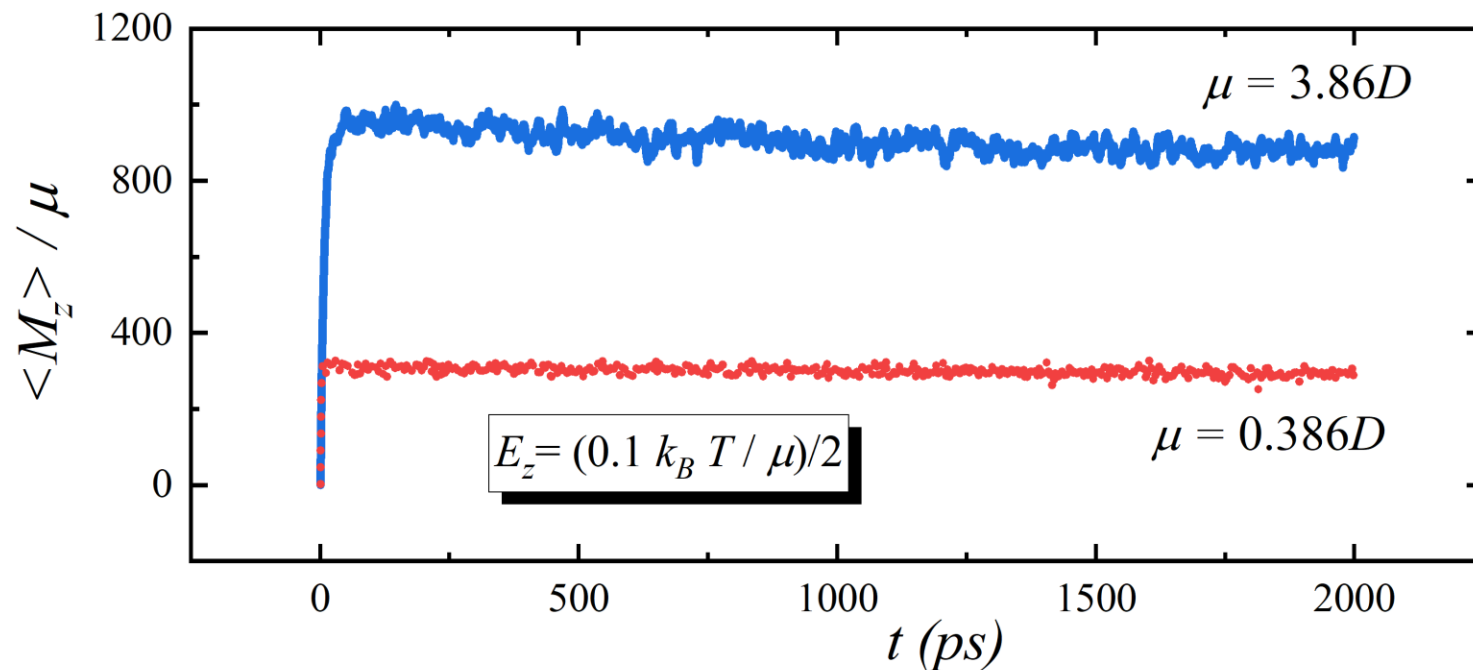


PHYSICAL REVIEW LETTERS **129**, 025501 (2022)

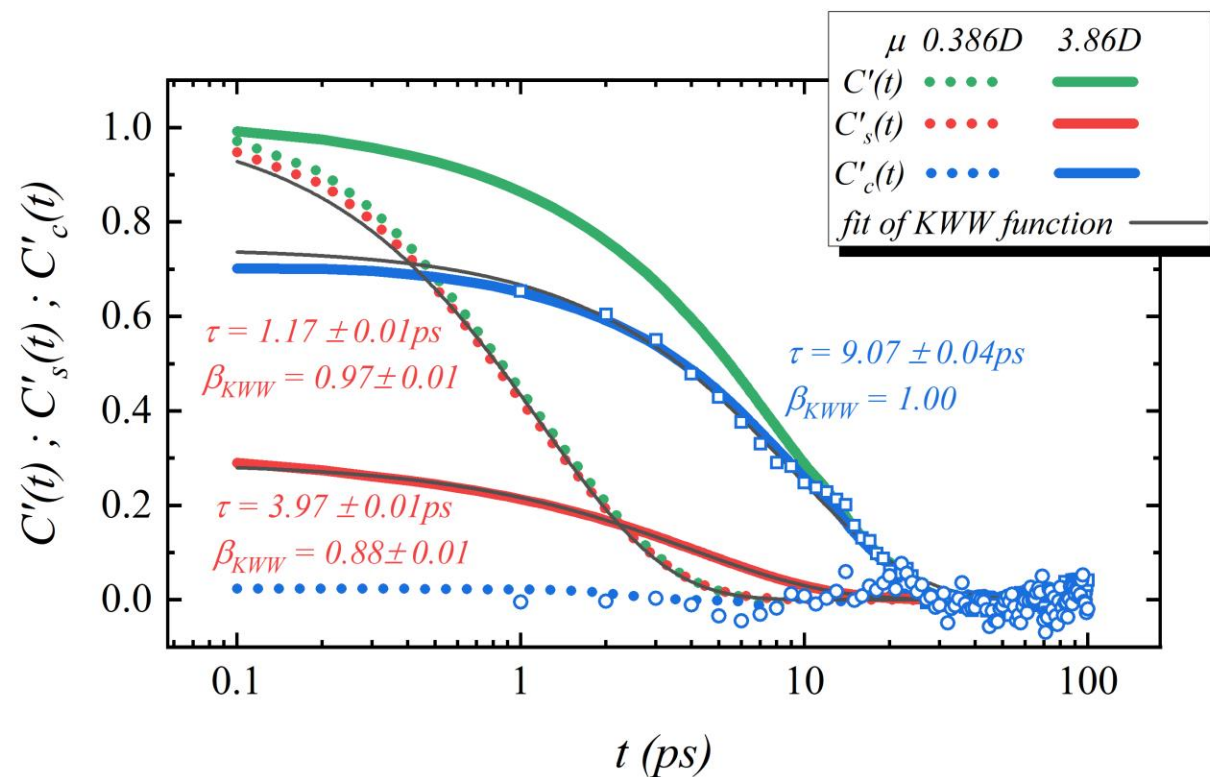
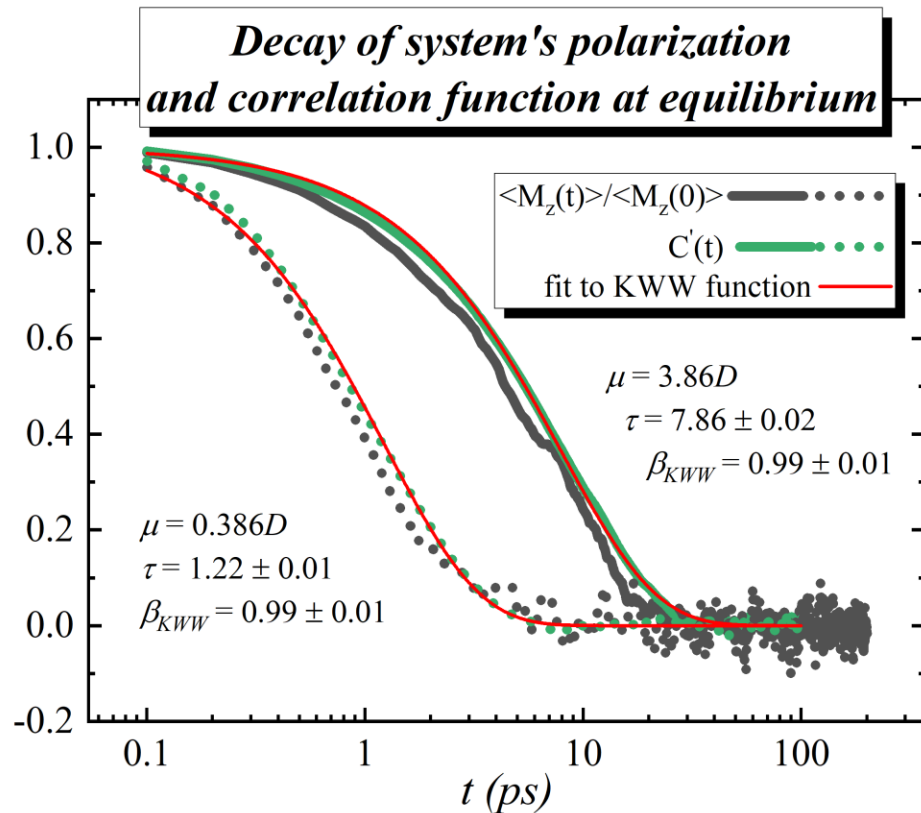
Computational Evidence for the Crucial Role of Dipole Cross-Correlations
in Polar Glass-Forming Liquids

Kajetan Koperwas* and Marian Paluch

$$\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i(t)$$



- czas wystarczająco długi aby układ się całkowicie spolaryzował
- wartość pola dobrana tak aby pozostać w zakresie odpowiedzi liniowej

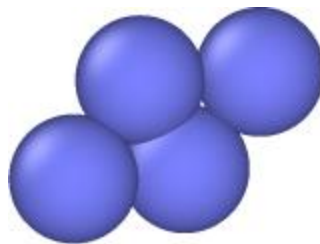
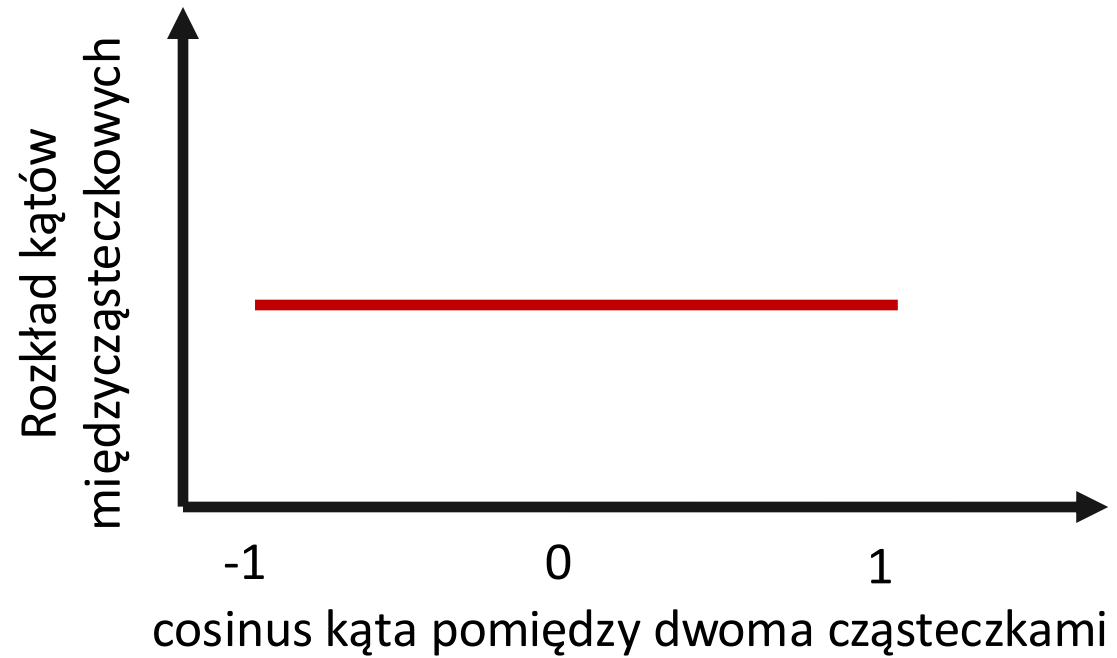


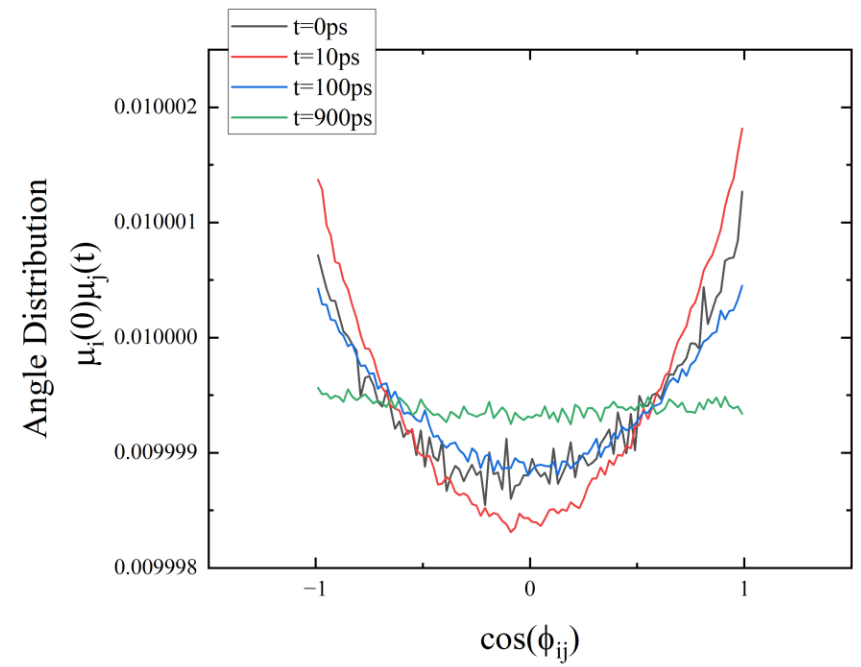
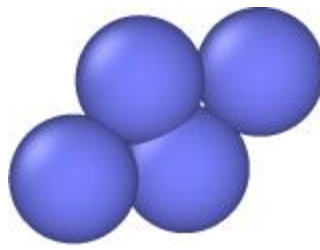
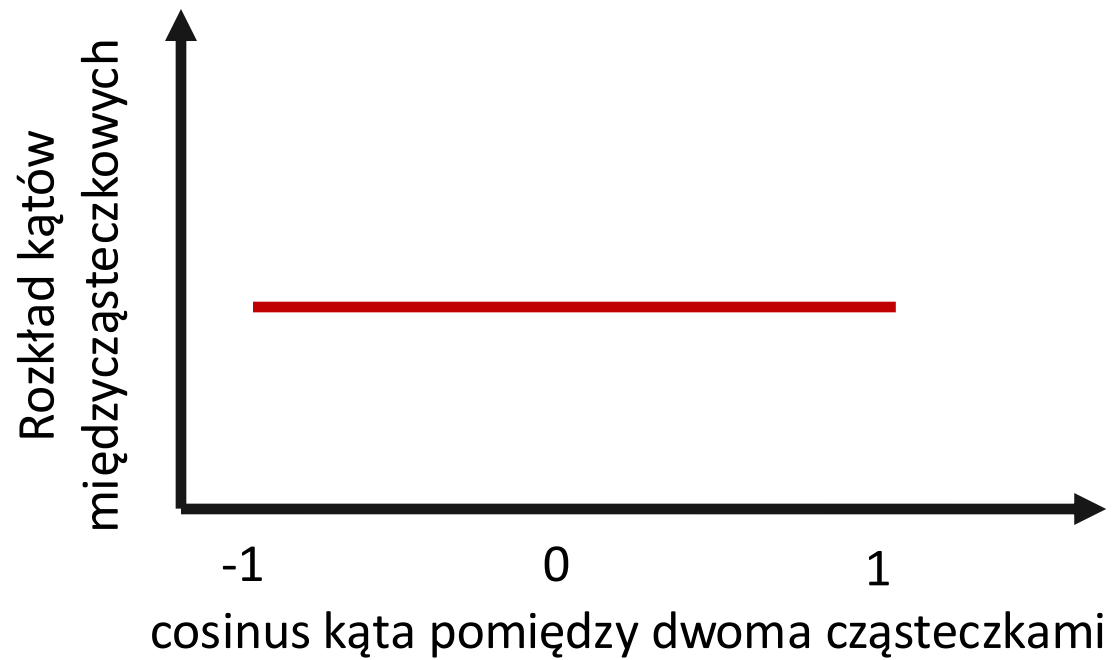
$$C(t) = \langle \mathbf{M}(0) \mathbf{M}(t) \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \boldsymbol{\mu}_j(t) \rangle$$

$$C(t) = C_s(t) + C_c(t)$$

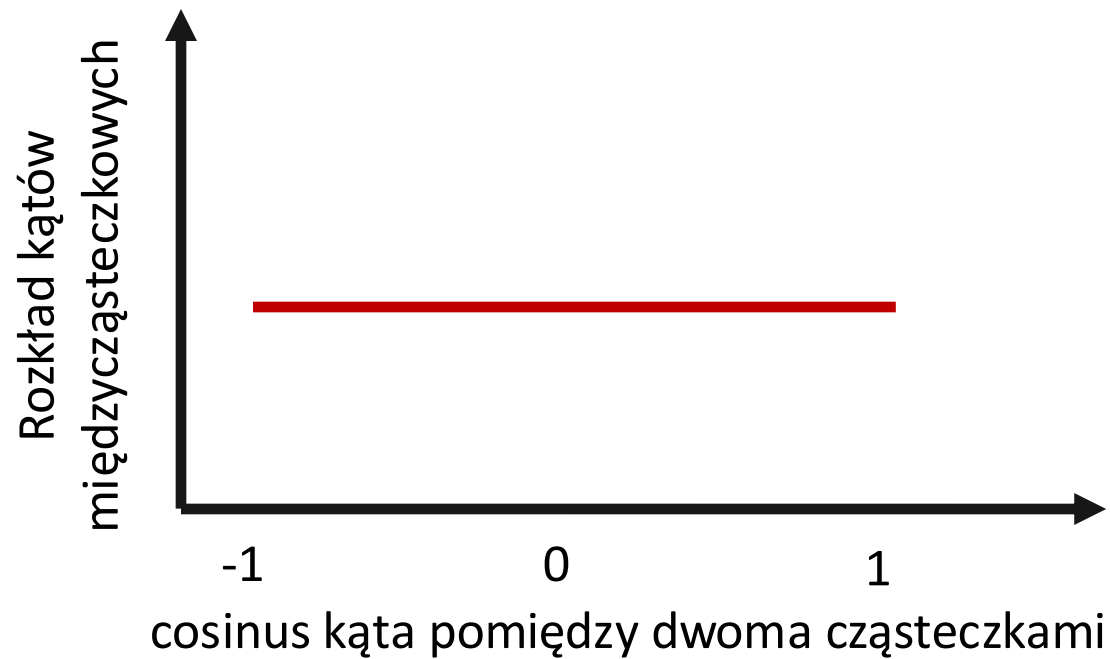
$$C_s(t) = \sum_{i=1}^N \langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \boldsymbol{\mu}_i(t) \rangle \quad C_c(t) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N \langle \boldsymbol{\mu}_i(0) \boldsymbol{\mu}_j(t) \rangle$$

- dla słabo polarnego układu: funkcja korelacji całkowitego momentu dipolowego pokrywa się z funkcją korelacji własnych pojedynczej cząsteczki
- dla silnie polarnego układu: zarówno korelacje własne jak i wzajemne dają istotny wkład do funkcji korelacji całkowitego momentu dipolowego
- wartość korelacji wzajemnych rośnie wraz z polarnością cząsteczek – brak korelacji wzajemnych dla cząsteczek niepolarnych





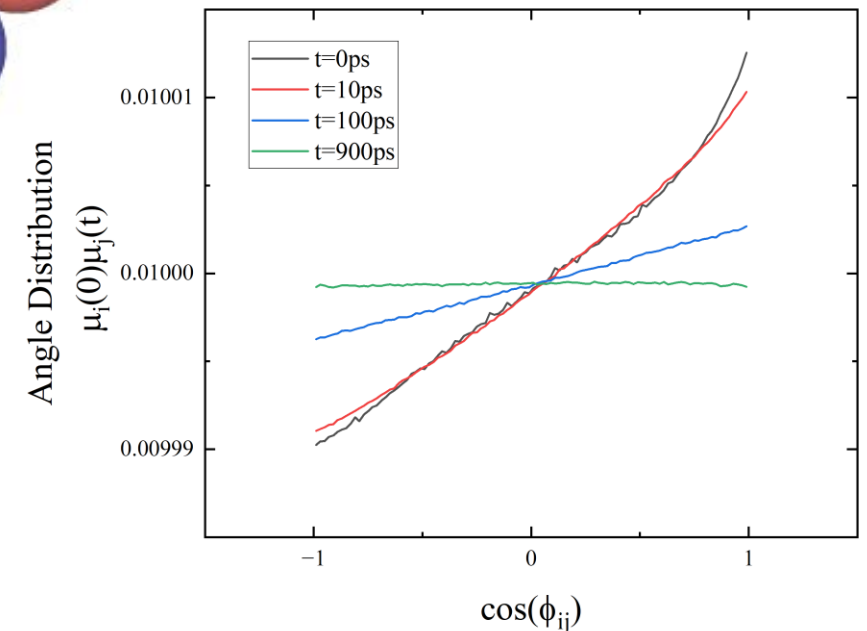
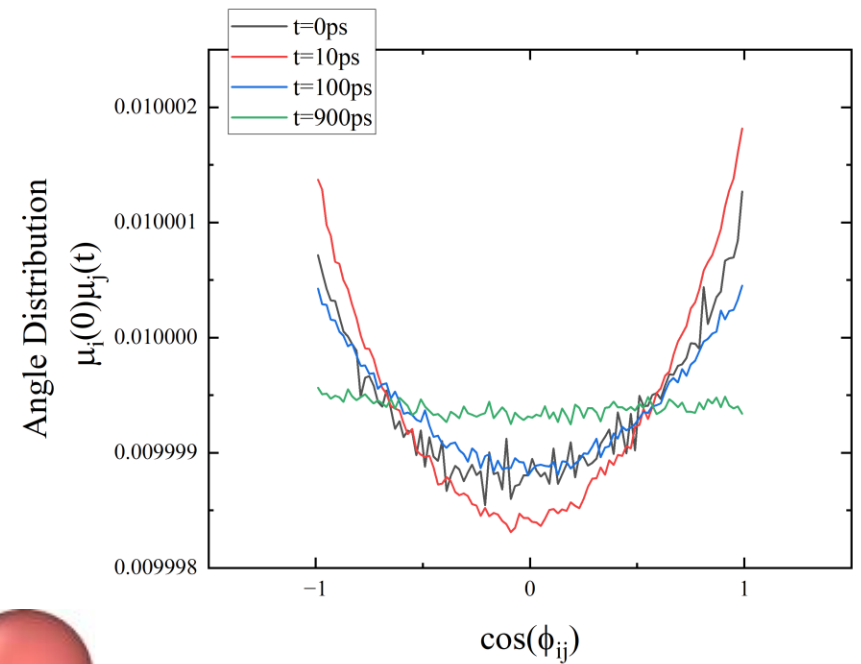
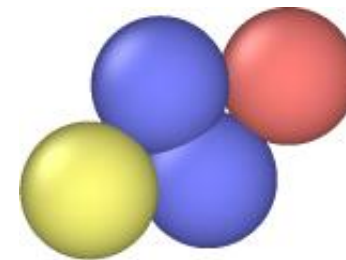
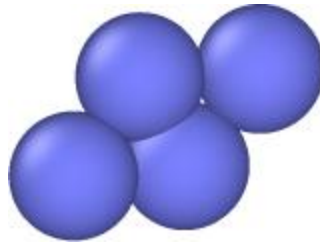
- dla słabo polarnego układu: widoczny trend w preferowanych wzajemnych ustawieniach cząsteczek
- pozytywny wkład pochodzący od ustawień równoległych jest neutralizowany poprzez negatywny wkład pochodzący od ustawień anty-równoległych

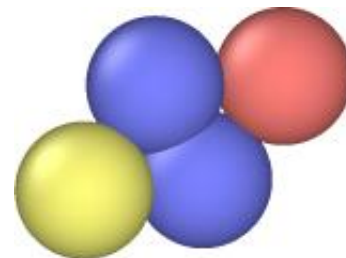
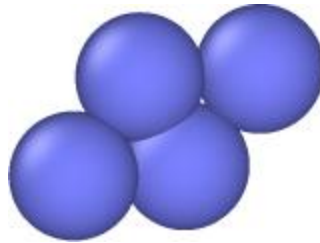
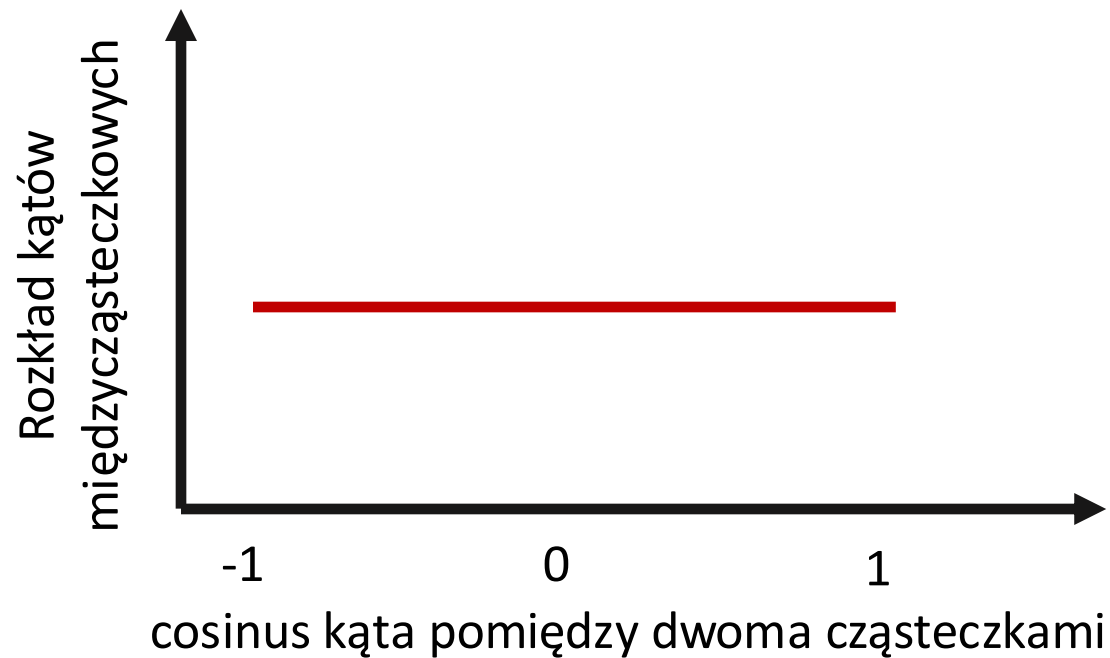


- dla słabo polarnego układu: widoczny trend w preferowanych wzajemnych ustawieniach cząsteczek

- pozytywny wkład pochodzący od ustawień równoległych jest neutralizowany poprzez negatywny wkład pochodzący od ustawień anty-równoległych

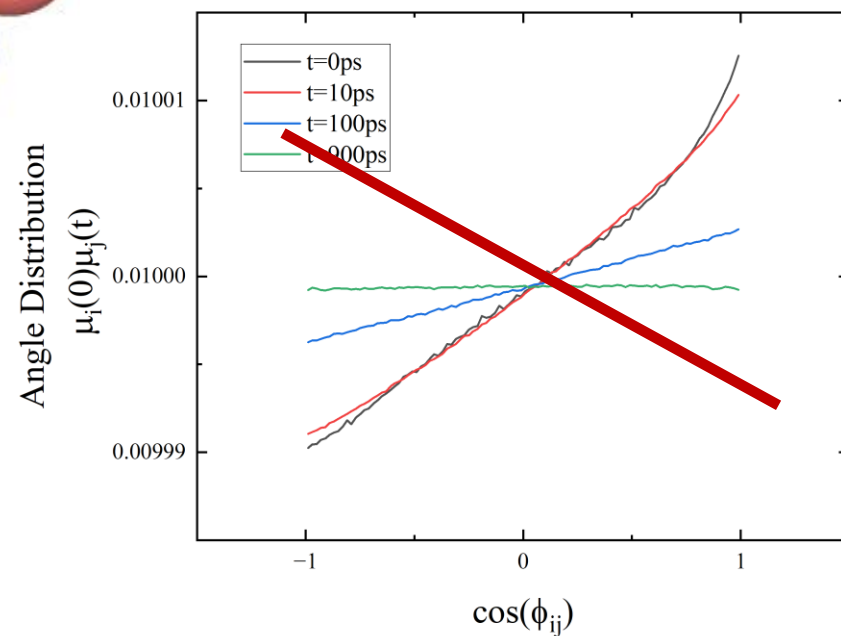
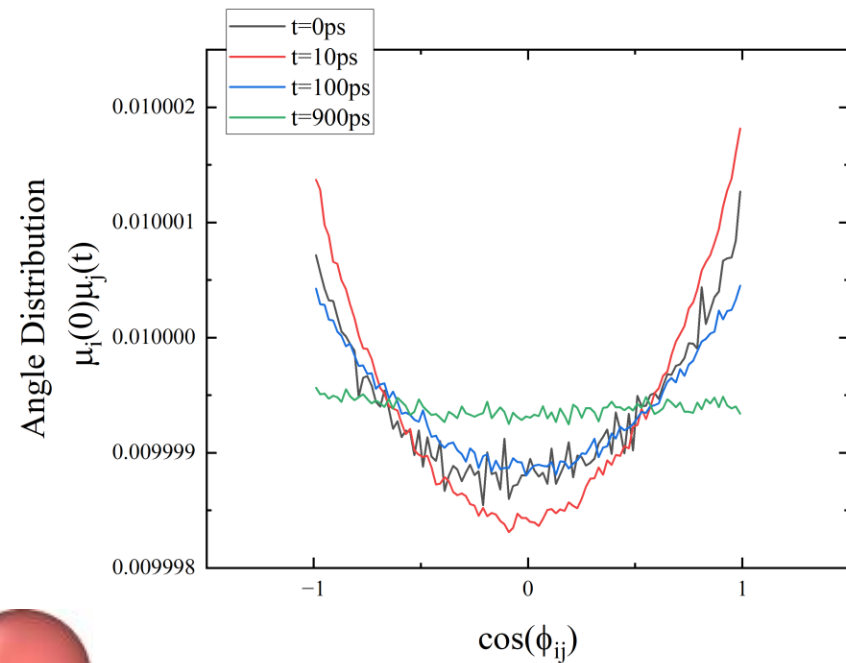
- zwiększenie momentu dipolowego przesunęło dystrybucję w kierunku ustawień równoległych co w konsekwencji prowadzi do powstania widocznych korelacji wzajemnych



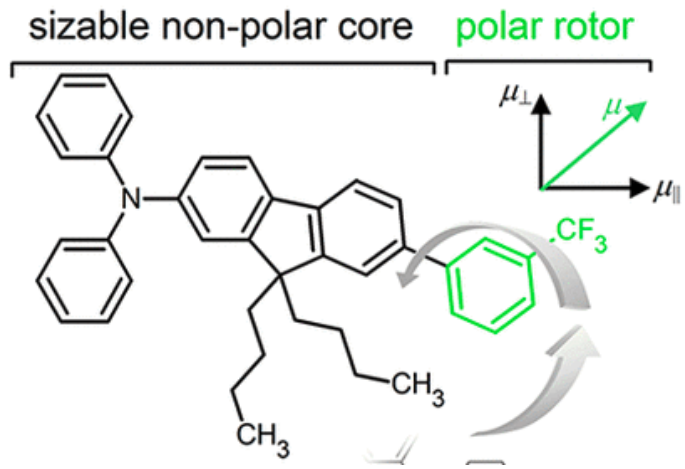


JAK WYGLĄDAŁABY FUNKCJA KORLEACJI WZAJEMNYCH GDYBY
DYSTRYBUCJA KĄTÓW BYŁA PRZESUNIĘTA W KIERUNKU
USTAWIEŃ
ANTY-RÓWNOLEGŁYCH

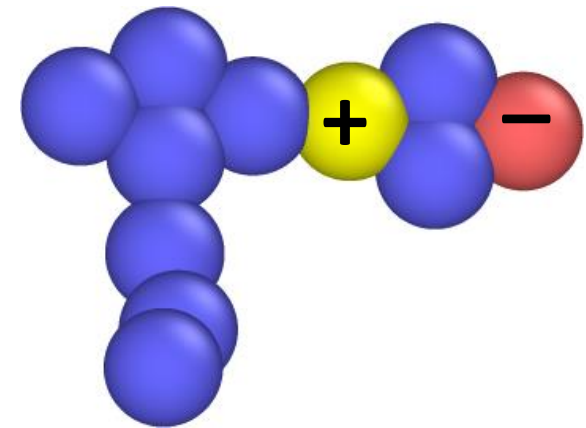
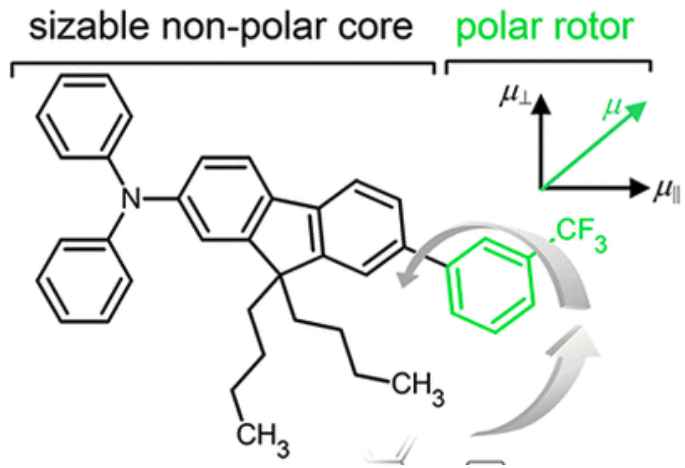
- brak prostego modelu cieczy charakteryzującego się tendencją cząsteczek do anty-równoległych ustawień
- brak możliwości zbadania czasowej ewolucji funkcji korelacji i ich wzajemnych relacji



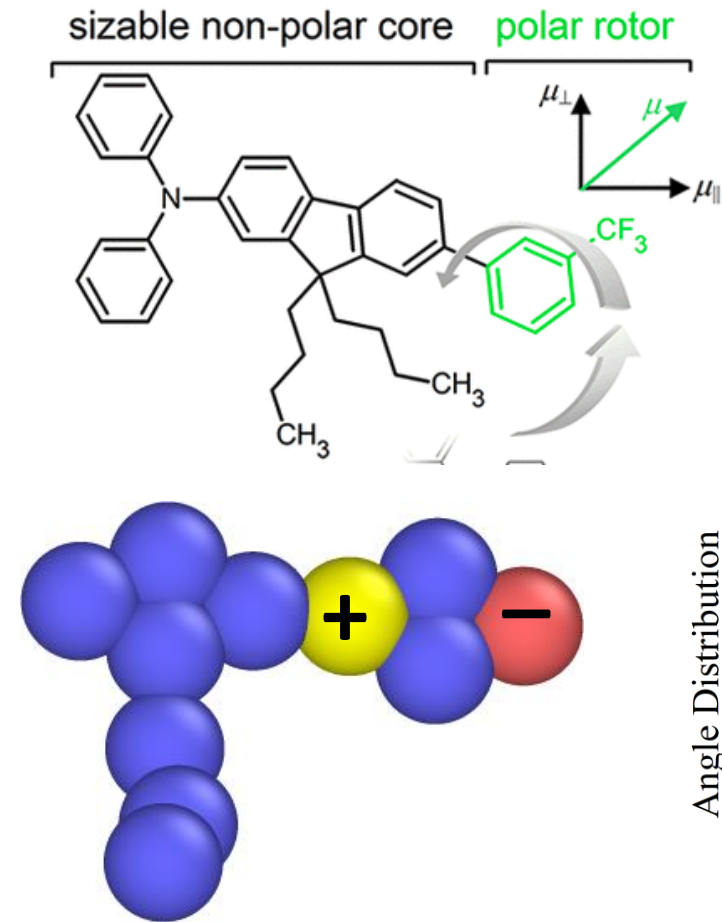
WYNIKI BDS SUGERUJĄ, ŻE „TAKIE” UKŁADY ISTNIEJĄ



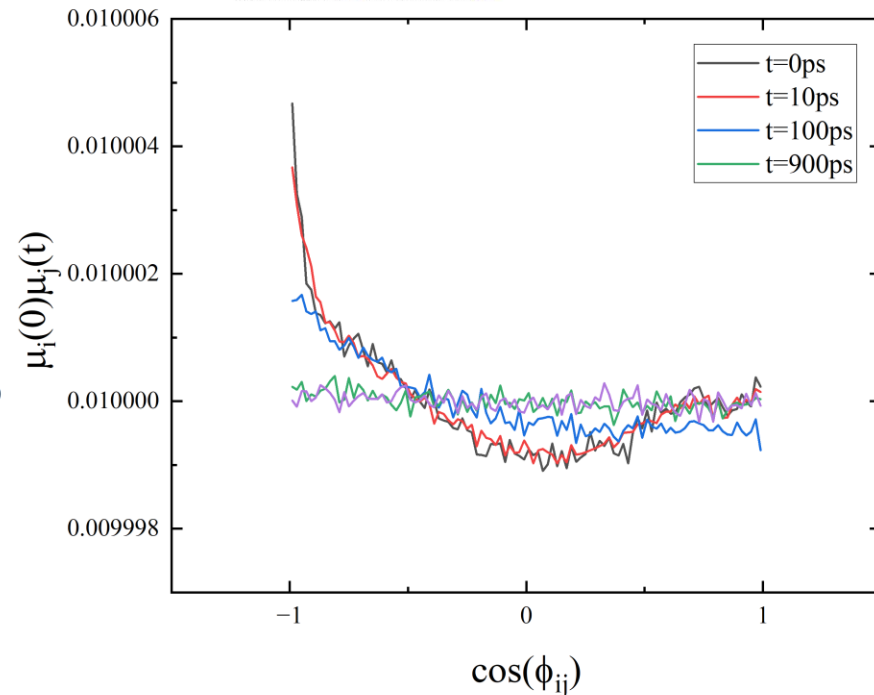
WYNIKI BDS SUGERUJĄ, ŻE „TAKIE” UKŁADY ISTNIEJĄ



WYNIKI BDS SUGERUJĄ, ŻE „TAKIE” UKŁADY ISTNIEJĄ



Angle Distribution

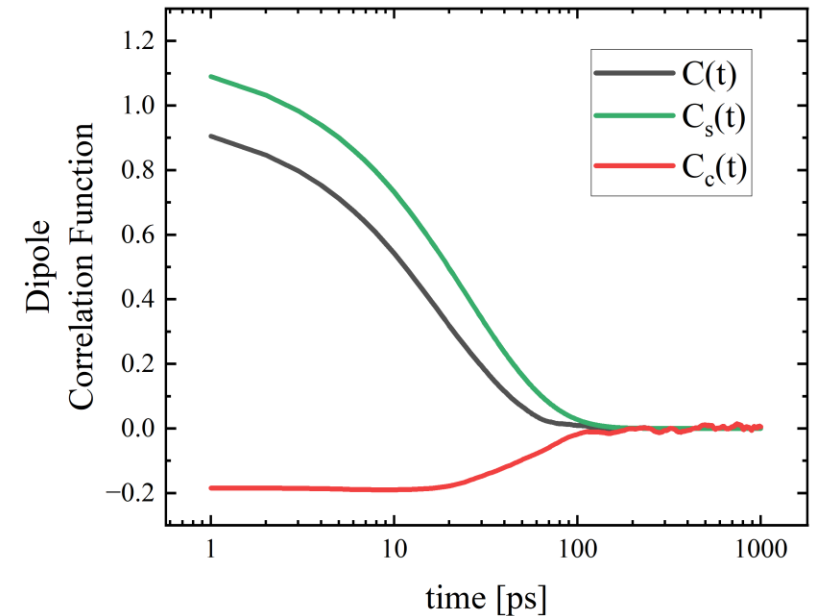


New J. Phys. 27 (2025) 093504
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/ae0361>

New Journal of Physics
The open access journal at the forefront of physics

PAPER
Can the liquid system relax faster than its individual molecules?—Negative dipole correlations revealed by molecular dynamics simulations

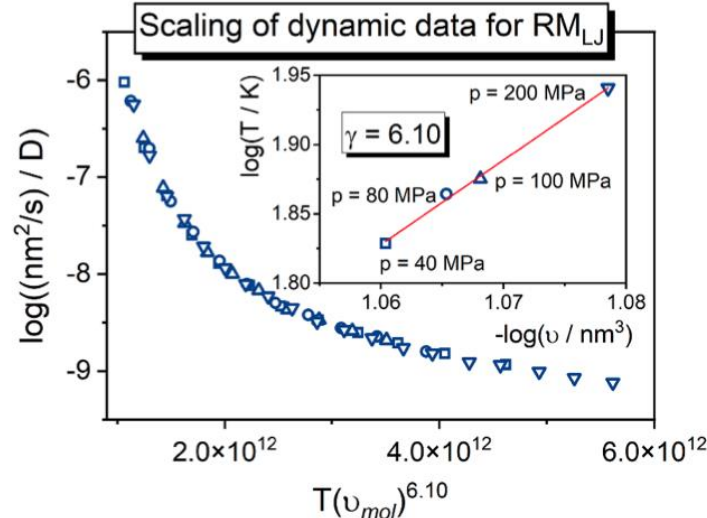
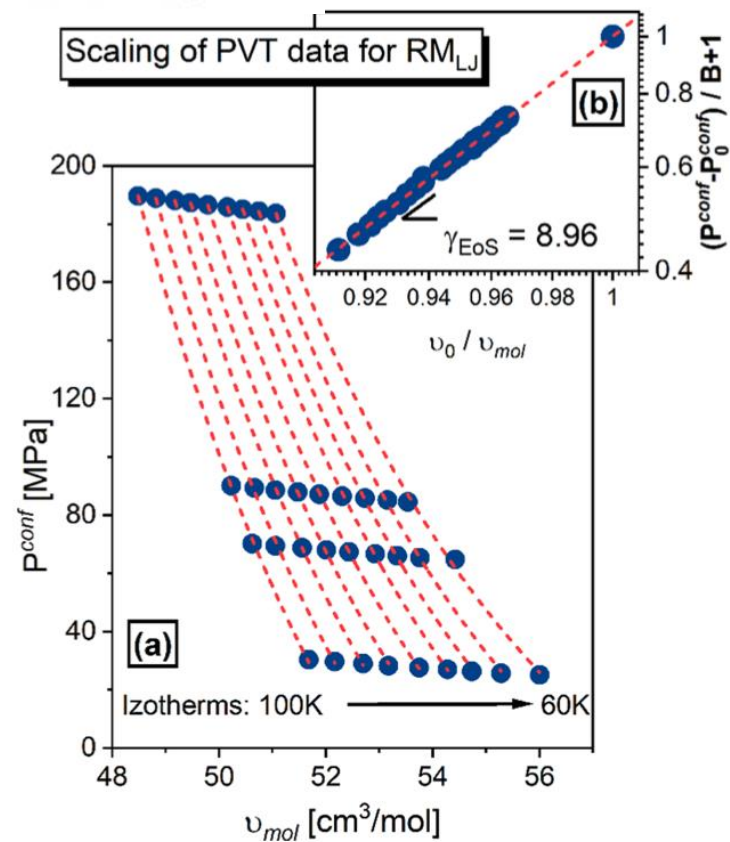
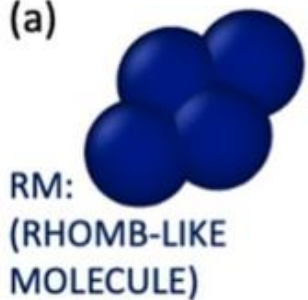
Kajetan Koperwas* and Marian Paluch



- ujemna wartość funkcji korelacji wzajemnych
- korelacje własne i wzajemne zanikają wolniej niż funkcja korelacji całkowitego momentu dipolowego
- MAKROSKOPOWA ODPOWIEDŹ UKŁADU ZANIKA SZYBCIEJ NIŻ RELAKSUJĄ POSZCZEGÓLNE CZĄSTECZKI - informacja jak interpretować wyniki eksperymentalne

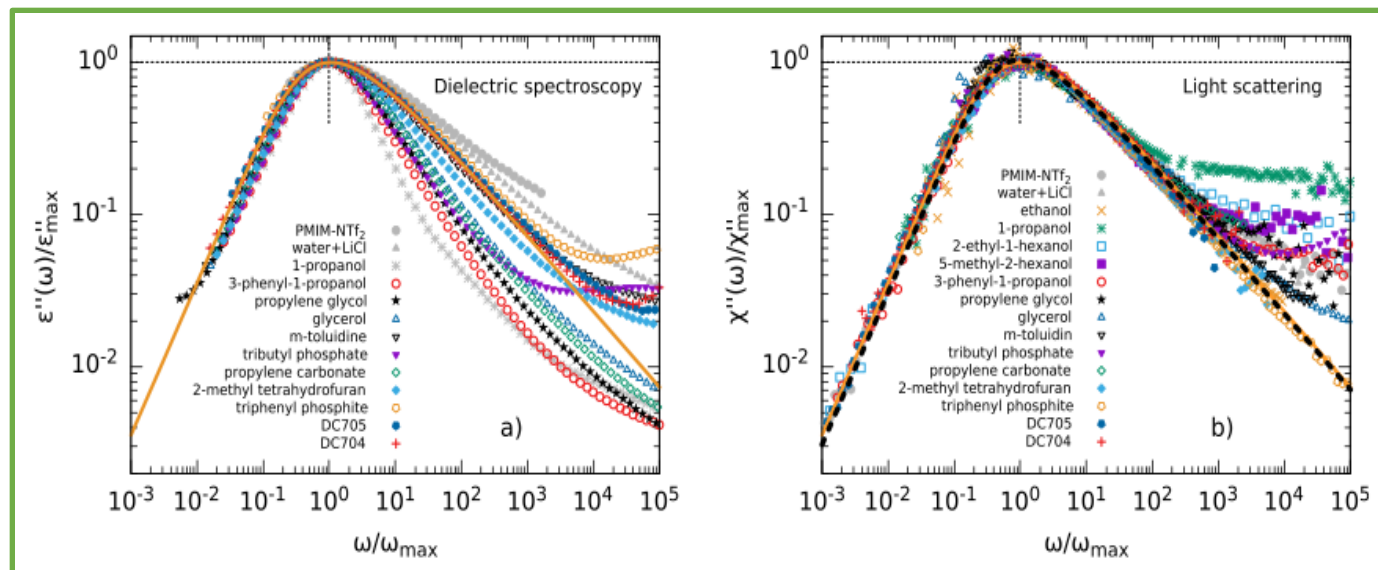
PODSUMOWUJĄC:

(a)



ANIZOTROPIA MOLEKULARNA JEST NIEZBĘDNA
DO POPRAWNEGO MODELOWANIA CZIECZY
PRZECHŁODZONYCH

A W KONSEKWENCJI TO POPRAWNEJ
INTERPRETACJI WYNIKÓW
EKSPERYMENTALNYCH





UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH
