



Marek Litniewski  
Instytut Chemii Fizycznej PAN

A-21-2

A-21-7

K-g-156

K-g-155

H-53

SYMULACJE PŁYNU LENNARDA-JONES'A W OKOLICY PUNKTU  
KRYTYCZNEGO CIECZY I W OBSZARZE ROZWARSTWIENIA

Praca doktorska wykonana  
w Instytucie Chemii Fizycznej  
pod kierunkiem  
prof. dra hab. S. Malanowskiego

H.

H. W. W.

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.330/1999**



00000000275286

Warszawa 1999



B. 330/99

Bardzo Dziękuję  
Panu prof. dr hab. S. Malanowskiemu  
za pomoc przy pisaniu pracy.

Praca ta w znacznej mierze sponsorowana  
była przez grant KBN – 2P03B12516  
za co  
Panu prof. dr hab. R. Hołystowi  
Bardzo Dziękuję.

## SPIS TREŚCI

Rozdział	str.
WPROWADZENIE – CEL PRACY	1
1. SYMULACJE KOMPUTEROWE W MECHANICE STATYSTYCZNEJ	3
1.1 Ogólne warunki symulacji	4
1.2 Hipoteza ergodyczna i metoda Monte Carlo	5
1.3 Dynamika molekularna	7
1.3.1 Główne problemy dynamiki molekularnej	8
1.3.2 Nieklasyczne metody dynamiki molekularnej	10
2. FUNKCJA WAGI ZESPOŁU MIKROKANONICZNEGO. JEJ WYKORZYSTANIE W DYNAMICE MOLEKULARNEJ	13
2.1 Funkcja wagi. Różnice między zespołem mikrokanonicznym a klasyczną dynamiką molekularną	13
2.2 Metoda quasi zespołu	15
2.2.1 Wyprowadzenie równań	16
2.2.2 Wyznaczanie stałych	19
2.2.3 Stabilność metody	21
2.2.4 Analiza wpływu stałej Q	24
3. OPIS MODELU I TECHNICZNE ASPEKTY SYMULACJI	27
3.1 Rozwiązywanie równań ruchu. Optymalizacja	28
3.2 Obliczanie sił – lista sąsiadów i struktura klatkowa	31
3.3 Obliczanie potencjału chemicznego	33
3.4 Wyznaczanie momentu osiągnięcia równowagi. Szacowanie błędów	37
3.5 Określanie parametrów równowagi cieczo-para	39
4. SYMULACJE W OKOLICY PUNKTU KRYTYCZNEGO CIECZY	45
4.1 Główne problemy symulacji	46
4.1.1 Problem skali czasowej	47
4.1.2 Efekt globalnej fluktuacji	51
4.2 Wyznaczanie $(\partial\rho/\partial p)_T$	52
4.2.1 Aspekty techniczne	53
4.2.2 Wyniki	55
4.3 Wstępna analiza wpływu liczby cząstek	58

4.4	Określenie parametrów VLE	60
4.4.1	Uzupełnienie równania stanu	60
4.4.2	Określenie ciśnienia równowagi dla $kT \geq 1.225$	61
4.4.3	Obliczenie $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$ dla $kT = 1.250$	62
4.4.4	Wyznaczenie parametrów punktu krytycznego i dyskusja wyników	63
4.5	Podsumowanie	70
5.	SYMULACJE MIESZANIN	74
5.1	Ogólne rezultaty symulacji	75
5.1.1	Wstępna analiza wpływu błędów i warunków symulacji na wyniki	75
5.1.2	Krzywe prężności pary. Określenie obszaru rozwarstwienia	77
5.1.3	Wpływ liczby cząstek na ogólne wyniki symulacji	79
5.2	Struktura symulowanych układów w obszarze rozwarstwienia	80
5.3	Równowaga w obszarze rozwarstwienia	83
5.3.1	Osiąganie równowagi	83
5.3.2	Potencjały chemiczne	87
5.4	Podsumowanie	89
6.	PODSUMOWANIE PRACY	91
	DODATEK A	93
	DODATEK B	95
	DODATEK C	97
	LITERATURA	99
	NIEKTÓRE OZNACZENIA UŻYWANE W PRACY	102
	TABELE	103

## WPROWADZENIE – CEL PRACY

Pierwsze komputerowe symulacje płynu<sup>1</sup> przeprowadzono już ponad 40 lat temu. Od tego czasu nastąpił wielki rozwój techniczny maszyn cyfrowych. Możliwości obliczeniowe najnowszych komputerów osobistych są kilkadziesiąt razy większe od możliwości maszyn uchodzących 20 lat temu za superkomputery. Mimo to liczba cząsteczek ( $N$ ) używanych zazwyczaj w symulacjach stanów równowagowych uległa tylko stosunkowo niewielkiemu wzrostowi i rzadko kiedy znacząco przekracza 1000. Poza przyczynami czysto technicznymi takimi jak konieczność wyższej optymalizacji programu przy większym  $N$  jak i prostym przyzwyczajeniem przyczyną takiego stanu rzeczy jest w większości wypadków brak specjalnych korzyści ze zwiększenia  $N$ . Daleko od obszaru krytycznego takiego jak bliskie otoczenie punktu krytycznego ciecz – para (zwanego dalej po prostu punktem krytycznym lub oznaczanego przez VLECP) czy też obszar rozwarstwienia liczby cząsteczek używane zazwyczaj w symulacjach są całkowicie wystarczające do odtworzenia struktury płynu. Z drugiej strony w samym obszarze krytycznym nawet  $N$  rzędu  $10^8$  będzie zazwyczaj zbyt małe.

Istnienie specjalnych technik symulacji takich jak np.: Gibbs Ensemble Monte Carlo<sup>2,3</sup> (GEMC) dla obszarów dwufazowych czy oparta na teorii finite-size-scaling<sup>4</sup> (FSS) field mixing<sup>5,6</sup> metoda<sup>7</sup> wyznaczania parametrów punktu krytycznego pozwalają na „dotarcie” do obszarów niedostępnych dla bezpośrednich symulacji. W symulacjach tego typu używanie zbyt dużego  $N$  jest wręcz niewskazane. W przypadku GEMC ze względu na dużą niestabilność obszaru bardzo utrudnia to symulacje<sup>8</sup> a metoda oparta na teorii FSS korzysta bezpośrednio z faktu, że rozmiary symulowanego układu są z fizycznego punktu widzenia zbyt małe. Techniki symulacji w obszarach krytycznych mają jednak mankamenty. Dotyczy to zwłaszcza metody opartej na teorii skalowania która de facto jest metodą znajdowania parametrów termodynamicznych punktu krytycznego (temperatura, ciśnienie itd.) oraz wykładników krytycznych<sup>9</sup> a nie symulacji danego ośrodka w obszarze krytycznym. W rezultacie poza samymi parametrami nie uzyskujemy żadnej innej informacji nie mówiąc już o tym, że przyjmujemy a priori, że teoria FSS jest ścisła. Wspólnym mankamentem obu technik jest zupełna bezradność w obszarach pośrednich takich jak ciecz bliska rozwarstwienia czy też znajdująca się w pewnej odległości od VLECP lecz na tyle blisko by wyraźnie odczuwać już procesy krytyczne. Tymczasem z fizycznego punktu widzenia obszary te wydają się być bardziej interesujące niż sam obszar krytyczny. Jednak aby uzyskać istotne fizycznie informacje na temat procesów zachodzących w tego typu obszarach w symulacjach należy używać jak największej liczby cząsteczek. Gdyż tylko wtedy gdy liczba ta będzie wystarczająco duża będziemy mieli szansę na w miarę dobre odtworzenie struktury cieczy rzeczywistej a co za tym idzie nie zgubimy fizyki problemu.

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie możliwości prowadzenia symulacji bezpośrednich w obszarach bliskich krytycznym za pomocą układów o dużym  $N$  jak również wykonanie prac umożliwiających takie symulacje takich jak: 1) wykonanie i uruchomienie głównego programu obliczeniowego w kilku wariantach oraz wszelkich potrzebnych programów pomocniczych 2) opracowanie metod ułatwiających interpretację otrzymywanych wyników 3) sprawdzenie praktyczne (poprzez symulacje), jak i w miarę możliwości teoretyczne, wpływu liczby cząstek na otrzymywane wyniki.



## 1. SYMULACJE KOMPUTEROWE W MECHANICE STATYSTYCZNEJ

Bardzo niewiele problemów mechaniki statystycznej można rozwiązać analitycznie. Jest to możliwe zazwyczaj tylko wtedy gdy rozpatrywany model jest tak prosty jak np. gaz doskonały. Czasami udaje się to również w przypadku mniej uproszczonym jak: dwuwymiarowy model Isinga<sup>10</sup> lub równanie PY<sup>11</sup> dla sztywnych kul. Ale już tylko obliczanie drugiego współczynnika wirialnego wymaga prawie zawsze pomocy komputera. Wirialne równanie stanu<sup>12</sup> i proste teorie cieczy takie jak PY czy HNC<sup>11</sup> są przykładami kiedy komputer uzupełnia tylko pracę teoretyczną pozwalając obliczyć część współczynników lub rozwiązać proponowane przybliżone równania. Niestety w przypadku cieczy tego typu modele stają się mało użyteczne<sup>13</sup> nawet dla prostego potencjału Lennarda-Jones'a<sup>12,13</sup> (L-J) szczególnie gdy interesuje nas zachowanie się ośrodka w obszarze krytycznym lub rozpatrujemy mieszaniny składników znacznie różniących się parametrami potencjału. W ogólności nie istnieje na dzień dzisiejszy żadna teoria pozwalająca na chociaż częściowo analityczny w miarę sensowny opis cieczy nawet w przybliżeniu klasycznym.

Mechanika statystyczna jest przykładem gałęzi fizyki w której wytworzyła się wyraźna luka między czysto teoretycznym i całkowicie analitycznie nierozwiązywalnym ogólnym opisem teoretycznym a doświadczeniem. Hipoteza ergodyczna<sup>1,12</sup> pozwala na zastąpienie wielkości średnich obliczanych z czasowej ewolucji układu poprzez średnie po odpowiednim zespole statystycznym. W ten sposób makroskopowe (mierzone doświadczalnie) własności układu można wyrazić poprzez mikroskopowe własności jego składników. Niestety w zdecydowanej większości przypadków jest to możliwość czysto teoretyczna i nawet przybliżone analityczne rozwiązanie tego zagadnienia nie jest możliwe. Pojawienie się komputerów zasadniczo zmieniło sytuację. Dzięki symulacjom numerycznym można przyjmując określone własności mikroskopowe obliczyć własności makroskopowe danego układu modelowego. Pozwala to bezpośrednio testować modele teoretyczne porównując ich wyniki z wynikami symulacji dla tych samych własności mikroskopowych. Pod tym względem symulacje przewyższają nawet doświadczenie gdyż w odróżnieniu od tego ostatniego wszystkie warunki (takie jak: potencjały oddziaływań międzycząsteczkowych czy skład danego ośrodka) są ściśle określone co pozwala np. na określenie który element modelu pracuje lepiej lub gorzej. Rezultaty symulacji komputerowych mogą być również porównywane z wynikami eksperymentów<sup>14</sup>. W takim przypadku symulacje są w dużej mierze testem zastosowanego modelu oddziaływań międzycząsteczkowych (a więc i testem odpowiedniej teorii) ale jednocześnie często pozwalają nam lepiej zrozumieć procesy zachodzące w danym ośrodku.

Reasumując można powiedzieć, że symulacje numeryczne stanowią stan pośredni między klasycznym doświadczeniem a teorią tworząc jednocześnie bardzo potrzebne połączenie między tymi dziedzinami. Ze względu na rolę odgrywaną we współczesnej nauce oraz sposób

przeprowadzania i analizowania wyników, symulacje komputerowe nazywane są często eksperymentem lub doświadczeniem numerycznym (komputerowym).

## 1.1 OGÓLNE WARUNKI SYMULACJI

Liczba cząsteczek wchodzących w skład rozpatrywanego w fizyce statystycznej układu jest bardzo duża a wszystkie podstawowe wzory stają się ściśle dopiero w granicy termodynamicznej (tzn. dla  $N \rightarrow \infty$ ). Założenie o bardzo dużym  $N$  jest łatwo spełniane w układach rzeczywistych. Liczba cząstek w  $1 \text{ cm}^3$  typowej cieczy jest rzędu  $10^{22}$ . Jest to liczba zupełnie nieosiągalna w symulacjach komputerowych gdzie typowe  $N$  waha się od 100 do  $10^5$  przy czym górna granica jest osiągana tylko w przypadku najprostszycy modeli oddziaływań. Daleko od obszaru krytycznego, liczba cząsteczek cieczy mających wpływ na daną cząsteczkę nie jest duża szczególnie w sytuacji oddziaływań krótkozasięgowych. W rezultacie  $N$  używane do symulacji może wystarczyć do odtworzenia warunków panujących w granicy termodynamicznej o ile uda nam się wyeliminować wpływ brzegów rozpatrywanego układu. Aby rozwiązać ten problem stosuje się tzw. okresowe warunki brzegowe<sup>1</sup>.

Okresowe warunki brzegowe (PWB) najłatwiej przedstawić rozpatrując typowy układ wykorzystywany do symulacji złożony z  $N$  cząsteczek zamkniętych w sześciennym pudle o długości krawędzi  $L$  (a więc o objętości  $V = L^3$ ). Aby wyeliminować wpływ ścian pudła na cząsteczki zakłada się brak jakiegokolwiek oddziaływania między ścianami a cząsteczkami przyjmując jednocześnie, że cząsteczki znajdujące się wewnątrz pudła oddziałują nie tylko między sobą ale również z „obrazami” cząsteczek utworzonymi poprzez translację ich położenia o wektor  $L$ . Składowe wektora są równoległe do krawędzi pudła i przyjmują jedną z 3 wartości:  $-L, 0, L$ . Zasięg oddziaływania międzycząsteczkowego ogranicza się („obcina”) do odległości  $R_c \leq L/2$ . Dzięki temu żadna z cząsteczek nie oddziałuje z drugą więcej niż raz (np.: bezpośrednio i poprzez „obraz”). Uniemożliwia to również oddziaływanie cząsteczki ze swoim obrazem. Przyjmuje się jednocześnie, że cząsteczka opuszczająca pudło zastępowana jest jednym ze swoich „obrazów” który automatycznie (dzięki translacji o  $L$ ) pojawia się w pudle. Dzięki temu przez cały czas ewolucji w pudle znajdują się te same cząsteczki.

Celem symulacji komputerowych jest odtworzenie własności układu makroskopowego. Aby było to możliwe wpływ PWB na otrzymywane wyniki musi być zanedbywalny. Spełnianie tego warunku silnie zależy od zachowania asymptotycznego oddziaływań międzycząsteczkowych przyjętych w symulowanym modelu. W przypadku oddziaływań krótkozasięgowych typu  $(\sigma/r)^6$  wpływ PWB na generalne wielkości średnie takie jak ciśnienie czy energia można zaniechać już dla  $L \approx 6\sigma$  o ile symulowany punkt stanu znajduje się daleko od obszarów krytycznych. PWB wywierają jednak pewien wpływ na strukturę płynu w układach o większych rozmiarach zafałszowując m.in. przebieg dwucząstkowej funkcji rozkładu  $(g(r))$  dla  $|r|$  bliskich  $L/2$ <sup>15</sup> nawet w przypadku oddziaływań krótkozasięgowych. W przypadku oddziaływań długozasięgowych: dipolowych (typu  $r^{-3}$ ) a

szczególnie jonowych ( $r^{-1}$ ) prawidłowe odtworzenie własności układu makroskopowego wymaga stosowania dodatkowych metod takich jak: the reaction field method<sup>1</sup> czy the Ewald sum<sup>16</sup>. Innego typu problem pojawia się w przypadku symulacji w obszarach krytycznych lub ich sąsiedztwie. Podstawowym założeniem symulacji jest żądanie aby rozmiary układu były wielokrotnie większe od rozmiarów typowych struktur pojawiających się w badanym ośrodku. Tak więc kryterium fizyczności staje się relacja między  $N$  a liczbą cząstek obejmowaną typową fluktuacją charakterystyczną dla danego punktu stanu. Problemom związanym z tym zagadnieniem poświęcone są Rozdziały 4 i 5.

Zdecydowana większość symulacji komputerowych przeprowadzana jest na układach o kształcie sześcianu. W niektórych sytuacjach bardziej przydatne stają się układy o innych kształtach<sup>1</sup> lecz są to przypadki dość rzadkie. W przypadku symulowania „wnętrza” płynu (bulk liquid) prawie wyłącznie<sup>1,17</sup> używa się układów w kształcie sześcianu foremnego:  $L \times L \times L$ .

Istnieją dwie podstawowe metody symulacji numerycznych układów podlegających prawom mechaniki statystycznej. Są to: opierająca się na hipotezie ergodycznej metoda Monte Carlo<sup>1</sup> oraz korzystająca bezpośrednio z praw dynamiki metoda dynamiki molekularnej<sup>1,17</sup>.

## 1.2 HIPOTEZA ERGODYCZNA I METODA MONTE CARLO

Metoda Monte Carlo (MC) w swojej esencji polega na wykorzystywaniu praw statystyki do oszacowywania (czasami nawet bardzo dokładnego) wielkości niemożliwych do obliczenia w sposób bezpośredni. Wykorzystuje się tą metodę zarówno do obliczania skomplikowanych wielowymiarowych całek jak i do modelowania różnych procesów fizycznych. W przypadku mechaniki statystycznej metodę MC wykorzystuje się do obliczania wzorów wynikających z podstawowego założenia fizyki statystycznej: hipotezy ergodycznej. Zgodnie z tą hipotezą<sup>1,12</sup> średnia po odpowiednio długim czasie danej wielkości makroskopowej  $A$  staje się w warunkach równowagi dowolnie bliska jej średniej po zespole statystycznym. Matematycznie można to zapisać:

$$\langle A \rangle_{\text{time}} = \langle A \rangle_{\text{ens}} \quad (1.1)$$

gdzie:

$$\langle A \rangle_{\text{time}} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\tau) d\tau \quad (1.2)$$

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} \equiv \frac{1}{Q_{\text{ens}}} \sum_{\Gamma} A(\Gamma) W_{\text{ens}}(\Gamma) \quad (1.3)$$

Sumowanie we wzorze (1.3) odbywa się po wszystkich stanach  $\Gamma$  danego zespołu a  $W_{\text{ens}}(\Gamma)$  jest nieunormowaną gęstością tych stanów zwaną również funkcją rozkładu lub funkcją wagi (the weight function). Funkcja  $Q_{\text{ens}}$  jest sumą stanów<sup>10,12</sup> danego zespołu (zwana również funkcją rozdziału):

$$Q_{\text{ens}} = \sum_{\Gamma} W_{\text{ens}}(\Gamma) \quad (1.4)$$

Należy zauważyć, że wzór (1.2) jest w praktyce równoważny definicji wielkości obserwowanej gdyż z punktu widzenia procesów zachodzących wewnątrz rozpatrywanego układu makroskopowego czas obserwacji można prawie zawsze uznać za nieskończony. W granicy termodynamicznej w przybliżeniu klasycznym sumy we wzorach (1.3), (1.4) można zastąpić przez całki. Wówczas przyjmując standartowe oznaczenia dla układu  $N$  cząsteczek zamkniętych w stałej objętości  $V$  opisywanego wielowymiarowym wektorem położeń  $\mathbf{q}$  i pędów  $\mathbf{p}$  wzory te przyjmują postać:

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} = \frac{1}{Q_{\text{ens}}} \int A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) W_{\text{ens}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} \quad (1.5)$$

$$Q_{\text{ens}} = \int W_{\text{ens}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} \quad (1.6)$$

Jeżeli dla rozpatrywanego zespołu  $N$  lub  $V$  nie są stałe to (1.5), (1.6) trzeba dodatkowo wysumować po  $N$  lub scałkować po  $V$ .

Wyrażenia na postać funkcji rozkładu dla podstawowych zespołów statystycznych<sup>1,12</sup> (mikrokanoniczny, kanoniczny, wielki kanoniczny i stałego ciśnienia) są znane lecz obliczanie całek (1.5), (1.6) nie jest proste nawet przy użyciu metody MC. Na szczęście dla zdecydowanej większości wartości wektora  $\mathbf{q}$  (całkowanie po  $\mathbf{p}$  można wykonać analitycznie)  $W_{\text{ens}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  jest zanedbywalnie małe. W konsekwencji całkowanie można ograniczyć tylko do relatywnie niewielkiego obszaru istotnych wartości  $W_{\text{ens}}$ . Odpowiednia metoda<sup>1</sup> zapewniająca koncentrowanie się wylosowywanych wartości  $\mathbf{q}$  w obszarze największych wartości  $W_{\text{ens}}$  po raz pierwszy zastosowana została przez Metropolisa i współpracowników (stąd nazwa: Metropolis Monte Carlo). Użyto jej do obliczania wielkości średnich po zespole kanonicznym (NVT) dla którego:

$$W_{\text{NVT}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \propto \exp(-H(\mathbf{p}, \mathbf{q})/kT) \quad (1.7)$$

gdzie  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  – Hamiltonian układu,  $k$  – stała Boltzmanna i  $T$  – temperatura. W dalszych latach opracowano metody<sup>1</sup> pozwalające na symulację zespołu izobaryczno-izotermicznego (NpT):

$$W_{NpT}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, V) = W_{NVT}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \exp(-pV/kT) \quad (1.8)$$

jak i wielkiego kanonicznego ( $\mu VT$ ):

$$W_{\mu VT}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, N) = W_{NVT}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \exp(\mu N/kT) \quad (1.9)$$

gdzie  $p$  – ciśnienie a  $\mu$  - potencjał chemiczny. Pojawiły się również modyfikacje<sup>1</sup> Metropolis MC mające na celu efektywne obliczanie potencjałów chemicznych jak i ogólne poprawienie efektywności poprzez preferencyjny wybór odpowiednich stanów. W roku 1987 Panagiatopoulos<sup>2,3</sup> opracował metodę pozwalającą jednocześnie symulować dwie fazy będące ze sobą w równowadze (GEMC).

Dużą zaletą metody MC jest to, że Hamiltonian rozpatrywanego układu może być a priori zupełnie dowolny (o ile obszar istotnych wartości  $W_{\text{ens}}$  nie jest zbyt duży). Nie ma kłopotów z dodawaniem różnych członów poprawkowych a  $H$  może być nawet nieciągłą funkcją  $\mathbf{q}$ . Brak konieczności obliczania sił bardzo upraszcza całą procedurę symulacji. Ograniczenie opisu do samego potencjału jest również bardzo przydatne gdy np. jesteśmy zmuszeni ograniczyć oddziaływania międzycząsteczkowe do stosunkowo niedużych odległości. W rezultacie metoda MC jest intensywnie używana i szczególnie w ostatnich latach wykonuje się nią większość symulacji układów znajdujących się w stanie równowagi. Podstawową wadą metody MC jest niemożność symulowania nie tylko stanów nierównowagowych (gdyż niespełniane jest (1.1)) ale i jakichkolwiek procesów dynamicznych.

### 1.3 DYNAMIKA MOLEKULARNA

Metoda dynamiki molekularnej<sup>1,17</sup> (MD) sprowadza się do rozwiązywania układu równań różniczkowych opisujących ruch  $N$  cząsteczek. Jest więc w swej istocie bliższa sytuacji rzeczywistej i przez to bardziej uniwersalna niż metoda MC. W ogólności metodą dynamiki molekularnej symulować można zarówno stany równowagowe jak i nierównowagowe (Nonequilibrium Molecular Dynamics<sup>1,18</sup> - NEMD). Niniejsza praca dotyczy tylko stanów równowagowych (ewentualnie dochodzenia do nich). Dalsze rozważania dotyczyć więc będą tylko symulacji stanów znajdujących się w równowadze. Jakkolwiek pewne problemy techniczne równowagowej MD (część 1.3.1 czy zagadnienia optymalizacji programu z Rozdziału 3) dotyczą również NEMD.

W klasycznej wersji równowagowej dynamiki molekularnej (zwanej dalej klasyczną MD) rozwiązywany jest układ równań różniczkowych opisujący ewolucję N cząsteczek zamkniętych w stałej objętości V.:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$
$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$
(1.10)

gdzie  $p_i$ ,  $q_i$  są wektorami uogólnionych pędów i położeń. W standardowo rozpatrywanej sytuacji całkowita energia potencjalna układu (U) nie zależy od prędkości cząsteczek. Wówczas Hamiltonian jest po prostu całkowitą energią (E) a ponieważ rozpatrujemy stan równowagowy ( $\partial U/\partial t = 0$ ) więc E jest jednocześnie stałą ruchu:

$$E = H = K + U$$
(1.11)

gdzie K – całkowita energia kinetyczna

### 1.3.1 GŁÓWNE PROBLEMY DYNAMIKI MOLEKULARNEJ

Zasadniczym problemem dynamiki molekularnej jest numeryczne rozwiązywanie równań ruchu. Nawet w najprostszym przypadku cząsteczek o symetrii sferycznej do rozwiązania jest  $3N$  równań różniczkowych drugiego rzędu. Wielka ilość równań powoduje bardzo szybką propagację błędów. W konsekwencji nawet przy bardzo dokładnym rozwiązywaniu równań zachowanie w pełni deterministycznego charakteru ewolucji jest niemożliwe<sup>1</sup>. Czas trwania ewolucji musi być znacznie większy od czasu trwania typowych procesów zachodzących lokalnie w układzie. Tak więc nawet najmniejszy błąd rozpropaguje się do tego stopnia, że końcowe położenia i prędkości cząsteczek będą bardzo odległe od tych jakie powinny osiągnąć przy ścisłym rozwiązaniu równań. Nie powinno mieć to jednak wpływu na ogólne wyniki symulacji. Pojawianie się kolejnych błędów można traktować np. jak zaburzenie warunków początkowych. Można też, zgodnie z hipotezą ergodyczną, traktować naszą ewolucję jako metodę wypełniania przestrzeni fazowej zgodnie z odpowiednim rozkładem. W rezultacie błędy nie powinny mieć żadnego znaczenia o ile nie zaburzają ergodyczności (np. poprzez zmianę prawdopodobieństwa pojawiania się niektórych konfiguracji) lub nie spowodują łamania narzuconych zasad zachowania. Reasumując, są dwa warunki które musi spełniać każdy algorytm. Pierwszym, jest żądanie aby w wyniku przybliżonego rozwiązywania równań nie uległ zmianie charakter ruchu cząsteczek. Powinno być to spełnione jeżeli rozwiązanie będzie na tyle dokładne żeby dobrze odtwarzać rzeczywistą ewolucję przez czas rzędu czasu trwania lokalnej oscylacji cząsteczek w cieczy.

Drugim warunkiem jest w miarę jak najlepsze spełnianie zasad zachowania. W przypadku klasycznej MD są to zasada zachowania pędu i zasada zachowania energii. Przy czym o ile pierwsza z nich jest łatwa do spełnienia ze względu na symetrię równań 1.10 to zachowanie energii, które w przypadku stanów równowagowych decyduje o możliwości interpretowania obliczanych wielkości, jest jednym z głównych kryteriów doboru algorytmu.

Standartową procedurą rozwiązywania równań ruchu jest zastąpienie równań różniczkowych odpowiednimi równaniami algebraicznymi podającymi wielkości w następnej chwili czasu ( $t+\Delta t$ ) w funkcji wielkości obliczonych dotychczas ( $t, t-\Delta t, \dots$ ). Jako przykład można podać bardzo popularny ze względu na swoją prostotę i stabilność tzw. algorytm Verleta<sup>1,19</sup> zwany również metodą żabiego skoku. W przypadku Newtonowskich równań ruchu dla sferycznych cząsteczek równania tego algorytmu przyjmują postać:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i(t) \Delta t^2 \quad (1.12)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (1.13)$$

gdzie  $\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i, m_i, \mathbf{F}_i$  – w kolejności: położenie, prędkość, masa oraz siła działająca na  $i$ -tą cząsteczkę. Jak widać (1.12) nie zależy od  $\mathbf{v}_i$  a jego prawa strona jest w chwili czasu  $t$  całkowicie określona co bardzo ułatwia napisanie odpowiedniego programu. Wadą algorytmu Verleta jest dość duży błąd kroku. Wyraz pomijany w (1.12) wynosi:

$$\text{Err}_{\text{ver}} = \frac{1}{12m_i} \frac{d^2\mathbf{F}_i}{dt^2} \Delta t^4 + O(\Delta t^6) \quad (1.14)$$

Przyczyną wysokiego błędu jest niski rząd metody. Podniesienie rzędu przy zachowaniu stabilności wymaga wprowadzenia równań w których prawe strony zależą również od  $t+\Delta t$  (dokładniej od  $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1(t+\Delta t), \dots, \mathbf{r}_N(t+\Delta t))$  a czasami również od  $\mathbf{v}_i(t+\Delta t)$ ). Są to metody niejawne<sup>20</sup> (implicit) których równania są równaniami uwikłanymi ze względu na  $\mathbf{r}_i$ . Metody tego typu są bardzo skuteczne w numerycznym rozwiązywaniu równań różniczkowych lecz warunkiem koniecznym ich stabilności jest aby zapisane w postaci uwikłanej równanie było rozwiązywane bardzo dokładnie. W praktyce prawie zawsze wymaga to iteracji. W przypadku dynamiki molekularnej pojawia się dodatkowy czynnik jakim jest czas. Brak konieczności bardzo wysokiej dokładności rozwiązywania równań powoduje, że często opłaca się w ogóle zrezygnować z iteracji. Niestety jest to możliwe tylko wtedy gdy  $\Delta t$  jest odpowiednio małe. W przeciwnym wypadku zawsze pojawia się silna niestabilność uniemożliwiająca stosowanie metody wyższego rzędu. W konsekwencji, szczególnie w przypadku cieczy prostych, metoda Verleta jest znacznie częściej stosowana<sup>1</sup> niż bardziej

skomplikowane metody niejawne. Nie jest to posunięcie optymalne gdyż w przypadku cieczy prostych oddziaływania międzycząsteczkowe szybko zanikają z odległością. Wykorzystując ten fakt, można tak zoptymalizować procedurę iteracyjną, że strata czasu wynikająca z rozwiązywania uwikłanych równań będzie relatywnie mniejsza od zysku spowodowanego wydłużeniem kroku. Najbardziej popularnymi metodami wyższego rzędu stosowanymi w dynamice molekularnej są tzw. metody Gear predictor-corrector<sup>1</sup>. Metoda równoważna metodzie Gear'a czwartego rzędu (Gear-4) wraz z oryginalną procedurą iteracyjną umożliwiającą pełne wykorzystanie zalet metody niejawnej zostanie omówiona w części 3.1.

Jak widać na przykładzie (1.12) rozwiązywanie równań ruchu wymaga obliczania  $F_i$  co najmniej raz na jeden krok czasowy. Bez odpowiedniej optymalizacji czynność ta wymagałaby sprawdzania za każdym razem wzajemnych położenia wszystkich cząsteczek co w przypadku dużych  $N$  stanowiło by problem nawet dla najszybszych komputerów. Podstawowym sposobem przyspieszenia tej procedury jest stosowanie tzw. listy sąsiadów<sup>1,19</sup> (neighborhood list) oraz struktury klatkowej<sup>1,21</sup> (cell structure). Lista sąsiadów polega na sporządzaniu co jakiś czas odpowiedniej listy zawierającej numery wszystkich cząsteczek znajdujących się nawzajem w odległości nie większej niż  $R_c + \Delta R = R_k$ . Dzięki temu przeszukiwanie przestrzeni ogranicza się do kuli o promieniu  $R_k$  i tylko co jakiś czas trzeba sprawdzić cały obszar w celu zaktualizowania listy. Wprowadzenie struktury klatkowej polega na podzieleniu układu na wymagowane klatki. W rezultacie przy obliczaniu oddziaływania danej cząsteczki z otoczeniem nie trzeba przeszukiwać całej przestrzeni lecz tylko te klatki w których mogą znajdować się cząsteczki będące bliżej (od danej cząstki) niż  $R_k$ . Unika się w ten sposób obliczania odległości między cząsteczkami które (z dokładnością do rozmiaru klatki) nie mają szans ze sobą oddziaływać. Metoda ta jest szczególnie przydatna gdy  $N$  jest rzędu kilku tysięcy lub większe a  $R_k$  znacząco mniejsze od  $L/2$ . Można ją stosować również w metodzie MC. Wykorzystanie podziału na klatki powoduje, że przy stałym  $R_c$  czas obliczania siły staje się liniową funkcją  $N$ . Bez tego, zawiera on wyrazy wprost proporcjonalne od  $N^2$ . Dalsze szczegóły dotyczące optymalizacji programu przy pomocy metody listy sąsiadów jak i podziału na klatki podane są w części 3.2. W celu przyspieszenia obliczeń używa się też czasami tzw. multiple time step method<sup>1</sup> polegającej na obliczaniu sił pochodzących od cząsteczek znajdujących się w dużych odległościach co jakiś czas ( $n\Delta t$ ,  $n \geq 2$ ) zamiast co krok. Z metody tej tutaj nie korzystano.

### 1.3.2 NIEKLASYCZNE METODY DYNAMIKI MOLEKULARNEJ

Wadą klasycznej dynamiki molekularnej są m.in. trudności w porównywaniu wyników z doświadczeniem. Wielkościami łatwo mierzalnymi doświadczalnie są zazwyczaj  $T$ ,  $p$ ,  $V$  podczas gdy  $E$  – podstawowa stała w symulacjach MD jest eksperymentalnie trudna do wyznaczenia i często w wynikach doświadczalnych w ogóle nie występuje. Innym problemem jest fakt że, używane w klasycznej MD zmienne  $N$ ,  $V$ ,  $E$  zupełnie nie nadają się do opisu układów wielofazowych. W rezultacie, podjęto liczne próby opracowania metod



pozwalających na symulowanie układów o stałej objętości i temperaturze (NVT) jak i ciśnieniu i temperaturze (NpT).

Najprostszą metodą utrzymania stałej temperatury układu jest skalowanie wartości prędkości kolejno wyliczanych w trakcie ewolucji tak aby całkowita energia potencjalna była stała. Postępowanie tego typu w celu osiągnięcia temperatury bliskiej oczekiwanej jest często stosowane w klasycznej MD lecz tylko do momentu osiągnięcia równowagi. Zastosowanie tej metody również do stanów równowagowych zostało po raz pierwszy zaproponowane przez Woodcock'a<sup>22</sup>. Schemat wymuszania stałości wartości chwilowej energii kinetycznej opracowano w dalszych latach m.in. w oparciu o metodę<sup>23,24</sup> skonstruowaną dla NEMD. W metodzie tej, wyprowadza się odpowiednie równania ruchu wykorzystując mechanikę więzów<sup>25</sup>. Opierając się na tych samych zasadach metodę NVT rozszerzono<sup>26</sup> o warunek stałej bieżącej wartości ciśnienia otrzymując w rezultacie metodę NpT. Wadą tych metod z punktu widzenia równowagowej MD jest niefizyczny warunek stałości chwilowej wartości energii kinetycznej czy ciśnienia. Warunek ten jest zbyt ostry. Zupełnie wystarczające jest przyjmowanie zadanych wartości przez wartości średnie tych wielkości.

Drugim, bardziej fizycznym, sposobem uzyskiwania stałej temperatury jest metoda „stochastyczna” zaproponowana przez Andersena<sup>27</sup>. Metoda ta jest swoistym połączeniem dynamiki molekularnej z metodą MC. Co jakiś czas prędkość jednej z cząsteczek jest na nowo wylosowywana z rozkładu Maxwella-Boltzmann'a o zadanej temperaturze. W dalszych latach pojawiły się modyfikacje tej metody. m. in. Heyes<sup>28</sup> zaproponował zmianę nie całych lecz tylko części prędkości cząsteczek o losowo wybraną wartość z jednoczesną akceptacją lub odrzuceniem na podstawie ogólnych kryteriów używanych w metodzie MC. W ten sposób stopień „połączenia” z metodą MC wzrósł jeszcze bardziej. Zaletą metody Andersena jak i jej wersji zaproponowanej przez Heyes'a jest fakt, że otrzymywana funkcja rozkładu ma postać kanonicznej (1.7). Jedną z wad jest wysoki poziom komplikacji. Wadą jest również brak zasad zachowania, co utrudnia kontrolę przebiegu ewolucji.

W roku 1984 Nose<sup>29</sup> przedstawił metodę symulowania kontaktu układu z nieskończonym zbiornikiem cieplnym poprzez wprowadzenie dodatkowej zmiennej skalującej pędy cząsteczek i dodaniu do hamiltonianu nowego członu przy zachowaniu hamiltonowskiej (tzn. zgodnej z (1.10)) postaci otrzymywanego układu równań. Pomysł skalowania zmiennych i odpowiedniej manipulacji hamiltonianem zastosował po raz pierwszy Andersen<sup>27</sup> do symulacji układów izobarycznych. Przy czym aby otrzymać stałe ciśnienie w metodzie tej skalowane są położenia cząsteczek. Postępując w ten sposób można symulować również układ o stałym ciśnieniu i entalpii<sup>30</sup>. Opracowaną przez siebie metodę NVT Nose połączył<sup>31</sup> z metodą izobaryczną otrzymując metodę NpT. W pracy tej<sup>31</sup> podjęto również próbę sklasyfikowania nieklasycznych metod MD. Główną zaletą metod Nose jest ograniczenie ingerencji w symulowanie układu do samych równań (w przeciwieństwie np. do izotermicznej metody Andersena) przy jednoczesnym otrzymywaniu fizycznych funkcji rozkładu: (1.7) dla NVT i (1.8) dla NpT. Wadą – istnienie stałych dobieralnych (jedna dla

NVT dwie dla NpT) których wartości mogą wpływać<sup>1,29</sup> na efektywność obliczeń. Metodę Nose zmodyfikował Hoover<sup>32</sup> zmniejszając o jedno ilość równań potrzebnych do symulacji. Otrzymany układ równań przestał być co prawda hamiltonowski ale postać generowanej funkcji rozkładu nie uległa zmianie. W dalszych latach kontynuowano<sup>33,34</sup> prace nad tymi metodami głównie w celu poprawienia ich ergodyczności.

## 2. FUNKCJA WAGI ZESPOŁU MIKROKANONICZNEGO. JEJ WYKORZYSTANIE W DYNAMICE MOLEKULARNEJ

Rozdział ten przedstawia skrót prac<sup>35,36</sup> autora dotyczących wykorzystania funkcji wagi zespołu mikrokanonicznego do symulacji numerycznych. Wszystkie symulacje (testy) komputerowe na które powołuję się w tym rozdziale zostały w pełni opisane i zaprezentowane w tych pracach.

Znajomość dokładnej postaci funkcji wagi może być przydatna np. do określenia różnic między zespołami czy też wyprowadzenia (zgodnie z (1.5), (1.6)) odpowiednich wzorów na pochodne mierzonych wielkości. Jak zostanie pokazane w części 2.2 funkcję wagi otrzymywaną w wyniku symulacji klasyczną MD wykorzystać można również do skonstruowania metody „udającej” inny zespół. Wcześniej, w części 2.1, przedstawione zostanie wyprowadzenie samej funkcji oraz wpływ spełniania zasady zachowania pędu co odróżnia zespół równoważny symulacji klasyczną MD od zespołu mikrokanonicznego.

### 2.1 FUNKCJA WAGI. RÓŻNICE MIĘDZY ZESPOŁEM MIKROKANONICZNYM A KLASYCZNĄ DYNAMIKĄ MOLEKULARNĄ (REF.35)

Rozpatrzmy element zespołu mikrokanonicznego. Jego energię można, w ogólności, zapisać w postaci:

$$H = \sum_{i=1}^L \alpha_i v_i^2 + U(x_1, \dots, x_L) \quad (2.1)$$

gdzie  $\alpha_i$  - stałe,  $v_i$ ,  $x_i$  - odpowiednie niezależne zmienne opisujące ruch ( $v_i$ ) i położenie ( $x_i$ ) cząsteczek w przestrzeni a  $L$  całkowita liczba stopni swobody danego układu. Zasada zachowania energii (1.11) implikuje następującą postać sumy stanów:

$$Q_{NVE} \propto \int_V dx^L \int_{-\infty}^{+\infty} dv^L \delta(E - H) \quad (2.2)$$

gdzie:  $\delta$  - funkcja delta Diraca a  $dx^L = dx_1 \dots dx_L$ . Podstawiając teraz  $v_i = u_i[(E - U)/\alpha_i]^{1/2}$  otrzymujemy:

$$Q_{NVE} \propto \int_V dx^L (E - U)^{L/2-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dv^L \delta(1 - \sum_{i=1}^L u_i^2) \quad (2.3)$$

Powyższą całkę można wykonać po  $dv^L$  ale w tym wypadku nie jest to konieczne gdyż sama postać (2.3) implikuje:

$$W_{NVE}^{con} = (E - U)^{L/2-1} \quad (2.4)$$

gdzie indeks „con” oznacza, że jest to część konfiguracyjna funkcji wagi.

W przypadku układu symulowanego dynamiką molekularną (2.2) trzeba uzupełnić warunkiem spełniania zasady zachowania pędu. Zasada ta dotyczy tylko prędkości translacyjnych. Wystarczy więc rozpatrzyć uproszczony przypadek układu składającego się z samych cząstek o całkowitym pędzie  $\mathbf{P}_0$ . W takim wypadku:

$$Q_{MD} \propto \int_V dr^N \int_{-\infty}^{+\infty} dp^N \delta(E_T - U - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m_i) \delta_3(\mathbf{P}_0 - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i) \quad (2.5)$$

gdzie  $E_T$  - całkowita energia układu (wewnętrzna plus translacyjna) a indeks MD oznacza, że jest to układ symulowany dynamiką molekularną. Teraz podstawienie  $\mathbf{p}_i = \mathbf{u}_i + m_i \mathbf{P}_0 / M$  (gdzie:  $M$  - całkowita masa układu), scałkowanie po  $du_N$  i ponownie podstawienie:  $\mathbf{u}_i = \mathbf{v}_i (E_T - U - \mathbf{P}_0^2 / 2M)^{1/2}$  dają:

$$Q_{MD} \propto \int_V dr^N (E_T - \mathbf{P}_0^2 / 2M - U)^{3N/2-5/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv^{N-1} \delta(1 - f(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_{N-1})) \quad (2.6)$$

Człon  $\mathbf{P}_0^2 / 2M$  jest energią kinetyczną translacji więc  $E_T - \mathbf{P}_0^2 / 2M = E$ .  $f$  jest funkcją<sup>35</sup> niezależną od  $r_i$ . Łatwo więc zauważyć, że w ogólnym przypadku cząsteczek:

$$W_{MD}^{con} = (E - U)^{L/2-5/2} \quad (2.7)$$

Wpływ zasady zachowania pędu sprowadza się więc do niewielkiej różnicy w wykładnikach (2.4) i (2.7). Korzystając z (1.5), (2.4), (2.7) można pokazać, że dla dowolnej wielkości  $X$ :

$$\langle X \rangle_{MD} - \langle X \rangle_{NVE} = 3(\langle XU \rangle_{NVE} - \langle X \rangle_{NVE} \langle U \rangle_{NVE}) / (2 \langle E - U \rangle) + O(X/N^2) \quad (2.8)$$

Prawa strona powyższego równania jest małą rzędu  $X/N$ . Oznacza to, że średnia po zespole mikrokanonicznym jest przy  $N \rightarrow \infty$  równoważna średniej otrzymanej z symulacji. Fluktuacje  $U$  w zespole mikrokanonicznym są silnie ograniczone (wynika to np. ze wzoru<sup>1,35</sup> na  $(\partial E/\partial T)_v$ ). W rezultacie, prawa strona (2.8) pozostaje małą również w przypadku  $N$  zazwyczaj spotykanych w symulacjach. Identyczna postać (2.4) i (2.7) implikuje, że zgodność typu (2.8) dotyczy również pochodnych. W konsekwencji, równoważność między klasyczną dynamiką molekularną a zespołem mikrokanonicznym jest znacznie szersza niż równoważność między istotnie różnymi zespołami. Klasyczna dynamika molekularna oznaczana jest często tak samo jak zespół mikrokanoniczny - przez NVE.

Powyższe rozważania pokazują również, że we wzorach na funkcję rozkładu zespołu mikrokanonicznego drugi składnik w wykładniku ( $-1$  w (2.4) i  $-5/2$  w (2.7)) można zaniedbać. Należy jednak o tym pamiętać gdyż w sytuacjach gdy rozpatrujemy układy o bardzo małym  $N$  wpływ pominięcia wyrazów niższego rzędu może być widoczny. Kwestia ta bardziej szczegółowo omawiana jest w Dodatkach B i C.

Znajomość postaci funkcji rozkładu zespołu mikrokanonicznego pozwala m.in. na wprowadzenie licznych wzorów umożliwiających obliczanie pochodnych wielkości mierzonych na podstawie ich fluktuacji. Wzory te z dokładnością do wyrazów niższego rzędu w  $N$  można wyprowadzić również korzystając z relacji między fluktuacjami różnych zespołów<sup>37,38</sup> lecz posługiwanie się funkcją wagi jest najłatwiejsze i jednocześnie ściśle. Znajomość (2.4) czy (2.7) pozwala jednocześnie na taką manipulację hamiltonianem aby otrzymać nieklasyczną metodę dynamiki molekularnej lepszą (naszym zdaniem) a przede wszystkim prostszą od przedstawionych w części 1.3.2

## 2.2 METODA QUASI ZESPOŁU (REF. 36)

Metody symulacji układów NpT czy NVT nadal zostawiają dość wiele do życzenia. Jedną z głównych wad jest ich stopień komplikacji. W rezultacie, metody te wymagają zazwyczaj większego nakładu pracy niż standartowa NVE. Np. w większości metod prawe strony równań opisujących ewolucję układu zależą od prędkości cząsteczek co utrudnia ich rozwiązywanie. Inny problem stanowi konieczność doboru stałych. W niniejszej części przedstawię oryginalną metodę tzw. quasi-zespołu (q-zespołu) użytą do wykonania wszystkich symulacji prezentowanych w tej pracy. Metoda ta umożliwia symulacje zarówno NVT jak i NpT redukując jednocześnie ilość stałych dobieralnych do zera dla symulacji NVT i jednej dla NpT. Równania symulujące dany układ są prostsze niż dla metod porównywalnych. Dotyczy to zwłaszcza metody izotermiczno-izobarycznej w której stopień komplikacji równań w niczym nie różni się od NVE. Funkcje rozkładu otrzymane z symulacji metodą q-zespołu są całkowicie równoważne (1.7) czy (1.8) ale tylko w przestrzeni koordynacyjnej (stąd nazwa quasi-zespół). W celu odróżnienia od innych metoda ta zwana będzie również w zależności od typu: q-NVT lub q-NpT.

## 2.2.1 WYPROWADZENIE RÓWNAŃ

Przedstawione poniżej wyprowadzenie równań nie zależy od symetrii rozpatrywanych cząsteczek. Ograniczymy się więc tylko do przypadku cząstek pomijając, zgodnie z częścią 2.1, wpływ zasady zachowania pędu oraz wyrazy niższego rzędu w wykładniku  $W_{\text{ens}}$ .

Hamiltonianem izolowanego układu złożonego z  $N$  cząstek jest:

$$H_{\text{NVE}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + U = E \quad (2.9)$$

co implikuje równania ruchu:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.10)$$

Zgodnie z (1.6), (2.7) i (2.9), pomijając w wykładniku wyrazy niższego rzędu w  $N$ , konfiguracyjna suma stanów takiego układu to:

$$Q_{\text{NVE}}^{\text{con}} = \int_{\mathbf{v}} (E - U)^{3N/2} d\mathbf{r}^N \quad (2.11)$$

Hamiltonianem używanym do symulacji metodą q-NVT jest:

$$H_{\text{NVT}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 - A \exp(-\beta_T U) \quad (2.12)$$

z dodatkowym warunkiem:

$$H_{\text{NVT}} \equiv 0 \quad (2.13)$$

gdzie  $A$ ,  $\beta_T$  stałe dodatnie. Konfiguracyjną część sumy stanów otrzymywaną z symulacji q-NVT łatwo dostać z (2.11) zastępując zgodnie z (2.9), (2.12), (2.13)  $E - U$  przez  $A \exp(-\beta_T U)$ . W konsekwencji, z dokładnością do stałej multiplikatywnej, otrzymuje się:

$$Q_{\text{NVT}}^{\text{con}} = \int_V \exp[-(3N/2)\beta_T U] d\mathbf{r}^N \quad (2.14)$$

Powyższe związek będzie identyczny z konfiguracyjną częścią  $Q_{\text{NVT}}$  (1.7) jeżeli położymy:

$$T = 2/(3Nk\beta_T) \quad (2.15)$$

Równania do symulacji q-NVT otrzymuje się różniczkując (2.12):

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\beta_T A \exp(-\beta_T U) \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.16)$$

W metodzie q-NpT wprowadza się dodatkową zmienną:  $l \geq 0$ . Skaluje ona objętość (symulując jej zmiany  $V$ ) podczas gdy rzeczywista ewolucja odbywa się w stałej objętości  $V_0 = L_0^3$ . Używany w tej metodzie hamiltonian jest postaci (2.17) z warunkiem (2.18).

$$H_{\text{NpT}} = \frac{1}{2l^2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{1}{2} Q \mathbf{v}_l^2 - B \exp[-\beta_p (U(l\mathbf{r}_1, \dots, l\mathbf{r}_N) + PV_0 l^3)] \quad (2.17)$$

$$H_{\text{NpT}} \equiv 0 \quad (2.18)$$

gdzie  $Q$ ,  $B$ ,  $\beta_p$  są stałymi dodatnimi,  $\mathbf{v}_l = (dl)/dt$  a  $P$  jest ciśnieniem które chcemy uzyskać. Całkowita suma stanów wynikająca z (2.17), (2.18) to zgodnie z (2.2):

$$Q_{\text{Np}\beta} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{v}_l d\mathbf{v}^N \int_0^{\infty} dl \int_V \delta(H_{\text{NpT}}) d\mathbf{r}^N \quad (2.19)$$

Podstawienie  $\mathbf{p}_i = \mathbf{v}_i/l$ ,  $\mathbf{R}_i = l\mathbf{r}_i$  i wycałkowanie po  $d\mathbf{v}_l$ ,  $d\mathbf{p}^N$  daje konfiguracyjną część (2.19):

$$Q_{\text{Np}\beta}^{\text{con}} = \int_0^{\infty} dl \int_{V_0 l^3} \exp[-(3N/2)\beta_p (U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) + PV_0 l^3)] d\mathbf{R}^N \quad (2.20)$$

Standartowa postać<sup>1</sup> części konfiguracyjnej  $Q_{\text{NpT}}$  (1.8) to:



$$Q_{NpT}^{\text{con}} = \int_0^{\infty} dV \int_V \exp[-(U + PV)/kT] d\mathbf{R}^N \quad (2.21)$$

kładąc więc:

$$T = 2/(3Nk\beta_p) \quad (2.22)$$

$$l = (V/V_0)^{1/3} \quad (2.23)$$

oraz dzieląc (2.20) przez (2.21) łatwo pokazać, że:

$$\ln(Q_{Np\beta}^{\text{con}})/\ln(Q_{NpT}^{\text{con}}) = 1 + O(N^{-1}) \quad (2.24)$$

co oznacza pełną równoważność (2.20) i (2.21).

Równania ruchu metody q-NpT wynikają z różniczkowania (2.17):

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\beta_p B l^3 \exp[-\beta_p (U_l + PV_0 l^3)] \frac{\partial U_l}{\partial (l \mathbf{r}_i)} \quad (2.25)$$

$$Q \frac{d^2 l}{dt^2} = \frac{1}{l^3} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 - \beta_p B \exp[-\beta_p (U_l + PV_0 l^3)] (\phi_l + 3PV_0 l^3) / l \quad (2.26)$$

gdzie:

$$\phi = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.27)$$

a indeks  $l$  oznacza że dana funkcja  $f_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = f(l\mathbf{r}_1, \dots, l\mathbf{r}_N)$ .

Zgodnie z (2.17), (2.18) równanie 2.26 można przepisać do postaci:

$$\frac{1}{2} Q \frac{d^2}{dt^2} (l^2) = \beta_p B \exp[-\beta_p (U_l + PV_0 l^3)] (2/\beta_p - \phi_l - 3PV_0 l^3) \quad (2.28)$$



Jest to postać dużo wygodniejsza niż (2.26). Niezależność (2.28) od  $v_i$  ułatwia napisanie odpowiedniego programu.

W czasie ewolucji układu  $l$  fluktuuje dookoła wartości średniej. Tak więc średnia lewej strony (2.28) znika. W rezultacie, korzystając z (2.22), (2.23) łatwo pokazać, że układ musi ewoluować tak aby:

$$P \langle V \rangle = NkT - \langle \phi_i \rangle / 3 + O(1) \quad (2.29)$$

co w pełni pokrywa się z naszymi oczekiwaniami.

## 2.2.2 WYZNACZANIE STAŁYCH

Statyczne własności układów symulowanych przez (2.16) lub (2.25) i (2.28) są w pełni określone przez koordynacyjne funkcje rozkładu wynikające z (2.14) lub (2.20) i nie zależą od stałych  $A$ ,  $B$  czy  $V_0$ . Żądanie aby dynamiczne własności tych układów były zgodne z własnościami układów rzeczywistych wymaga jednak spełniania przez te stałe ściśle określonych warunków.

Zgodnie z definicją  $l$  (2.23) oczywistym warunkiem jest:

$$\langle V \rangle = V_0 \quad (2.30)$$

lub równoważny mu (z dokładnością do  $O(N^{-1})$ ):

$$\langle l \rangle = 1 \quad (2.31)$$

Zgodnie (2.16), (2.25) i (2.28) stałe  $A$  i  $B$  determinują skalę czasową procesów zachodzących w symulowanych układach. Aby skala ta była właściwa:

$$\langle A\beta_T \exp(-\beta_T U) \rangle = 1 \quad (2.32)$$

$$\langle B\beta_p \exp[-\beta_p (U_i + PV_0 l^3)] \rangle = 1 \quad (2.33)$$

Spełnianie (2.30) – (2.33) powoduje, że (2.16) i (2.25) można zapisać w postaci:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} (1 + O(N^{-1/2})) \quad (2.34)$$

co pokazuje, że z punktu widzenia pojedynczej cząsteczki charakter ewolucji układu różni się bardzo niewiele od NVE. Mała  $O(N^{-1/2})$  z (2.34) fluktuuje dookoła  $O(N^{-1})$  dla q-NpT i dookoła 0 dla q-NVT a korelacja między tym członem a  $\mathbf{r}_i$  jest zawsze  $O(N^{-1})$ . Tak więc własności „dynamiczne” otrzymywane z symulacji metodą q-zespołu powinny być bardzo bliskie własnościom otrzymywanym z NVE nawet gdy N nie jest bardzo duże. W pełni potwierdziły to testy komputerowe które pokazały, że wartości współczynników dyfuzji otrzymywane z symulacji metodami q-NVT i q-NpT są w pełni zgodne z wynikami otrzymywanymi metodą NVE nawet dla małych N.

Ścisłe spełnienie (2.30) – (2.33) nie jest możliwe przed zakończeniem symulacji. Przedstawione poniżej transformacje pozwalają „poprawić” wszystkie własności dynamiczne układu po zakończeniu ewolucji. Poprawka związana ze zmianą stałych A, B sprowadza się do prostego przeskalowania czasu:

$$t' = \alpha t \quad (2.35)$$

gdzie t jest czasem „używanym” w czasie ewolucji. Stała  $\alpha$  równa się  $A_0/A$  dla q-NVT i  $B_0/B$  dla q-NpT przy czym indeks „0” oznacza wartość początkową (przyjętą do przeprowadzenia ewolucji) a brak indeksu końcową (obliczoną z (2.32) lub (2.33)).

Spełnianie (2.30), (2.31) wymaga bardziej ogólnej transformacji:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i' &= \mathbf{r}_i / \langle l \rangle \\ l' &= l / \langle l \rangle \\ t' &= t \langle l \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.36)$$

która implikuje:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i' &= \mathbf{v}_i / \langle l \rangle \\ \mathbf{v}_i' &= \mathbf{v}_i / \langle l \rangle^3 \end{aligned} \quad (2.37)$$

Zastosowanie (2.36), (2.37) do (2.17), (2.25), (2.28) pokazuje, że otrzymamy w pełni analogiczne równania o ile przetransformujemy również stałe:

$$V_0' = V_0 \langle l \rangle^3 \quad (2.38)$$

$$Q' = Q \langle l \rangle^6$$

Zmiana wartości  $Q$  poprzez (2.38) może być istotna. Jak pokażemy w rozdziale 2.2.4 wartość ta może mieć wpływ na efektywność obliczeń.

Na koniec zauważmy, że spełnianie (2.30) – (2.33) pociąga za sobą istotny fizycznie warunek:

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle = 3NkT/2 + O(1) \quad (2.39)$$

Powyższy związek wynika zarówno z uśredniania (2.12) jak i (2.17). Otrzymanie (2.39) dla  $q$ -NpT wymaga zgodnie z zasadą ekwipartycji energii:

$$\langle Qv_i^2 \rangle = O(1) \quad (2.40)$$

### 2.2.3 STABILNOŚĆ METODY

Równania ruchu rozwiązywane są numerycznie. W konsekwencji prawe strony (2.13) i (2.18) nie są dokładnie równe zero. Trzeba więc sprawdzić ewentualny wpływ zaburzenia (o wielkości  $\varepsilon$ ) na otrzymywane funkcje rozkładu.

Wprowadźmy wspólne oznaczenie:

$$\Psi = \begin{cases} \beta U - N_0 \ln(A) & \text{dla } q - NVT \\ \beta(U_i + pV_0 l^3) - N_0 \ln(B) & \text{dla } q - NpT \end{cases} \quad (2.41)$$

gdzie:  $N_0 = 3N/2$ ,  $\beta = 1/kT$ .

Zgodnie z wyprowadzeniami równań do symulacji metodą  $q$ -zespołu zaburzenie (przez  $\varepsilon$ ) (2.13) lub (2.18) zmienia koordynacyjną funkcję wagi w:

$$W_q^\varepsilon = (\exp(-\Psi/N_0) + \varepsilon)^{N_0} \quad (2.42)$$

Jednocześnie zgodnie z (2.15), (2.22), (2.32), (2.33):

$$\exp(-\Psi/N_0) = N_0/\beta + O(N^{1/2}) \quad (2.43)$$

Analogiczne zaburzenie ( $\varepsilon$ ) powoduje zmianę  $W_{NVE}^{con}$  (2.7) w:

$$W_{NVE}^\varepsilon = (E - U + \varepsilon)^{N_0} \quad (2.44)$$

oraz gdy wszystkie rozpatrywane układy opisują ten sam punkt stanu to:

$$E - U = N_0/\beta + O(N^{1/2}) \quad (2.45)$$

Teraz podstawienie (2.43) do (2.42) i (2.45) do (2.44) pokazuje, że relatywny wpływ zaburzenia na funkcję rozkładu jest nie większy dla metody q-zespołu niż w dla NVE. Jediną różnicą jest sytuacja gdy na skutek błędów numerycznego rozwiązywania równań pojawia się błąd systematyczny (tzn.  $\langle \varepsilon \rangle \neq 0$ ). W przypadku zespołu NVE oznacza to po prostu, że rzeczywista wartość  $E$  jest trochę inna niż założona. W przypadku przedstawianej metody nie jest to takie proste i wymaga zbadania. W tym celu, kładąc  $\varepsilon = \langle \varepsilon \rangle$ , zapiszmy (2.42) w postaci:

$$W_q^{\langle \varepsilon \rangle} = \exp(-\Psi)[1 + \langle \varepsilon \rangle \exp(\Psi/N_0)]^{N_0} \quad (2.46)$$

$\Psi - \langle \Psi \rangle$  jest rzędu  $N^{1/2}$ , więc:

$$\exp(\Psi/N_0) = \exp(\langle \Psi \rangle / N_0)[1 + (\Psi - \langle \Psi \rangle) / N_0 + O(N^{-1})] \quad (2.47)$$

Średnia z  $O(N^{1/2})$  w (2.43) jest  $O(1)$  więc, zgodnie z (2.43), uśrednienie (2.47) daje:

$$\exp(\langle \Psi \rangle / N_0) = \beta/N_0 + O(N^{-2}) \quad (2.48)$$

Teraz podstawiając (2.47) do (2.46), wyciągając przed nawias  $1 + \langle \varepsilon \rangle \exp(\langle \Psi \rangle / N_0)$  oraz korzystając z (2.48) zaburzoną funkcję wagi można zapisać:

$$W_q^{\langle \varepsilon \rangle} = g_0 \exp(-\Psi^*) \quad (2.49)$$

gdzie:

$$g_0 = [1 + \langle \varepsilon \rangle \exp(\langle \Psi \rangle / N_0)]^{N_0} \exp(-\beta \langle \varepsilon \rangle \langle \Psi \rangle / N_0) (1 + O(N^{-1})) \quad (2.50)$$

$$\Psi^* = (1 - \langle \varepsilon \rangle \beta / N_0 + O(N^{-2})) \Psi \quad (2.51)$$

(2.50) jest stałą danej ewolucji. Tak więc zgodnie z (2.41), (2.49), (2.51) zaburzenie ma głównie wpływ na temperaturę układu. Wpływ ten będzie zaniedbywalny o ile:

$$2\beta \langle \varepsilon \rangle / (3N) \ll 1 \quad (2.52)$$

co jest łatwe do spełnienia w symulacjach komputerowych.

Ewolucja układu q-NpT może być opisywana albo układem równań (2.25), (2.26) (układ I) albo (2.25), (2.28) (układ II). Układ II jest łatwiejszy w rozwiązywaniu lecz (2.28) wyprowadza się zakładając spełnianie (2.18). Dlatego też aby móc używać układu II trzeba sprawdzić jego stabilność.

(2.28) można zapisać w postaci:

$$Q l \frac{d^2 l}{dt^2} = -Q v_i^2 + (2 + l \frac{\partial}{\partial l})(B \exp[-\beta_p (U_i + P V_0 l^3)]) \quad (2.53)$$

co zgodnie z (2.17), (2.18):

$$Q \frac{d^2 l}{dt^2} = -2H_{NpT} / l + l^{-3} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + \frac{\partial}{\partial l}(B \exp[-\beta_p (U_i + P V_0 l^3)]) \quad (2.54)$$

Różniczkując (2.17) po t i korzystając z (2.25) otrzymujemy:

$$\frac{dH_{NpT}}{dt} \left( \frac{dl}{dt} \right)^{-1} = Q \frac{d^2 l}{dt^2} - l^{-3} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 - \frac{\partial}{\partial l}(B \exp[-\beta_p (U_i + P V_0 l^3)]) \quad (2.55)$$

Teraz, dodając stronami (2.54) i (2.55):

$$\frac{d}{dl} H_{\text{NpT}} = -2H_{\text{NpT}} / l \quad (2.56)$$

więc

$$H_{\text{NpT}} = H_{\text{NpT}}(0)(l(0)/l)^2 \quad (2.57)$$

gdzie  $H_{\text{NpT}}(0)$  i  $l(0)$  oznaczają wartości początkowe. Zmiany  $l(0)/l$  nie są duże nawet gdy układ jest daleki od równowagi. Tak więc, zgodnie z (2.57), układ II jest stabilny. Ostatecznie jedynym warunkiem koniecznym do spełnienia przy przeprowadzaniu symulacji jest więc (2.52).

## 2.2.4 ANALIZA WPŁYWU STAŁEJ Q

Metoda q-NpT posługuje się stałą dobieralną - Q. Pewne sugestie co do wartości analogicznych stałych pojawiają się w literaturze<sup>1,27</sup> lecz w zasadzie głównym wnioskiem jest to, że stała ta nie powinna być zbyt mała gdyż może mieć to wpływ na efektywność wypełniania przestrzeni fazowej. Ponadto Haile i Graben<sup>30</sup> pokazali, że zbyt duża wartość stałej regulującej tempo drgań objętości prowadzi do wydłużenia czasu osiągnięcia równowagi. Poniżej przedstawię analizę wpływu stałej Q na obliczenia metodą q-NpT. Chociaż analiza ta dotyczyć będzie tylko prezentowanej metody, to łatwo uogólnić ją na metodę Andersena<sup>27</sup> ze względu na podobną (w swoim charakterze) postać równania wymuszającego ciśnienie w tej metodzie.

Stała Q ma bezpośredni wpływ na skalę czasową a co za tym idzie i tempo zmian objętości. Związek między tą stałą a częstością drgań najlepiej pokazać rozwijając (2.28) w z:

$$z = l - \langle l \rangle = O(N^{-1/2}) \quad (2.58)$$

W rezultacie wykorzystując (2.33)

$$\frac{1}{2} Q \frac{d^2}{dt^2} (l^2) = (1 + O(N^{-1/2}))(2 / \beta_p - \phi_0 - 3P \langle V \rangle - (D\phi_0 + 9P \langle V \rangle)z / \langle l \rangle + O(z^2)) \quad (2.59)$$

gdzie:

$$D\phi = \sum_{i=1}^N (r_i) \frac{\partial \phi}{\partial (r_i)} \quad (2.60)$$

indeks „0” (zamiast  $l$ ) oznacza zastąpienie  $l$  przez  $\langle l \rangle$  a brak indeksu przypadek  $l \equiv 1$  (metoda NVT). Zgodnie z (2.40), (2.58):

$$\frac{1}{2} Q \frac{d^2}{dt^2} (l^2) = l Q \frac{d^2 l}{dt^2} + Q v_l^2 = Q \langle l \rangle \frac{d^2 z}{dt^2} (1 + O(N^{-1/2})) + O(1) \quad (2.61)$$

a więc pomijając człony niższego rzędu w  $N^{1/2}$  (2.59) można zapisać w postaci równania oscylatora harmonicznego z siłą wymuszającą:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = F - \omega_Q^2 z \quad (2.62)$$

gdzie:

$$F = (3NkT - \phi_0 - 3P \langle V \rangle) / (Q \langle l \rangle) \quad (2.63)$$

$$\omega_Q^2 = (\langle D\phi_l \rangle + 9P \langle V \rangle) / (Q \langle l \rangle^2) \quad (2.64)$$

$\omega_Q^2$  (2.64) jest zawsze dodatnia. Wynika to ze wzoru na  $(\partial p / \partial V)_T$  (4.7) dla zespołu NVT oraz stabilności układu która wymaga aby pochodna ta nie była nigdy dodatnia.

(2.62) nie jest dokładnie równaniem oscylatora harmonicznego z siłą wymuszającą gdyż  $F$  pośrednio zależy od  $z$ . Zmiany  $l$  wpływają poprzez (2.25) na ruch cząsteczek w objętości  $V_0$  co musi mieć wpływ na fluktuacje  $F$ . Fluktuacje spowodowane tymi zmianami są jednak ściśle z nimi skorelowane a więc nie powinny zmieniać częstotliwości drgań  $z$ . Czynnikiem który ma znaczący wpływ na te drgania są naturalne fluktuacje statystyczne. Zachodzące w cieczy krótkoczasowe procesy dynamiczne takie jak silne zderzenia czy oscylacje cząsteczek powodują, że  $F$  fluktuuje. Fluktuacje takie jakkolwiek nieregularne charakteryzują się pewnym typowym czasem trwania ( $\tau$ ). Czas ten powinien zależeć tylko od własności danej cieczy i warunków termodynamicznych. Jednocześnie z względu na przyczynę fluktuacji powinno zachodzić:

$$\tau \approx \tau_{\text{coll}} \quad (2.65)$$

gdzie  $\tau_{\text{coll}}$  jest czasem trwania typowego procesu dynamicznego zachodzącego w cieczy. Fakt ten został w pełni potwierdzony przez porównanie wartości  $\tau$  oszacowanych na podstawie ewolucji czasowej  $\phi$  (2.27) z wartościami  $\tau_{\text{coll}}$  obliczonymi na podstawie prostego modelu teoretycznego.

Istnienie w układzie dwóch różnych częstości charakterystycznych powoduje, że wartość parametru  $G_Q$ :

$$G_Q = 2\pi/(\omega_Q\tau) \quad (2.66)$$

będzie mieć duży wpływ na charakter łącznych oscylacji ośrodka. Dla

$$G_Q \gg 1 \quad (2.67)$$

w układzie dominować powinny przypadkowe fluktuacje statystyczne. W konsekwencji wpływ drgań objętości spowodowanych wymuszaniem odpowiedniego ciśnienia na procesy zachodzące w cieczy powinien być zaniedbywalny. Sytuacja zasadniczo zmieni się gdy:

$$G_Q \leq 1 \quad (2.68)$$

W takiej sytuacji drgania własne (2.62) zaczną przenosić się na  $F$  (które zależy od  $z$ ) co w konsekwencji spowoduje ich wzmocnienie i dominację w układzie. Pojawienie się bardzo szybkiej (szybszej niż naturalna) oscylacji może wpływać na efektywność wypełniania przestrzeni fazowej i w konsekwencji spowodować wysoką nieefektywność symulacji

Z fizycznego punktu widzenia optymalnym rozwiązaniem jest (2.67) gdyż gwarantuje jak najmniejszą ingerencję drgań objętości w zachodzące lokalnie procesy fizyczne. W praktyce warunek ten jest bardzo trudny do spełnienia gdyż czas ewolucji musi być dużo większy od  $2\pi/\omega_Q$ . Przeprowadzone symulacje pokazały jednak, że zupełnie wystarcza aby  $G_Q$  było liczbą rzędu kilku.

Powyższe rozważania dotyczące wpływu wartości parametru  $G_Q$  zostały w pełni potwierdzone przez symulacje testowe. Jakkolwiek nieefektywność pojawiła się dopiero dla  $G_Q \approx 0.4$  to fluktuacje  $\phi$  (2.27) były zdominowane drganiami własnymi (2.62) nawet dla  $G_Q$  trochę większych niż 1. Symulacje te pokazały również, że najlepszą metodą uniknięcia symulacji przy nieodpowiednim  $Q$  jest choćby pobieżna analiza zachowania się  $\phi(t)$  (co też czyniono w niniejszej pracy).



### 3. OPIS MODELU I TECHNICZNE ASPEKTY SYMULACJI

Model oddziaływania międzycząsteczkowego użyty w pracy jest standartowym modelem Lennarda-Jones'a<sup>12,13</sup>. Przy czym oryginalny potencjał L-J został „zszyty” z zerem tak by zapewnić różniczkowalność w całej przestrzeni:

$$u_{ij} = \begin{cases} 4 \epsilon_{ij} (1/R_{ij}^{12} - 1/R_{ij}^6) & \text{dla } R_{ij} \leq R_s \\ 4 \epsilon_{ij} (R_{ij} - R_c)^2 (A_1 + A_2(R_{ij} - R_c)) & \text{dla } R_s \leq R_{ij} \leq R_c \\ 0 & \text{dla } R_{ij} \geq R_c \end{cases} \quad (3.1)$$

gdzie  $R_{ij} = r_{ij}/\sigma_{ij}$  a  $r_{ij}$  – odległość między cząsteczką „i” oraz „j”. Stałe  $\epsilon_{ij}$  oraz  $\sigma_{ij}$  są parametrami (w kolejności: energetyczny i rozmiaru) potencjału L-J. Pozostałe stałe przyjmują następujące wartości:

$$\begin{aligned} R_s &= 3.00 \\ R_c &= 3.75 \\ A_1 &= -3.657978966620942 \cdot 10^{-3} \\ A_2 &= -1.630228699649388 \cdot 10^{-3} \end{aligned} \quad (3.2)$$

W przypadku oddziaływania pary cząsteczek różnego rodzaju parametry L-J wyznaczone były ze standartowego prawa Lorentza-Berthelota<sup>13</sup>:

$$\epsilon_{LH} = \sqrt{\epsilon_{LL} \epsilon_{HH}} \quad (3.3a)$$

$$\sigma_{LH} = (\sigma_{LL} + \sigma_{HH})/2 \quad (3.3b)$$

gdzie indeksy L i H oznaczają lekką (L - light) i ciężką (H - heavy) cząsteczkę przy czym określenia „lekka” i „ciężka” charakteryzują lotność składników (lekka tzn. bardziej lotna). W dalszej części pracy wszystkie wielkości liczbowe podawane będą w jednostkach lekkiego składnika (tzn.  $\epsilon_{LL} = \sigma_{LL} = m_L = 1$ ). Użycie  $\epsilon$  lub  $\sigma$  bez indeksu będzie oznaczało, że parametr ten dotyczy wszystkich możliwych indeksów (tzn.: LL, LH, HH).

We wszystkich symulacjach mieszanin masa ciężkiego składnika:  $m_H = 2.0$ . Wartości parametrów L-J dla wszystkich typów mieszanin prezentowanych w pracy przedstawia Tabela 3.1 ( $\epsilon_{LH}$  z dokładnością tylko do 3 cyfr po przecinku).

TABELA 3.1

Oznaczenie	$\sigma_{HH}$	$\epsilon_{HH}$	$\sigma_{LH}$	$\epsilon_{LH}$
I	1.552	2.662	1.276	1.632
II	2.000	2.662	1.500	1.632
III	1.552	3.500	1.276	1.871
IV	1.552	3.800	1.276	1.949

Ogółem przeprowadzono 8 serii symulacji: dwie dla układów jednoskładnikowych (C0 – gaz, C1 – ciecz) oraz sześć dla mieszanin binarnych (M0 – gaz, M1, M2, M3, M3A, M4 – ciecz; cyfry arabskie są zgodne z rzymskimi oznaczeniami typów mieszanin z Tabeli 3.1). Wyniki przedstawione są w tabelach głównych umieszczonych na końcu pracy (str.: 103 – 108) i oznaczonych tak samo jak serie. Dla układów jednoskładnikowych wprowadzono również dodatkowe Tabele: C0a, C0b dla gazu oraz C1a dla cieczy. Wszystkie tabele główne zawierają w dwóch pierwszych kolumnach: i)  $n_0$  – numer ewolucji w danej serii ii) Typ – liczbę cząstek w zaokrągleniu do 1000 i rodzaj symulacji (V – NVT, p – NpT). Tylko dla ewolucji numer 0 z Tabeli C0 i C1 liczba cząstek zapisana jest jako 03 co oznacza  $N = 343$ . Dla pozostałych ewolucji pełne wartości  $N$  wynosiły: 1372, 10976, 16384, 32768, 64000. W dalszych kolumnach tabele główne przedstawiają stałe parametry ewolucji oraz jej wyniki a w ostatniej:  $t_e / t_{eq}$  – całkowity czas ewolucji ( $t_e$ ) dzielony przez czas dochodzenia do równowagi ( $t_{eq}$ ) (tylko w Tabeli C0 jest to kolumna 3 od końca). Informacje dotyczące innych wielkości przedstawianych w Tabelach podane są w dalszych częściach. W dalszej pracy poszczególne ewolucje oznaczane będą symbolem  $nSm$  gdzie:  $n$  – numer ewolucji w ramach danej serii,  $Sm$  – oznaczenie i numer tej serii np.: 8M3A to ewolucja numer 8 z serii M3A (a więc i z Tabeli M3A). We wszystkich tabelach prezentowanych w pracy użyto oznaczeń: 1) ‘-’ brak danych 2) ‘\*’ wynik mniej pewny niż pozostałe 3) liczba w nawiasie to błąd wartości za którą stoi. Dotyczy on tyłu końcowych cyfr danej wartości ile jest w nawiasie np.: 1.0374(22) oznacza  $1.0374 \pm .0022$ .

### 3.1. ROZWIĄZYWANIE RÓWNAŃ RUCHU. OPTIMALIZACJA

Równania ruchu rozwiązywano metodą polegającą na uzupełnieniu podstawowego wzoru metody Verleta (1.12) o człon szacujący drugą pochodną siły przez:

$$\frac{d^2 \mathbf{F}_i}{dt^2} \cong \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) - 2\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t - \Delta t)}{\Delta t^2} \quad (3.4)$$

W wyniku czego wzór określający położenie cząsteczki w chwili czasu  $t + \Delta t$  przyjął postać:

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{1}{12m_i} [F_i(t + \Delta t) + 10F_i(t) + F_i(t - \Delta t)]\Delta t^2 \quad (3.5)$$

Błąd powyższego przybliżenia wynosi:

$$\text{Err} = -\frac{1}{240m_i} \frac{d^4 F_i}{dt^4} \Delta t^6 + O(\Delta t^8) \quad (3.6)$$

Wzór służący do obliczania prędkości (3.7) dobrano tak aby, otrzymany układ równań (3.5), (3.7) stał się równoważny końcowemu (tzn. w wersji corrector) układowi metody Gear'a czwartego rzędu. Dlatego też w dalszej części metoda ta zwana będzie metodą Gear-4.

$$v_i(t + \Delta t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} + \frac{1}{6} [2F_i(t + \Delta t) + F_i(t)]\Delta t \quad (3.7)$$

Porównanie (1.14) i (3.6) pokazuje, że uwzględnienie (3.4) powoduje nie tylko wzrost rzędu metody ale i dwudziestokrotne zmniejszenie współczynnika mnożącego pochodną we wzorze określającym błąd. W rezultacie (3.5) można zazwyczaj używać ze znacznie większym krokiem niż (1.14). Jedynym problemem jest fakt, że stabilność metody może wymagać iteracyjnego rozwiązywania (3.5) co może być czasowo nieoptymalne. W tym wypadku model cieczy zakłada oddziaływania typu  $r_{ij}^{-6}$ . W konsekwencji, dominujący wkład do  $F_i$  a szczególnie do  $d^2 F_i/dt^2$  pochodzi od bardzo bliskich odległości. Pozwala to na takie zoptymalizowanie procedury iteracyjnej aby otrzymać wystarczająco dobre przybliżenie  $r_i(t+\Delta t)$  przy zaledwie jednorazowym obliczeniu sił pochodzących od zdecydowanej większości cząsteczek otoczenia.

W celu przeprowadzenia odpowiedniej iteracji wprowadzono, poza główną listą sąsiadów, trzy listy pomocnicze katalogujące cząsteczki o odległościach wzajemnych nie większych niż:  $0.95\sigma$ ,  $1.10\sigma$ ,  $1.30\sigma$ . Listy te aktualizowane były co krok a cała procedura iteracyjna przedstawiała się następująco:

- 1) Obliczenie pierwszego przybliżenia  $r_i(t+\Delta t)$  z (1.14).
- 2) Obliczenie  $F_i(t+\Delta t)$  i  $F_i(t-\Delta t)$  dla  $r_{ij} \leq 1.10\sigma$  na podstawie listy pomocniczej dla chwili  $t$ . Oszacowanie drugiej pochodnej z (3.4) dla  $r_{ij} \leq 1.10\sigma$  i poprawienie za jej pomocą  $r_i(t+\Delta t)$  (obliczonego w 1)). Przybliżenie to opiera się na założeniu, że główny wkład do (3.4) pochodzi od bardzo bliskich cząsteczek. Krok ten zmniejsza różnicę między aktualnym (predyktor) i ostatecznym  $r_i(t+\Delta t)$  zanim obliczymy siłę w całym zakresie  $r_{ij}$  i w konsekwencji znacząco poprawia stabilność metody.
- 3) Obliczenie pełnej siły ( $r_{ij} \leq \sigma R_c$ ), poprawienie  $r_i(t+\Delta t)$  zgodnie z (3.5) i uaktualnienie

list pomocniczych.

4) Obliczenie siły dla  $r_{ij} \leq 1.30\sigma$  i poprawienie  $r_i(t+\Delta t)$ .

5) Obliczenie siły dla  $r_{ij} \leq 0.95\sigma$  i poprawienie  $r_i(t+\Delta t)$

Czas wykonywania jednego kroku przy pomocy przedstawionej metody był o około 8% dłuższy niż przy pomocy metody Verleta przy jednocześnie znacznie wyższej dokładności. Przewagę metody Gear-4 nad metodą Verleta ilustruje Tabela 3.2. Porównuje ona błędy metody Verleta dla  $\Delta t = 0.005$  i Gear-4 dla  $\Delta t = 0.01$  przy rozwiązywaniu równania opisującego zderzenie centralne dwóch cząsteczek oddziaływujących potencjałem (3.1). W chwili początkowej cząsteczki znajdują się w odległości  $r_{ij} = 3.8$ . Test wykonano dla trzech prędkości początkowych  $v_0 = 3.5, 4.5, 5.5$  które odpowiadają minimalnym zbliżeniom około 0.904, 0.879, 0.858. Tabela przedstawia następujące wielkości: i)  $\delta r_{\min}$  – błąd  $r_{ij}$  w chwili maksymalnego zbliżenia ii)  $\delta r_{\text{kon}}$  – błąd  $r_{ij}$  po zderzeniu ( w odległości  $R_c$ ) iii)  $\delta E_{\max}$  - maksymalne odchylenie energii w trakcie zderzenia iv)  $\delta E_{\text{kon}}$  - całkowita zmiana energii w wyniku zderzenia. Ponieważ (3.1) jest nieanalityczny a krok czasowy jest skończony więc główny wpływ na  $\delta E_{\text{kon}}$  ma moment przejścia przez punkty nieanalityczności. Aby wyeliminować ten efekt wartości  $\delta E_{\text{kon}}$  podane w Tabeli otrzymane zostały z uśredniania całkowitych zmian energii po czasie o długości  $\Delta t$ . Wartość 0 w przypadku algorytmu Verleta oznacza wynik poniżej dokładności ( $5 \cdot 10^{-8}$ ). Wartości  $\delta r$  obliczono względem wyników otrzymanych metodą Gear-4 dla  $\Delta t=0.0025$ .

TABELA 3.2

$v_0$	$\delta r_{\min}$		$\delta r_{\text{kon}}$		$\delta E_{\max}$		$\delta E_{\text{kon}}$	
	Verlet	Gear-4	Verlet	Gear-4	Verlet	Gear-4	Verlet	Gear-4
3.5	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.017	0.013	0	$-3 \cdot 10^{-7}$
4.5	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	0.037	0.036	0	$-10^{-7}$
5.5	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-5}$	0.084	0.088	0	$3 \cdot 10^{-6}$

Jak widać z Tabeli 3.2 pomimo dwukrotnie większego kroku algorytm Gear-4 daje o rząd mniejsze błędy ( $\delta r$ ) niż algorytm Verleta. Poziom fluktuacji energii ( $\delta E_{\max}$ ) dla obu metod jest bardzo podobny i jedynie w przypadku  $\delta E_{\text{kon}}$  metoda Verleta jest lepsza od Gear-4. Jakkolwiek łamanie zasady zachowania energii przez algorytm Gear-4 jest bardzo słabe to wynik ten wymagał dalszego sprawdzenia. Jedyną metodą było sprawdzenie spełniania zasady zachowania energii (lub (2.17), (2.22)) w przypadku rzeczywistych symulacji. Test taki wykazał, że tempo łamania energii bardzo silnie zależało od długości kroku. Dla typowej w naszych symulacjach temperatury  $kT = 1.270$ , przy  $\Delta t = 0.015$  systematyczny składnik łamania energii był tak duży, że praktycznie uniemożliwiał obliczenia. Długość

kroku ostatecznie przyjęta do symulacji wynosiła  $\Delta t = 0.01$ . Przy tej długości łamanie zasady zachowania energii było bardzo słabe. Dla najczęściej używanego  $N=16384$  amplituda typowych fluktuacji energii wynosiła 0.4-0.8 a składnik systematyczny  $2-4 \cdot 10^{-4}$  na krok. Pojawienie się systematycznego łamania energii powodowało konieczność poprawiania co jakiś czas warunków (2.13), (2.18). Operacja taka dokonywana była raz na 3200 do 9600 kroków poprzez przeskalowanie wszystkich prędkości (3.7). Zaburzenie położeń związane z tą zmianą było liczbą rzędu  $10^{-7}$ . Tak więc biorąc pod uwagę bardzo małą częstotliwość oraz wartości  $\delta r$  przedstawione w Tabeli 3.2 operacja ta nie mogła mieć wpływu na otrzymywane wyniki.

Algorytm Verleta używany jest zazwyczaj z krokiem  $\Delta t = 0.003 - 0.005$ . Stosowanie metody Gear-4 z krokiem  $\Delta t=0.01$  oznacza więc około dwukrotne przyspieszenie najbardziej czasochłonnej części programu. Wydłużenie kroku obniża jednocześnie tempo propagacji błędu co jest dodatkowym czynnikiem przemawiającym na korzyść przedstawionej metody.

### 3.2. OBLICZANIE SIŁ – LISTA SĄSIADÓW I STRUKTURA KLATKOWA.

Główna lista sąsiadów obejmowała wszystkie cząsteczki których odległości wzajemne spełniały w momencie klasyfikowania następujący warunek:

$$r_{ij} \leq \sigma R_c + \Delta R \quad (3.8)$$

gdzie  $\Delta R = 0.5$  niezależnie od typu oddziaływań. W przypadku mieszaniny lista dzielona była na trzy oddzielne części odnoszące się do trzech różnych oddziaływań (LL, LH, HH). Numery cząsteczek na liście ułożone były w grupach. Każda z grup stanowiła spis numerów cząsteczek (j) spełniających (3.8) względem tej samej cząstki centralnej (i) przy warunku  $i < j$ . Grupy ustawione były w kolejności (według numerów „i”) i rozdzielone zerami. Pozwalało to na łatwe i szybkie odczytywanie listy. Poza standartowymi listami zawierającymi numery cząsteczek program posługiwał się również sprzężonymi z nimi listami zawierającymi informacje o tym czy cząstka „i” oddziałuje z samą cząsteczką „j” czy też z jej obrazem (i jeżeli z obrazem to z którym). W konsekwencji średni czas obliczania sił uległ dodatkowemu skróceniu.

Metoda określania momentu czasu w którym należy dokonać nowej klasyfikacji cząsteczek została po raz pierwszy opisana przez Finchama i Ralstona<sup>39</sup>. W metodzie tej zapamiętuje się położenia wszystkich cząstek w momencie klasyfikacji ( $r_i(t_0)$ ). Nowej klasyfikacji nie dokonuje się dopóki dla każdej cząsteczki (i) zachodzi:

$$|r_i(t) - r_i(t_0)| \leq \frac{1}{2} \Delta R \quad (3.9)$$

W celu kontrolowania powyższego warunku na każdym kroku wystarczy znaleźć cząsteczkę dla której „przesunięcie” ( $|r_i(t) - r_i(t_0)|$ ) jest największe i sprawdzić (3.9). Gwarantuje to, że zmiana odległości pomiędzy dowolną parą cząstek nie przekroczy  $\Delta R$ . Tak więc aktualna lista na pewno obejmować będzie wszystkie cząsteczki o odległościach wzajemnych mniejszych niż  $R_C$ . Łatwo zauważyć, że warunek 3.9 jest bardzo ostry. W konsekwencji używanie powyższej metody prowadzi do zbyt częstego uaktualniania listy a co za tym idzie znacząco wydłuża średni czas trwania jednego kroku. Niewiele zmienia pod tym względem (szczególnie przy dużych  $N$ ) modyfikacja<sup>1</sup> (3.9) polegająca na zastąpieniu warunku na „przesunięcie” jednej cząsteczki warunkiem na sumę modułów „przesunięć” dla dwóch cząsteczek.

W prezentowanym programie zrezygnowano z jakiegokolwiek kryterium (tak samo jak Verlet<sup>19</sup> przy prezentacji metody listy sąsiadów). Lista aktualizowana była w takich samych z góry ustalonych odstępach czasu:  $8\Delta t = 0.08$ . Spowodowało to znaczące przyśpieszenie czasu egzekucji. Przy korzystaniu z (3.9) aktualizacja następowałaby przeciętnie co  $5\Delta t$ . Negatywną konsekwencją takiego postępowania jest fakt, że od czasu do czasu musi dojść do sytuacji w której przez jakiś (bardzo krótki!) czas jedna z par cząsteczek nie będzie ze sobą oddziaływać mimo, że ich wzajemna odległość będzie mniejsza od  $R_C\sigma$ . Na szczęście efekt ten będzie można zupełnie zaniedbać o ile sytuacja taka nie będzie zdarzać się zbyt często a wartość pomijanej energii będzie mała. To drugie wynika bezpośrednio z zachowania się potencjału  $u_{ij}$  (3.1) dla  $R$  bliskich  $R_C$ . Dla zdecydowanej większości „niezauważonych” par  $r_{ij}/\sigma$  będzie bardzo bliskie  $R_C$  a przyjmując np. że (co jest bardzo mało prawdopodobne) wielkość ta będzie aż o 0.2 mniejsza od  $R_C$ , wartość pomijanej energii wyniesie zaledwie  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Liczba kroków co jaki dokonywana była aktualizacja listy ( $n_K$ ) dobrana została na podstawie porównania wyników kilku krótkich ewolucji. Porównanie to pokazało, że dla  $\Delta R = 0.5$  i  $kT = 1.27$ ,  $n_K = 8$  było wartością dla której prawie zawsze przez co najmniej kilka aktualizacji bieżące wartości parametrów cieczy były identyczne z otrzymywanymi dla mniejszych  $n_K$ . Podniesienie  $n_K$  do 9 powodowało, że różnice pojawiały się zazwyczaj już po drugiej aktualizacji. Wyniki te zostały w pełni potwierdzone przez całą serię bardzo krótkich ( $15\Delta t$ ) ewolucji wykonanych w warunkach odpowiadających ewolucjom 3C1, 4M3 i 8M3. W każdym z punktów stanu przeprowadzono po 16 par symulacji przy czym w trakcie jednej korzystano z kryterium (3.9) a w drugiej w ogóle nie aktualizowano listy. Porównywanie ewolucji całkowitych energii (w pełnym zakresie dokładności maszyny) obu układów pozwalało dokładnie określić moment pojawienia się „niezauważonej” pary cząsteczek. Z pośród wszystkich 48 par ewolucji „niezauważenie” nastąpiło: 2 razy na 8 kroku, 31 na 9-tym, 14 na 10-tym i 1 na 11-tym. Tak więc, przyjęcie  $n_K = 8$  nie może mieć wpływu na wyniki.

Operacja aktualizowania listy sąsiadów przeprowadzana była w oparciu o podział przestrzeni na klatki. Ponieważ  $\sigma R_C$  było zazwyczaj kilka razy mniejsze od  $L/2$  wprowadzenie struktury klatkowej spowodowało wielokrotne skrócenie średniego czasu liczenia jednego kroku i w konsekwencji w ogóle umożliwiło prowadzenie symulacji dla tak dużych  $N$ . W odróżnieniu od

zazwyczaj stosowanych dużych klatek<sup>1</sup> o długości krawędzi  $\sigma R_C + \Delta R$  w programie posługiwano się klatkami o takich rozmiarach aby w typowej cieczy średnia liczba cząstek w klatce wynosiła około 0.5. Przeszukiwanie przestrzeni w celu wypełnienia listy dla cząstki „i” polegało na sprawdzeniu wszystkich klatek w których mogły znajdować się cząstki z  $r_{ij} \leq \sigma_{ij} R_C + \Delta R$ . Przy czym cząstki z  $j \leq i$  ignorowano a przy  $j = 0$  przechodzono do następnej klatki. W sumie spowodowało to znaczny wzrost ilości działań logicznych w stosunku do metody oryginalnej<sup>1</sup> lecz zysk wynikający z blisko trzykrotnego zmniejszenia liczby par cząstek których odległości trzeba obliczać bezpośrednio znacznie przewyższał straty. Posługiwanie się małymi klatkami zaproponowali Quentrec i Brot<sup>21</sup>. Lecz użyli oni klatek na tyle małych by w każdej z nich nie mogła zmieścić się więcej niż jedna cząstka. Upraszcza to algorytm i dodatkowo zmniejsza liczbę bezpośrednich obliczeń odległości międzycząsteczkowych lecz nie jest optymalne z punktu widzenia czasu egzekucji. Bardzo małe klatki powodują gigantyczny wzrost liczby działań logicznych (np. przy  $\rho = 0.44$  aby znaleźć jedną cząstkę trzeba sprawdzić około 20 klatek).

Wypełnianie list sąsiadów odbywało się w dwóch etapach. Oddzielnie dla oddziaływań H-H w oparciu o  $n_H^3$  klatek dla cząsteczek ciężkich oraz dla L-L i L-H w oparciu o  $n_L^3$  klatek dla cząsteczek lekkich. Liczby  $n_L$  i  $n_H$  były minimalnymi liczbami naturalnymi dla których długość krawędzi jednej klatki była większa od  $(\sigma_{ii} R_C + \Delta R)/4$ . W konsekwencji do sklasyfikowania zarówno oddziaływań H-H jak i L-L na każdą cząsteczkę trzeba było przejrzeć  $(3+1+3)^3 + 6(3+1+3)^2 = 637$  klatek. Klasyfikacja oddziaływań typu L-H wymagała przejrzania na każdą ciężką cząsteczkę  $(4+1+4)^3 + 6(3+1+3)^2 = 1215$  klatek dla  $\sigma_{HH}=1.552$  oraz  $(5+1+5)^3 + 6(3+1+3)^2 = 1625$  klatek dla  $\sigma_{HH} = 2.000$ . Cała operacja tworzenia, wypełniania i przeglądania klatek a następnie wypełniania list sąsiadów (i sprzężonych) trwała, w przypadku cieczy, mniej więcej dwa razy dłużej niż obliczanie (w oparciu o te listy) na każdym kroku sił, energii i ciśnienia.

### 3.3 OBLICZANIE POTENCJAŁU CHEMICZNEGO

Standartową metodą obliczania potencjału chemicznego w dynamice molekularnej jest metoda Widoma<sup>40</sup> zwana również metodą cząstki próbnej lub testowej<sup>1,17</sup>. Korzysta ona z definicji potencjału chemicznego którą w przypadku zespołu kanonicznego można zapisać:

$$\mu_i = -kT \left( \frac{\partial (\ln Q_{NVT})}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = -kT \frac{Q_{NVT}(T, V, N_1, \dots, N_i + 1, \dots, N_k)}{Q_{NVT}(T, V, N_1, \dots, N_i, \dots, N_k)} \quad (3.10)$$

gdzie indeks „i” oznacza rodzaj cząsteczek. Powyższy wzór po scałkowaniu po pędach przyjmuje postać:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + \mu_i^* \quad (3.11)$$

gdzie  $\mu_i^0(T)$  jest funkcją tylko temperatury, masy i struktury cząsteczek typu „i” ( $i = L, H$  a brak indeksu to potencjał układu monoskładnikowego) oraz:

$$\mu_i^* = -kT \ln[\langle \exp(-\varphi_i^T / kT) \rangle / \rho x_i] \quad (3.12)$$

gdzie:  $\rho$  - gęstość ośrodka (N/V),  $x_i$  - ułamek molowy a  $\varphi_i^T$  potencjał oddziaływania cząsteczki typu „i” z otoczeniem. Indeks T oznacza, że jest to cząsteczka dodatkowa (testowa) nie należąca do cząsteczek tworzących elementy zespołu po którym dokonywane jest uśrednianie.

Obliczanie wartości  $\varphi_i^T$  dla każdego położenia cząstki próbnej byłoby szczególnie w przypadku gęstych cieczy lub dużych rozmiarów cząsteczki testowej bardzo nieefektywne. Dlatego zastosowano procedurę optymalizacyjną opierającą się na założeniu, że jeżeli cząstka próbna znajdzie się w odległości mniejszej niż  $R_{ei}\sigma$  od jakiejkolwiek cząsteczki rzeczywistej to wkład do (3.12) od tej cząstki testowej można zaniedbać bez obliczania  $\varphi_i^T$  (dalej będę używał określenia, że cząstka taka została wyeliminowana). Przyjęte do obliczeń wartości  $R_{ei}$  wynosiły 0.875 dla cząstki lekkiej i 0.900 dla ciężkiej. Błąd potencjału chemicznego ( $\Delta\mu_i$ ) w zależności od założonej wartości  $R_{ei}$  przedstawia Tabela 3.3. Test został wykonany równolegle z ewolucją 5M2. Jako odniesienie przyjęto  $\mu_i^*$  obliczone dla  $R_{ei} = 0.860$ . Poza przedstawionym testem wpływ  $R_{ei}$  na  $\mu_i$  był sprawdzany poprzez wyrywkowe, krótkie (kilkanaście pomiarów) testy przeprowadzone w kilkunastu punktach stanu. Rezultaty w niczym nie odbiegały od przedstawionych w Tabeli 3.3.

TABELA 3.3

$R_{ei}$	0.880	0.895	0.910	0.925
$\Delta\mu_L$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$
$\Delta\mu_H$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$

Cała procedura obliczania potencjałów chemicznych (zwana dalej pomiarem) wykonywana była co 8 kroków czasowych. Przeszukiwanie przestrzeni odbywało się w dwóch etapach. Najpierw przestrzeń dzielona była na klatki o długości krawędzi  $R_{ei}/\sqrt{3}$  przy czym węzły siatki były jednocześnie położeniami cząstek próbnych. Dzięki temu każda cząstka rzeczywista automatycznie eliminowała 8 testowych. Siatka wykorzystywana była również w drugim etapie do przeszukiwania najbliższego otoczenia pozostałych cząstek próbnych w celu ich ewentualnego wyeliminowania (tu odległości trzeba już było liczyć). Pozostałe węzły siatki (niewyeliminowane) wykorzystywane były do obliczania (3.12). Jeżeli liczba cząstek próbnych użytych do obliczania (3.12) była zbyt duża to w późniejszych obliczeniach odpowiednia część węzłów siatki była (losowo) eliminowana a priori. Jeżeli liczba niewyeliminowanych cząstek testowych była zbyt mała, całą operację powtarzało się przesuwając siatkę w sposób losowy. W przeprowadzonych obliczeniach parametry sterujące procedurą dobierane były tak aby stosunek



średniej liczby niewyeliminowanych cząstek próbnych do  $N$  (zwany dalej efektywną częstością próbkowania i oznaczany przez  $v_i$ ) był mniej więcej taki sam dla wszystkich ewolucji danej serii. W symulacjach substancji czystych (serie C0, C1) wartość  $v$  wynosiła 0.33 – 0.4 (tylko dla 2C1, 3C1  $v \approx 0.07$ ). Dla serii M1 przyjęto nawet wartość większą:  $v_L \approx 0.5$ . Okazało się jednak, że w obszarze symulacji mieszanin tak duża częstość próbkowania nie była potrzebna. Wysoka niestabilność obszaru powodowała, że ważniejsza była ilość pomiarów (a więc czas ewolucji) niż ich dokładność. W rezultacie w seriach M2 – M4 przyjęto  $v_L$  na poziomie 0.08 – 0.12. Wartość  $v_H$  była zdeterminowana zawartością ( $x_H$ ) i rozmiarem ciężkiego składnika. Przy małym  $x_H$  ustalana była na poziomie 0.02-0.03. Przy większym  $x_H$  użycie tak dużego  $v_H$  powodowałyby, szczególnie dla  $\sigma_{HH} = 2.00$ , wysoką nieefektywność obliczeń. W konsekwencji, w niektórych ewolucjach  $v_H$  było mniejsze niż 0.005. W skrajnym przypadku ewolucji 8M2 ( $N = 64000$ ) 12-krotna translacja siatki o ilości węzłów  $92^3 = 778688$  dawała  $v_H \approx 0.0008$ . Oznacza to, że średnia liczba cząstek próbnych brana do jednego pomiaru  $\mu_H^*$  wynosiła zaledwie 50. Mimo wysokiej optymalizacji czas pomiaru  $\mu_H^*$  stanowił w tym wypadku prawie 1/3 czasu egzekucji.

Efektywne częstości próbkowania dobrane zostały tak aby ich zwiększanie w niewielkim stopniu podnosiło dokładność obliczania potencjałów. Obrazuje to Tabela 3.4, która podaje wartości błędów potencjałów chemicznych ( $\delta(\mu_i)$ ) – szacowanych w sposób omówiony w rozdziale 3.4) dla różnych wartości  $v_i$ . Błędy te obliczone zostały dla bardzo długich ewolucji dzięki czemu ich wartości są z dużym prawdopodobieństwem bliskie błędom rzeczywistym.

TABELA 3.4

Ewolucja	$v_L$	$\delta(\mu_L)$	$v_L$	$\delta(\mu_L)$	$v_H$	$\delta(\mu_H)$	$v_H$	$\delta(\mu_H)$
4C1	0.33	0.00029	0.08	0.00040	-	-	-	-
7C1	0.40	0.00042	0.10	0.00057	-	-	-	-
4M3a	0.80	0.00049 <sup>P</sup>	0.08	0.00070	0.300	0.015 <sup>P</sup>	0.030	0.028
6M3a	0.80	0.00071 <sup>P</sup>	0.08	0.00092	0.250	0.023 <sup>P</sup>	0.025	0.033
10M3a	0.80	0.00091 <sup>P</sup>	0.09	0.00102	0.075	0.042	0.015	0.051
12M3a	0.80	0.00094 <sup>P</sup>	0.09	0.00120	0.015	0.032	0.003	0.035

Wartości indeksowane „p” są błędami potencjałów do których obliczania posłużono się:

$$\langle \exp(-\beta\varphi_{0,R_c}^T) \rangle_{v_1} \equiv \langle \exp(-\beta\varphi_{0,R_0}^T) \rangle_{v_1} \langle \exp(-\beta\varphi_{0,R_c}^T) \rangle_{v_2} / \langle \exp(-\beta\varphi_{0,R_0}^T) \rangle_{v_2} \quad (3.13)$$

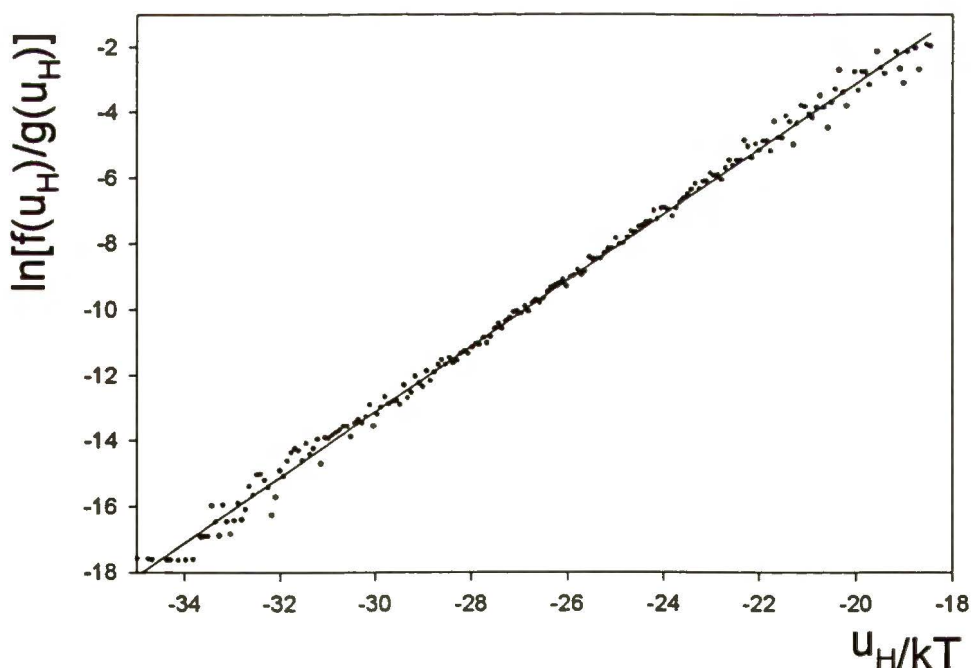
przy czym wzór ten stosowany był oddzielnie do każdego pomiaru. Indeksy  $v_1$  i  $v_2$  oznaczają efektywne częstości próbkowania dla których liczone były średnie, a  $\varphi_{a,b}^T$  jest potencjałem

oddziaływania cząstki próbnej z cząstkami znajdującymi się w odległości zawartej między a i b. Przybliżenie 3.13 znacząco skraca czas obliczania potencjału. Początkowe testy wykazywały, że przy wystarczająco dużych  $v_i$ , w typowych warunkach symulacji błąd (3.13) jest zupełnie zanedbywalny. Dokładna analiza pokazała jednak, że blisko punktu krytycznego (3.13) prowadzi do nieistniejących w rzeczywistości korelacji pomiędzy chwilowymi wartościami niektórych parametrów stanu. W rezultacie z metody tej skorzystano tylko do przeprowadzenia testu przedstawionego w Tabeli 3.4.

Metoda Widoma jest powszechnie znana i najlepszym potwierdzeniem jej skuteczności jest pełna zgodność z równaniem Gibbsa-Duhema wyników wszystkich (poza w pełni uzasadnionymi przypadkami z Tabeli 3.7) ewolucji. W celu ostatecznego przetestowania używanej metody przez większą część ewolucji 5M2 obliczano dodatkowo funkcje rozkładu energii oddziaływania z otoczeniem cząstek: próbnych -  $f(u)$  oraz rzeczywistych -  $g(u)$ . Pozwoliło to wyznaczyć potencjały chemiczne w oparciu o<sup>41,42</sup>:

$$kT \ln[f(u_i)/g(u_i)] = u_i - \mu_i^* - kT \ln(\rho x_i) \quad (3.14)$$

Rysunek 3.1



Porównanie metody Widoma (prosta) i relacji 3.14 (punkty) dla  $\mu_H$

Test ten wykazał pełną zgodność obu metod. Jako przykład, Rysunek 3.1 przedstawia wartości  $\ln[f(u_i)/g(u_i)]$  (punkty) w funkcji  $u_i/kT$  dla dużo trudniejszego do zmierzenia potencjału ciężkiego składnika ( $i = H$ ). Linia prosta odpowiada obliczonej metodą Widoma wartości  $\mu_H^*/kT - \ln(\rho x_H) = -16.88(25)$ .

Wzór 3.10 jest ścisły w granicy termodynamicznej. Dla niedużych  $N$ ,  $\Delta F$  przy  $\Delta N = 1$  nie jest dokładnie równa  $\partial F/\partial N$ . Smit i Frenkel<sup>43</sup> (SF) zaproponowali wzór umożliwiający obliczenie odpowiedniej poprawki w oparciu o  $(\partial p/\partial p)_T$ . Użyteczność wzoru SF w naszej sytuacji jest jednak niepewna. Zgodnie z pracą SF poprawkę wyprowadzono zakładając, że dominujący wpływ do  $\int h(r)r^2 dr$  ( $h(r)$  – radialna funkcja korelacyjna<sup>12</sup>) pochodzi od korelacji krótkiego zasięgu. Założenie to jest tym gorzej spełnione im bliżej jesteśmy obszaru krytycznego a bardzo blisko lub wewnątrz obszaru staje się zupełnie nieprawdziwe.

### 3.4 WYZNACZANIE MOMENTU OSIĄGANIA RÓWNOWAGI. SZACOWANIE BŁĘDÓW.

Standartowa metoda szacowania błędów<sup>1</sup> w dynamice molekularnej opiera się na założeniu, że całkowity czas ewolucji ( $t_e$ ) jest na tyle długi aby po podzieleniu go na przedziały, wartości średnie liczone po tych przedziałach można było traktować jako statystycznie niezależne. Jeżeli jest to spełnione to wartości te podlegają rozkładowi Gaussa a więc licząc dyspersję możemy oszacować wariancję a co za tym idzie błąd wartości średniej obliczonej z całej ewolucji. Metodę opartą na tym rozumowaniu polegającą na oszacowaniu błędów poprzez wyznaczenie tzw. współczynnika nieefektywności (inefficiency coefficient) przedstawili Fincham, Quirke i Tildesley<sup>44</sup>. Głównym problemem takiego postępowania jest fakt, że aby nasze rozumowanie było prawdziwe  $t_e$  musi być na tyle duże aby stany przez które przeszedł ewoluujący układ były wystarczająco reprezentatywne. Będzie to możliwe tylko wtedy gdy czas ten jest wielokrotnie dłuższy od skali czasowej procesów zachodzących w badanym ośrodku. Gdy czas ten staje się porównywalny metoda współczynnika nieefektywności może przestać być zbieżna lub co gorsze zaowocować złą (przeważnie zbyt małą) wartością błędu. Przyczyną braku zbieżności może być jednak również fakt rozpoczęcia pomiarów zanim układ osiągnął równowagę. Proponowana poniżej procedura poza oszacowaniem błędu umożliwia określenie momentu dojścia układu do równowagi. Pozwala również zorientować się w długości skali czasowej procesów zachodzących w cieczy a co za tym idzie określić wiarygodność oszacowanej wartości błędu.

W pierwszym etapie procedury po podzielenia czasu pomiaru ( $t_m$ ) (początkowo równego całkowitemu czasowi ewolucji -  $t_e$ ) na  $n_D$  równych części oblicza się (z (3.15)) średnie odchylenie standardowe odniesione do wymyślanego podziału  $t_m$  na części jednostkowe.

$$\text{RMSD}_1(X) = \frac{1}{n_D} \sqrt{t_m \sum_{i=1}^{n_D} (\langle X \rangle_{i-1,i} - \langle X \rangle_{0,n_D})^2} \quad (3.15)$$

gdzie  $\langle X \rangle_{a,b}$  oznacza średnią wielkości  $X$  w przedziale od  $a \cdot (t_m/n_D)$  do  $b \cdot (t_m/n_D)$ . Następnie  $t_m$  ulega skróceniu poprzez odrzucenie pewnej początkowej części ewolucji o długości  $t_D$  i  $\text{RMSD}_1$  liczone jest ponownie. Cała operacja powtarzana jest wielokrotnie dla coraz większych wartości  $t_D$  aż do momentu gdy  $t_m$  staje się zbyt małe by zapewnić sensowną reprezentatywność „próbki”. Po czym całą procedurę powtarza się dla innych wartości  $n_D$ . W rezultacie otrzymuje się przebiegi wartości  $\text{RMSD}_1$  w funkcji  $t_D$  dla różnych  $n_D$  (takie jak na Rys. 5.6 – 5.10, str. 85 - 88). Moment gdy wartości te stają się w przybliżeniu stałe (czyli niezależne od  $t_D$ ) i sobie równe jest momentem dojścia układu do równowagi a ustalona wartość  $\text{RMSD}_1$  (oznaczana dalej jako  $\langle \text{RMSD}_1 \rangle$ ) jest przybliżoną wartością pierwiastka z wariancji liczonej względem jednostkowych przedziałów czasu. W konsekwencji błąd wartości średniej obliczanej w stanie równowagi otrzymuje się z:

$$\delta(X) = \frac{\langle \text{RMSD}_1(X) \rangle}{\sqrt{t_c - t_{eq}}} \quad (3.16)$$

gdzie  $t_{eq}$  jest wyznaczonym czasem dojścia układu do równowagi. W pracy tej, symbol  $\delta(X)$  oznaczać będzie błąd  $X$  obliczony tą metodą.

Gdy wartości  $\text{RMSD}_1$  liczone dla różnych  $n_D$  ustalają się lecz nie na tym samym poziomie nie musi to oznaczać braku równowagi. Możliwe jest również, że układ doszedł do równowagi lecz pobierane „próbki” (o długości  $t_m/n_D$  każda) nie są w pełni niezależne. Dzieje się tak np. wtedy gdy w układzie zachodzi jakiś równowagowy proces o skali czasowej większej od  $t_m/n_D$ . O istnieniu takiego procesu świadczyć mogą również same przebiegi  $\text{RMSD}_1$  w szczególności sytuacja gdy po okresie ustalenia wartości  $\text{RMSD}_1$  zaczynają maleć. Oznacza to zazwyczaj, że  $(t_c - t_D)/n_D$  stało się zbyt małe a więc porównywalne ze skalą danego procesu. Wzrost  $t_D$  musi zawsze w końcu doprowadzić do sytuacji, że  $\text{RMSD}_1$  zacznie maleć lecz generalnie im później to nastąpi i im bardziej zbliżone są do siebie przebiegi  $\text{RMSD}_1$  dla różnych  $n_D$  tym oszacowana wartość błędu powinna być bliższa rzeczywistej.

Do opracowywania wyników przeprowadzonych symulacji używano dwóch wartości  $n_D$ : 10 oraz 20. Poza prezentowaną metodą analizowano dodatkowo czasową ewolucję wartości chwilowych: potencjałów chemicznych, ciśnienia (przy NVT) lub gęstości (NpT) oraz energii potencjalnej układu. Wartość  $\langle U \rangle$  nie miała co prawda wpływu na obliczane później parametry równowagi ciec - para lecz jej ewolucja dawała często więcej informacji na temat osiągnięcia równowagi niż ewolucje innych mierzonych wielkości. Wyznaczone wartości  $t_{eq}$  przedstawione są w ostatniej kolumnie tabeli głównych. W przypadku wszystkich symulacji pierwsze 480 – 640 kroków czasowych było odrzucane a priori. Nie jest to uwzględnione w  $t_{eq}$ . Dla części ewolucji serii M1 – M4  $t_{eq}$  było z góry przyjmowane za 0. W takich sytuacjach  $t_{eq}$  nie jest przedstawiane a wartość  $t_c$  jest indeksowana przez „n”.

Metoda określania  $t_{eq}$  poprzez analizę zmian czasowych (3.15) zwana będzie metodą stałej wariancji lub metodą CV (constant variance).

### 3.5 OKREŚLANIE PARAMETRÓW RÓWNOWAGI CIECZ-PARA

Posiadanie odpowiedniego „aparatu” umożliwiającego określenie parametrów równowagi ciecż - para (VLE) było potrzebne do wyznaczenia „położenia” punktu krytycznego. Znajomość parametrów VLE, a przede wszystkim ciśnienia ( $p_{eq}$ ), była przydatna również w przypadku symulacji mieszanin. Przebieg  $p_{eq}(x_H)$  dostarczał informacji na temat stabilności ciecży jak i fizyczności samych symulacji (ciśnienie ciecży powinno być większe od  $p_{eq}$ ). Jest kilka metod wyznaczania parametrów VLE<sup>41,45</sup>. W naszych symulacjach punkty stanu ciecży nie musiały (a w seriach M3 i M4 wręcz nie mogły ze względu (5.1) które wymaga  $p = \text{const.}$ ) być dokładnie w punkcie VLE. W rezultacie wartości parametrów VLE wyznaczane były po zakończeniu symulacji. Aby przyspieszyć czas obliczeń, dla większości punktów stanu ciecży czystej oraz wszystkich mieszanin, parametry gazu obliczano z równania stanu typu wirialnego. Pomysł użycia równania stanu gazu do obliczania parametrów VLE wykorzystywany był już od dawna i to zarówno w przypadku symulacji Monte Carlo<sup>46</sup> jak i MD<sup>44,47,48</sup>. Metoda którą posłużono się w tej pracy została opracowana jednak w sposób całkowicie niezależny. Wykorzystanie równania stanu spowodowało, że symulacje fazy gazowej ograniczone zostały do kilku długich ewolucji przeprowadzonych w okolicy VLECP oraz serii krótkich ewolucji testowych.

Symulacje mieszanin prowadzone były w obszarze w którym największa wartość ułamka molowego ciężkiego składnika w fazie gazowej ( $y_H$ ) będącej w równowadze z cieczą nigdy nie przekraczała  $5 \cdot 10^{-4}$  (w obszarze fizycznym). Pozwoliło to na założenie, że cały wpływ domieszki na obliczane parametry gazu ( $p^g, \mu_L^g, \mu_H^g$  w funkcji  $\rho^g, T, y_H$ ) można ograniczyć: i) dla  $\mu_H^g$  do członu  $kT \ln(y_H)$  ii) dla  $p^g$  i  $\mu_L^g$  do członów liniowych w  $y_H$ . Otrzymane, w rezultacie, równanie stanu typu wirialnego przyjęło więc postać:

$$p^g(\rho^g, T, y_H) = kT\rho^g \left[ 1 + \sum_{n=2}^{n_0} (V_n^0(T) + y_H \cdot nV_n^1(T)) \cdot (\rho^g)^{n-1} \right] \quad (3.17)$$

$$\mu_L^g(\rho^g, T, y_H) = kT[\ln(\rho^g(1 - y_H))] + \sum_{n=2}^{n_0} \frac{n}{n-1} (V_n^0(T) + y_H \cdot (n-1)V_n^1(T)) \cdot (\rho^g)^{n-1} \quad (3.18)$$

$$\mu_H^g(\rho^g, T, y_H) = kT[\ln(\rho^g y_H) + \sum_{n=2}^{n_1} \frac{n}{n-1} V_n^1(T) \cdot (\rho^g)^{n-1}] \quad (3.19)$$

gdzie:  $n_0, n_1$  liczby użytych współczynników.

Przedstawiony powyżej równanie stanu: (3.17) – (3.19) oznaczane będzie dalej przez RST. Pierwsze cztery pary użytych w nim współczynników ( $V_n^0$ ,  $V_n^1$  dla  $n = 2 - 5$ ) to obliczone numerycznie współczynniki wirialne<sup>49</sup> opisujące oddziaływanie cząstek lekkich ( $V_n^0$ ), lub pojedynczej cząstki ciężkiej z lekkimi ( $V_n^1$ ). Pozostałe stałe dobrane zostały na podstawie symulacji czystego gazu. Wartości drugich i trzecich współczynników wirialnych zostały obliczone poprzez całkowanie numeryczne trzypunktową metodą Simpsona<sup>20</sup>. Wyższe współczynniki<sup>49,50</sup> obliczono metodą Monte Carlo. Całkowanie dokonywane było w dwóch oddzielnych obszarach z których pierwszy ograniczał się do wielowymiarowej kuli o promieniu  $2.2\sigma$ . Oba obszary podzielone zostały na bardzo dużą liczbę przedziałów (maksymalnie 524288). Częstotliwość losowania w przedziale była wprost proporcjonalna do kwadratu błędu obliczonego z dyspersji dotychczasowych wartości. Obliczanie piątego współczynnika dla mieszanin było ułatwione gdyż w wyniku dużej różnicy w parametrach L-J między cząstką ciężką a lekkimi w całości pojawił się człon dominujący. Aby skuteczniej obliczyć piąty współczynnik dla układu monoskładnikowego całkę dodatkowo podzielono na części w zależności od ilości wymiarów. Całkowanie metodą Simpsona jak i metodą Monte Carlo przetestowano poprzez obliczenie współczynników dla czystego płynu L-J z  $R_c \rightarrow \infty$ . Otrzymane wyniki były w pełni zgodne z danymi literaturowymi<sup>50,51</sup>. Zgodność obliczonych tak współczynników z rzeczywistością dodatkowo potwierdziła bardzo mała wartość poprawki ciśnienia pochodzącej od stałych dobieranych z bezpośrednich symulacji. Dla czystego gazu o gęstości  $\rho^s \approx 0.2$  wynosiła ona około  $4 \cdot 10^{-4}$ . Obliczone współczynniki wirialne dla czystego gazu prezentuje Tabela 3.5 a współczynniki  $V_n^1$  (zarówno obliczone jak i dobrane) dla  $kT = 1.270$  Tabela 3.6.

Dobór stałych  $V_n^0(T)$  nie był sprawą prostą gdyż część obszaru w którym miało pracować równanie stanu znajdowała się bardzo blisko punktu krytycznego. W rezultacie symulacje potrzebne do wyznaczenia stałych trzeba było przeprowadzić tak aby jak najbardziej zbliżyć się do VLECP gwarantując jednocześnie fizyczność wyniku. Symulacje oraz problem doboru stałych omówione zostaną w Rozdziale 4. Rezultat okazał się dość zaskakujący. Początkowo planowane było użycie trzech stałych:  $V_6^0$ ,  $V_7^0$ ,  $V_8^0$ . Okazało się jednak, że najlepsze wyniki dało użycie tylko jednej stałej –  $V_6^0$ , pozostałe ( $V_7^0$ ,  $V_8^0$ ) przyjmując za zero. Przyjęta ostatecznie wartość tej stałej zależała tylko od temperatury i wynosiła:

$$V_6^0 = \begin{cases} -4.75 & \text{dla } kT = 1.270 \\ -5.25 & \text{dla } kT \leq 1.250 \end{cases} \quad (3.20)$$

Wpływ dobieranych stałych  $V_n^1$  na obliczane parametry VLE był mały. Dotyczy to zwłaszcza  $p_{\infty}$  na które ze względu na bardzo małe  $y_H$  stałe te nie miały prawie żadnego wpływu. Pozwoliło to wyznaczyć ich wartości na podstawie wyników  $\mu_H^*$  otrzymanych z serii symulacji czystego gazu (Tabela C0b – str. 105) w warunkach w których co najmniej część otrzymywanych rezultatów zależała od  $N$ . Użyte ostatecznie w tej pracy zależności  $\mu_H^*(\rho)$  mogą więc być

obarczone pewnym dodatkowym błędem ale jego wpływ na wyniki VLE jest z pewnością znacznie mniejszy od błędów wynikających z symulacji cieczy.

TABELA 3.5

kT	$V_2^0(T)$	$V_3^0(T)$	$V_4^0(T)$	$V_5^0(T)$
1.1250	-4.131675(1)	2.52054(1)	2.973(19)	-1.8*
1.1500	-3.969127(1)	2.56399(1)	3.160(14)	0.42(10)
1.1750	-3.815301(1)	2.59187(1)	3.282(8)	1.61(9)
1.1875	-3.741445(1)	2.60095(1)	3.303(8)	1.70*
1.2000	-3.669521(1)	2.60723(1)	3.322(6)	1.78(5)
1.2125	-3.599457(1)	2.61100(1)	3.323(5)	1.84(5)
1.2250	-3.531182(1)	2.61253(1)	3.302(4)	1.86(5)
1.2375	-3.464628(1)	2.61205(1)	3.283(4)	1.81(4)
1.2500	-3.399734(1)	2.60978(1)	3.246(4)	1.73(4)
1.2700	-3.299204(1)	2.60290(1)	3.170(3)	1.58(3)

Wartości zaznaczone \* obliczono z interpolacji.

TABELA 3.6

	Typ I	Typ III	Typ IV	Typ II
$V_2^1$	-16.4736(1)	-20.9848(1)	-22.5903(1)	-26.7615(1)
$V_3^1$	3.124(1)	-.730(1)	-2.524(1)	1.349(1)
$V_4^1$	11.00(12)	10.94(12)	10.75(15)	11.93(13)
$V_5^1$	44.(7)	111.(10)	146.(11)	73.(10)
$V_6^1$	490.	980.	1225.	-1350.
$V_7^1$	-1360.	-2720.	-3400.	11000.

Bezpośrednie przetestowanie równania stanu (w funkcji  $x_H$ ) było niemożliwe gdyż ze względu na bliskie sąsiedztwo punktu krytycznego w wyniku ograniczonej liczby cząstek w obszarze tym pojawia się niefizyczna zależność<sup>8</sup> od N. RST przetestowano więc pośrednio mając nadzieję, że różnice parametrów dwóch punktów stanu o zbliżonym stopniu niefizyczności będą z grubsza fizyczne co pozwoli chociaż oszacować rzeczywisty wpływ domieszek. Wyniki przedstawia Tabela 3.7 Prezentowane w niej wielkości  $\Delta p$  i  $\Delta \mu$  są zdefiniowane jako:

$$\Delta p = p(\rho^s, T, 0) - p(\rho^s, T, y_H) \quad (3.21)$$

$$\Delta \mu_i = \mu_i(\rho^s, T, 0) - \mu_i(\rho^s, T, y_H) + kT \ln(y_i) \quad (3.22)$$

a ich indeksy (patrz Tabela 3.7) oznaczają: i) exp – różnice między odpowiadającymi sobie wartościami z Tabeli: C0, C0b i M0 str. 103, 105) ii) mod – wyniki obliczone z RST. Wielkość  $\Delta p^{\text{mod}}$  nie została w Tabeli 3.7 przedstawiona. Zgodnie z równaniem Gibbsa-Duhema<sup>52</sup> (G-D) jak i z (3.17), (3.18) przy prezentowanej dokładności jest ona identyczna z  $\rho^s \Delta \mu_L^{\text{mod}}$ . Symbol \* przy wartościach w ostatniej kolumnie oznacza, że  $\mu_H^*$  w fazie czystej użyte do obliczenia  $\Delta \mu_H^{\text{exp}}$  interpolowano liniowo z wartości dla gęstości sąsiednich. Indeks nad wartościami ułamka molowego mówi o rodzaju domieszki (zgodnym z Tabelą 3.1)

TABELA 3.7

$\rho^s$	$y_H(\%)$	$\Delta p^{\text{exp}}$	$\rho^s \Delta \mu_L^{\text{exp}}$	$\rho^s \Delta \mu_L^{\text{mod}}$	$\Delta \mu_H^{\text{exp}}/kT$
0.195	0.040 <sup>IV</sup>	.00072(9)	.00041(21)	.00069	.13(6)
0.225	0.040 <sup>IV</sup>	.00040(20)	.00077(32)	.00080	.26(14)
0.240	0.073 <sup>I</sup>	.00076(23)	.00124(60)	.00123	.01(6)
0.255	0.040 <sup>IV</sup>	.00060(23)	.00175(60)	.00088	.11*(14)
0.270	0.073 <sup>IV</sup>	.00148(27)	.00143(63)	.00167	.06(13)
0.285	0.040 <sup>IV</sup>	.00115(27)	.00134(48)	.00096	.13*(14)
0.300	0.101 <sup>IV</sup>	.00218(24)	.00175(70)	.00256	.10(12)

Patrząc w Tabelę 3.7 łatwo zauważyć duży rozrzut otrzymanych wartości  $\Delta p^{\text{exp}}$  i  $\Delta \mu_L^{\text{exp}}$ . Większość z nich znacząco odchyła się od równania G-D. Poza dużymi błędami i możliwymi problemami z osiągnięciem równowagi (patrz także Rozdział 4) może być to spowodowane nie do końca wyeliminowaną zależnością od N. Domieszka ciężkich cząsteczek powoduje, że mieszaniny są „bliżej” punktu krytycznego niż odpowiadające im substancje czyste. W rezultacie wartości  $\Delta p^{\text{exp}}$  i  $\Delta \mu_L^{\text{exp}}$  można traktować tylko jako bardzo grube jakościowe oszacowanie wpływu domieszki. Wyliczane z modelu  $\rho^s \Delta \mu_L^{\text{mod}}$  są jakościowo zgodne z wynikami symulacji. Nie widać żadnego systematycznego odchylenia. Nawet jeżeli różnice między  $\rho^s \Delta \mu_L^{\text{mod}}$  i  $\Delta p^{\text{exp}}$  czy  $\rho^s \Delta \mu_L^{\text{exp}}$  przekraczają błąd to zawsze towarzyszy temu co najmniej równie silne odchylenie się wyników otrzymanych z symulacji od równania G-D. Dużo więc wskazuje na to, że wartości  $\Delta \mu_L^{\text{mod}}$  obliczane z mających podstawy teoretyczne (3.17), (3.18) są bliższe rzeczywistości niż rezultaty symulacji. Wielkości domieszek ( $y_H$ ) z Tabeli 3.7 średnio kilka razy przekraczają wielkości otrzymywane w wyniku obliczanych później równowag ciecz-para. Tak więc ograniczenie się dla (3.17) i (3.18) tylko do członów liniowych w  $y_H$  jest w pełni uzasadnione.



Założenie, że  $\mu_H - kT \ln(y_H)$  nie zależy od  $y_H$  jest spełnione trochę gorzej. Przybliżenie to ma znaczący wpływ tylko na ustaloną wartość  $y_H$ . Wartość ta jest na tyle mała, że pominięcie zmian  $\mu_H^s$  o wielkości rzędu  $\Delta\mu_H^{\text{exp}}$  (Tabela 3.7) ma znacznie mniejszy wpływ na ciśnienie równowagi ciecz-para niż inne błędy (np.: parametrów cieczy).

RST pozwalało wyznaczyć dowolne parametry gazu lecz symulowana ciecz nie znajdowała się zazwyczaj dokładnie w punkcie równowagi z parą. Aby wyznaczyć więc parametry VLE jako lokalnego równania stanu cieczy używano równania G-D które w przypadku układów binarnych w stałej temperaturze można zapisać:

$$\frac{1}{\rho} dp = x_L d\mu_L^* + x_H d\mu_H^* \quad (3.23)$$

Aby powyższe równanie stało się użyteczne trzeba zaniedbać zarówno zmiany  $\rho$  jak i  $\mu_H$ . O ile zmiany gęstości w przypadku cieczy są zazwyczaj rzeczywiście pomijalnie małe to zaniedbanie członu  $x_H d\mu_H$  nie jest oczywiste gdyż wartość  $x_H$  dochodziła czasami do kilkunastu %. Jak pokazały jednak symulacje nawet przy całkiem dużych zmianach parametrów cieczy zmiany  $\mu_H$  przy ustalonym składzie nie przekraczały błędu pomiarowego. Biorąc więc pod uwagę, że w przeprowadzonych symulacjach mieszanin precyzyjna znajomość parametrów równowagi ciecz-para nie była konieczna użyto przybliżenia:

$$\Delta p = \rho x_L \Delta\mu_L^* \quad (3.24)$$

Oczywistym warunkiem takiego znajdowania parametrów VLE jest aby punkt stanu w którym symulowana jest ciecz nie był zbyt odległy od równowagi z parą. Trzeba więc znać przybliżone parametry VLE przed rozpoczęciem głównych symulacji. Gdy w danej serii znany był choć jeden punkt równowagi następne można było oszacować z ekstrapolacji. Aby taki punkt znaleźć posługiwano się zmodyfikowaną metodą q-NpT. Modyfikacja ta polegała na zastąpieniu w (2.28) stałego parametru  $P$  przez  $p^s(\mu_L^i, \mu_H^i)$  – rozwiązanie układu równań 3.17 - 3.19 w którym zastąpiono  $\mu_L^s$  i  $\mu_H^s$  obliczanymi na bieżąco wartościami potencjałów cieczy:  $\mu_L^i$  i  $\mu_H^i$ .

Metoda ta wydaje się być dość skuteczną metodą symulacji cieczy będącej w równowadze z gazem opisywanym przez równanie stanu. Dla tego też, początkowo, zamierzano użyć jej do przeprowadzenia części głównych symulacji. Niestety problemy jakie napotkano w obszarach krytycznych udaremniły ten zamiar. Głównym problemem były wynikające z fluktuacji  $\mu_i^i$  fluktuacje  $P$ . Wpływ fluktuacji wynikających ze statystycznego sposobu znajdowania  $\mu_i^i$  jak i przypadkowych fluktuacji cieczy można dość łatwo zredukować zastępując wartości chwilowe  $\mu_i^i$  ich wartościami uśrednianymi po jakimś (nie zbyt długim) czasie. Niestety, zabieg ten zawodzi gdy symulowany układ znajduje się blisko punktu krytycznego. Fluktuacje krytyczne powodują pojawienie się dodatkowej niestabilności związanej z wymuszaniem ciśnienia.

Większość symulacji prezentowanych w tej pracy wykonywanych było w obszarach w których procesy krytyczne odgrywały bardzo ważną rolę. W tych warunkach dużo bezpieczniej było prowadzić symulacje używając metod bardziej stabilnych.

W symulacjach układów jednoskładnikowych prowadzonych bardzo blisko VLECP uwzględnienie zmian gęstości cieczy okazało się konieczne. W obszarze tym w stosunku do cieczy jak i niektórych punktów gazowych użyto równania stanu w postaci:

$$\Delta\rho = \left\langle \left( \frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_T \right\rangle_p \Delta p \quad (3.25)$$

gdzie  $\langle \rangle_p$  jest wartością średnią w obszarze między punktem symulacji a VLE obliczoną dla zmiennej „a” (w wypadku (3.25) dla ciśnienia). Zauważmy, że ze względu na równanie G-D dla dowolnej wielkości  $X$ :

$$\langle X \rangle_p = \langle X \rangle_\mu + O((p - p_{eq})^2) \quad (3.26)$$

W konsekwencji, przybliżenie 3.24 w przypadku symulacji w okolicy punktu krytycznego poprawiono zgodnie z (3.25) do:

$$\Delta p = \Delta\mu \left( \rho + \frac{1}{2} \left\langle \left( \frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_T \right\rangle_p \Delta p \right) + O((\Delta p)^3) \quad (3.27)$$

Obliczone parametry VLE przedstawione są, razem z innymi wynikami symulacji cieczy, w końcowych kolumnach Tabeli C1 i M1 – M4. Dla układów monoskładnikowych są to:  $p_{eq}$ ,  $\rho^g$ ,  $\rho^l$  (indeks „l” oznacza ciecz) a dla mieszanin:  $p_{eq}$ ,  $\rho^g$ ,  $y_H$ . W odróżnieniu od innych wyników symulacji, parametry VLE prezentowane są bez błędów.

#### 4. SYMULACJE W OKOLICY PUNKTU KRYTYCZNEGO CIECZY

Prowadzenie symulacji w pobliżu punktu krytycznego napotyka na podstawowe ograniczenie wynikające z możliwości technicznych komputerów. Liczba cząstek obejmowana typową fluktuacją krytyczną<sup>9</sup> szybko rośnie ze zbliżaniem się do VLECP. W rezultacie warunek aby  $N$  było od tej liczby dużo większe staje się w pewnym momencie niemożliwy do spełnienia. Dlatego też dotychczasowe prace dotyczące symulacji w okolicy VLECP koncentrują się głównie na możliwości obejścia tego problemu poprzez wykorzystanie teorii FSS<sup>4</sup>. Dość liczne prace<sup>53-55</sup> pokazywały możliwość wykorzystania tej teorii do oszacowania parametrów VLECP lecz pewien przełom nastąpił dopiero gdy Bruce i Wilding<sup>5,6</sup> przedstawili rezultaty prac nad FSS field mixing. Opierając się na nich Wilding<sup>7</sup> przedstawił metodę która umożliwiła mu dość precyzyjne (na gruncie tej teorii) wyznaczenie parametrów termodynamicznych punktu krytycznego (temperatury –  $T_c$ , ciśnienia –  $p_c$  i gęstości –  $\rho_c$ ) oraz wykładników krytycznych<sup>9</sup> układu cząstek L-J (dla  $R_c = 2.50$ ) w granicy termodynamicznej.

Parametry VLECP można oszacować również poprzez ekstrapolację z wyników otrzymanych za pomocą symulacji bezpośrednich lecz pod warunkiem, że zagwarantujemy fizyczność (tzn. zgodność z wynikiem dla  $N \rightarrow \infty$ ) wszystkich punktów stanu uwzględnionych w obliczeniach<sup>8</sup>. Warunek fizyczności jest również absolutnie konieczny jeżeli chcemy uzyskać jakieś informacje dodatkowe np. o przestrzennym rozkładzie cząsteczek czy skalach czasowych procesów zachodzących w ośrodku rzeczywistym. Lecz tego typu informacji mogą dostarczyć nam tylko symulacje bezpośrednie.

Jednym z celów tej części pracy było wyznaczenie temperatury krytycznej i stałych potrzebnych do poprawienia równania stanu. Było to potrzebne do symulacji mieszanin której wyniki omówione są w Rozdziale 5. W oparciu o wyniki tej części można było również wyznaczyć pozostałe parametry krytyczne ( $p_c$ ,  $\rho_c$ ). Ale zasadniczym celem symulacji w okolicy VLECP było sprawdzenie możliwości przeprowadzania bezpośrednich symulacji w tym obszarze tak aby otrzymywane wyniki były w pełni fizyczne. Użyte do tego celu komputery miały, jak na dzień dzisiejszy, dość nieduże możliwości obliczeniowe. Zarówno pamięć (maksymalne  $N = 64000$ ) jak i prędkość obliczeniowa (około  $6 \cdot 10^6$  podstawowych działań algebraicznych na sekundę, co pozwalało dla typowej cieczy przy  $N = 64000$  na wykonywanie około 110 kroków/h) są wielkościami małymi w porównaniu do możliwości dzisiejszych superkomputerów.

Przy okazji przeprowadzanych symulacji przetestowano możliwość obliczania  $(\partial\rho/\partial p)_T$  poprzez całkowanie otrzymywanej z symulacji funkcji korelacyjnej. Wyniki okazały się zadziwiająco dokładne a same zachowanie się  $h(r)$  pozwoliło na lepsze poznanie procesów zachodzących w rozpatrywanych układach.

## 4.1 GŁÓWNE PROBLEMY SYMULACJI

Zgodnie z klasycznym przybliżeniem Ornsteina-Zernike'a<sup>9</sup> asymptotyczną postać funkcji korelacyjnej  $h(r) \equiv g(r) - 1$  ( $g(r)$  – radialna dwucząstkowa funkcja rozkładu<sup>12</sup>) w okolicy punktu krytycznego można zapisać:

$$h(r) = \frac{C_0}{r} \exp(-r/\xi) \quad (4.1)$$

gdzie:  $C_0$ ,  $\xi$  stałe. Zgodnie z prawami wykładniczymi<sup>9,56</sup> stała  $\xi$  zwana zasięgiem korelacji zachowuje się wzdłuż linii VLE jak:

$$\xi = \xi_0' \Delta T^{-\nu_c'} \quad (4.2)$$

gdzie:

$$\Delta T = |1 - T/T_c| \quad (4.3)$$

$\xi_0'$  – stała, a  $\nu_c'$  – odpowiedni wykładnik krytyczny.

Aby rezultaty symulacji można było utożsamiać z wynikami otrzymywanymi w granicy termodynamicznej długość krawędzi pudła w którym przeprowadzane są symulacje ( $L$ ) powinna być co najmniej kilka razy większa od wymiaru typowej fluktuacji. (4.1) wynika z zachowania się, dla częstości  $|q| = q \rightarrow 0$ , transformaty Fouriera tzw. funkcji korelacyjnej gęstość-gęstość (the density-density correlation function<sup>9</sup>:  $G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \equiv \rho\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \rho^2h(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ ). Z postaci tej transformaty (będącej jednocześnie czynnikiem struktury<sup>9,12</sup>):

$$G(q) \propto \frac{1}{(\xi^{-2} + q^2)} \quad (4.4)$$

wynika, że prawdopodobieństwo pojawienia się fluktuacji odpowiadającej fali o długości  $\lambda = 2\pi/q$  staje się bardzo małe dopiero gdy  $\lambda \gg 2\pi\xi$ . Teoretycznie rzecz biorąc należałoby więc tak prowadzić symulacje aby  $L \gg \xi$ . W praktyce jest to jednak nierealne. Na szczęście (4.4) pokazuje, że prawdopodobieństwo pojawienia się fluktuacji odpowiadającej  $q < 1/\xi$  jest nieduże. Może się więc okazać, że wystarczy żądanie aby  $L$  było tylko „parę” razy większe od  $2\pi\xi$ . Jedyne co na razie można powiedzieć to to, że to „parę” raczej nie może być mniejsze od 2.

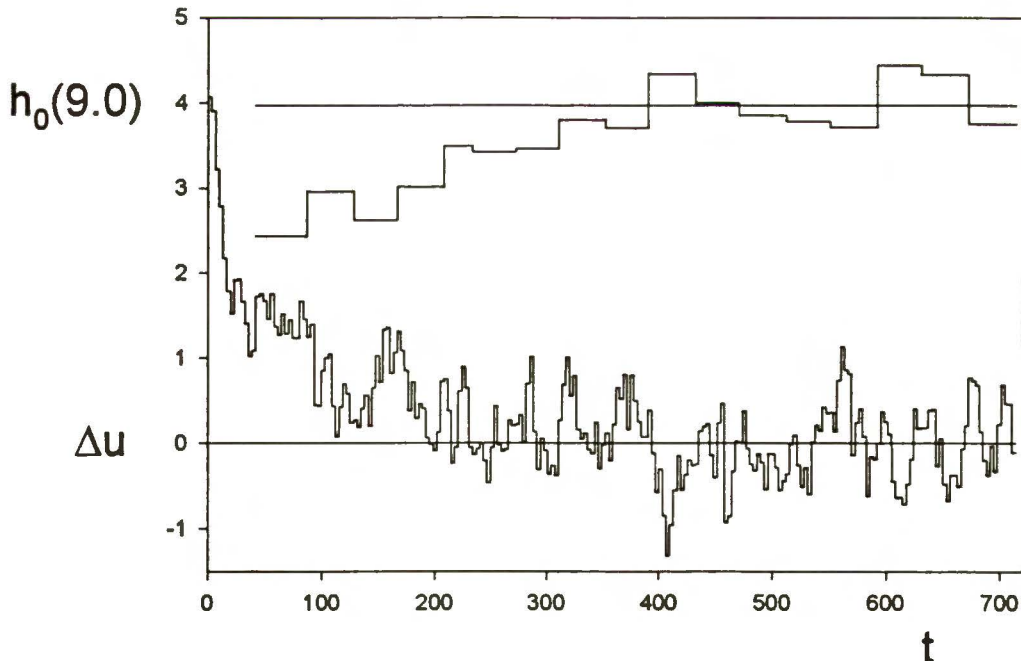
#### 4.1.1 PROBLEM SKALI CZASOWEJ

Bliskie sąsiedztwo punktu krytycznego powodowało, że skala czasowa procesów zachodzących w symulowanych układach była bardzo długa<sup>9</sup>. Przejawem tego były między innymi duże wartości  $t_{eq}$  dla układów bliskich VLECP (Tabele C0, C1). Wartość ta określana była za pomocą metody stałej wariancji z Rozdziału 3.4. Tylko dla 3 i 5C0,  $t_{eq}$  wyznaczono w inny sposób. Szczególny przypadek ewolucji 5C0 będzie oddzielnie omówiony w dalszej części. Wartość  $t_{eq}$  dla 3C0 określono na podstawie analizy zmian  $h(r)$  obrazujących zmiany struktury symulowanego układu. Analiza ta jakkolwiek dość pracochłonna dała ciekawe rezultaty. Porównanie przebiegów chwilowych wartości  $\Delta u$  (4.5) oraz  $h_0(r_0)$  (4.6) przy  $r_0 = 9.0$  dla układu 3C0 pokazuje Rys. 4.1.

$$\Delta u = 100(U - \langle U \rangle)/N \quad (4.5)$$

$$h_0(r_0) = \int_0^{r_0} h(r)r^2 dr \quad (4.6)$$

Rysunek 4.1



Przebieg  $h_0$  i  $\Delta u$  w funkcji  $t$  dla 3C0. Linie poziome - średnie po  $t > t_{eq}$

Patrząc na Rys. 4.1 łatwo zauważyć, że zgodnie z przebiegiem energii (dolna krzywa) wartość  $t_{eq}$  nie powinna przekraczać 200. Potwierdził to w pełni przebieg  $RMSD_1(U)$  na podstawie którego wyznaczono czas dochodzenia do równowagi na 185.6 (wartości  $t_{eq}$  otrzymywane na podstawie  $RMSD_1(t_D)$  dla  $p$  lub  $\mu$  były jeszcze mniejsze). Różnica między tą wartością a  $t_{eq}$  z Tabeli C0 wynosi ponad 120. W przedziale tym nastąpiła znacząca zmiana struktury cieczy. Poza pokazanym na Rys. 4.1 wzrostem  $h_0$  podniosła się również wartość  $\xi$ . Wartość ta w przedziale  $185.6 \leq t \leq 307.2$  była mniej więcej stała i równa około 3.0 podczas gdy najmniejsza z obliczonych dla następnych przedziałów czasu (każdy o długości 40.) wynosiła 3.25 a średnia dla  $t \geq t_{eq}$  dała  $\xi = 3.47(23)$ . Jednocześnie jednak zmiany  $\xi$  i  $h_0$  spowodowały tylko minimalne, statystycznie zupełnie niezauważalne, zmiany  $U$ ,  $p$ ,  $\mu$ . Przedstawione w Tabeli C0 wartości  $p$  i  $\mu^*/kT$  są mniejsze od obliczonych przy założeniu  $t_{eq} = 185.6$  o zaledwie (w kolejności)  $2 \cdot 10^{-5}$  i  $1 \cdot 10^{-4}$  a wynikająca z nich zmiana  $p_{eq}$  wynosi  $2 \cdot 10^{-5}$ .

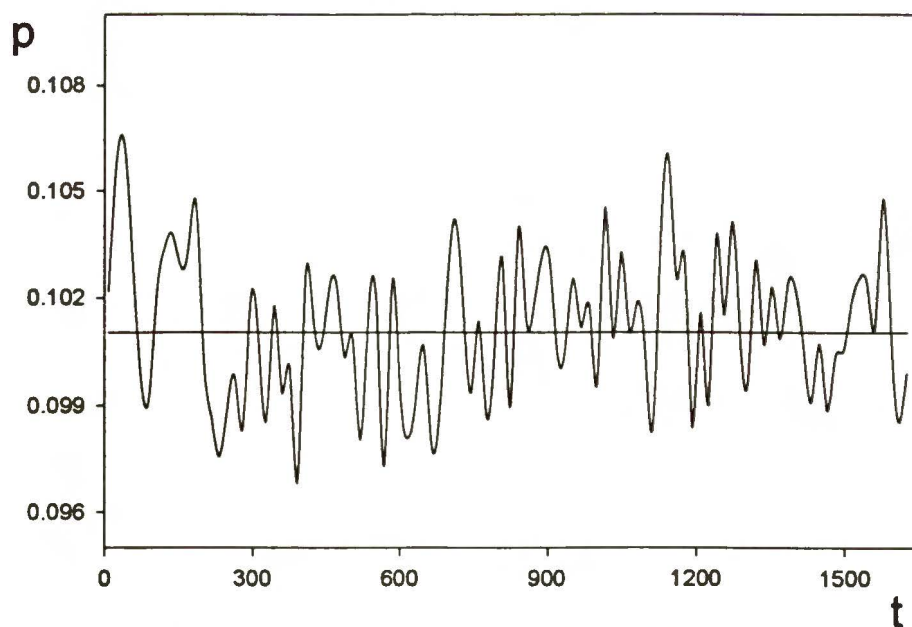
Przykład 3C0 pokazuje, że jest możliwe, że część z przedstawionych w Tabelach C0, C1 wartości  $t_{eq}$  jest mniejsza niż wartości rzeczywiste. Sytuację dodatkowo pogarsza fakt, że na skutek wysokich fluktuacji w fazie równowagowej w miarę dokładne określenie wartości  $t_{eq}$  w sposób zgodny z interpretacją z części 3.4 było często bardzo trudne. Szczególnie wyraźnie problem ten pojawił się w symulacjach cieczy w których relatywny wpływ procesów krytycznych jest w tej odległości od VLECP słabszy (przez co mniej widoczny) niż w gazach. W praktyce w odniesieniu do podstawowych wielkości mierzonych ( $p$  i  $\mu^*$ ) nie powinno mieć to na szczęście dużego znaczenia. Nawet jeżeli uwzględnimy część pomiarów przeprowadzonych zanim układ osiągnął pełną równowagę to fakt, że wartość  $t_{eq}$  wynika z metody CV oznacza, że ewentualne odchylenie od wyników w pełni równowagowych będzie statystycznie pomijalne. Oczywiście czasy ewolucji powinny być jak największe aby ewentualny wkład od pomiarów wykonywanych w nierównowadze był mały. Aby dodatkowo zmniejszyć prawdopodobieństwo zafałszowania wyników dokładnie przeanalizowano wpływ ewentualnego wzrostu  $t_{eq}$  na obliczane  $p$  i  $\mu^*$  dla 1 – 7C0 i 1 – 9C1. Poza silną niestabilnością 5C0 i 2, 7C1 (patrz dalej) nie stwierdzono żadnej tendencji do zmiany mierzonych wielkości. Nawet w gazach w których dochodzeniu do równowagi towarzyszyło zawsze silne obniżanie ciśnienia tendencja ta dla  $t \geq t_{eq}$  stawała się niezauważalna. Ponieważ ewolucja 4C1 odgrywała dość ważną rolę (część 4.4.4) jej wyniki zaprezentowano w dwóch wariantach. W pierwszym, oznaczonym 4C1,  $t_{eq}$  wyznaczono metodą CV, w drugim (4C1')  $t_{eq}$  dobrano tak aby otrzymane wyniki VLE były w najlepszej konsystencji z wynikami dla  $kT < 1.250$  pod warunkiem  $t_{eq} \leq 512$ . Różnice między wynikami 4C1 i 4'C1 są małe a jak się okaże w części 4.4.4 specjalny dobór  $t_{eq}$  dla 4'C1 bardzo niewiele poprawił konsystencję. Zbyt mała wartość  $t_{eq}$  mogłaby mieć wpływ na wyznaczane z przebiegu  $h(r)$  wartości  $\xi$  i  $(\partial p / \partial p)_T$  lecz w poza 3, 5C0 i omówioną dalej 8C1 pomiary  $h(r)$  rozpoczynały się zawsze po tak dużym czasie, że uwzględnienie stanów nierównowagowych było praktycznie niemożliwe. Zresztą, zmiany  $h(r)$  z czasem były zawsze analizowane w celu oszacowania błędów więc ewentualny stan nierównowagi powinien być zauważony.

Wartości  $t_{eq}$  dla 5,8C1 wynoszą zero. Poza przedstawionymi powyżej problemami z wyznaczaniem  $t_{eq}$ , może być to wynikiem warunków początkowych. W celu skrócenia czasu

symulacji ewolucje 5, 6, 8C1 startowały z zaburzonych (poprzez zmianę gęstości i wykonanie 240 – 320 kroków przy  $kT \approx 2.5$ ) danych równowagowych otrzymanych z 4C1.

Zbliżanie się do VLECP prowadzi do szybkiego wzrostu<sup>9</sup> skali czasowej procesów zachodzących w układzie. Ale w naszym wypadku jeszcze większy wpływ na tą skalę miało zbyt małe  $L/\xi$ . Obrazują to ewolucje 2, 3C1 ( $\Delta T \approx 0.08$ , biorąc  $\xi$  z 4C1  $L/\xi \approx 9.3$ ). Skutkiem dużego  $L/\xi$  fluktuacje układu 2C1 charakteryzowały się nie tylko bardzo dużym czasem trwania ale i amplitudą. W konsekwencji odróżnienie fazy dochodzenia do równowagi od naturalnej wielkoskalowej fluktuacji stało się praktycznie niemożliwe. W celu lepszej prezentacji ewolucję 2C1 rozbito więc na dwie fazy: a, b. Faza 2aC1 zasadniczo różni się od typowego dochodzenia do równowagi. Najlepiej świadczy o tym fakt, że wartości błędów  $p$  czy  $\mu$  obliczonych w tej fazie bardzo niewiele odbiegają (uwzględniając inne  $t_e$ ) od błędów 2bC1. „Kłopoty” ewolucji 2C1 zupełnie nie dotyczyły 3C1. W tym wypadku  $t_{eq} = 0$  wynika z metody CV i w pełni odpowiada spokojnemu przebiegowi tej ewolucji. Przebieg 2C1 stawia jednak pod znakiem zapytania reprezentatywność punktów w przestrzeni fazowej przez które przebiegała ewolucja 3C1. Zbyt mały w porównaniu do 2C1 błąd ciśnienia sugeruje pewną nadstabilność 3C1.

Rysunek 4.2



Wartosci chwilowe cisnienia w funkcji t dla 7C1.  
Linia pozioma - srednia po  $t > t_{eq}$

Ewolucje 2, 3C1 przeprowadzono bardzo blisko VLECP. Ale bardzo podobny przebieg do 2C1 miała ewolucja 7C1 ( $L/\xi \approx 11.6$ ) której  $\Delta T \approx 0.028$ . Pokazuje to Rys. 4.2 który przedstawia ewolucję czasową ciśnienia tego układu. Jak widać z Rys. 4.2 skutek użycia zbyt małego  $L/\xi$  może być bardzo silnie odczuwalny nawet gdy  $\Delta T$  nie jest specjalnie małe. Przebieg ten stawia pod znakiem zapytania sens prowadzenia symulacji w tych warunkach przy  $N = 16384$  i jednocześnie pokazuje, że wiarygodność wyników ewolucji 2, 3C1 przeprowadzanych dużo bliżej VLECP niż 7C1 jest bardzo niska – praktycznie zerowa.

Przejawem gigantycznej skali czasowej są również „kłopoty” z przeprowadzoną najbliższą punktu krytycznego ewolucją 5C0. W celu skrócenia czasu symulacji ewolucja ta wystartowała z danych końcowych 3C0. Nie wiadomo na ile (i czy w ogóle) zmniejszyło to  $t_{eq}$  lecz niestety bardzo utrudniło wyznaczenie jego wartości. Analiza ewolucji  $h_0$  analogiczna do Rys. 4.1 dała bardzo mało gdyż wartości początkowe były nienaturalnie duże ze względu na warunki początkowe (układ „pamiętał” stan 3C0). Zbyt małe  $L/\xi$  a może i nietypowe warunki początkowe spowodowały, że do czasu  $t \approx 150.0$  na skutek silnych odchyień  $h(r)$  od (4.1)  $\xi$  było praktycznie niemierzalne. Dla porównania w przypadku 3C0 analogiczny pomiar polegający na średniowaniu  $h(r)$  po czasie około 40.0 stawał się możliwy już od  $t \approx 40.0$  (tzn. na pierwszym przedziale czasu zaznaczonym na Rys. 4.1 – oczywiście otrzymywana wartość  $\xi$  była zaniżona). W dalszym etapie ewolucji do czasu  $t = 342.4$  (przyjętego później za  $t_{eq}$ ) pomiar  $\xi$  był już możliwy lecz otrzymywane wyniki były znacząco mniejsze od oczekiwanej wartości (4.13). Dopiero po  $t \geq t_{eq}$  nastąpił skokowy wzrost  $\xi$ . Przez okres czasu około 130.0 układ znajdował się w stanie który „przypominał stan równowagi”. Średniowanie po tym okresie dało  $\xi$  i  $(\partial\rho/\partial p)_T$  bardzo bliskie przewidywanym (4.13), (4.14). Stanowi temu towarzyszyło silne (jak na gaz) obniżenie się ciśnienia. Średnia po przedziale dała  $p = 0.11359$ . Później układ wrócił do stanu poprzedniego utrzymując do końca ewolucji wartości  $\xi$ ,  $h_0$  i ciśnienia na poziomie z okresu  $t \leq t_{eq}$ . Jak widać z tego opisu skala czasowa w wypadku 5C0 była porównywalna z całym czasem ewolucji. Przyjęcie więc za  $t_{eq}$  czasu rozpoczęcia się „stanu przypominającego równowagę” było dość arbitralne. Nie znając oczekiwanych wartości  $\xi$  i  $(\partial\rho/\partial p)_T$  można by równie dobrze przyjąć za  $t_{eq}$  moment gdy  $\xi$  stało się mierzalne (a więc zachowanie się układu wystarczająco fizyczne). W naszym wypadku przyjęliśmy za  $t_{eq}$  wartość z Tabeli C0 m. in. dla tego, że maksymalizowało to ostateczne wyniki  $\xi$  i  $(\partial\rho/\partial p)_T$ . W ten sposób wyeliminowana została możliwość, że wartości te (jak się później okazało zbyt małe) zostały zaniżone na skutek za małego  $t_{eq}$ .

Przedstawiony opis przebiegu ewolucji 5C0 pokazuje, że jest możliwe iż układ ten w ogóle nie osiągnął równowagi. Biorąc pod uwagę fakt, że „stan przypominający równowagę” został jednak osiągnięty bardziej prawdopodobne jest, że ten „skokowy” charakter ewolucji jest po prostu sposobem realizacji hipotezy ergodycznej przez układy o zbyt małych rozmiarach. Bardzo silne zaburzenia przebiegu  $h(r)$  obserwowane w początkowym etapie ewolucji 5C0 mogły mieć bezpośredni związek ze zbyt małymi rozmiarami pudła. Zarówno transformata Fouriera jak i charakterystyczne silne zafalowanie w asymptotycznym przebiegu  $h(r)$  pokazały istnienie na tym etapie wysokiej nadwyżki fluktuacji odpowiadających długościom fali bliskim  $L/3$ . Jeżeli rzeczywiście był to efekt „typu rezonans” to o ile zainicjować go mogły warunki

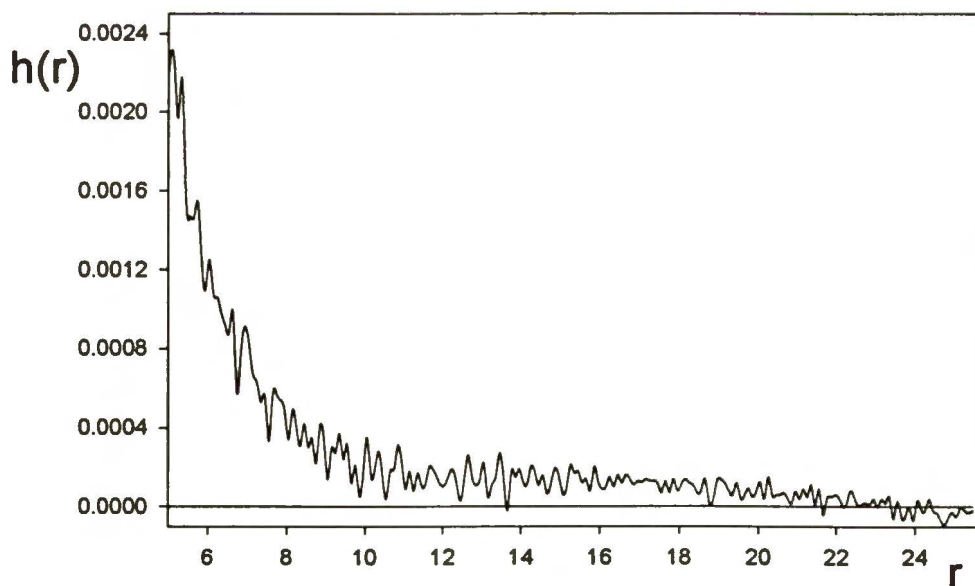


początkowe to podtrzymywany mógł być tylko przez odpowiednio małe  $L$  (w połączeniu z PWB które „domykają” pierścień korelacji). Wzrost  $L$  musiałby spowodować albo wydłużenie fali przez co, zgodnie z (4.4), pojawienie się jej byłoby znacznie mniej prawdopodobne lub też podniesienie rzędu do  $L/4$  lub więcej. W tym drugim przypadku fluktuacje szybko przeszłyby w losowe ze względu na spadek wzajemnych korelacji.

#### 4.1.2 EFEKT GLOBALNEJ FLUKTUACJI

Małe rozmiary symulowanych układów powodowały efekt nazwany przez nas globalną fluktuacją której przejawem były chwilowe przesunięcia przebiegów  $h$  dla dużych  $r$  czasami do złudzenia przypominające efekt przewidywany w wypadku rozwarstwienia (Dodatek A). Jedną z możliwych przyczyn takich przesunięć wydają się być wielkoskalowe fluktuacje obejmujące swym zasięgiem praktycznie cały układ. Głównym skutkiem tego efektu było pojawianie się w przebiegu  $h(r)$  charakterystycznego „ogona”. Powyżej pewnego  $r$  eksponencjalny zanik  $h(r)$  załamywał się ulegając gwałtownemu spowolnieniu. Dużo wskazuje na to, że efekt ten jest naturalną fazą realizowania przez mały układ hipotezy ergodycznej gdyż w gazach średniowanie po odpowiednio długim czasie zawsze w końcu powodowało zniknięcie „ogona”. Gorzej było niestety w cieczy gdzie „ogon” miał tendencje do utrwalania się. Skrajnym przypadkiem była ewolucja 8C1 w której stan taki, z niewielkimi przerwami, istniał przez cały czas ewolucji.

Rysunek 4.3



Asymptotyczny przebieg  $h(r)$  dla 8C1

Rys. 4.3 pokazuje asymptotyczny przebieg  $h(r)$  dla 8C1 otrzymany ze wszystkich pomiarów. Charakterystyczne dla tego przebiegu jest to, że „ogon” rozciąga się prawie do  $r = L/2$  (na Rys. 4.3 jest to koniec skali). W pozostałych ewolucjach „ogon” o takim zasięgu pojawiał się tylko czasami i to przez dość krótki czas. Uśrednianie po odpowiednio długim czasie zawsze powodowało co najmniej znaczne skrócenie „ogona”. W ostatecznym rozrachunku wyraźne wypłaszczenie przebiegu  $h(r)$  pojawiło się poza 8C1 tylko dla 5C1 lecz zakres efektu był znacznie mniejszy (9.0 – 12.0). W przypadku pozostałych ewolucji cieczy efekt globalnej fluktuacji powodował tylko, że zazwyczaj od  $r = 8.0 - 9.0$  następowało wyraźne spowolnienie tempa zaniku funkcji korelacyjnej.

Jest mało prawdopodobne aby jedyną przyczyną takiego przebiegu  $h$  jak na Rys. 4.3 była gigantyczna fluktuacja gęstości. Przeczy temu przede wszystkim sam kształt „ogona”, który biorąc pod uwagę, że spełnianie (A.2) w całym zakresie  $r$  jest zupełnie niemożliwe jest stanowczo zbyt płaski. Analiza przebiegów  $h$  wynikających z pojedynczych pomiarów pokazała, że efekt przedstawiony na Rys. 4.3 może być związany ze złożeniem fluktuacji o zasadniczo różnych długościach. Część przebiegów  $h(r)$  charakteryzowała się wyraźnym asymptotycznym zafalowaniem z wtórnym maksimum w okolicy  $0.4L$ . Łatwo zauważyć, że taki przebieg  $h$ , oznaczający istnienie dużej nadwyżki fluktuacji o  $\lambda$  bliskim  $L/3$ , wyraźnie podnosi „ogon”. W połączeniu z wielkoskalową fluktuacją może powodować to efekt wypłaszczenia. Jednocześnie jednak w dużej ilości przejranych chwilowych przebiegów funkcja korelacyjna była bardzo podobna do Rys. 4.3. Oznacza to, że jeżeli efekt ten jest rzeczywiście rezultatem złożenia fluktuacji o istotnie różnych rozmiarach to musiały one występować również jednocześnie. Dokładniejszą analizę uniemożliwia brak punktu odniesienia. Bardzo ważną informacją byłoby posiadanie np. przebiegu  $h(r)$  bardziej zgodnego z rzeczywistością a jedynym sposobem na uzyskanie takiej informacji są symulacje z większym  $N$ .

Stosunek  $L/\xi$  dla 8C1 jest bliski 20. W takiej sytuacji możliwość powstania tak niefizycznego przebiegu  $h(r)$  jest niepokojąca. Jeżeli nasza interpretacja jest słuszna to efekt ten jest przejawem nadwyżki wielkoskalowych drgań spowodowanej zbyt małym  $L$ . Wartość asymptotycznej nadwyżki  $h$  jest jednak bardzo mała ( $10^{-4}$ ) a wpływ zaistniałego efektu na parametry 8C1 praktycznie niezauważalny. Otrzymane w wyniku tej ewolucji parametry VLE są w pełni konsystentne z rezultatami pozostałych symulacji. Na uwagę zasługuje również bardzo spokojny przebieg tej ewolucji czego przejawem są m. in. bardzo małe fluktuacje  $h_0(r_0 = 8)$  ( $h(r)$  zaczęto mierzyć już po czasie  $t = 32.0$ ). Niski poziom tych fluktuacji i brak widocznej tendencji do ich zmiany pokazują, że trochę niefizyczny stan z Rys. 4.3 może być bardzo trwały. Jego negatywne skutki są jednak znacznie mniejsze niż spowodowanej zbyt małym  $N$  gigantycznej niestabilności w przeprowadzonej w tym samym punkcie stanu ewolucji 7C1 (Rys. 4.2).

## 4.2 WYZNACZANIE $(\partial\rho/\partial p)_T$

Zasięg korelacji szybko spada wraz z oddalaniem się po izotermie od granicy faz. Dlatego też prowadzenie symulacji w pewnej odległości od tej granicy znacznie podnosi wiarygodność

otrzymywanych wyników (rośnie  $L/\xi$ ). W takiej sytuacji znajomość  $(\partial p/\partial \rho)_T$  może być bardzo przydatna np. do ekstrapolowania wyników w celu wyznaczenia parametrów VLE.

#### 4.2.1 ASPEKTY TECHNICZNE

Standartową metodą obliczania pochodnych w dynamice molekularnej jest korzystanie z odpowiednich wzorów<sup>1</sup> wiążących pochodne z fluktuacjami mierzonych wielkości w danym zespole. W przypadku zespołu kanonicznego (NVT) aby wyznaczyć interesującą nas pochodną można skorzystać z<sup>1</sup>:

$$-V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = p + [\langle D\phi \rangle - \frac{1}{kT} (\langle \phi^2 \rangle - \langle \phi \rangle^2)] / (9V) \quad (4.7)$$

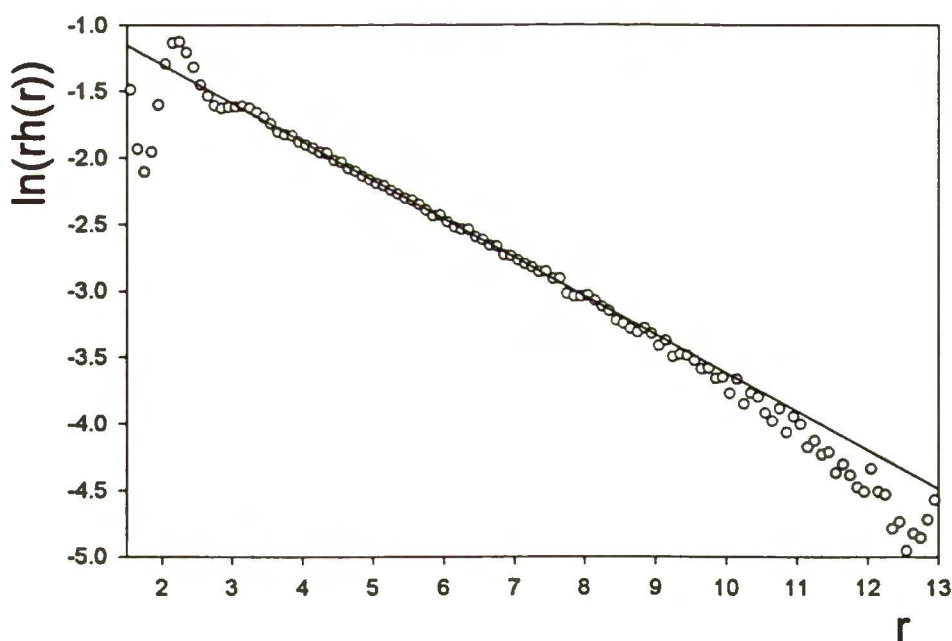
gdzie:  $\phi$  (2.27),  $D\phi$  (2.60). Blisko VLECP formuła ta jest jednak bezużyteczna gdyż prawa strona (4.7) (w tym obszarze bliska 0) powstaje w wyniku odejmowania bardzo bliskich sobie wielkości. W konsekwencji błąd odwrotności (4.7) staje się zupełnie nie do przyjęcia. Dlatego też do obliczania  $(\partial p/\partial \rho)_T$  wykorzystano własność<sup>12</sup>  $h(r)$ :

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{kT} \left( 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r)r^2 dr \right) \quad (4.8)$$

Nieduże rozmiary pudła w którym prowadzone są symulacje powodują, że aby (4.8) stało się użyteczne  $h$  trzeba ekstrapolować do  $\infty$ . W tym celu posłużono się (4.1) stałe  $C_0$  oraz  $\xi$  wyznaczając na podstawie przebiegu funkcji korelacyjnej. Jako przykład Rysunek 4.4 przedstawia  $\ln(r \cdot h(r))$  (punkty) w funkcji  $r$  dla 3C0. Wartości  $\xi$  oraz  $C_0$  wyznaczano bezpośrednio z wykresu (takiego jak Rys. 4.4, gdzie przedstawiona prosta ma równanie  $y = \ln(C_0) - r/\xi$ ). W celu kontroli otrzymaną krzywą typu (4.1) porównywano następnie z przebiegiem  $h(r)$ . Całkę z (4.8) liczone dodając do numerycznie obliczonego  $h_0(r_0)$  (4.6), wynikający z analitycznego całkowania (4.1) człon:  $C_0 \xi (r_0 + \xi) \exp(-r_0/\xi)$ . Za  $r_0$  przyjmowano takie  $r$  dla którego  $\ln(r \cdot h(r))$  zaczynał odchyłać się od liniowości (zazwyczaj  $r_0 \approx 8$ ). Pewien problem stanowiło wyznaczenie, szczególnie dla cieczy, wartości  $\xi$ . O ile w gazie zakres liniowości  $\ln(r \cdot h)$  rozpoczynał się już od  $r \approx 3.5$  (do około 7 – 10) to w cieczy dodatkowe maksima i minima na krzywej  $h(r)$  powodowały, że  $\ln(r \cdot h)$  stawał się mniej więcej liniowy nie wcześniej niż dla  $r = 5.5$ . Również rozrzut samych punktów do których dopasowywano prostą był na skutek znacznie mniejszych wartości  $h$  dużo większy w cieczy niż w gazie. Efekt globalnej fluktuacji dodatkowo skracał jeszcze zakres  $r$  na podstawie którego obliczano  $\xi$ . W konsekwencji poza wartością  $\xi$  dla 4C1 w pozostałych przypadkach cieczy wartości te są tylko dość grubym oszacowaniem. Ich błędy to oszacowane (na oko) błędy samego wyznaczania  $\xi$ . W

przypadku 4C1 i ewolucji gazowych w miarę przyzwoita dokładność wyznaczenia  $\xi$  pozwalała oszacować wartości dla kilku przedziałów czasu i w konsekwencji oszacować błąd. Ilość przedziałów była bardzo mała (3 lub 4) aby zminimalizować błąd wyznaczenia „chwilowej” wartości  $\xi$  a przede wszystkim zapewnić choć częściową niezależność „pomiarów”. Dzieliąc na analogiczne przedziały pomiar  $h_0$  obliczano „chwilowe” wartości  $(\partial\rho/\partial p)_T$  co pozwoliło oszacować błąd również tej wielkości. W obliczeniach uwzględniono małą liczebność próbki korzystając z poprawek wynikających z rozkładu Studenta<sup>57</sup>. Ponieważ błędów pochodnych dla cieczy (poza 4C1) nie dało się obliczyć bezpośrednio, oszacowano je jako sumę prostą błędów  $h_0$  (obliczonego z podzielenia na przedziały) i błędów członu analitycznego (wynikającego z błędów  $\xi$ ). Jest to grube oszacowanie lecz skutek tego nie powinien być wielki. Ze względu na małe wartości  $C_0$  i dość duże  $r_0$  (w cieczy nigdy nie mniejsze niż 8.0) dominujący wpływ na błąd pochodnej miał dla cieczy błąd  $h_0(r_0)$ .

Rysunek 4.4



$\ln(rh(r))$  dla 3C0. Prosta odpowiada przebiegowi  $h$  zgodnemu z (4.1)

Model zgodnie z którym ekstrapolowano funkcję korelacyjną jest modelem uproszczonym. Nowsze teorie<sup>9</sup> zastępują w (4.1) czynnik  $r^{-1}$  przez  $r^{-(1+\eta)}$ . Wyznaczana eksperymentalnie wartość  $\eta$  jest bardzo mała (typowa:  $0.10(5)$ <sup>58</sup>). W naszym wypadku wyznaczenie tej wielkości było

zupełnie poza zasięgiem dokładności. Sporządzone dodatkowo wykresy  $\ln(h \cdot r^{1+\eta})$  dla 3C0 dawały taki sam zakres liniowej zależności dla  $\eta = -0.15, -0.05, 0.05$ . Minimalne pogorszenie następowało dla  $\eta = 0.15$  ale równie dobrze mógł być to skutek zmiany skali. Wzrost  $\eta$  powoduje wzrost  $\xi$  (o około 2.5% ze wzrostem  $\eta$  o 0.05) a przy mniej ostrym nachyleniu dużo lepiej widać wszystkie odchylenia od liniowości wynikające np. z wpływu rozmiarów pudła (takie jak zaczynające się przy  $r \approx 9$  odchylenie na Rys. 4.4). Należy również pamiętać, że 3C0 znajduje się w pewnej odległości od VLECP. W rezultacie zarówno  $\eta$  może różnić się od wartości z bezpośredniego sąsiedztwa punktu krytycznego jak i sam przebieg  $h(r)$  może odbiegać od przewidywań teoretycznych. Ostatecznie we wszystkich obliczeniach przyjęto  $\eta = 0$ . Ewentualny wpływ tego założenia na obliczane wartości  $(\partial\rho/\partial p)_T$  jest znacznie mniejszy od oszacowanych błędów.

#### 4.2.2 WYNIKI

Obliczone wartości  $C_0$ ,  $\xi$ ,  $L/\xi$  oraz  $(\partial\rho/\partial p)_T$  (4.8) przedstawiają Tabele C0a (gaz – str. 103) i C1a (ciecz – str. 104). W fazie ciekłej wartości te wyznaczono tylko dla  $kT \geq 1.2125$ . Dla niższych temperatur kolumna  $(\partial\rho/\partial p)_T$  przedstawia w tej Tabeli pochodne obliczone na podstawie (4.7). Następną kolumną (w obu Tabelach) przedstawia czas mierzenia danej pochodnej ( $t_b$ ). W przypadku (4.7) jest to  $t_e - t_d$  ale dla (4.8) jest to wielkość zazwyczaj dużo mniejsza. Czas rozpoczęcia pomiarów  $(\partial\rho/\partial p)_T$  był zawsze równy  $t_e - t_b$ . Jak więc widać, szczególnie w wypadku punktów bliskich VLECP, był on bardzo duży. W ostatniej kolumnie Tabeli C0a przedstawiono odpowiadającą danemu punktowi stanu  $(\partial\rho/\partial p)_T$  obliczoną z RST (indeks mod). Ostatnia kolumna Tabeli C1a przedstawia  $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$  użyte zgodnie z (3.25), (3.27) do obliczenia parametrów VLE. Oszacowanie tej wielkości dla  $kT = 1.250$  przedstawione jest w części 4.4.3. Dla 5C1 za wielkość tą przyjęto średnią arytmetyczną z  $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$  obliczonych z różnic ciśnień oraz potencjałów dla 5, 6C1. Korzystając przy tym (dla potencjałów chemicznych) z:

$$\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle \approx \langle(\partial\rho/\partial\mu)_T\rangle/\langle\rho\rangle \quad (4.9)$$

W pozostałych punktach stanu cieczy za  $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$  przyjęto wartość pochodnej w punkcie VLE którą przeliczono z otrzymanych z RST pochodnych dla gazu korzystając z:

$$\rho^l \left( \frac{\partial\rho^l}{\partial p} \right)_T^{\text{eq}} \equiv \rho^s \left( \frac{\partial\rho^s}{\partial p} \right)_T^{\text{eq}} \quad (4.10)$$

gdzie indeks eq oznacza stan równowagi ciecz-para. Powyższy związek jest przybliżeniem tym lepszym im bardziej zbliżymy się do VLECP. Wynika on z prawa wykładniczego zgodnie z którym<sup>56,58</sup>:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_T^{\text{eq}} = C \Delta T^{-\gamma_c'} + \dots \quad (4.11)$$

gdzie  $C$  – stała niezależna od stanu skupienia a  $\gamma_c'$  odpowiedni wykładnik krytyczny. Zauważmy, że policzona z (4.10) i RST  $\langle (\partial \rho / \partial p)_T \rangle$  jest dla bardzo bliskich VLE ewolucji 6 – 9C1 przybliżonym testem pochodnych otrzymanych z (4.8).

Stosowanie (4.10) byłoby w przypadku bardziej rzeczywistego płynu w interesującym nas zakresie  $T$  dość grubym przybliżeniem. Np. w przypadku  $\text{CO}_2$ <sup>59</sup> już dla  $\Delta T = 0.05$  pochodna dla cieczy jest o około 40% większa niż wynikająca z (4.10). W przypadku płynu L-J wcale tak być nie musi. Zbyt płytka jama potencjału powoduje, że ciecz L-J jest bardziej „mięka” niż ciecz rzeczywiste. W rezultacie własności gazu i cieczy są sobie dużo bliższe i np. stosunek gęstości gazu do cieczy w VLE z Tabeli C1 dla  $kT = 1.125$  jest o 33% wyższy niż dla analogicznego  $\Delta T$  dla  $\text{CO}_2$ <sup>59</sup>. Duży zakres stosowalności (4.10) dla L-J potwierdzają wyniki (4.7) (Tabela C1a). Są one jednak niepewne. Nawet dla  $kT = 1.125$  odejmowanie w drugim członie (4.7) powodowało utratę 90% dokładności. W rezultacie błędy obliczone dla  $kT = 1.125, 1.175$  mogą być niedoszacowane (są one dziwnie małe w porównaniu do błędu dla  $kT = 1.150$ ). Nie ma to jednak większego znaczenia. Różnice  $p_{\text{eq}} - p$  (Tabela C1) są na tyle małe, że skutek nawet grubego błędu (4.10) byłby znacząco mniejszy niż skutek samych błędów  $p$  czy  $\mu^*$ .

Patrząc w Tabelę C0a łatwo zauważyć, że poza 5C0 pochodne obliczane z (4.8) są w wysokim stopniu zgodne z wartościami otrzymanymi z RST. W pełni zgodna (w zakresie błędu) jest również średnia arytmetyczna z  $(\partial \rho / \partial p)_T$  dla 6, 7C0 z pochodną obliczoną z różnicy ciśnień jak i, po skorzystaniu z (4.9), z potencjałów tych punktów stanu. Co prawda analogiczna operacja dla 3, 4C0 daje większe odchylenia ale wyniki  $p$  i  $\mu^*$  dla 4C0 są ze względu na nieduże  $L/\xi$  bardzo niepewne. Wyniki 5C0 są zupełnie złe (co zaraz pokażemy) zapewne ze względu na zbyt małe  $L/\xi$ . Tak więc, odrzucając 5C0, otrzymane rezultaty pokazują zarówno skuteczność obliczania  $(\partial \rho / \partial p)_T$  z (4.8) (przy wystarczającym  $L/\xi$ ) jak i wysoką użyteczność równania stanu typu wirialnego.

Prezentowane w Tabeli C0a  $(\partial \rho / \partial p)_T$  jak i związane z nią  $\xi$  są dla 5C0 ewidentnie za małe. Ponieważ punkt stanu 5C0 jest bardzo bliski VLE można to pokazać korzystając z (4.2), (4.11) oraz wyznaczonej dalej  $kT_c$  (4.26).

Obliczmy najpierw  $\xi_0'$ . Ponieważ wyniki dla gazu są dużo bardziej wiarygodne niż dla cieczy wartość tą oszacujemy jako średnią arytmetyczną z rezultatów 1, 2C0 przyjmując  $v_c' = 0.6$  (wynik Wilding'a<sup>5</sup> dla  $R_c = 2.5$ ). Otrzymuje się:

$$\xi_0' = 0.27(2) \quad (4.12)$$

Błąd (4.12) obliczono z „rozrzutu”  $\xi_0'$  (z rozkładu Studenta<sup>57</sup>) i błędów  $kT_C$ . Korzystając teraz z (4.2), (4.26) otrzymuje się dla  $kT = 1.250$  i  $v_C' = 0.6$ :

$$\xi \approx 4.9 \quad (4.13)$$

czyli znacząco więcej niż wynik 5C0 z Tabeli C0a. Zauważmy, że (4.13) jest trochę większe od wyniku ekstrapolacji liniowej z 3, 4C0 (do  $\rho^s = 0.213$ ):  $\xi \approx 4.7$ . Jest to w pełni zgodne z naszą intuicją i pokazuje konsystencję otrzymanych wartości  $\xi$  dla 1 – 4C0.

Aby wykorzystać (4.11) przyjęto<sup>9</sup>, zgodnie z założonym już  $v_C' = 0.6$  i  $\eta = 0$ :  $\gamma_C' = 2v_C' = 1.20$ . W rezultacie korzystając z 1, 2C0 otrzymuje się, że  $(\partial\rho/\partial p)_T$  dla 5C0 wynosi (w kolejności): 22.3, 20.1. Druga z wartości jest prawdopodobnie zaniżona. Wynika to z faktu, że gęstość VLE dla gazu w  $kT = 1.2375$  jest zapewne o około 0.002 większa od 0.18 (patrz wyniki VLE dla 5, 6C1). Różnica gęstości jest mała ale  $(\partial\rho/\partial p)_T^{\text{mod}}$  zmienia się w tym obszarze aż o 0.6. Uwzględnienie takiej poprawki powoduje, że  $(\partial\rho/\partial p)_T$  dla  $kT = 1.250$  wzrasta do 21.7. Równie duży wpływ na wyniki (na poziomie kilku %) ma błąd  $kT_C$  (4.26). W rezultacie przyjęto:

$$\left(\frac{\partial\rho^s}{\partial p}\right)_T^{\text{eq}} = 22.2 \quad (4.14)$$

Zauważmy, że analogicznie jak dla (4.13) sensowność (4.14) potwierdza to, że jest większa (lecz nie za dużo) od otrzymanego z ekstrapolacji liniowej z 3, 4C0:  $(\partial\rho/\partial p)_T \approx 18.6$ . Potwierdzeniem sensowności (4.14) jest wynik z RST (Tabela C0a) a przede wszystkim (4.24) otrzymany ze skalowanego równania stanu<sup>56,59</sup>.

(4.12) pozwala nam porównać wartość  $\xi_0'$  dla płynu L-J (dokładniej dla (3.1)) z wynikami dla gazów rzeczywistych. Przyjmując w tym celu  $\xi_0' \approx \xi_0/2$  (co jest zgodne z trójwymiarowym modelem Isinga jak i niektórymi danymi eksperymentalnymi<sup>56</sup>) otrzymujemy, dla standartowego dla potencjału L-J odniesienia do argonu ( $\sigma \approx 3.4\text{\AA}$ )<sup>12</sup>:

$$\xi_0 \approx 1.84\text{\AA} \quad (4.15)$$

Jest to wynik bardzo bliski wartości eksperymentalnej dla argonu:  $\xi_0 = 1.7(2)\text{\AA}$ <sup>56</sup>. Mimo tej wysokiej zgodności należy podkreślić, że (4.12) może być obarczona błędem znacznie przekraczającym prezentowany. Wynika to nie tylko z bardzo małej próbki (zaledwie dwie wartości  $\xi$ ) ale i z dość przybliżonego charakteru (4.2) dla tak dużych  $\Delta T$ .

Porównanie wyników z Tabeli C0a i C1a pokazuje, że względne błędy  $(\partial\rho/\partial p)_T$  są dla obu stanów podobne. Mimo to wiarygodność pochodnych obliczonych dla cieczy jest dużo mniejsza niż dla gazu. Jedną z przyczyn jest fakt, że w wypadku cieczy sama wartość  $h_0$  jest znacznie mniejsza (mniejsza lewa strona (4.8) przy jednocześnie większym  $\rho$ ). Podnosi to ewentualne konsekwencje jakiegos (nawet niewielkiego) błędu systematycznego wynikającego ze zbyt małych rozmiarów układu. Również  $L/\xi$  jest w naszym wypadku mniejsze dla cieczy niż dla gazu co zwiększa prawdopodobieństwo takiego efektu.

Zgodnie z (4.2), (4.10) dla bardzo małych  $\Delta T$  wartości  $\xi$  i  $\rho(\partial\rho/\partial p)_T$  dla cieczy i gazu w stanie równowagi powinny być bardzo bliskie. W naszym wypadku  $\Delta T$  nie są aż tak małe, więc związki te spełnione są tylko w przybliżeniu. Mimo to nadwyżki  $\xi$  a szczególnie (ze względu na mniejszy błąd)  $(\partial\rho/\partial p)_T$  dla 6, 7, 8C1 względem ich gazowych odpowiedników czy też wartości otrzymanych z RST (ostatnia kolumna Tabeli C1a) wydają się być zbyt duże. Możliwe, że odpowiedzialny jest za to efekt globalnej fluktuacji powodujący nie tylko powstanie „ogona” ale i wzrost samych wartości  $h$  dla mniejszych  $r$ . Jeżeli tak to, przyjmując że efekt ten jest wynikiem nadwyżki wielkoskalowych fluktuacji, można spróbować skorygować uzyskane rezultaty wykorzystując analogie do wpływu rozwarstwienia opisanego w Dodatku A. Przeskalowanie (przez analogię do (A.4), (A.5))  $g(r)$  dla 8C1 przy założeniu (zgodnie z Rys. 4.3)  $f_0 \approx 10^{-4}$  powoduje znaczącą poprawę obliczanych wartości ( $\xi = 2.40$ ,  $(\partial\rho/\partial p)_T = 2.45$ ). Analogiczna operacja „polepsza” również rezultaty 6, 7C1. Sprawa nie jest jednak tak prosta gdyż zastosowanie tej procedury do 5C1 pogarsza wyniki. Wartość średnia  $(\partial\rho/\partial p)_T$  otrzymana z tak poprawionych wyników 5, 6C1 staje się znacząco mniejsza od pochodnej obliczonej z różnic  $p$  czy  $\mu^*$  tych punktów stanu. Podczas gdy bez poprawek (a więc z zapewne zawyżoną  $(\partial\rho/\partial p)_T$  dla 6C1) była z tą pochodną w pełni zgodna.

#### 4.3 WSTĘPNA ANALIZA WPLYWU LICZBY CZĄSTEK

Wpływ liczby cząstek na wyniki symulacji najlepiej widać na przykładzie ewolucji 0C0 i 0, 1C1. W tym wypadku małe  $L$  (biorąc  $\xi$  z 3C0 i 4C1 otrzymujemy:  $L/\xi = 3.5$  dla 0C0 i 2.5, 3.9 dla 0, 1C1) obcina większość fluktuacji gęstości możliwych do pojawienia się w tych warunkach termodynamicznych. Rezultat tej silnie нефizycznej sytuacji jest w pełni zgodny z Dodatkiem B w którym pokazano, że ciśnienie układu o zbyt małych rozmiarach powinno być w przypadku cieczy zaniżone a gazu zawyżone w stosunku do ciśnienia układu rzeczywistego o tych samych  $\rho$ ,  $T$ . Efekt spadku ciśnienia z  $N$  jest w wypadku 0C0 czy 0, 1C1 bardzo wyraźny. Bardzo małe rozmiary układów działają tu wręcz stabilizująco przez co niestabilność taka jak np. dla 2C1 jest praktycznie niemożliwa. Przypadkowy charakter tego efektu jest więc wykluczony.

Otrzymane wyniki obrazują jednak pojawienie się innego zagadnienia. Gęstości energii swobodnej  $(F/N)$  (obliczanej z (B.2)) układów małych (0C0 i 0, 1C1) są mniejsze (!) niż ich dużych odpowiedników (3C0 i 4C1). W przypadku 1C1 można to wytłumaczyć niezgodnością na poziomie wyrazów niższego rzędu w  $N$  w między różnymi zespołami (Dodatek C). W



przypadku obu ewolucji „zerowych” przyczyna musi być jednak inna gdyż symulacje te (jako jedyne) przeprowadzono korzystając z (C.2) a nie (2.15). Różnice  $F/N$  przekraczają kilka razy oszacowane błędy lecz odniesienie tego efektu do liczby cząstek pokazuje, że jego skala jest bardzo mała.  $F/N$  dla 0C0 i 0C1 jest mniejsze od  $F/N$  ich dużych odpowiedników o zaledwie około  $1/N$  (przy  $N = 343$ ). Pewna tendencja do zaniżania  $F$  (B.2) ze spadkiem  $N$  pojawia się również dla innych układów dla  $kT = 1.250$ . Efekt ten (również po uwzględnieniu (C.8)) można zaobserwować dla 3, 4C1 oraz 3, 4C0 i 3, 5C0. Dla 1, 4C1 i 2, 4C1 kierunek jest odwrotny (więc zgodny z fizycznymi oczekiwaniami) lecz нефизyczne odchylenia w pozostałych parach są znacznie silniejsze. W sumie jednak, poza 0C0 i 0C1, cały efekt jest na poziomie szacowanych błędów. Gdyby więc nie układy „0” należało by uznać go za przypadkowy szczególnie jeżeli weźmiemy pod uwagę dużą niestabilność obszaru.

Wpływ wyrazów niższego rzędu w  $N$  na potencjały termodynamiczne małych układów silnie narasta ze zbliżaniem się do VLECP. W rezultacie, biorąc pod uwagę bardzo małą skalę, efekt tego typu nie jest niczym dziwnym (patrz dyskusja w Dodatku B). Uwzględnienie poprawki wynikającej ze wzoru  $SF^{43}$  powoduje znaczący wzrost tego efektu. Np. użycie wzoru  $SF$  do 0C0 i 0C1 (pochodne z 3C0 i 4C1 – co może być bardzo grubym przybliżeniem) daje dodatkowe obniżenie  $F/N$  o około  $8/N$  i  $4/N$  (w kolejności). Jest to parę razy więcej niż skala dotychczasowa lecz nadal na tyle mało, że nie dyskwalifikuje wzoru  $SF$ .

Wzrost ciśnienia cieczy wraz z  $N$  powinien dać się zaobserwować również w wypadku układów bardziej fizycznych. Porównanie wyników 2b, 3 i 4C1 pokazuje jednak efekt dokładnie odwrotny. Szczególnie wyraźnie widać to w przypadku 3C1 którego ciśnienie jest o ponad 3 łączne błędy większe od 4C1. Jest to bardzo duże odchylenie lecz musimy pamiętać o bardzo niskiej wiarygodności 3C1. W rezultacie szczególnie błąd ciśnienia dla 3C1 jest z pewnością nieprawdziwy. W części 4.4.4 pokażemy, że ciśnienie 4C1 jest prawie na pewno znacząco zaniżone. Tak więc nadwyżka ciśnienia 3C1 względem układu z  $N \rightarrow \infty$  jest zapewne dużo mniejsza niż to wynika z porównania z 4C1. Silny wzrost ciśnienia towarzyszy za to wzrostowi  $N$  dla  $kT = 1.225$  (7, 8C1). Jest jednak mało prawdopodobne by rzeczywisty wpływ  $N$  na  $p$  był dla  $\Delta T \approx 0.028$  aż tak duży. Przeczy temu skala efektu wynikająca z porównania 0, 1C1 z 2 – 4C1. Poza oszacowanymi błędami ciśnień trzeba w wypadku  $kT = 1.225$  uwzględnić dużą niepewność rezultatów 7C1 wynikającą z samego przebiegu tej ewolucji (Rys. 4.2).

Patrząc na Rys. 4.2 łatwo zauważyć, że po czasie  $t \approx 700.0$  ciśnienie układu ustala się na poziomie znacząco wyższym niż w poprzednim przedziale czasu. W pełni analogiczna sytuacja następuje dla 2C1. Wzrost  $p$  jest w przypadku cieczy kierunkiem „pożądanym”. Jest więc teoretycznie możliwe, że w przypadku tych ewolucji fazy obniżonego ciśnienia są w rzeczywistości fazami dochodzenia do równowagi po której układ osiąga ciśnienie dużo bliższe ciśnieniu przy  $N \rightarrow \infty$ . Bardziej prawdopodobne wydaje się jednak, że skokowe zmiany ciśnienia (jak i innych parametrów) są przejawem „normalnej” niestabilności. Niestety jedynym sposobem odpowiedzi na to pytanie byłoby znaczne przedłużenie czasu obliczeń. Z punktu widzenia tej pracy nie jest to jednak konieczne gdyż nawet jeżeli faza obniżonego ciśnienia w 2 i

7C1 jest rzeczywiście fazą dochodzenia do równowagi to jej gigantyczna skala czasowa na pewno jest wynikiem zbyt małego  $L/\xi$ . W rezultacie oznacza to, że bez względu na przyczynę stosunek  $L$  do  $\xi$  w przypadku tych ewolucji jest po prostu za mały. Za hipotezą „normalnej” niestabilności przemawia „nadstabilna” ewolucja 3C1. Przebieg jej sugeruje wręcz możliwość pojawienia się dla zbyt małego  $L/\xi$  efektu zależności wyników od warunków początkowych.

Zbyt małą wartość  $L/\xi$  poza 0C0 miały w gazie 4 i 5C0. Skutkiem tego oba układy mają lekko zawyżone ciśnienie względem 3C0. Efekt ten można zauważyć porównując różnice ciśnień między 3 i 4C0 oraz 3 i 5C0 z wynikami otrzymanymi na podstawie pochodnych (dla 5C0 (4.23)). Różnice są jednak na tyle małe, że biorąc pod uwagę dużą niestabilność obszaru w zasadzie mieszczą się w zakresie błędów. Znacznie wyraźniejszym potwierdzeniem rozważań z Dodatku B jest to, że dochodzeniu do równowagi układów 1, 2, 3, 4, 6C0 towarzyszył silny spadek ciśnienia a 5C0 będąc w stanie w którym „przypominał stan równowagi” miał wyraźnie obniżone ciśnienie.

## 4.4 OKREŚLENIE PARAMETRÓW VLE

### 4.4.1 UZUPEŁNIENIE RÓWNANIA STANU

W celu wyznaczenia parametrów VLE dla wszystkich punktów stanu gazu z  $kT \leq 1.2125$  użyto RST ((3.17), (3.18)). Stałe  $V_n^0$  potrzebne do poprawienia równania stanu wyznaczono na podstawie wyników 1-3C0. Ostatecznie całkowicie wystarczające okazało się przyjęcie w tym obszarze tylko jednej stałej:  $V_6^0 = -5.25$  (a więc  $V_7^0 = V_8^0 = 0$ ). Skuteczność takiego założenia pokazują przedstawione w Tabeli C0:  $\Delta_p$  i  $\Delta_\mu$ . Są to różnice między wartościami ciśnień ( $\Delta_p$ ) oraz potencjałów ( $\Delta_\mu$ ) otrzymanych z symulacji i RST dzielone przez błąd wyniku symulacji.

Stałe  $V_n^0$  używane w obliczeniach parametrów VLE dla mieszanin (Rozdział 5.) określono na podstawie wyników 6, 7C0. Wyników pozostałych symulacji gazu dla  $kT = 1.27$  ze względu na zbyt małe  $N$  w ogóle nie wzięto pod uwagę. Jako dodatkowe warunki przy dobieraniu stałych zażądano by: 1) zachowanie się poprawki w funkcji  $\rho$  dla  $\rho \leq 0.195$  nie różniło się bardzo od tego dla  $kT \leq 1.2125$  2) stała stojąca przy najwyższej potęgze  $\rho$  była ujemna (powoduje to prawidłowe zachowanie poprawki dla  $\rho > 0.2075$ ). Przy takich założeniach okazało się, że również i w tym wypadku jedynym sensownym rozwiązaniem było użycie tylko jednej stałej  $V_6^0 = -4.75$ . Skutki ewentualnego błędów popełnianego w wyniku ekstrapolacji tak poprawionym równaniem do gęstości znacząco większych od 0.2075 (7C0) są w naszym wypadku zupełnie nieistotne. Stanowczo za duże są tylko niektóre  $\rho^8$  z serii M4 lecz jest to obszar нефизyczny. W pozostałych przypadkach  $\rho^8$  nie są aż tak duże a błędy samych symulacji cieczy powodują, że otrzymywane parametry VLE mogłyby być i tak traktowane tylko jako grube przybliżenie. Patrząc w Tabelę C0 widać jednak, że dla 6C0 (najbardziej wiarygodna symulacja gazu dla  $kT = 1.270$ )  $\Delta_p$  i  $\Delta_\mu$  nie są w pełni zaniedbywalne. Wnikający z nich błąd  $p_{eq}$  wynosi, dla warunków termodynamicznych zbliżonych do 6C0, około  $1.5 \cdot 10^{-4}$ . Nie jest to wartość specjalnie duża ale

np. w prezentowanych tutaj symulacjach w okolicy VLECP powinna być już brana pod uwagę. Błędy parametrów cieczy w symulacjach mieszanin były jednak większe. Typowy błąd  $p_{\text{eq}}$  wynikający z błędów parametrów cieczy wynosił dla warunków odpowiadających 6C0 około  $5 \cdot 10^{-4}$ . Tak więc dokładność tak poprawionego równania stanu powinna być absolutnie wystarczająca.

#### 4.4.2 OKREŚLENIE CIŚNIENIA RÓWNOWAGI DLA $kT \geq 1.225$

Równania stanu nie zastosowano dla  $kT \geq 1.225$ . Wynikające z równania stanu krzywe  $p(\rho)$  czy  $\mu(\rho)$  dobrze opisywały rzeczywistość (co najlepiej widać po pochodnych) lecz na skutek różnych znaków  $\Delta_p$  i  $\Delta_\mu$  (Tabela C0) następowało niewielkie „przesunięcie” wartości energii swobodnej. W konsekwencji obliczane z RST wartości  $p_{\text{eq}}$  obarczone byłyby dodatkowym błędem. W rezultacie w temperaturach dla których przeprowadzono symulacje gazu ( $kT \geq 1.225$ ) do obliczania  $p_{\text{eq}}$  zastosowano metodę opartą na (3.25), (3.27). Przy okazji pozwoliło to na lepszą kontrolę błędów która przy użyciu równania stanu byłaby utrudniona. Błąd wynikający z ewentualnego użycia RST byłby jednak nieduży. Wartości  $p_{\text{eq}}$  otrzymywane z RST były większe od wynikających z opisanej poniżej procedury o:  $1.1 \cdot 10^{-4}$ ,  $6 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ , w kolejności dla  $kT = 1.250, 1.2375, 1.225$ . Wyniki te pokazują, że błąd wynikający z użycia RST dla  $kT \leq 1.2125$  jest zupełnie nieistotny.

Układ równań na ciśnienie i potencjał VLE ( $p_{\text{eq}}, \mu_{\text{eq}}$ ) dla gazu (parametry –  $p^g, \rho^g, \mu^g$ ) i cieczy (parametry –  $p^l, \rho^l, \mu^l$ ) nie będących ze sobą w równowadze można w ogólności zapisać:

$$p_{\text{eq}} = p^l + \langle \rho^l \rangle_\mu \Delta\mu^l = p^g + \langle \rho^g \rangle_\mu \Delta\mu^g \quad (4.16)$$

$$\mu_{\text{eq}} = \mu^l + \Delta\mu^l = \mu^g + \Delta\mu^g \quad (4.17)$$

gdzie indeks „ $\mu$ ” jak w (3.25). Z (4.16), (4.17) łatwo otrzymać:

$$p_{\text{eq}} = p^g + \langle \rho^g \rangle_\mu \frac{p^l - p^g + \langle \rho^l \rangle_\mu (\mu^g - \mu^l)}{\langle \rho^g \rangle_\mu - \langle \rho^l \rangle_\mu} \quad (4.18)$$

Wstawiając więc do (4.18) (zgodnie z (3.27)):

$$\langle \rho^f \rangle_\mu = \rho^f + \frac{1}{2} \left\langle \left( \frac{\partial \rho^f}{\partial p} \right)_{T,p} \right\rangle (p^f - p_{\text{eq}}) \quad (4.19)$$

gdzie indeks „f” oznacza daną fazę (l lub g), otrzymujemy równanie na  $p_{eq}$ .

Wpływ  $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$  na  $p_{eq}$  jest wielkością niższego rzędu w  $(p - p_{eq})$ . Dzięki temu wartość  $p_{eq}$  można ustalić na podstawie ewolucji która odpowiada punktowi stanu nawet dość odległemu od VLE (co pozwala posłużyć się wynikami o większym  $L/\xi$ ). Np. zmiana obliczonego z 3C0  $p_{eq}$  spowodowana wzrostem  $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$  o 1.0 wynosiła dla gazu  $8\cdot 10^{-6}$  a dla cieczy  $-2\cdot 10^{-6}$ . Jest to znacznie mniej niż wynikający z łącznego błędu 3C0 błąd  $p_{eq}$  (4.20) wynoszący około  $1.3\cdot 10^{-4}$ . Relację przedstawiającą wpływ łącznego błędu symulacji danej fazy (wynikającego z błędów  $p^f$  i  $\mu^f$ ) na błąd  $p_{eq}$  otrzymuje się bezpośrednio z (4.18) zaniedbując zmiany  $\langle\rho\rangle$  jako wyższego rzędu w  $p - p_{eq}$ . W konsekwencji dostajemy:

$$\delta p_{eq} = \frac{\langle\rho^{f-1}\rangle}{\langle\rho^l\rangle - \langle\rho^g\rangle} ((\delta p^f)^2 + (\langle\rho^f\rangle \delta\mu^f)^2)^{1/2} \quad (4.20)$$

gdzie  $\delta$  oznacza błąd danej wielkości a indeks „f-1” fazę przeciwną do f.

#### 4.4.3 OBLICZENIE $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$ DLA $kT = 1.250$

Parametry VLE dla  $kT = 1.250$  analizowane w części 4.4.4 wyznaczono na podstawie wyników 3C0 i 4C1. Ponieważ ciśnienia tych punktów stanu znacząco różniły się od  $p_{eq}$  dobre oszacowanie  $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$  dla  $kT = 1.250$  było niezbędne dla dokładnego wyznaczenia gęstości cieczy i gazu będących w równowadze.

Związek 4.10 wiąże ze sobą wartości pochodnych w obu fazach. Aby to wykorzystać zauważmy, że w naszym wypadku, stosunek  $(\partial\rho/\partial p)_T$  dla 3C0 do  $(\partial\rho/\partial p)_T$  dla 4C1 jest bardzo bliski stosunkowi gęstości cieczy i gazu w VLE (a więc z (4.10) i pochodnych). Przebieg pochodnych jest w obu fazach bardzo podobny. Jest to funkcja wklęsła monotonicznie narastająca wraz ze zbliżaniem się do VLE. W konsekwencji stosunek wartości średnich tych pochodnych powinien być bardzo bliski stosunkowi średnich geometrycznych z wartości na krańcach przedziałów. A więc:

$$\left\langle\left(\frac{\partial\rho^l}{\partial p}\right)_T\right\rangle\sqrt{\left(\frac{\partial\rho^g}{\partial p}\right)_T^{\text{eq}}\left(\frac{\partial\rho^g}{\partial p}\right)_T^0} \approx \left\langle\left(\frac{\partial\rho^g}{\partial p}\right)_T\right\rangle\sqrt{\left(\frac{\partial\rho^l}{\partial p}\right)_T^{\text{eq}}\left(\frac{\partial\rho^l}{\partial p}\right)_T^0} \quad (4.21)$$

gdzie indeks „0” oznacza początek przedziału (w naszym wypadku 3C0, 4C1).

Teraz dzięki (4.21), (4.10) wystarczy już tylko oszacować  $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$  w gazie. Wartość tą możemy obliczyć np. z RST lub też na podstawie  $(\partial\rho/\partial p)_T$  dla 3, 4C0 korzystając z:

$$\int_a^b f(x)dx = [(1 - \alpha)f(a) + (1 + \alpha)f(c)](b - a)/2 + O((b - a)^3) \quad (4.22)$$

gdzie  $\alpha = (b - c)/(c - a)$  (tu  $\alpha = 0.8$ ). Oba sposoby dają bardzo podobny wynik:

$$\left\langle \left( \frac{\partial \rho^s}{\partial p} \right)_T \right\rangle \cong 15. \quad (4.23)$$

Posłużenie się (4.22) dało dobry rezultat. Nie jest to niczym dziwnym gdyż  $(\partial\rho/\partial p)_T^{\text{eq}}$  otrzymana z ekstrapolacji linowej z 3, 4C0 nie jest dużo mniejsza od (4.14). Pominięte więc w (4.22) człony wyższego rzędu nie mogą być duże.

Do ostatecznego sprawdzenia (4.23) wykorzystano skalowane równanie stanu Schofield'a i współpracowników w wersji opracowanej dla cieczy przez Chapela i Rowlinsona<sup>56</sup>. Wersja z której korzystano była wersją dla dwutlenku węgla<sup>59</sup>. Kształt cząsteczki CO<sub>2</sub> nie jest co prawda kulisty ale charakter oddziaływań międzycząsteczkowych ( $r^{-6}$ ) jest zgodny z naszym modelem. W konsekwencji tak blisko punktu krytycznego różnice w zachowaniu się obu substancji, a szczególnie fazy gazowej, powinny być niewielkie. W celu dokonania porównania jako punkty odniesienia przyjęto: stosunek  $T/T_c$  oraz wartość  $(\partial\rho/\partial p)_T$  dla  $(p - p_{\text{eq}})/p_c$  takiego jak dla 3C0. W rezultacie dla biorąc  $T_c$  z (4.26) i  $p_c$  z (4.31) otrzymano w fazie gazowej:

$$(\partial\rho/\partial p)_T^{\text{eq}} = 21.0, \quad \langle (\partial\rho/\partial p)_T \rangle = 15.1 \quad (4.24)$$

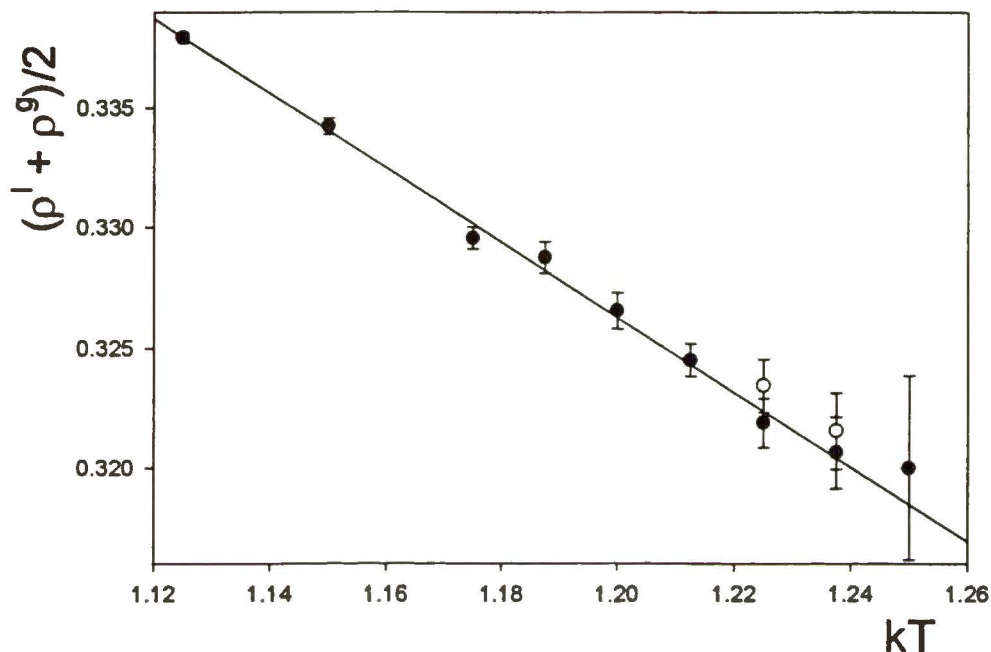
Porównanie (4.24) z (4.23) pokazuje wysoką zgodność wyników. W przypadku (4.22) biorąc pod uwagę błędy  $(\partial\rho/\partial p)_T$  jest to zapewne trochę przypadkowe lecz w przypadku RST świadczy o zadziwiającej skuteczności (bliskie są również pochodne w VLE). Dane dla CO<sub>2</sub> potwierdziły jednocześnie słuszność (4.21). Błąd względny obliczonej w ten sposób wartości średniej wynosił 1.4% mimo, że stosunki pochodnych w różnych fazach na krańcach przedziałów różniły się od siebie bardziej niż w naszym przypadku (np.: stosunek gęstości w punkcie VLE wynosił 2.18).

#### 4.4.4 WYZNACZANIE PARAMETRÓW PUNKTU KRYTYCZNEGO I Dyskusja Wyników

Wartości parametrów VLE prezentuje Tabela C1. Posłużyły one do wyznaczenia parametrów krytycznych ( $kT_c$ ,  $\rho_c$ ,  $p_c$ ) symulowanego płynu. Procedura wyznaczania tych wielkości pozwoliła jednocześnie na dalszą weryfikację wiarygodności poszczególnych punktów stanu.

W przedstawionej poniżej analizie nie uwzględniono wyników VLE dla 2, 3C1. Co prawda faza 2bC1 dała „lepsze” wyniki nawet od 4C1 ale wyniki 2aC1 jak i 3C1 są zupełnie absurdalne. Potwierdza to, że prowadzenie bezpośrednich symulacji w tych warunkach przy tak małym N nie ma sensu.

Rysunek 4.5



Rysunek 4.5 przedstawia przebieg średniej gęstości:  $(\rho^l + \rho^g)/2$  (punkty) w funkcji  $kT$ . Prostą przedstawioną na Rys. 4.5 otrzymano z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów do punktów dla  $kT \leq 1.20$ . Jako wag użyto kwadratów zaznaczonych na Rysunku błędów które obliczono metodą różniczki zupełnej z wartości z Tabeli C0, C1. Dla parametrów gazu branych z RST za błędy przyjęto  $\delta(\rho)$  i  $\delta(\mu)$  1C0 mnożone przez  $(\rho^g/0.16)^5$  ( $0.16 = \rho^g$  dla 1C0). Liniowa zależności  $\rho^l + \rho^g$  wynika ze standartowego (przy wykładniku krytycznym  $\alpha_c = 0$ ) równania<sup>56</sup> opisującego zachowanie się obu gęstości VLE poniżej VLECP:

$$\rho^f = \rho_c \pm B_1 \Delta T^{\beta_c} + B_2 \Delta T \quad (4.25)$$

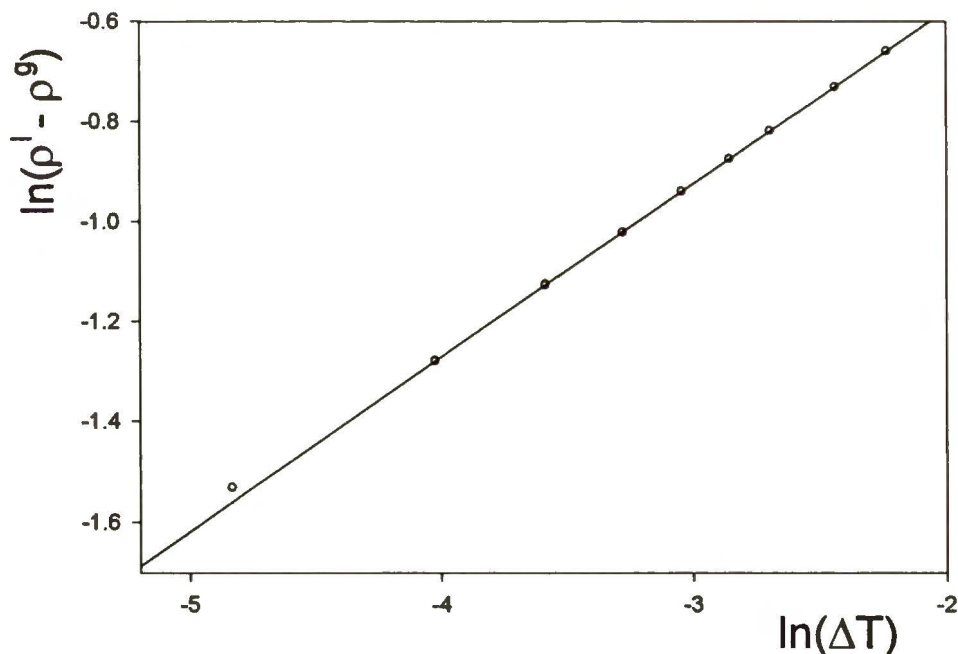
gdzie:  $B_1, B_2$  – stałe,  $\beta_c$  – wykładnik krytyczny a znak przy  $B_1$  zależy od fazy (+ ciecz, - gaz).

Punkty zaznaczone na Rys. 4.5 niewypełnionymi kółkami odpowiadają 6 i 7C1 mającymi w danej parze mniejsze  $L/\xi$ . Punkty te oraz punkt odpowiadający 4C1 leżą dość wyraźnie powyżej prostej. Trzeba jednak przyznać, że biorąc pod uwagę zaznaczone błędy tylko punkt dla 7C1 (najmniejsze  $L/\xi$ ) odchyła się w sposób znaczący. W wypadku 4C1 trzeba jeszcze wziąć pod uwagę założenie  $\alpha_c = 0$ . W rezultacie odchylenie tego punktu od rzeczywistej krzywej  $(\rho^l + \rho^g)/2$  może być jeszcze mniejsze. Prawdopodobieństwo tego, że efekt ten jest przypadkowy znacznie obniża jednak fakt, że odchylają się trzy punkty odpowiadające ewolucjom o najmniejszym  $L/\xi$ .

Co najmniej jedna z gęstości VLE dla  $kT = 1.250$  dość wyraźnie nie zgadza się z pozostałymi. Ilustruje to Rysunek 4.6 przedstawiający  $\ln(\rho^l - \rho^g)$  w funkcji  $\ln(\Delta T)$  dla:

$$kT_c = 1.2600(6) \quad (4.26)$$

Rysunek 4.6



Prosta zaznaczona na Rys. 4.6 ma współczynnik kierunkowy:

$$\beta_c = 0.3457 \quad (4.27)$$

Wartości  $\ln(\rho^l - \rho^s)$  dla  $kT = 1.250$  odpowiada na Rys. 4.6 pierwszy punkt z lewej strony u dołu. Odchylenie od prostej przekracza 2.5 razy wartość błędu równą dla tego punktu promieniowi okręgu którym jest zaznaczony. Błędy dla pozostałych punktów są dużo mniejsze.

Wartości (4.26), (4.27) przyjęto na podstawie serii minimalizacji (4.28) ze względu na  $B_1$ ,  $\beta_c$ ,  $kT_c$  przeprowadzonych bez uwzględniania wyników dla  $kT = 1.250$ :

$$\chi^2 = \frac{1}{n-3} \sum_{j=1}^n (\rho_j^l - \rho_j^s - B_1[1 - T_j/T_c]^{\beta_c})^2 / \sigma_j^2 \quad (4.28)$$

gdzie  $\sigma_j$  obliczone na podstawie Tabeli C0, C1 błędy  $\rho^l - \rho^s$ . W sumie wykonano dwie serie minimalizacji. Pierwszą bez uwzględniania gęstości VLE dla  $kT = 1.250$  i drugą z uwzględnieniem. W obu seriach kolejnych minimalizacji dokonywano zmniejszając liczbę punktów („n” w (4.28)) poprzez kolejne odrzucanie punktu odpowiadającego najniższej temperaturze. Uzyskane w ten sposób wyniki minimalizacji (4.28) w funkcji zakresu temperatur przedstawia Tabela 4.1. Kolumny 2 – 4 odpowiadają serii pierwszej (bez  $kT = 1.250$ ) a 5 – 7 serii drugiej. Kolumna pierwsza przedstawia najniższą wartość  $kT$  uwzględnianą przy danej minimalizacji ( $kT_{\min}$ ).

Tabela 4.1

$kT_{\min}$	$kT_c$	$\beta_c$	$\chi^2$	$kT_c$	$\beta_c$	$\chi^2$
1.1250	1.2600	0.3457	0.325	1.2608	0.3498	0.945
1.1500	1.2601	0.3465	0.366	1.2611	0.3527	0.857
1.1750	1.2608	0.3529	0.180	1.2618	0.3594	0.362
1.1875	1.2607	0.3521	0.224	1.2620	0.3617	0.387
1.2000	1.2605	0.3494	0.282	1.2621	0.3639	0.451
1.2125	1.2588	0.3310	0.160	1.2622	0.3654	0.593

Analiza wartości z Tabeli 4.1 w pełni potwierdza niedopasowanie parametrów VLE dla  $kT = 1.250$  do pozostałych punktów. Wartości  $\chi^2$  dla serii drugiej są wyraźnie większe niż dla pierwszej mimo, że  $\sigma_j$  (z (4.28)) dla  $kT = 1.250$  była blisko dwa razy większa niż maksymalna z pozostałych. Zarówno  $kT_c$  jak i  $\beta_c$  z serii drugiej rosną wraz z  $kT_{\min}$  a osiągnęte pod koniec wartości  $\beta_c$  są z pewnością za duże. Nic nie wskazuje na to aby  $\beta_c$  dla płynu L-J zasadniczo różniła się od wartości dla trójwymiarowego modelu Isinga ( $\beta_c \approx 0.326^{60}$ ) i jakkolwiek pewna nadwyżka  $\beta_c$  uzyskiwanego z minimalizacji jest uzasadniona to wartość 0.365 jest zbyt duża.



Rysunki 4.5, 4.6 oraz wyniki z Tabeli 4.1 pokazują, że co najmniej jedna z gęstości VLE dla  $kT = 1.250$  nie pasuje do pozostałych. Uwzględniając jednak małe wartości  $\chi^2$  z Tabeli 4.1 jest teoretycznie możliwe, że przyczyną tego jest silne odchylenie przypadkowe. Aby to sprawdzić oszacujemy wartości jakie powinny przyjmować  $\rho^l$  i  $\rho^g$  dla  $kT = 1.250$  aby idealnie spełniać równania prostych na Rys. 4.5, 4.6. Wartościom (4.26), (4.27) odpowiada  $B_1 = 1.1186$ . Zgodnie z (4.25) powinno więc zachodzić  $\rho^l - \rho^g \approx 0.210$ . Jednocześnie z Rys. 4.5 wynika:  $(\rho^l + \rho^g)/2 \approx 0.319$ . Tak więc gęstości VLE dla  $kT = 1.250$  idealnie konsystentne z pozostałymi wynikami to:

$$\rho^l \approx 0.424, \quad \rho^g \approx 0.214 \quad (4.29)$$

Głównym „winowajcą” niekonsystencji gęstości VLE dla  $kT = 1.250$  jest prawie na pewno 4C1. Wynika to z dużo większych błędów jak i przede wszystkim mniejszego  $L/\xi$  niż 3C0. Przyjmując takie założenie, analiza otrzymanych wyników pokazuje, że jedynym sensownym wytłumaczeniem tak dużych różnic między (4.29) i wynikami dla 4C1 jest gruby błąd tej ewolucji powodujący znaczne zaniżenie  $p$  i  $\mu^*$  dla  $\rho = 0.44$ . Nawet dość silne odchylenie tylko jednej ze zmiennych niewiele zmienia co najlepiej widać po wynikach 4C1'. Dopiero skorelowana zmiana polegająca na silnym wzroście ciśnienia przy małej zmianie energii swobodnej radykalnie poprawia sytuację. Obrazują to rezultaty 2C1b. Wynikające z nich gęstości VLE są dużo bliższe (4.29) niż otrzymane z 4C1. Część „winy” za kiepskie wyniki VLE dla  $kT = 1.250$  mogą również ponosić ewentualne błędy  $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$ . Dokładniejsza analiza pokazuje jednak, że ze względu na (4.10) radykalna poprawa sytuacji tylko przy pomocy „poprawienia” pochodnych jest niemożliwa. Np. zmiany (4.23) mogą powodować tylko skorelowane (co do kierunku) zmiany gęstości VLE. Reasumując, jest bardzo mało prawdopodobne by przyczyną niezgodności rezultatów 4C1 z (4.29) było odchylenie przypadkowe chyba, że wartości oszacowanych błędów są silnie zaniżone na skutek niestabilności obszaru w którym przebiegała ewolucja.

Należy zauważyć, że obliczenie parametrów VLE w oparciu o wyniki 4 lub 5C0 zamiast 3C0 dodatkowo pogarsza konsystencję. W wyniku tej operacji otrzymuje się:  $\rho^l = 0.4295, 0.4298$  i  $\rho^g = 0.2119, 0.2131$  (w kolejności dla 4, 5C0). Do obliczenia przedstawionych gęstości za  $\langle(\partial\rho/\partial p)_T\rangle$  w gazie przyjęto: dla 4C0 średnią arytmetyczną z (4.14) i pochodnej z Tabeli C0a a dla 5C0 (4.14).

Zgodnie z Dodatkiem B zaniżone ciśnienie 4C1 należy zinterpretować jako efekt zbyt małych rozmiarów układu. Różnica między „dobrym” ciśnieniem 2C1b i „złym” dla 4C1 wydaje się jednak za duża jak na  $N = 64000$  (porównaj ze skalą efektu dla 0, 1 i 4C1). Należy jednak wziąć jeszcze pod uwagę błędy przypadkowe (pochodne, 3C0) jak i możliwość, że znaczny wzrost  $t_e$  poprawi rezultaty. Fakt, że 4C1' praktycznie nie poprawia konsystencji powoduje, że jest to mało prawdopodobne lecz 2 i 7C1 pokazują, że teoretycznie taka możliwość istnieje. Co prawda  $L/\xi$  dla 4C1 jest większe niż dla 2 i 7C1 lecz szczególnie w stosunku do 7C1 różnica nie jest

bardzo duża a 4C1 jest bliższy VLECP więc efekty krytyczne są relatywnie silniejsze. Z punktu widzenia tej pracy jest to sytuacja dokładnie analogiczna do tej dla 2 i 7C1 omawianej w części 4.3. Bez względu na przyczynę  $N = 64000$  jest w punkcie stanu 4C1 po prostu za małe.

Biorąc pod uwagę tylko różnicę gęstości VLE punkt stanu 7C1 jest w pełni konsystentny z pozostałymi. Trzeba jednak zauważyć, że może być to przypadek. Pokazuje to Rys. 4.5 jak i wartość  $p_{eq}$  która różni się od wyniku 8C1 o prawie cały zakres błędu różnicy  $p_{eq}$  (zgodnie z (4.20) błąd ten wynosi .00024).

Minimalizowana w (4.28) relacja między  $\rho^l - \rho^g$  a  $\Delta T$  spełniona jest dla dość dużego zakresu temperatur<sup>58</sup>. Wyniki doświadczalne pokazują jednak, że przejście do obszarów bardzo bliskich VLECP powoduje niewielkie obniżenie<sup>13</sup> wartości  $\beta_C$  względem otrzymywanej z minimalizacji bez uwzględnienia tego obszaru. Jeżeli tak to w sytuacji takiej jak nasza wartość  $kT_C$  otrzymana z minimalizacji z jednoczesnym doborem  $\beta_C$  powinna być bliższa rzeczywistej niż uzyskana w wyniku przyjęcia znanej (np. z innego źródła) wartości  $\beta_C$  wynikającej z  $\Delta T \rightarrow 0$ . Gdy nie można więc podejść odpowiednio blisko do punktu krytycznego, wartość  $kT_C$  należy wyznaczać z minimalizacji typu (4.28) w oparciu o możliwie dużą ilość punktów (aby zminimalizować błąd) mimo, że otrzymana przy okazji  $\beta_C$  będzie zapewne zawyżona. Zbyt duży zakres  $\Delta T$  może jednak spowodować pojawienie się systematycznego błędu. Dlatego też należy sprawdzać stabilność otrzymywanej wartości  $kT_C$  np. poprzez badanie jak zachowuje się ze zmianą  $kT_{min}$ . W naszym wypadku za  $kT_C$  przyjęliśmy (4.26) czyli wartość obliczoną z pełnego zakresu  $kT$  bez uwzględniania  $kT = 1.250$ . Biorąc pod uwagę błąd (4.26) wartość ta jest w niezłej zgodności z pozostałymi dla tej serii (Tabela 4.1). Odchylenie dla  $kT_{min} = 1.2125$  jest co prawda dwa razy większe od błędu lecz sama wartość  $kT_C = 1.2588$  jest wysoce wątpliwa gdyż wynika z zaledwie 5 punktów. Wyznaczona jednocześnie (4.27) miała tylko znaczenie pomocnicze a jej wartość jest prawie na pewno zawyżona. Błąd  $kT_C$  (4.26) jest błędem realnym oszacowanym na podstawie zmian  $kT_C$  wynikających z zaburzania w (4.27)  $\rho^l - \rho^g$  o wartość ich błędu ( $\sigma_j$ ). Należy zauważyć, że w wyniku przyjęcia (dla serii pierwszej) wartości  $\beta_C$  z modelu Isinga ( $\beta_C \approx 0.326$ ) otrzymywało się  $\chi^2 \approx 8.43$  ( $kT_C = 1.2565$ ).

Korzystając z (4.26) wyznaczono również wartości  $\rho_C$  (4.30) i  $p_C$  (4.31).

$$\rho_C = 0.3170(6) \quad (4.30)$$

$$p_C \approx 0.1193 \quad (4.31)$$

(4.30) uzyskano z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów prostej analogicznej do przedstawionej na Rys. 4.5 z tą tylko różnicą, że teraz nie uwzględniono tylko 4 i 7C1. Prezentowany błąd oszacowano analogicznie do błędu (4.26). Należy jednak zauważyć, że (4.30) może być trochę za małe gdyż (4.25) zakłada  $\alpha_C = 0$ . Aby obliczyć (4.31) wartości  $p_{eq}$

skorelowano postulując zależność od temperatury w postaci  $p_{eq}(T) = aT^2 + bT + c$ . Jako wag użyto błędów wynikających ze złożenia (4.20) dla obu faz. Przewidywana przez teorię zależność  $p_{eq}(T)$  w okolicy punktu krytycznego jest trochę bardziej złożona<sup>58</sup> ale ograniczenie się tylko do krzywej drugiego rzędu powinno być, uwzględniając nie zbyt dużą dokładność, wystarczającym przybliżeniem. Otrzymana krzywa  $p_{eq}(T)$  pozwoliła na ekstrapolację ciśnienia do temperatury (4.26). Ze względu na przybliżony charakter zależności  $p_{eq}(T)$  oszacowano poprawkę posługując się do tego danymi eksperymentalnymi dla CO<sub>2</sub><sup>59</sup>. Analogiczna ekstrapolacja z przedziału temperatur odpowiadającemu naszemu:  $1.125 \leq kT \leq 1.2375$  powodowała dla CO<sub>2</sub> względne zaniżenie rzeczywistej wartości  $p_c$  o 0.0052. Zakładając, że taki sam błąd popełniany jest i w naszym wypadku otrzymano (4.31).

W celu sprawdzenia otrzymanych wartości  $kT_c$  (4.26) i  $\rho_c$  (4.30) porównano je z rezultatami z innych prac<sup>7,8,48,61</sup>. Porównanie było utrudnione gdyż parametry krytyczne zależą od  $R_c$  jak i sposobu zszycia potencjału<sup>61</sup>. O ile zależność ta w przypadku  $\rho_c$  jest bardzo słaba to wpływ  $R_c$  na  $kT_c$  jest silny. Aby go zniwelować założono (jak Panagiatopoulos<sup>8</sup>), że stosunek  $T_c$  do temperatury Boyle'a<sup>62</sup> ( $T_B$ ) nie zależy od  $R_c$ . Posługując się tym przybliżeniem zredukowano wyniki wszystkich prac do  $T_B$  odpowiadającej potencjałowi (3.1) ( $kT_B = 3.29455(1)$ ). Tak przeliczone temperatury krytyczne ( $kT_c^B$ ) oraz gęstości (nie zmienione) przedstawia Tabela 4.2

Tabela 4.2

$n_0$	$R_c$	$\rho_c$	$kT_c^B$	Literatura
1	2.50	0.3197(4)	1.2593(3)	7
2	2.00	0.32(1)	1.240(6)	8
3	2.50	0.33(1)	1.247(8)	8
4	5.00	0.32(1)	1.249(5)	8
5	$\infty$	0.304(6)	1.269(3)	61
6	$\infty$	0.314	1.263	48

Powyższa Tabela pokazuje, że wyznaczona w tej pracy wartość  $\rho_c$  (4.30) jest w dobrej zgodności z wynikami innych autorów. Zgodność ta w stosunku do  $kT_c$  (4.26) wydaje się być znacznie gorsza lecz z rozrzutu wyników z Tabeli 4.2 łatwo zauważyć, że co najmniej część przedstawionych wartości  $kT_c^B$  musi być obciążona błędami znacznie przekraczającymi prezentowane. Np. do otrzymania wyników dla  $R_c = 5.0$  dysponowano zaledwie czterema punktami (obciążonymi błędami nieporównywalnie większymi niż w tej pracy) z których jeden miał dużo za małe  $L/\xi$ . Tylko niewiele lepiej było w przypadku pozostałych wyników ( $n_0$  2, 3) z tej pracy. W takich warunkach błąd obliczonej z ekstrapolacji  $kT_c$  może być bardzo duży co potwierdził zresztą w swej pracy sam autor przy omawianiu wyników  $n_0$  2 – 4. Również część punktów stanu wziętych pod uwagę przy  $n_0$  5, 6 miała dużo za małe  $L/\xi$ . We wszystkich pracach

w których parametry wyznaczono z prostej ekstrapolacji ( $n_0$ : 2 – 6) posługiwano się zbyt małą (naszym zdaniem) wartością  $\beta_c$  równą albo 1/3 albo (w  $n_0$  6) wartości z modelu Isinga. O ile zbyt małe  $L/\xi$  powinno podnosić  $kT_c$  ( $T_c$  rośnie ze spadkiem  $N$ ) to zbyt małe  $\beta_c$  powoduje obniżenie. W rezultacie oba efekty mogą częściowo się znosić. Zbyt małe  $L/\xi$  może powodować również silną niestabilność. W rezultacie zupełnie nie jesteśmy w stanie ocenić który z tych efektów miał dominujący wpływ i na który z wyników  $n_0$  2 – 6. Jedynie do  $n_0$  1 zastosowano dużo bardziej precyzyjną metodę opartą na teorii FSS field mixing. Otrzymana wartość  $kT_c^B$  jest tylko minimalnie różna od (4.26). Trochę gorzej przedstawia się zgodność  $\rho_c$  lecz sądząc z pozostałych wyników  $\rho_c$  maleje ze wzrostem  $R_c$  więc (4.30) powinno być (i jest) trochę mniejsze niż dla  $n_0$  1.

Reasumując, nie ma jakichkolwiek podstaw do stwierdzenia, że rzeczywista wartość  $kT_c$  dla potencjału 3.1 jest zasadniczo różna od (4.26). Wręcz przeciwnie porównanie z najbardziej wartościowym wynikiem  $n_0$  1 sugeruje, że w zakresie oszacowanego błędu (4.26) jest w pełni zgodna z rzeczywistością. Jakkolwiek trzeba pamiętać, że założenie o niezależności  $T_c/T_B$  od  $R_c$  jest tylko przybliżeniem. Otrzymana wartość  $\rho_c$  (4.30) powinna również być dość bliska rzeczywistej. Może być jednak trochę zanizona na skutek przyjęcia  $\alpha_c = 0$ .

#### 4.5 PODSUMOWANIE

Na podstawie przedstawionych rezultatów można zaryzykować stwierdzenie, że aby symulacje bezpośrednie w okolicy VLECP dawały sensowne wyniki stosunek  $L/\xi$  nie powinien w zasadzie być mniejszy od 20. Wniosek taki wynika przede wszystkim z nie najlepszych rezultatów 4C1 ( $L/\xi = 14.0$ ) przy jednocześnie znacznej poprawie i to zarówno stabilności jak i uzyskanych wartości średnich w skutek wzrostu  $L/\xi$  z 11.6 (7C1) do 18.2 (8C1). Bardzo wysoki wzrost stabilności wraz z  $L/\xi$  widać również porównując 5C0 z 3C0. Ewolucja 3C0 daje również lepsze wyniki VLE niż 4, 5C0. Zupełnie niezłe wyniki dają 5, 6C1 mimo, że np.  $L/\xi$  dla 6C1 to zaledwie 15.2. Wartość  $\xi$  dla 6C1 jest jednak dość niepewna (porównanie z gazem sugeruje, że co najmniej o 10% za duża) a poza tym musimy wziąć pod uwagę czynnik przypadkowy. Trzeba jednak podkreślić, że proponowany warunek  $L/\xi \geq 20$  jest przybliżony. W przeprowadzonych symulacjach udało się „dojść” tylko do obszaru w którym efekty krytyczne jakkolwiek bardzo ważne nie są (szczególnie w cieczy) jeszcze absolutnie dominujące. W rezultacie może się okazać, że w obszarach dużo bliższych VLECP warunek ten może być niewystarczający.

Jak duży jest wpływ przypadku pokazują również dobre wyniki  $\xi$  i  $(\partial\rho/\partial p)_T$  dla 4C0 w porównaniu do zupełnie złych dla 5C0. Przy czym, obie ewolucje przeprowadzono w bardzo zbliżonych warunkach termodynamicznych przy praktycznie tym samym  $L/\xi$ . Sam przebieg ewolucji 5C0 sugeruje jednak, że pewien wkład w „kłopoty” mogły wnieść warunki początkowe. Pokazuje to, że w warunkach tak dużej niestabilności odstępianie od standartowych warunków początkowych może mieć bardzo nieprzyjemne skutki. Zauważmy, że w przypadku 5C0 niemożliwość stwierdzenia który ze stanów jest na pewno nierównowagowy spowodowała w

pewnym sensie utratę kontroli nad ewolucją. Jedyne co wyróżnia stan „podejrzany” o nierównowagę to nietypowe zachowanie się  $h(r)$  (odchylenie od (4.1)) a i to tylko przez pewien czas. W przypadku standartowych warunków początkowych stan nierównowagi i to widoczny we wszystkich parametrach mamy zawsze „pod ręką” jest nim stan początkowy.

Wielka wartość  $t_{eq}$  dla 3C0 pokazuje, że głównym problemem przed jakim staną ewentualne przyszłe symulacje może być nie  $N$  lecz czas ewolucji. Co najmniej część winy za tak duże  $t_{eq}$  dla 3C0 ponosić mogą jednak wciąż trochę za małe rozmiary układu. Osiąganie równowagi w pobliżu VLECP polega na „budowaniu” struktury płynu charakteryzującej się fluktuacjami gęstości odpowiadającym bardzo różnym długościom fali. Najwięcej czasu zajmuje oczywiście „budowanie” fluktuacji o bardzo dużych rozmiarach a im mniejszy układ tym proces ten ulega silniejszym zakłóceniom. Może się więc okazać, że rzeczywisty, niczym nie zakłócany (a więc krótszy) proces osiągania równowagi będzie możliwy dopiero dla  $L/\xi$  znacząco większych niż 20. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest wysoce niestabilna ewolucja 5C0. Silne skokowe zmiany struktury układu (np. zmiany  $\xi$ ) pokazują na pojawianie się korelacji obejmujących swym zasięgiem praktycznie cały układ. Jest to ewidentny przejaw ingerencji rozmiarów układu w czas tworzenia się i życia danej struktury. Stosunek  $L/\xi$  dla 5C0 wynosi prawie 14. Jest więc praktycznie niemożliwe aby wszelkie tego typu kłopoty zupełnie zanikły już dla  $L/\xi = 20$ . Tak więc w przypadku posiadania odpowiednich możliwości należałoby posługiwać się liczbą cząstek na tyle dużą aby  $L/\xi$  było nawet znacząco większe od 20.

W omawianym Rozdziale przetestowano możliwość obliczania  $(\partial\rho/\partial p)_T$  z (4.8). Wyniki okazały się bardzo zadawalające. Jediną poważną wadą tej metody jest bardzo długi czas pomiaru  $h(r)$ . Pojedynczy pełny (do  $r = L/2$ ) pomiar  $h$  dla cieczy przy  $N = 64000$  trwał godzinę czyli tyle samo czasu co około 110 kroków. Z drugiej strony sama znajomość  $h(r)$  jest w zasadzie niezbędna. Nawet jeżeli nie interesuje nas pochodna to musimy poznać  $\xi$  nie mówiąc o tym, że przebieg  $h(r)$  daje nam również informacje o tym co się dzieje w badanym ośrodku (np. określenie  $t_{eq}$ ). W przeprowadzanych symulacjach dokonywano zawsze pełnych pomiarów. Do wyznaczenia  $\xi$  czy  $h_0$  nie jest to jednak konieczne. Ograniczenie się tylko do  $r/\xi \leq 4 - 5$  powinno być zupełnie wystarczające. W takiej sytuacji odpowiednio zoptymalizowany (podziałem na klatki – część 3.2) pomiar  $h$  będzie trwać znacznie krócej.

Zaskakująco dobre rezultaty dało użycie równania stanu opartego o szereg wirialny. Na szczególne podkreślenie zasługuje dobre odtworzenie przebiegu  $p(\rho)$  w gazie dla  $kT = 1.250$  ( $\Delta T \approx .008$ ) w oparciu o jedną stałą wyznaczoną na podstawie punktu (3C0) znajdującego się dość daleko od VLE.

W przeprowadzonych symulacjach udało się skutecznie podejść do punktu krytycznego zaledwie na odległość  $\Delta T \approx 0.02$  gdyż ze wszystkich ewolucji dla  $kT = 1.250$  tylko rezultaty 3C0 o gęstości znacząco mniejszej od VLE można uznać za wiarygodne. Perspektywy znacznego poprawienia tego wyniku (do np.  $\Delta T = 10^{-3}$ ) są na dzień dzisiejszy dość mizerne.

Hipoteza skalowania procesów dynamicznych (dynamic scaling hypothesis<sup>9</sup>) przewiduje, że częstość charakterystyczna  $\omega_c(\xi, q)$  odpowiadająca fluktuacjom przestrzennym o długości fali  $\lambda = 2\pi/q$  zachowuje się w okolicy VLECP jak:

$$\omega_c(\xi, q) \propto q^2 \Delta T^{\nu_c - \alpha_c} \quad (4.32)$$

Jakkolwiek (4.32) jest pewnym „poszerzeniem” przybliżenia hydrodynamicznego<sup>9</sup> które w interesującym nas zakresie  $q$  jest nieprawdziwe to jakościowo wzór ten wydaje się dość dobrze opisywać sytuację. (4.32) jest bliskie stwierdzeniu, że skala czasowa zmian danej struktury jest wprost proporcjonalna do jej objętości (tzn.  $\omega_c \propto q^3$ ) co wydaje się sensowne. Niestety nawet przyjęcie tej drugiej (łagodniejszej) wersji oznacza, że ilość obliczeń gwarantujących otrzymanie fizycznych wyników powinna narastać ze zbliżaniem się do VLECP jak  $\xi^6 \propto \Delta T^{-6\nu}$ . Oznacza to, przyjmując  $\nu_c = 0.6$ , że do przeprowadzenia symulacji w punkcie VLE dla  $\Delta T = 10^{-3}$  z  $L/\xi \approx 20$  w skali czasu odpowiadającej  $t = 100$  dla  $kT = 1.225$  trzeba wykonać około  $5 \cdot 10^4$  razy więcej prostych działań algebraicznych niż dla całej ewolucji 6C1. Jest to ilość zapewne jeszcze nieosiągalna. Jakkolwiek pełne obliczenia dla  $\Delta T = 5 \cdot 10^{-3}$  które, biorąc pod uwagę  $\xi_0'$  (4.12) oraz  $t_{\text{eq}}$  dla 3C0, wymagałyby  $N \approx 10^6$  i  $t_c \approx 2 - 3 \cdot 10^3$  są już możliwe.

Wszystkie symulacje przedstawione w tym rozdziale przeprowadzono metodą NVT. Może się jednak okazać, że w przypadku użycia metody NpT negatywny wpływ zbyt małego  $L/\xi$  na otrzymywane wartości średnie będzie mniejszy. Dopuszczenie fluktuacji  $V$  może ułatwić wypełnianie przestrzeni fazowej poprzez przyspieszenie przechodzenia z jednego stanu do drugiego (przez co unikniemy sytuacji takiej jak na Rys. 4.2). Jest to jednak czysta spekulacja gdyż można bez problemu wyobrazić sobie sytuację gdy silne fluktuacje struktury wewnętrznej prowadzić będą do utrwalenia się zbyt dużych odchyłeń  $V$  i sytuacja z Rys. 4.2 powtórzy się tyle, że dla objętości a nie ciśnienia (a ze względu na prawa wykładnicze informacja o gęstości układu jest ważniejsza niż o ciśnieniu). Należy również wziąć pod uwagę, że w przypadku użycia metody NpT mogą pojawić się pewne kłopoty z doborem  $Q$  (w układzie pojawia się dodatkowa skala czasowa!). Jedynym sposobem uzyskania odpowiedzi na te pytania byłoby przeprowadzenie co najmniej kilku dodatkowych symulacji NpT i to nie krótszych niż wykonane obliczenia. Przy czym test taki dałby wynik tylko wtedy gdyby różnica w zachowaniu się układów NpT i NVT była wyraźna lub nie byłoby jej wcale. W przeciwnym wypadku rozstrzygnięcie która metoda jest bardziej skuteczna wymagałoby znacznie większego nakładu czasu niż przeprowadzone symulacje.

Szansa na to aby symulacje NpT radykalnie poprawiły sytuację jest jednak dość niewielka. Warunek  $L/\xi \geq 20$  oznacza, że wymiar pudła powinien być dłuższy niż trzy długości fali odpowiadającej częstości  $1/\xi$ . Z fizycznego punktu widzenia wydaje się to całkiem sensowne. Warunek ten można zinterpretować jako żądanie obniżenia korelacji między fluktuacjami odpowiadającymi  $\lambda = 2\pi\xi$  (patrz efekt „typu rezonans” dla 5C0 – str. 50, 51). Należy również pamiętać o tym, że jednym z głównych celów takich symulacji jest badanie struktury danego

ośrodka (np. wyznaczenie  $\xi$ ). Oznacza to konieczność jak najlepszego odtworzenia warunków panujących w układzie rzeczywistym. Ewentualna poprawa ergodyczności samych symulacji w wyniku zmiany metody, wcale nie musi oznaczać, że uzyskiwane rezultaty będą bliższe otrzymywanym przy  $N \rightarrow \infty$ . Wynika to z faktu, że taka poprawa poprzez np. osłabienie (w wyniku drgań  $V$ ) korelacji o zasięgu rzędu  $L$  jest procesem sztucznym. W rzeczywistości jedyną gwarancją wysokiej fizyczności wyników jest przyjęcie  $L/\xi$  tak dużego aby korelacje te stały się zaniedbywalne (co, powinno spowodować brak zasadniczych różnic w ergodyczności obu metod).

## 5. SYMULACJE MIESZANIN

Celem symulacji mieszanin było zbadanie zachowania się układów symulowanych dynamiką molekularną w obszarze w którym przy  $N \rightarrow \infty$  układ rozwarstwa się lub też jest bardzo bliski rozwarstwienia. Przy czym interesowała nas sytuacja w której symulowany układ jest na tyle duży, że wyraźnie „odczuwa” już skutki znajdowania się w tym obszarze. Symulacje przeprowadzono w temperaturze bardzo bliskiej VLECP lżejszego składnika przy niewielkich domieszkach ciężkich cząstek. Są to warunki termodynamiczne charakterystyczne dla powstawania luki mieszania w tzw. mieszaninach typu IV i V<sup>13</sup>. Co prawda luka ta pojawia się tylko dla ciężkich składników o kształtach znacznie różniących się od kuli lecz powszechnie uważa się<sup>13</sup>, że warunkiem koniecznym rozwarstwienia jest znaczna różnica w parametrach krytycznych składników. Oznacza to, że główną zapewne przyczyną efektu jest różnica w rozmiarach a przede wszystkim „sile” oddziaływań międzycząsteczkowych. Potwierdza to jednopłynowy model Van der Waals’a<sup>13</sup> który przewiduje powstanie tego typu luki mieszalności o ile tylko składniki wystarczająco różnią się parametrem energetycznym.

Realizacja postawionego celu wymagała znalezienia samego obszaru niemieszalności. W dotychczasowych symulacjach luki mieszania dla płynu L-J głównie zajmowano się<sup>63,64</sup> wpływem na rozwarstwienie parametru oddziaływania binarnego<sup>13</sup>  $\xi_{12}$  (przy naszych oznaczeniach  $\xi_{LH}$ ) który mnoży prawą stronę (3.3a). Przyjęcie przez nas reguła (3.3) (a więc  $\xi_{LH} = 1$ ) oznacza więc próbę znalezienia, w przedstawionych powyżej warunkach termodynamicznych, rozwarstwienia wynikającego z samych różnic między parametrami L-J bez żadnych dodatkowych założeń.

Standartowym kryterium stabilności cieczy w warunkach stałego ciśnienia i temperatury jest nieujemność drugiej pochodnej funkcji Gibbisa po składzie<sup>62</sup> lecz w naszym przypadku dużo wygodniej, ze względu na spore błędy  $\mu_H^*$ , było użyć równoważnego mu dla układów binarnych warunku<sup>65</sup>:

$$\left( \frac{\partial \mu_L}{\partial x_H} \right)_{T,p} \leq 0 \quad (5.1)$$

Należy przy tym zauważyć, że o ile dla  $N \rightarrow \infty$  jakiegokolwiek odchylenie od (5.1) powoduje automatyczne rozwarstwienie to aby przewidzieć rzeczywiste rozwarstwienie na podstawie zachowania się układów o małym  $N$  należy jeszcze uwzględnić błąd pomiaru  $\mu_L$  jak i fakt, że wraz ze wzrostem  $N$  jego wartości mogą ulegać zmianom. Dlatego też w przypadku symulacji, jeżeli nie dysponujemy dodatkowymi przesłankami, należy przyjąć, że warunek 5.1 powinien być niespełniony dość wyraźnie.



Symulacje mieszanin cieczy przeprowadzone zostały w pięciu seriach. Wszystkie, dla tej samej temperatury  $kT = 1.270$ . Cztery główne serie (M1 - M4) przeprowadzono dla dużych ilości cząstek ( $N \geq 10976$ ). Piąta seria, dodatkowa (M3A), odtwarzała warunki serii M3 dla  $N = 1372$ . Pierwsze parametry ciężkich cząsteczek (seria M1 - Typ I z Tabeli 3.1) obliczono na podstawie własności krytycznych typowych cieczy czystych w których mieszaninie pojawia się modelowana luka mieszania. Parametr  $\epsilon_{HH}$  dla serii M1 jest równy stosunkowi temperatur  $a$ ,  $\sigma_{HH}^3$  objętości krytycznych n-heksanu do metanu<sup>66</sup>. Parametry użyte do symulacji pozostałych serii przyjęte zostały arbitralnie. Przedstawia je Tabela 3.1.

## 5.1 OGÓLNE REZULTATY SYMULACJI

Wyniki pięciu serii prezentują zamieszczone na końcu pracy Tabele M1-M4 (str.: 106 - 108). Poza standardowo mierzonymi parametrami cieczy i wyznaczonymi parametrami VLE każda z nich przedstawia  $z_{HH}^* - 1$  (5.2) – wartość nadmiarową zredukowanej liczby koordynacyjnej ciężkiego składnika wprowadzoną w celu ilościowego określenia stopnia wzajemnej koncentracji ciężkich cząstek:

$$z_{HH}^* - 1 = \frac{3}{(R_C \sigma_{HH})^3} \int_0^{R_C \sigma_{HH}} h_{HH}(r) r^2 dr \quad (5.2)$$

gdzie  $h_{HH}$  jest funkcją korelacyjną ciężka cząstka – ciężka cząstka. Komentarza wymagają jeszcze dwa oznaczenia z Tabeli M1 – M4: i) brak wartości  $t_{eq}$  i indeks „n” nad  $t_e$  oznacza, że  $t_{eq}$  przyjęto a priori za zero; jeżeli jednocześnie zamiast błędu gęstości jest (n) to co najmniej część pomiaru dokonywana była w stanie nierównowagi (część 5.3.2) ii) liczba jako indeks nad wartością  $\mu_H^*$  to wyrażony w procentach stosunek czasu pomiaru tego potencjału do  $t_e$  (brak indeksu to 100%).

### 5.1.1 WSTĘPNA ANALIZA WPŁYWU BŁĘDÓW I WARUNKÓW SYMULACJI NA WYNIKI.

Wyniki serii M1 w pełni potwierdzają możliwość zaniedbania zmian  $\mu_H^*$  (przy stałym  $x_H$ ) co jest warunkiem koniecznym (3.24). Jest to wyraźnie widoczne w przypadku ewolucji 8 i 13M1 przeprowadzonych specjalnie w celu przetestowania tego założenia. Różnice między ciśnieniami tych układów a innymi dla tego samego składu są bardzo duże lecz odchylenia w wartościach  $\mu_H^*$  mają charakter zupełnie przypadkowy i są mniejsze od szacowanych błędów. Co prawda błędy te ( $\delta(\mu_H^*)$ ) są dość duże (szczególnie dla serii: M2 i M4) ale ich wpływ na  $p_{eq}$  jest zupełnie zaniedbywalny. Najwyższe zmiany  $p_{eq}$  spowodowane zmianą  $\mu_H^*$  o  $\delta(\mu_H^*)$  następowały dla ewolucji serii M4 w obszarze niefizycznego odchylenia  $p_{eq}$ . Ale i tam nie przekraczały one  $5 \cdot 10^{-5}$ . (w obszarach fizycznych były o rząd wielkości mniejsze). Wpływ  $\delta(\mu_H^*)$  na błędy  $y_H$  był

znacznie silniejszy. Względną zmianę  $y_H$  można przybliżyć przez  $\exp(\delta(\mu_H^*)/kT)$ . Dlatego też podawane wartości  $y_H$  należy traktować jako dość grube oszacowanie.

Przedstawione wyniki obliczania  $\mu_H^*$  dla serii M2 są przykładem kłopotów na jakie natrafia metoda cząstki próbnej gdy rozmiary testowanego składnika są bardzo duże (w tym wypadku  $\sigma_{HH} = 2.0$ ). Zupełnie ekstremalnym przypadkiem jest ewolucja 5M2 gdzie około 80% wartości  $\langle \exp(-\varphi_H^T/kT) \rangle$  jest rezultatem jednego „włożenia” cząstki (całkowita ilość „włożeń” wynosiła około  $3.3 \cdot 10^9$ ). W przypadku innych punktów stanu nie jest aż tak źle ale przegląd wartości  $\delta(\mu_H^*)$  z Tabeli M2-M4 wyraźnie pokazuje, że w niektórych warunkach użyteczność metody Widoma staje się wątpliwa. W naszej sytuacji nie ma to dużego znaczenia gdyż dokładna informacja o potencjale ciężkiego składnika nie jest, zgodnie z (5.1), konieczna.

Przedstawione kłopoty metody Widom’a wynikają z bardzo małego prawdopodobieństwa znalezienia odpowiednio dużej „dziury” do której może zmieścić się cząstka próbna przy jednocześnie gigantycznym zysku gdy taka operacja się uda. Należy zauważyć, że skutkiem tego może być zaniżanie  $\langle \exp(-\varphi_H^T/kT) \rangle$  (a więc zawyżanie  $\mu_H^*$ ) otrzymywanej w wyniku zbyt krótkiej jak na wartość tego prawdopodobieństwa ewolucji.

Sprawdzenie spójności otrzymywanych rezultatów wymaga zauważenia faktu, iż ze względu na duże błędy  $\mu_H^*$  wartość testu używającego równania G-D w wersji (3.23) jest w stosunku do układów o tym samym  $x_H$  niewielka. Jednak fakt bardzo słabego wpływu zmian gęstości czy ciśnienia na  $\mu_H^*$  powoduje, że przy ustalonym składzie, punkty stanu powinny z niezłym przybliżeniem spełniać (3.24). W konsekwencji, biorąc pod uwagę bardzo mały wpływ  $\mu_H^*$  na  $p_{eq}$  konsystencję wyników w obrębie tego samego składu można przetestować porównując różnice otrzymywanych wartości  $p_{eq}$  z błędem obliczonym z (4.20). Łatwo zauważyć, że zdecydowana większość tych różnic dla serii M1 i ewolucji 3, 4 oraz 7, 8M2 jest nie większa od łącznych błędów wynikających z (4.20).

Ewolucje 3, 7, 9, 10, 12, 14, 15M1 są kontynuacją poprzednich przeprowadzonych dla tych samych  $N, x_H$ . Tabela M1 przedstawia ich wyniki w kolejności prowadzenia symulacji. Pozwala to ocenić skalę czasową procesów zachodzących w badanych cieczach. Analizując wyniki serii M1 łatwo zauważyć, że np. wartości  $z_{HH}^* - 1$  dla 1, 2, 5M1 są ewidentnie za małe. Tak więc najprawdopodobniej układy te nie osiągnęły jeszcze pełnej równowagi. Ewolucje serii M1 przeprowadzono dla bardzo różnych wartości  $t_e$ . Część z nich była tak mała, że wyznaczanie  $t_{eq}$  mijalo się z celem (stąd przyjęte a priori  $t_{eq} = 0$ ). Konsystencja otrzymanych wyników mimo skali czasowej porównywalnej z czasami większości ewolucji pokazuje, że wpływ struktury cieczy na obliczane wartości  $p$  czy  $\mu_i^*$  był stosunkowo niewielki. Potwierdza to również zgodność wyników 3M2 z wynikami bardzo długiej ewolucji 4M2. W przypadku ewolucji indeksowanych przez „n” na skutek bardzo małych  $t_e$  jak i możliwego uwzględnienia stanów nierównowagowych prezentowane błędy są tylko grubym oszacowaniem.

Dwie następne serie M3 i M4 przeprowadzone zostały w warunkach bardzo bliskich lub wręcz wewnątrz obszaru rozwarstwienia. Skala czasowa procesów zachodzących w badanych układach była tak długa że np.: w większości układów serii M4 nie było szans na określenie momentu dojścia do równowagi. W konsekwencji, co najmniej znacząca część z pomiarów dokonywana była zanim układy osiągnęły równowagę. Mimo to wyniki prezentowane w Tabeli M4 są użyteczne. Jak pokazane zostanie w Rozdziale 5.4, są ważkie przesłanki by sądzić, że w przypadku symulacji NpT wyznaczone potencjały chemiczne bardzo słabo zależą od tego czy badany układ osiągnął już równowagę czy nie. Pozwala to na w miarę dokładne zbadanie stabilności (ze względu na (5.1)) rozpatrywanych mieszanin.

Analizując wyniki symulacji trzeba wziąć pod uwagę, że część mieszanin znajduje się blisko VLECP. Zmniejszając zawartość ciężkiego składnika przy  $kT = 1.270$  zbliżamy się do leżącego na tej izotermie VLECP odpowiedniej mieszaniny. Aby wyznaczyć skład mieszaniny której temperatura krytyczna ( $kT_c^m$ ) równa jest 1.270 użyto jednopłynowego przybliżenia Van der Waalsa<sup>13</sup>. Zgodnie z tym przybliżeniem skład takiej mieszaniny ( $x_H^c$ ) można wyznaczyć z:

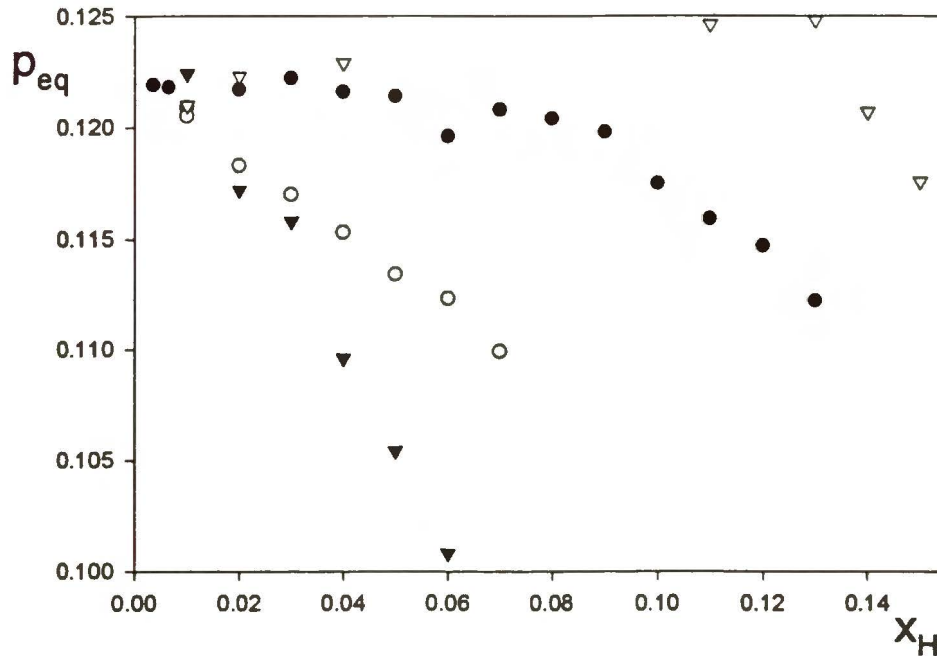
$$T_c^m = T_c \frac{(1 - x_H^c)^2 + 2x_H^c(1 - x_H^c)\epsilon_{LH}\sigma_{LH}^3 + (x_H^c)^2\epsilon_{HH}\sigma_{HH}^3}{(1 - x_H^c)^2 + 2x_H^c(1 - x_H^c)\sigma_{LH}^3 + (x_H^c)^2\sigma_{HH}^3} \quad (5.4)$$

Podstawiając teraz  $kT_c^m = 1.270$  oraz  $kT_c$  z (4.26) łatwo obliczyć że wartość  $x_H^c$  wynosi około 0.003 dla serii M1 oraz 0.002 dla pozostałych. Równania 5.4 można również użyć do oszacowania  $kT_c^m$  dla poszczególnych składów. Obliczona w ten sposób  $\Delta T$  (4.3) może być traktowana jako miara wpływu efektów krytycznych na ewolucję o danym  $x_H$ . Najmniejszymi wartościami  $\Delta T$  charakteryzowały się ewolucje: 1M1 oraz 1, 2M2. Wartości te wynosiły (w kolejności) 0.018, 0.005, 0.015. Jak więc widać szczególnie wiarygodność 1M2 jest bardzo niska. Trzeba jednak podkreślić, że w przypadku cząstek znacznie różniących się rozmiarami model Van der Waalsa jest bardzo grubym przybliżeniem. W rezultacie wartości  $\Delta T$  które otrzymuje się w wyniku odejmowania dwóch bliskich sobie wielkości mogą być traktowane tylko jako oszacowanie jakościowe.

### 5.1.2 KRZYWE PRĘŻNOŚCI PARY. OKREŚLENIE OBSZARU ROZWARSTWIENIA

Rysunek 5.1 pokazuje obliczone wartości  $p_{eq}$  w funkcji  $x_H$  dla serii M1, M2, M3, M4. W przypadku więcej niż jednej wartości  $p_{eq}$  dla danego  $x_H$  prezentowane punkty są średnimi ważonymi odwrotnościami kwadratów (4.20).

Rysunek 5.1



Cisnienie VLE w funkcji składu dla serii: M1 (puste kolka), M2 (pełne trojkaty), M3 (pełne kolka), M4 (puste trojkaty)

Patrząc na Rysunek 5.1 łatwo zauważyć tendencję: spadek  $\epsilon_{HH}$  czy też wzrost  $\sigma_{HH}$  oddalają układ od rozwarstwienia. Krzywa  $p_{eq}(x_H)$  dla serii M3 jest typowa dla układów rzeczywistych rozwarstwiających się lub będących bardzo blisko rozwarstwienia. Przy przejściu z  $N \rightarrow \infty$  rozwarstwienie dla parametrów tej serii zapewne nie pojawi się. Pokazują to wartości  $\mu_L^*$  z Tabeli M3 które, w zakresie szacowanych błędów, spełniają (5.1). Rzeczywiste rozwarstwienie jest za to praktycznie pewne dla serii M4. W tym wypadku niefizyczne (sprzeczne z (5.1)) odchylenie  $\mu_L^*$  (patrz Tabela M4) jest tak silne, że dla trzech wartości  $x_H$  znalezienie parametrów VLE było w ogóle niemożliwe (stąd brak punktów na Rysunku 5.1 dla  $0.04 < x_H < 0.11$  z serii M4).

W miarę dokładne wyznaczenie zakresu  $x_H$  dla którego następuje rzeczywiste rozwarstwienie jest ze względu na małe  $N$  niemożliwe. Znaczne zwiększenie liczby cząstek doprowadzi do zmian wartości potencjałów w obszarze niefizycznego odchylenia co w konsekwencji może znacząco ograniczyć rozmiary luki. Tak więc, posiadane wyniki pozwalają tylko oszacować rozmiary maksymalne (w  $x_H$ ). Drugim problemem jest niska wiarygodność wyników dla bardzo małych  $x_H$  spowodowana sąsiedztwem VLECP. W rezultacie nawet rozmiary maksymalne można oszacować tylko w sposób bardzo przybliżony.

Dla bardzo małych  $x_H$  wartości  $\mu_L^*$  układów serii M3 i M4 powinny być prawie identyczne. Posługując się przebiegiem  $\mu_L^*(x_H)$  dla serii M4 uzupełnionym o 1, 2M3 można oszacować dolną granicę luki mieszania na mniej niż 0.01 i górną (z równości potencjałów) na trochę poniżej 0.14. Zakres niemieszalności cieczy jest więc dość duży. Jeżeli przejście z  $N \rightarrow \infty$  znacząco nie zmniejszy tego obszaru to minimalna wartość  $\epsilon_{HH}$  dla której w danych  $p, T, \sigma_{HH}$  następuje rozwarstwienie ( $\epsilon_{min}$ ) powinna być znacząco mniejsza niż 3.80 (seria M4). Przeprowadzona dalej analiza struktury i procesów zachodzących w cieczy pokazuje, że nie można wykluczyć nawet tego, że  $\epsilon_{min}$  jest mniejsze niż odpowiadające serii M3  $\epsilon_{HH} = 3.50$ .

### 5.1.3 WPLYW LICZBY CZĄSTEK NA OGÓLNE WYNIKI SYMULACJI.

Porównanie wyników serii M3 i M3A nie pokazuje żadnych różnic jakościowych wynikających z różnych ilości cząstek. Obie serie pokazują istnienie obszaru w którym badana ciecz jest bardzo bliska rozwarstwienia. Charakterystyczne wypłaszczenie przebiegu  $\mu_L^*$  w funkcji składu obejmuje w obu seriach prawie taki sam zakres  $x_H$ . Jest to fakt istotny gdyż pokazuje, że badanie stabilności cieczy można prowadzić za pomocą stosunkowo małych wartości  $N$ . W tym wypadku jest to o tyle dziwne, że szczególnie dla małych  $x_H$  liczba cząstek ciężkiego składnika ( $N \cdot x_H$ ) w serii M3A jest ze statystycznego punktu widzenia na pewno zbyt mała. Należy jednak pamiętać, że potencjał oddziaływań międzycząsteczkowych jest sferycznie symetryczny. W rezultacie struktura symulowanej cieczy nie jest specjalnie złożona nawet w obszarze rozwarstwienia. Zbyt płytka jama potencjału L-J powoduje jednocześnie, że wartości  $\mu_L^*$  w ogóle dość słabo zależą od struktury cieczy. W wypadku użycia bardziej realistycznego potencjału (np. uwzględniającego kształt n-heksanu) obie zależności byłyby silniejsze i mogłyby się okazać, że liczba cząstek użyta w serii M3A jest zbyt mała nawet do zaobserwowania termodynamicznych przejawów (5.1) niestabilności cieczy.

Różnice ilościowe między wynikami serii M3 i M3A są zgodne z przewidywaniami z Dodatku B. W obszarze bliskim rozwarstwienia układy z  $N = 1372$  mają wyraźnie wyższą gęstość niż układy serii M3 nie oznaczone przez „n” (tylko te wyniki są w pełni równowagowe). Skala tego efektu jest większa niż w przypadku symulacji w okolicach VLECP. Używając standartowego dla symulacji NpT wzoru 5.5 oszacowaliśmy, że różnicy gęstości między 4M3A i 6M3 odpowiada różnica ciśnień około 0.010 czyli kilka razy więcej niż dla 1 i 4C1.

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{kT} (\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2) \quad (5.5)$$

Aby sprawdzić jaki wpływ na otrzymywane parametry stanu mogą mieć relatywnie bardzo duże w tym wypadku fluktuacje objętości (w symulacjach NpT), przeprowadzono dodatkową symulację metodą q-NVT dla  $N = 1372$ . Ewolucja układu o gęstości identycznej 4M3A dała dla  $t_e = 6400.0$ :

$$p = 0.1213(10) \quad \mu_L^*/kT = -2.7334(15) \quad \mu_H^*/kT = -18.88(3) \quad (5.6)$$

co jest w pełni równoważne wynikom 4M3A. Wpływ fluktuacji objętości na obliczane wartości średnie jest więc zupełnie zaniedbywalny. Wynik (5.6) jest przykładem pełnej zgodności zupełnie złych wyników otrzymywanych dwoma istotnie różnymi metodami. Pokazuje to, że w przypadku dużo za małego N wybór metody symulacji nie ma specjalnego wpływu na rezultaty.

Zarówno (5.6) jak i całą serię M3A przeprowadzono posługując się (2.15), (2.22). W rezultacie, analogicznie do 1C1, nastąpiło pozorne obniżenie gęstości właściwego potencjału termodynamicznego (dla M3A – funkcji Gibbsa obliczanej z  $\mu_i^*$ ). Uwzględnienie poprawek w sposób podobny do przedstawionego w Dodatku C ( $\langle U \rangle/N$  wynosi w tym wypadku: od -3.5 dla  $x_H = .01$  do -7.3 dla  $x_H = .13$ ) spowodowało, że efekt ten znikł. Wzmocnił się za to efekt odwrotny częściowo widoczny (8, 9M3A) nawet bez poprawek. Układy serii M3A o dużym  $x_H$  zawyżają wartość gęstości funkcji Gibbsa. Kierunek efektu jest fizyczny więc teoretycznie rzecz biorąc może być on realny. Może być to również efekt wpływu wyrazów niższego rzędu w N na obliczane wartości  $\mu_i^*$  taki jak opisany przez Smit'a i Frenkel'a<sup>43</sup> (jesteśmy daleko od obszaru krytycznego). Może być to jednak skutek czysto statystycznych kłopotów metody cząstki próbnej (jak dla 5M2). Użycie (2.22) do symulacji serii M3A powodowało, że rzeczywista (analog (C.3)) wartość wymuszanego ciśnienia była trochę większa od 0.1215. Silne fluktuacje V spowodowały ( $O(1)$  w (2.29)) jednocześnie pewne obniżenie otrzymywanego ostatecznie p. Sumaryczny efekt dawał nadwyżkę ciśnienia nie większą niż 0.0005 co jest wartością zupełnie nieistotną w porównaniu do różnicy ciśnień odpowiadającej zależności  $p$  od N.

## 5.2 STRUKTURA SYMULOWANYCH UKŁADÓW W OBSZARZE ROZWARSTWIENIA

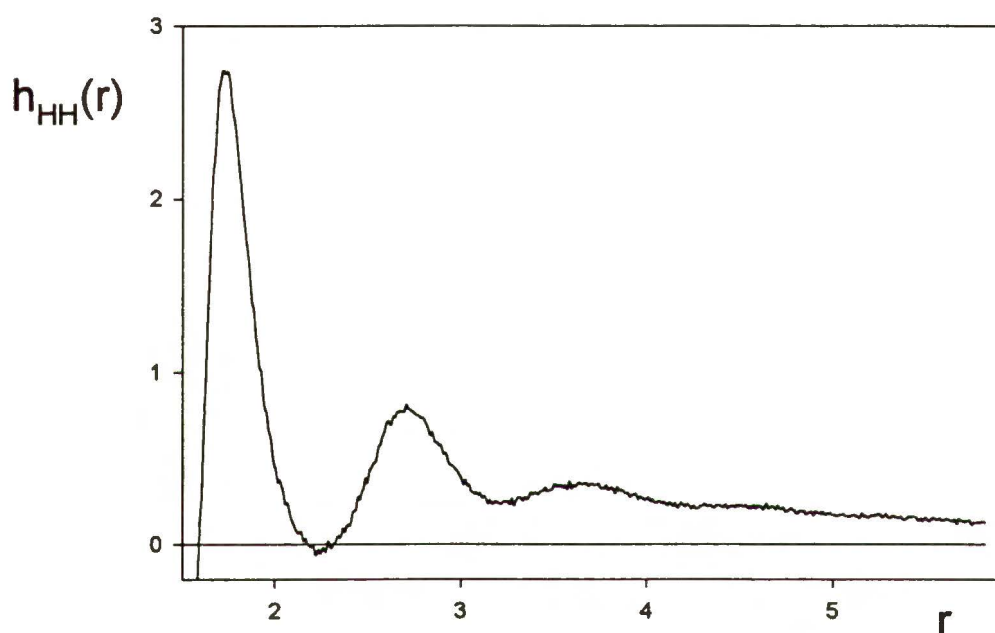
Liczby cząstek użyte w seriach M1, M2, M3 i M4 były wystarczająco duże aby skutki obszaru niemieszalności można było zaobserwować nie tylko w zachowaniu się ogólnych parametrów termodynamicznych ale i w strukturze cieczy. Pierwszym przejawem tych efektów są wartości  $z_{HH}^* - 1$  prezentowane w Tabelach M1 – M4. Wielkość ta jest miarą korelacji między ciężkimi cząstkami. W konsekwencji, w punktach stanu dalekich od obszarów krytycznych powinna być bardzo bliska zeru. Jest tak dla serii M2. Jednocześnie wartości  $z_{HH}^* - 1$  są istotnie różne od zera już dla prawie całej serii M1. Pokazuje to, że jak w układach rzeczywistych, procesy agregacyjne zachodzą nawet w cieczach których parametry stanu są dość odległe od krytycznych.

Nieregularność rozkładu ciężkich cząsteczek w przypadku niektórych ewolucji serii M4 była tak silna, że udało się ją zaobserwować bezpośrednio. W celu dokonania takiej obserwacji rozpatrywany układ dzielony był na  $n^3$  wyimaginowanych „klatek” dobranych tak aby  $N/n^3$  wynosiło 15 – 19. Ponieważ ciężkie cząsteczki rzadko zmieniały swoje „klatki” wystarczyło badać średnie ilości cząstek w klatkach zamiast ich wartości chwilowych co bardzo ułatwiało

analizę. Najwyraźniejsze efekty rozwarstwieniowe zaobserwowano w układzie 3M4 ( $x_H = 0.04$ ). Uśrednienie po końcowych 7680 krokach ewolucji pokazało, że w centralnej części układu pojawił się obszar o wyraźnej nadwyżce ciężkich składników. Jego przybliżone wymiary wynosiły  $0.7 \times 0.6 \times 0.25 \cdot L^3$  (10% całego obszaru) a średnia wartość  $x_H \approx 0.11$  a więc prawie trzy razy więcej niż dla całego systemu. Posiadane dane pozwalają z grubsza oszacować używaną w (A.6)  $\gamma$  na około 0.38.

Silną nieregularność rozkładu ciężkich cząstek najłatwiej można było stwierdzić analizując przebieg funkcji korelacyjnej  $h_{HH}(r)$ . Jako przykład funkcja ta dla omawianego powyżej układu 3M4 przedstawiona jest na poniższym rysunku.

Rysunek 5.2



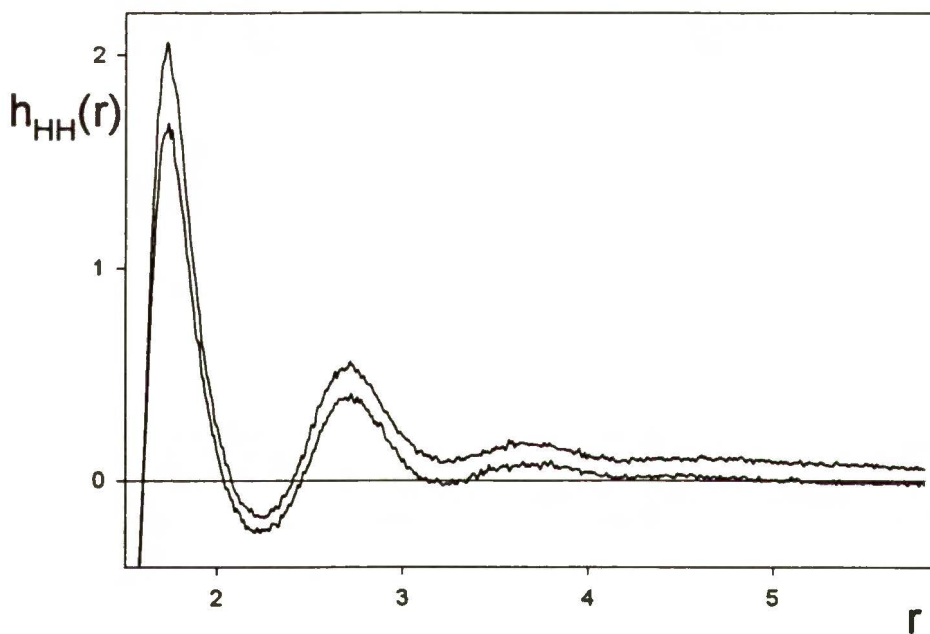
Przebieg  $h_{HH}(r)$  dla 3M4

Patrząc na Rys. 5.2 łatwo zauważyć wyraźne przesunięcie się krzywej  $h_{HH}(r)$  w górę będące przejawem pojawienia się składowej stałej w jej asymptotycznym przebiegu. Jest to całkowicie zgodne z przedstawionymi w Dodatku A teoretycznymi przewidywaniami dotyczącymi rozwarstwiających się układów. Nadwyżka  $h_{HH}$  na końcu prezentowanego przedziału ( $r = R_c \sigma_{HH} = 5.82$ ) wynosiła w przypadku 3M4 około 0.14. Przebiegi  $h_{LL}(r)$  dla rozpatrywanych układów pokazały, że różnice całkowitej gęstości obu faz były bardzo małe. Dzięki temu obserwowane na Rys. 5.2 przesunięcie można, posługując się (A.6), porównać z wynikami omówionych poprzednio obserwacji bezpośrednich. Biorąc oszacowane z obserwacji  $\gamma \approx 0.38$ ,  $x_H^1 \approx 0.11$  oraz

wynikające stąd (dla  $x_H = 0.04$ )  $x_H^2 \approx 0.032$  dostajemy  $f_0 \approx 0.34$ . Jest to wartość ponad dwukrotnie za duża ale nie powinno nas to specjalnie dziwić gdyż, abstrahując już od bardzo dużego błędu wyznaczania (na oko) obszarów zajmowanych przez obie fazy, (A.2) jest w tym wypadku praktycznie niespełnione (dla  $3M4 L \approx 27$ ). W rezultacie otrzymana nadwyżka  $h_{HH}$  jest wielkością uśrednioną zarówno po obszarach spełniających jak i nie spełniających (A.2).

Charakterystyczny efekt przesunięcia  $h_{HH}(r)$  został obserwowany dla wszystkich układów dla których  $z_{HH}^* - 1 \geq 0.01$ . Dla typowego dla serii M3 układu 7M3 ( $x_H = 0.05$ )  $h_{HH}(5.8) \approx 0.06$  i nawet dla 15M1 ( $x_H = 0.06$ )  $h_{HH}(5.8) \approx 0.01$ . Podobny efekt, lecz znacznie słabszy, zachodził również dla  $h_{LH}(r)$  (cząstka lekka – cząstka ciężka). W przeciwieństwie do ciężkich rozkład przestrzenny lekkich cząstek był w pełni regularny. Bardzo niewielką asymptotyczną nadwyżkę  $h_{LL}(r)$  zaobserwowano tylko dla układów z  $x_H \leq 0.01$ . Lecz jest to prawie na pewno rezultat fluktuacji krytycznych związanych z VLECP a nie wpływ „sąsiedztwa” obszaru rozwarstwienia.

### Rysunek 5.3



Wpływ N na  $h_{HH}(r)$ . Krzywe: gorna N = 16384, dolna N = 1372

Wpływ liczby cząstek na strukturę cieczy najlepiej obrazuje Rysunek 5.3 który porównuje  $h_{HH}(r)$  dla 7M3 ( $x_H = 0.05$ ,  $N = 16384$  - górna krzywa) oraz 5M3a ( $x_H = 0.05$ ,  $N = 1372$  - dolna krzywa). Funkcja rozkładu  $(1 + h_{HH}(r))$  dla  $N = 16384$  wygląda jak przeskalowana funkcja dla  $N = 1372$ . Skalowanie to nie jest co prawda idealne (w zakresie pierwszego piku  $f_0 \approx 0.14$ , dla:  $1.9 \leq r \leq 3.5$   $f_0 \approx 0.11$ , dla:  $3.8 \leq r \leq 5.5$   $f_0 \approx 0.08$ , dalej spada do 0.05) lecz, zgodnie z



Dodatkiem A różnica między strukturami obu cieczy jest oczywista. W układzie 7M3 doszło do wielkoskalowej agregacji ciężkich cząstek przy stosunkowo niewielkiej zmianie lokalnej struktury (stąd możliwość przeskalowania). Z faktu, że dla 5M3A  $g_{HH}(r \geq 4.0) \approx 1.0$  wynika, że wielkoskalowy rozkład przestrzenny ciężkiego składnika jest w tym układzie regularny. Jest to oczywista konsekwencja rozmiarów pudła. Niemożliwe jest powstanie dużych, wiele razy większych od typowych odległości międzycząsteczkowych, fluktuacji gęstości w układzie 5M3A którego  $L \approx 13.4$  (dla 7M3  $L \approx 30.5$ ).

Oddalanie się od obszaru rozwarstwienia powodowało zanik różnic w strukturze cieczy wynikających z różnych  $N$ . W najdalej oddalonym punkcie stanu (15M3, 9M3A) różnice w przebiegu  $h_{HH}(r)$  były ledwo zauważalne.

Różnica między strukturami 7M3 i 5M3A jest bardzo duża. Przebieg górnej krzywej na Rysunku 5.3 pokazuje zupełnie jednoznacznie, że w 7M3 nastąpiła silna agregacja ciężkich cząsteczek. W następnym rozdziale pokazane zostanie, że struktury cieczy osiągnięte w wyniku ewolucji 6, 7M3 są zapewne jeszcze odległe od osiąganych przy  $N \rightarrow \infty$ . Wzrost  $N$  powinien powodować dalszy silny wzrost rozmiarów agregatów i nie można wykluczyć nawet tego, że w rozważanych punktach stanu w rzeczywistości zachodzi pełne rozwarstwienie. Przebieg  $\mu_L(x_H)$  nie daje na to odpowiedzi gdyż w zakresie posiadanej dokładności nie da się definitywnie rozstrzygnąć (5.1). Nie daje się również zauważyć tendencji do zmniejszania się zakresu wypłaszczenia  $\mu_L(x_H)$  wraz ze wzrostem  $N$  (porównanie M3 i M3A) co mogłoby być argumentem za brakiem rozwarstwienia. Trzeba jednak przyznać, że szczególnie błędy M3A są na tyle duże, że takie porównanie dałoby rezultat tylko gdyby tendencja ta była silna.

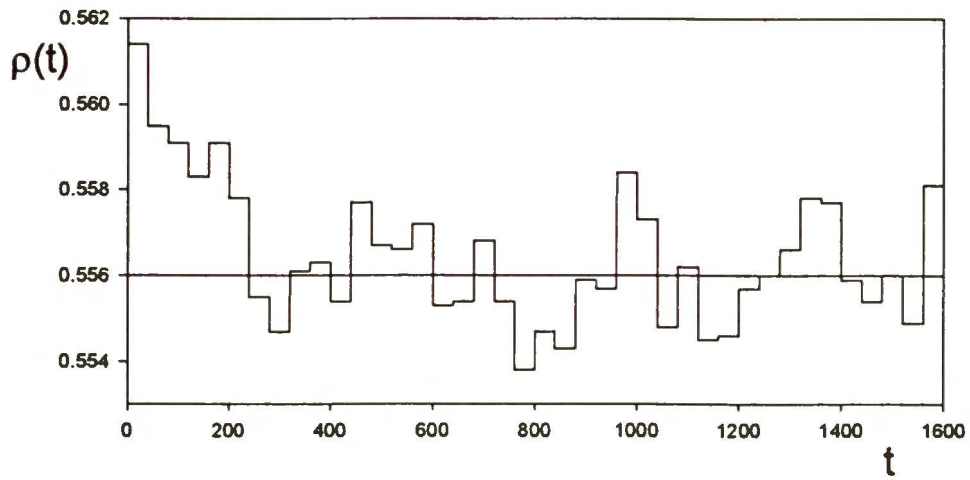
### 5.3 RÓWNOWAGA W OBSZARZE ROZWARSTWIENIA

Jest rzeczą oczywistą, że ze względu na małą liczbę cząstek w symulowanych układach nie może nastąpić normalne rozwarstwienie. W konsekwencji stan równowagi osiągany przez taki układ jest zazwyczaj dość odległy od rzeczywistości. Mimo to, istotna jest informacja o tym czy dany układ osiągnął równowagę czy nie. Osiągnięcie równowagi pociąga za sobą stabilność wyników pozwalając jednocześnie na oszacowanie błędów. Droga prowadząca do równowagi i stabilność osiągniętego ostatecznie stanu może być również ważną wskazówką przy ocenie „dystansu” jaki dzieli ten stan od osiąganego przy przejściu do granicy termodynamicznej.

#### 5.3.1. OSIĄGANIE RÓWNOWAGI

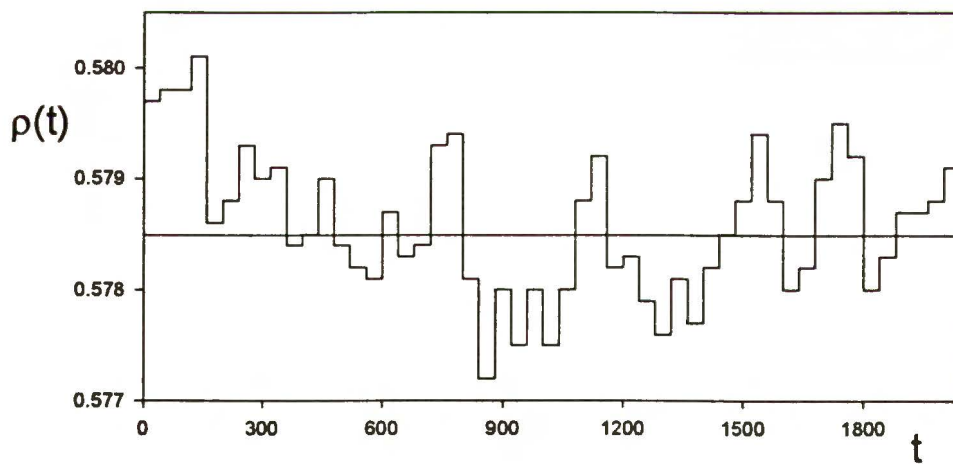
Skala czasowa procesów zachodzących w rozpatrywanych układach była bardzo długa. Jednym z tego przejawów są wartości  $t_{eq}$  prezentowane w Tabeli M3. Problemem symulacji nie był jednak tylko czas osiągania równowagi lecz również niska stabilność stanu końcowego. Jako przykład ewolucje czasowe układów 6M3, 10M3 pokazują Rysunki 5.4, 5.5 (gęstość w funkcji czasu) oraz 5.6, 5.7 ( $RMSD_1(\rho)$  w funkcji  $t_D$  dla  $n_D = 10, 20$ ).

Rysunek 5.4



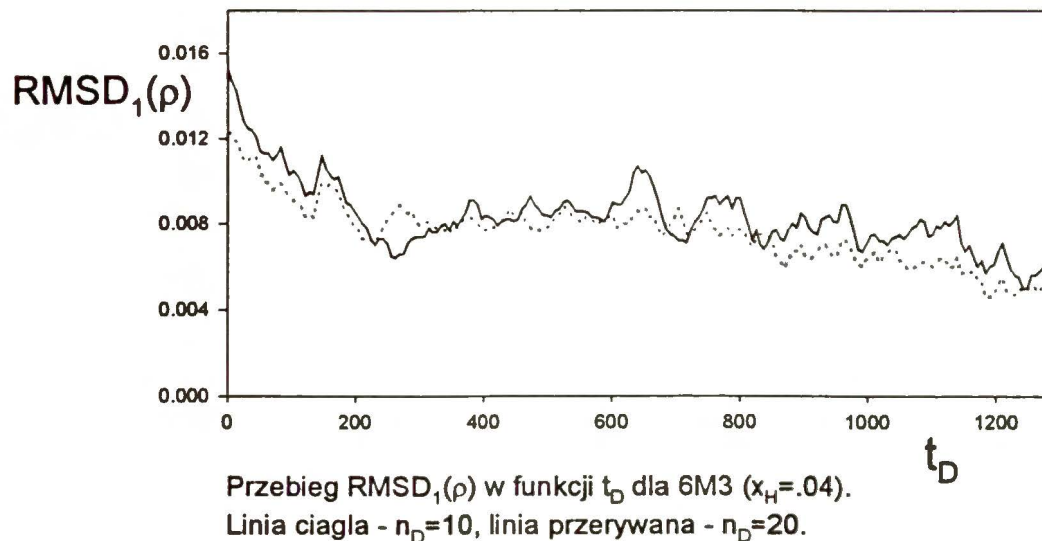
Ewolucja  $\rho$  dla 6M3 ( $x_H=0.04$ ). Linia pozioma -  $\langle \rho \rangle$  (Tabela M3)

Rysunek 5.5

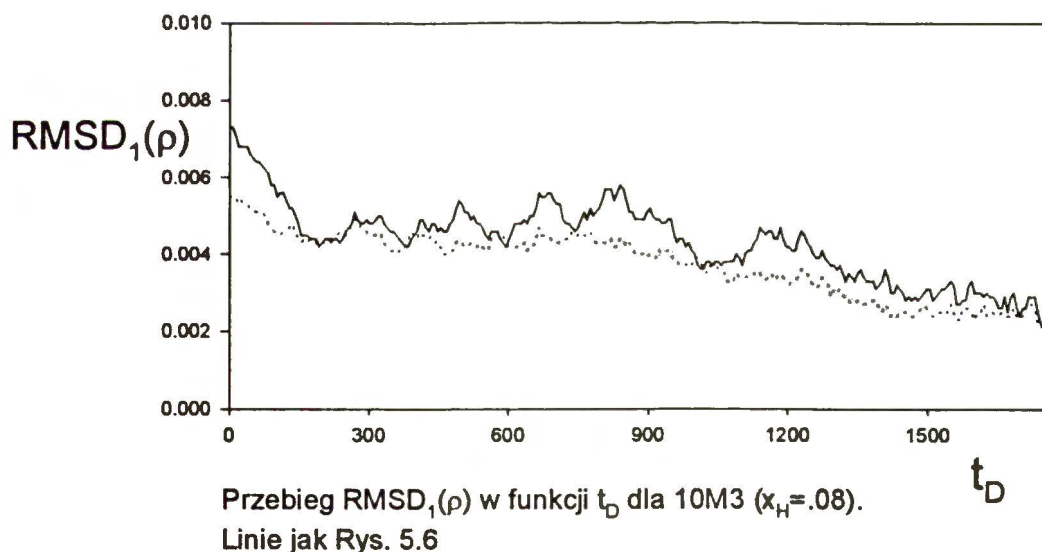


Ewolucja  $\rho$  dla 10M3 ( $x_H=0.08$ ). Linia pozioma -  $\langle \rho \rangle$  (Tabela M3).

Rysunek 5.6



Rysunek 5.7

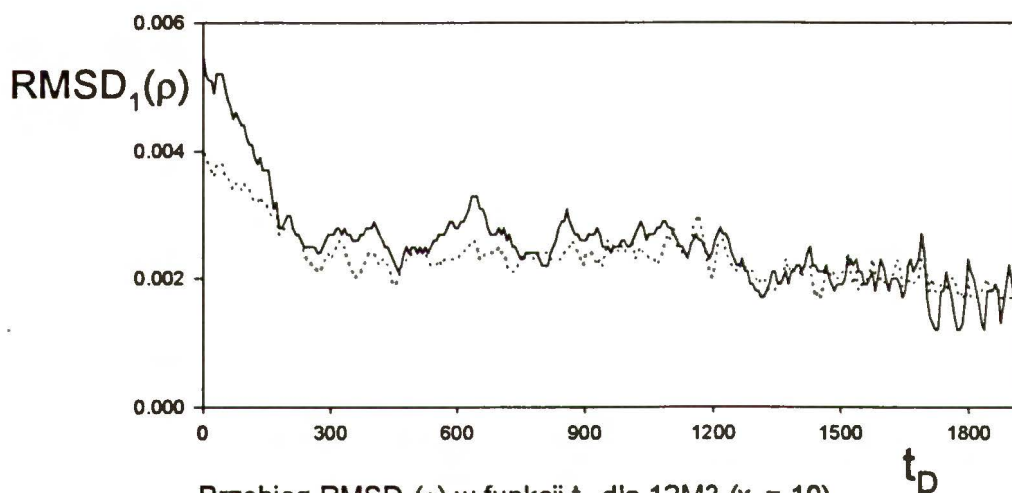


Jak widać na prezentowanych przykładach po początkowym okresie silnego obniżania się wartość  $\rho$  stabilizuje się. Faza ta charakteryzuje się jednak bardzo długą skalą czasową (rzędu 300 – 400) której skutek w postaci długookresowych fluktuacji  $\rho$  jest szczególnie wyraźnie widoczny w przypadku ewolucji 10M3 (zauważmy, że zakres czasu na Rys. 5.5 i 5.7 jest

większy niż na 5.4 i 5.6). Zarówno nierównowagową fazę początkową jak i dość niestabilną (ale zapewne równowagową) fazę dalszej ewolucji można wyraźnie odróżnić na przebiegach  $RMSD_1(\rho)$  z Rys. 5.6, 5.7. Jednym z przejawów długiej skali czasowej procesów zachodzących w układzie 10M3 jest pojawienie się systematycznej nadwyżki w wartościach  $RMSD_1$  dla różnych  $n_D$  (Rys. 5.7). Drugim, po początkowym silnym spadku, brak pełnej stabilizacji  $RMSD_1$  (powolne obniżanie się wartości począwszy od  $t_D \approx 1000$ ). Przebieg  $RMSD_1(\rho)$  dla 6M3 (Rys. 5.6) jest w fazie równowagowej bardziej stabilny ale może być to czysty przypadek gdyż np. dla nieprezentowanego tu 7M3 wpływ  $n_D$  na  $RMSD_1$  był równie silny jak na Rys. 5.7.

Zwiększenie zawartości ciężkiego składnika ( $x_H$ ) powodowało oddalanie się punktu stanu od obszaru rozwarstwienia. Stabilność równowagowej części przebiegu  $RMSD_1(\rho)$  wzrastała. Spadała również zależność  $RMSD_1(\rho)$  od  $n_D$ . Oba efekty widać na Rysunku 5.8 pokazującym  $RMSD_1(\rho)$  w funkcji  $t_D$  dla 12M3 ( $x_H = .10$ ).

Rysunek 5.8



Przebieg  $RMSD_1(\rho)$  w funkcji  $t_D$  dla 12M3 ( $x_H = .10$ ).  
Linie jak Rys. 5.6

Po początkowej nierównowagowej części ewolucji (silny spadek  $RMSD_1$  silniejszy niż na Rys. 5.6, 5.7) dalszy przebieg tej funkcji jest dużo spokojniejszy niż w przypadku 10M3 (Rys. 5.7). Dalszy wzrost  $x_H$  powodował zniknięcie również początkowej nierównowagowej fazy ewolucji. Zgodnie z kryteriami statystycznymi układy dla  $x_H \geq 0.12$  były w równowadze od początku ewolucji. Dużo wskazuje więc na to, że 12M3 jest swoistym przypadkiem granicznym. Stan osiągnięty w wyniku tej ewolucji jeżeli nawet nie jest stanem rzeczywistym to jest mu bardzo bliski. Argumentem przemawiającym za tym jest wyższa stabilność równowagowej fazy ewolucji w stosunku do 6, 10M3. Należy również podkreślić wyraźniejszą niż dla poprzednich

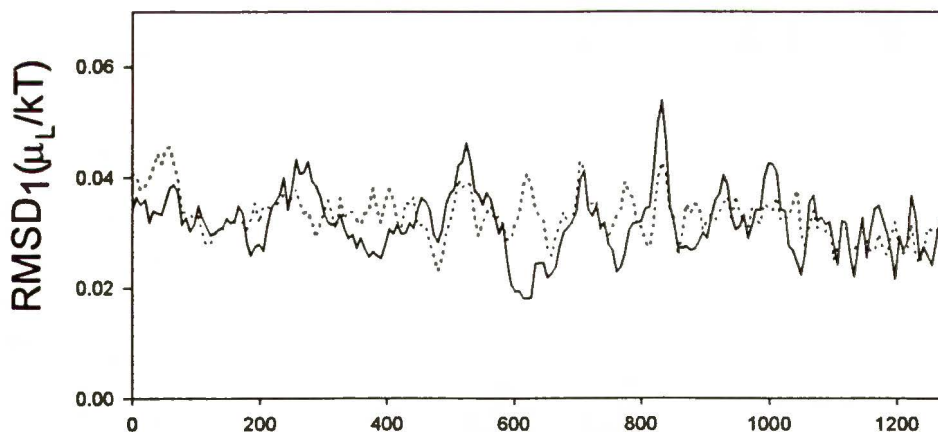
ewolucji różnicę między fazą nierównowagową a równowagą. Fakt, że w miarę rzeczywisty obraz cieczy przy  $N = 16384$  otrzymuje się dopiero dla  $x_H = 0.10$  oznacza, że struktury układów 6, 7M3 ( $x_H = 0.04, 0.05$ ) są jeszcze odległe od rzeczywistych.

W przypadku układów serii M3A ewolucja była w pełni zdeterminowana bardzo małym  $N$ . Liczba cząstek była na tyle mała, że układy te nie były w stanie nawet usiłować osiągnąć stanu bliższego rzeczywistości. W konsekwencji charakterystyczna dla serii M3 faza nierównowagowa w serii M3A w ogóle nie istniała. Z punktu widzenia analizy statystycznej wszystkie układy serii M3A były w równowadze od początku ewolucji. Należy tu podkreślić zasadniczą różnicę między układami serii M3A i M3. Układy z  $N = 16384$  zmieniły w trakcie ewolucji swoją strukturę. Spowodowało to spadek gęstości i wymagało czasu (duże  $t_{eq}$ ). Końcowa struktura układów z  $N = 1372$  była dużo bardziej zbliżona do stanu początkowego (przypadkowego). W rezultacie nawet jeżeli w układach tych wartość  $t_{eq}$  nie jest dokładnie zerem to fakt ten był statystycznie niezauważalny.

### 5.3.2 POTENCJAŁY CHEMICZNE

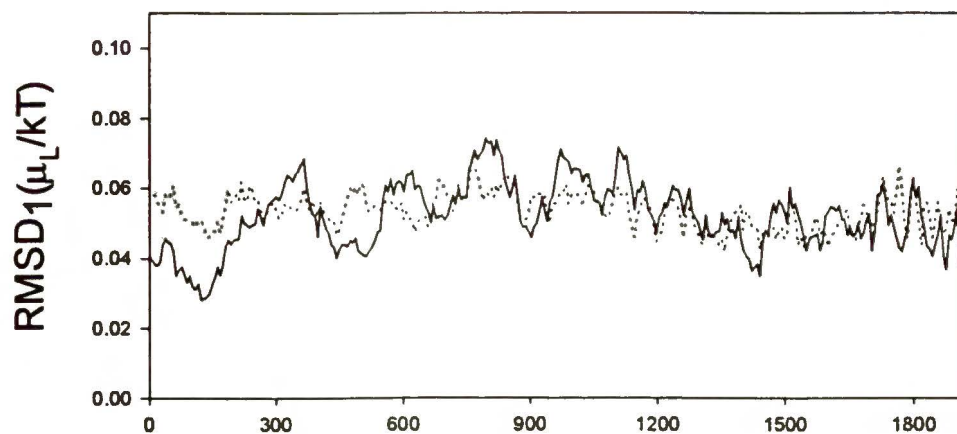
Przedstawiona powyżej analiza dochodzenia układów serii M3 do równowagi oparta była całkowicie na ewolucji czasowej gęstości. Przyczyną tego jest fakt, że w ewolucjach czasowych potencjałów chemicznych etap dochodzenia do równowagi w ogóle nie pojawił się. Jako przykład  $RMSD_1(\mu_L)$  w funkcji  $t_D$  dla 6, 12M3 przedstawiają Rysunki 5.9, 5.10.

Rysunek 5.9



Przebieg  $RMSD_1(\mu_L/kT)$  w funkcji  $t_D$  dla 6M3 ( $x_H=0.06$ ).  $t_D$   
Linie jak Rys. 5.6

Rysunek 5.10



Przebieg  $\text{RMSD}_1(\mu_L/kT)$  w funkcji  $t_D$  dla 12M3 ( $x_H=0.10$ ).  
Linie jak Rys. 5.6

Patrząc na Rys. 5.9, 5.10 widać brak jakiegokolwiek statystycznie zauważalnej reakcji  $\mu_L$  na silne obniżanie się gęstości w początkowej fazie ewolucji. Przebiegi  $\text{RMSD}_1(\mu_L)$  pokazują, że z punktu widzenia analizy statystycznej ograniczonej tylko do zachowania się potencjałów chemicznych oba rozpatrywane układy są w równowadze od początku ewolucji! Jest rzeczą oczywistą, że nie może być to wynik ścisły. Silne zmiany gęstości cieczy (Rys. 5.4, 5.5) muszą choć w niewielkim stopniu być odczuwane przez potencjały chemiczne. Fakt, że dla metody CV zmiany te są niewykrywalne oznacza jednak, że ich amplitudy są dużo mniejsze od przypadkowych błędów. Tak więc popełniliśmy błąd znacząco mniejszy od szacowanej wartości  $\delta(\mu_i^*)$  rozpoczynając (a nawet i kończąc!) pomiary  $\mu_i^*$  zanim układ osiągnie równowagę.

Swoista własność potencjałów chemicznych (zarówno  $\mu_L$  jak i  $\mu_H$ ) została w pełni potwierdzona we wszystkich ewolucjach NpT. W ani jednym przypadku przebieg  $\text{RMSD}_1(\mu_i^*)$  nie dawał żadnych podstaw do stwierdzenia, że badany układ nie jest w równowadze od początku ewolucji mimo, że zależność  $\text{RMSD}_1(\rho)$  od  $t_D$  była niejednokrotnie daleka od równowagowej. Korzystając z przedstawionej własności potencjałów chemicznych, w około połowie przeprowadzonych symulacji wartości  $\mu_i^*$  obliczono przyjmując  $t_{eq}$  a priori za zero. W przypadku serii M3, 4 co najmniej część tych ewolucji przebiegała w stanie silnej nierównowagi. W rezultacie  $\rho$  w tych punktach stanu zostało tylko z grubsza oszacowane (stąd (n) zamiast błędu). Obliczano je tak jak i  $\mu_i^*$  przy założeniu  $t_{eq} = 0$ . Biorąc więc pod uwagę spadek gęstości cieczy w trakcie osiągnięcia równowagi podane wartości  $\rho$  są zapewne zawyżone.

Wykorzystanie przedstawionej własności potencjałów chemicznych umożliwiło w miarę szybkie wyznaczenie zależności  $\mu_L^*(x_H)$  zarówno dla składającej się z w większości bardzo krótkich ewolucji serii M2 jak i silnie nierównowagowej serii M4. W tym drugim przypadku było to o tyle istotne, że czas dochodzenia do równowagi układów z „wnętrza luki” był zapewne jeszcze dłuższy niż dla układów serii M3. Analiza przebiegu  $RMSD_1(\rho)$  dla 5M4 ( $x_H = 0.07$ ) analogiczna do analizy długich ewolucji serii M3 pokazała, że prawdopodobna wartość  $t_{eq}$  (w miarę dokładne wyznaczenie  $t_{eq}$  było niemożliwe ze względu na zbyt małe  $t_e$ ) mogła w tym wypadku przekraczać nawet 500.

## 5.4 PODSUMOWANIE

Zaprezentowane w tym rozdziale wyniki pokazują wysoką celowość analizowania przebiegów funkcji korelacyjnej w przypadku mieszanin. Funkcja ta jest dużo bardziej czuła na tendencje układu do rozwarstwiania się niż wyniki zazwyczaj mierzonej wartości średnich. Jednym z przykładów jest tu seria M1. Nadwyżka w asymptotycznym przebiegu  $h_{HH}(r)$  dla układów tej serii jest wyraźną oznaką zbliżania się (wraz ze zmianą parametrów L-J) do obszaru rozwarstwienia. Uzyskanie podobnej informacji bez analizowania przebiegu  $h(r)$  wymaga nie tylko porównania wyników kilku symulacji ale również posiadania punktu odniesienia pozwalającego nam te wyniki ocenić. Np. sam przebieg  $p_{eq}(x_H)$  taki jak dla serii M1 z Rys. 5.1 nic nie mówi nam o tym czy tendencja do rozwarstwienia jest silna czy nie. Informacja tego typu pojawia się dopiero wtedy gdy taki przebieg jest wyraźnie wypłaszczonej.

Przedstawione wyniki wykazują również istnienie swoistej własności potencjałów chemicznych polegającej na bardzo słabej reakcji na fakt czy układ osiągnął równowagę czy nie. Pewne rezultaty uzyskane w Serii M1 dla układów NVT świadczą o tym, że jest możliwe iż własność tego typu dotyczy nie tyle samych potencjałów chemicznych co potencjału termodynamicznego właściwego dla danych zmiennych (w przypadku NVT jest to energia swobodna). Ciśnienia VLE otrzymywane z symulacji NVT (które w tym wypadku zależą tylko od F/N) również bardzo słabo zależą od faktu czy układ osiągnął równowagę czy nie. Efekt ten wymaga ewentualnie dalszych badań. Należy jednak zauważyć, że może być to głównie rezultat prostego modelu oddziaływań międzycząsteczkowych.

Słaba zależność potencjałów chemicznych od stanu równowagi ma swoje zalety ale również i wady. Z jednej strony ułatwia to wstępną ocenę stabilności danej mieszaniny lecz jednocześnie ze względu na stosunkowo niską dokładność pomiaru  $\mu_i^*$  znacznie utrudnia przewidywanie w oparciu o warunek typu (5.1) jak w danych warunkach zachowa się układ w granicy termodynamicznej. W rezultacie wzrasta rola symulacji z dużą liczbą cząstek które jak pokazaliśmy umożliwiają znacznie lepszą ocenę sytuacji.

Warunkiem koniecznym uzyskania dodatkowych informacji płynących z analizy funkcji korelacyjnej czy funkcji rozkładu jest jednak konieczność prowadzenia symulacji z dużym N.

Jest to dość „kosztowne”. Czas trwania obliczeń ewolucji 12M3 był niewiele tylko krótszy od czasu jaki zajęło przeprowadzenie wszystkich symulacji serii M3A. Jest to niestety cena jaką trzeba zapłacić za znaczne poprawienie fizyczności uzyskiwanych rezultatów. Dlatego też jeżeli interesuje nas tylko pytanie czy w danych warunkach konkretna mieszanina rozwarstwa się czy nie najlepiej użyć dużo mniej czasochłonnej i nie wymagającej licznych ewolucji (takich jak w serii M3A) GEMC<sup>2,3</sup>. Jeżeli jednak jesteśmy zainteresowani np. symulowaniem warunków panujących w cieczy stosunkowo bliskiej rozwarstwienia to jedyną metodą jest posłużenie się jak największym N. Przykładem może być tu układ metan – benzen. Układ taki nie rozwarstwa się. Powinien być jednak dość bliski rozwarstwienia gdyż efekt tego typu pojawia się<sup>67</sup> w dużej ilości mieszanin metanu z węglowodorami niewiele poza kształtem różniącymi się od benzenu. Należy zauważyć, że wniosek o „bliskości” rozwarstwienia wynika z naszych symulacji.

Wyznaczając parametry L-J tak jak dla serii M1 otrzymuje się, że dla benzenu:  $\epsilon_{HH} = 2.949$ ,  $\sigma_{HH} = 1.378$ . Zgodnie z Rys. 5.1 zarówno wzrost  $\epsilon_{HH}$  jak i spadek  $\sigma_{HH}$  powinny zbliżać układ do rozwarstwienia. Tak więc w symulowanej mieszaninie o parametrach L-J typu benzen – metan objawy tendencji do rozwarstwienia powinny być dużo silniejsze niż w układach serii M1. Przykład ten pokazuje jednocześnie jak duży wpływ na rozwarstwienie ma kształt samych składników. Przy założeniu pełnej kulistości cząsteczek model układu metan – benzen okazuje się być bliższy rozwarstwienia niż odpowiednik układu metan – n-heksan (seria M1) podczas gdy w rzeczywistej mieszaninie rozwarstwienie następuje tylko w tym drugim.



## 6. PODSUMOWANIE PRACY

1) W ramach niniejszej pracy zaprojektowano, wykonano i uruchomiono główny program obliczeniowy o wysokim stopniu optymalizacji oraz liczne programy pomocnicze. Program główny może służyć do symulacji zarówno cieczy prostych jak i mieszanin binarnych (rozszerzenie do mieszanin wieloskładnikowych jest trywialne) dla dowolnego sferycznie symetrycznego modelu oddziaływań krótkozasięgowych. Liczba cząsteczek wchodzących w skład symulowanego układu zależy tylko od możliwości komputera a czas egzekucji programu jest liniową funkcją  $N$ .

2) Liczne symulacje przeprowadzone w warunkach wysokiej niestabilności badanych płynów wykazały dużą użyteczność opracowanych metod  $q$ -NVT i  $q$ -NpT.

3) Opracowano metodę określania czasu dochodzenia układu do równowagi (metoda CV), która okazała się szczególnie przydatna w obszarach bliskich krytycznym. Używana w tej metodzie analiza zmian czasowych  $RMSD_1$  pozwoliła, poza wyznaczeniem  $t_{eq}$ , na lepsze zobrazowanie przebiegu samej ewolucji. Analiza tego typu pokazała m.in. silny wpływ liczby cząstek na ewolucję układu w obszarze krytycznym (różnica między serią M3 i M3A) jak i bardzo słabą zależność potencjałów chemicznych obliczanych metodą cząstki próbnej od fazy (równowaga czy brak) ewolucji układu NpT.

4) Wykazano wysoką użyteczność równania stanu gazu typu wirialnego ((3.17) – (3.19)) do opisu gazu w obszarach krytycznych zarówno cieczy czystych jak i roztworów granicznych (przybliżenie liniowego wpływu domieszki). Skuteczność tego równania w okolicy punktu krytycznego cieczy okazała się zadziwiająco wysoka.

5) Opisano teoretycznie wpływ rozwarstwienia na asymptotyczny przebieg funkcji rozkładu otrzymanej w wyniku uśredniania po całym układzie (Dodatek A). Wynik został wykorzystany do interpretacji przebiegów  $h_{HH}(r)$  otrzymywanych z symulacji w obszarze rozwarstwienia jak i, jakościowo, w okolicy VLECP (efekt globalnej fluktuacji – część 4.1.2).

6) Przewidziano teoretycznie (Dodatek B) i w pełni potwierdzono doświadczalnie (części 4.3, 5.1.3) specyficzny (różny w zależności od stanu skupienia) wpływ  $N$  przy stałym  $T$  na ciśnienie (przy  $\rho = \text{const.}$ ) lub gęstość (przy  $p = \text{const.}$ ) małych układów w obszarach нефизycznej zależności od  $N$ . Zaobserwowano нефизyczne obniżenie się gęstości energii swobodnej bardzo małych układów ( $N=343$ ) blisko VLECP i przedyskutowano ewentualne przyczyny tego efektu (Dodatek B).

7) Wykonano dużą liczbę symulacji w okolicy punktu krytycznego cieczy dla różnych  $N$  (od 343 do 64000). Pozwoliło to poznać warunki ewentualnych dalszych symulacji tego typu i problemy konieczne do przewyciężenia (np. skala czasowa) oraz określić przybliżony warunek fizyczności otrzymywanych wyników ( $L/\xi \geq 20$ ). Wyznaczono parametry krytyczne ( $kT_c$ ,  $\rho_c$ ,  $p_c$ ) symulowanego płynu.

8) Wyznaczono przebiegi  $h(r)$  dla układów w okolicy VLECP określając na ich podstawie zasięg korelacji  $\xi$  i w konsekwencji  $(\partial\rho/\partial p)_T$ . Wyznaczono stałą  $\xi_0'$  dla potencjału (5.1).

9) Wykonano pięć serii symulacji mieszanin binarnych. Przedstawiono specyficzne zagadnienia symulacji i to zarówno związane z dużymi różnicami między składnikami („problemy” metody Widom) jak i dużym  $N$  (skala czasowa). Znalaziono obszar rozwarstwienia określając jego przybliżone rozmiary jak i warunki powstawania (jakościowy wpływ  $\epsilon_{HH}$  i  $\sigma_{HH}$  na stabilność mieszaniny,  $\epsilon_{\min}$  dla  $\sigma_{HH} = 1.552$ ). Przeanalizowano wpływ  $N$  na ogólne wyniki termodynamiczne jak i strukturę symulowanego płynu. Pokazało to m.in. korzyści płynące z symulacji poprzez układy o dużym  $N$ .

## DODATEK A

### DWUCZĄSTKOWA FUNKCJA ROZKŁADU W OBSZARZE ROZWARSTWIENIA

Rozpatrzmy układ makroskopowy składający się z dwóch niemieszających się ze sobą jednoskładnikowych cieczy: typu 1 o ilości cząsteczek  $N_1$  i gęstości  $\rho_1$  oraz typu 2 o odpowiednich parametrach  $N_2$  i  $\rho_2$ . Prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki  $i$ -tego rodzaju ( $i = 1, 2$ ) w odległości między  $r$  a  $r + \Delta r$  od cząsteczki tego samego rodzaju to (dla  $\Delta r \rightarrow 0$ ):

$$P_i(r, \Delta r) = \rho_i g^i(r) \Delta r \quad (\text{A.1})$$

gdzie  $g^i$  to dwucząstkowa radialna funkcja rozkładu dla cząstek typu „ $i$ ” oraz założyliśmy, że:

$$r \ll (N_i/\rho_i)^{1/3} \quad (\text{A.2})$$

Prawdopodobieństwo znalezienia jakiegokolwiek cząsteczki w odległości między  $r$  a  $r + \Delta r$  od cząsteczki dowolnego rodzaju wynosi więc:

$$P(r, \Delta r) = \frac{N_1 P_1(r, \Delta r) + N_2 P_2(r, \Delta r)}{N_1 + N_2} \quad (\text{A.3})$$

gdyż wkłady do (A.3) od cząsteczek różnego rodzaju są ze względu na (A.2) zaniedbywalnie małe. W rezultacie zgodnie z (A.1) łączna dwucząstkowa funkcja rozkładu ( $g(r)$ ) to:

$$g(r) = \frac{(N_1 \rho_2 + N_2 \rho_1)(N_1 \rho_1 g^1(r) + N_2 \rho_2 g^2(r))}{\rho_1 \rho_2 (N_1 + N_2)^2} \quad (\text{A.4})$$

Łatwo zauważyć, że dla dużych  $r$  (zgodnych z (A.2)) łączna funkcja korelacyjna  $h(r) \equiv g(r)^2 - 1$  znika tylko wtedy gdy gęstości obu cieczy są sobie równe. W przeciwnym wypadku jest zawsze większa od zera gdyż, zgodnie z (A.4) dla  $g^i(r) = 1$  zachodzi:

$$h(r) = f_0 \equiv \frac{N_1 N_2 (\rho_1 - \rho_2)^2}{\rho_1 \rho_2 (N_1 + N_2)^2} \quad (\text{A.5})$$

W przypadku gdy funkcje rozkładu obu cieczy są identyczne, z (A.4) i (A.5) wynika, że ich łączną funkcję rozkładu w zakresie (A.2) otrzymuje się mnożąc  $g^i(r)$  przez  $1+f_0$ . W rzeczywistości  $g^i(r)$  muszą się choć trochę różnić (chyba, że jest to ta sama ciecz – więc nie ma rozwarstwienia) ale efekt zbliżony do skalowania powinien zachodzić również gdy funkcje rozkładu obu cieczy mają podobne przebiegi.

Powyższe rozważania dotyczyły (dla prostoty) dwóch cieczy różniących się składnikami lecz łatwo uogólnić je np. na układ w którym zaszedł rzeczywisty rozpad na dwie fazy: ciekłą i gazową lub dwie ciekłe różniące się składnikami. W tym drugim wypadku aby otrzymać łączne  $g(r)$  dla cząsteczek danego rodzaju należy posłużyć się (A.5) traktując  $N_i, \rho_i$  jako parametry danego składnika w  $i$ -tej fazie. Jeżeli, jak w tej pracy, interesuje nas łączna funkcja  $g_{HH}(r)$  to gdy zmianę gęstości faz towarzyszącą rozwarstwieniu można zaniedbać otrzymamy:

$$f_0 = \frac{\gamma(x_H^1 - x_H^2)^2}{(1 + \gamma)^2 x_H^1 x_H^2} \quad (\text{A.6})$$

gdzie  $x_H^i$  jest stężeniem ciężkiego składnika w  $i$ -tej fazie a  $\gamma$  stosunkiem całkowitej ilości ciężkich cząstek w obu fazach.

Na koniec zauważmy, że tendencja do „podnoszenia się”  $h$  dla dużych  $r$  powinna również pojawić się w przypadku wielkoskalowych fluktuacji gęstości w układzie monoskładnikowym. Jakkolwiek w tym wypadku powyższy opis może być traktowany tylko jakościowo i to dla odległości co najmniej kilka razy mniejszych od rozmiaru fluktuacji (odpowiednik (A.2)).

## WPLYW LICZBY CZĄSTEK NA CIŚNIENIE I GĘSTOŚĆ MAŁYCH UKŁADÓW

Odpowiednio blisko punktu krytycznego gęstość energii swobodnej ( $F/N$ ) małego układu staje się funkcją  $N$ . W dużej odległości od tego punktu funkcja ta, oznaczana dalej przez  $f(N, \rho)$ , jest jednak praktycznie niezależna od  $N$  i równa  $f(\infty, \rho)$ . Oznaczając gęstość takiego punktu odniesienia przez  $\rho_0$  możemy napisać, że przy ustalonej temperaturze:

$$f(N, \rho) - f(\infty, \rho) = - \int_{1/\rho_0}^{1/\rho} (p(N, \rho') - p(\infty, \rho')) d(1/\rho') \quad (\text{B.1})$$

gdzie  $p(N, \rho')$  oznacza ciśnienie układu o gęstości  $\rho'$  składającego się z  $N$  cząsteczek. Punktem odniesienia dla gazu jest  $\rho_0$  odpowiednio małe a dla cieczy na tyle duże aby efekty krytyczne były pomijalne. Tak więc z (B.1) wynika, że aby układ zachowywał się fizycznie (tzn.  $f(N, \rho) > f(\infty, \rho)$ ) w gazie  $p(N, \rho)$  powinno być wyższe a w cieczy niższe od  $p(\infty, \rho)$ . W pełni analogiczna sytuacja zachodzi również w przypadku układów symulowanych metodą NpT. Ponieważ przy  $T = \text{const.}$   $dG = Vdp$  więc analogiczny do (B.1) wzór na różnicę gęstości funkcji Gibbsa pokazuje, że przy tym samym ciśnieniu układ o zbyt małym  $N$  będzie miał objętość w przypadku cieczy mniejszą a gazu większą niż układ z  $N \rightarrow \infty$ . Należy również zauważyć, że rozpatrywany tu efekt powinien zachodzić nie tylko w okolicy punktu krytycznego. W ogólności efekt tego typu powinien pojawiać się w każdym obszarze w którym zbyt małe rozmiary układu powodują niefizyczną zależność danego potencjału termodynamicznego od  $N$  a odpowiednia zmiana parametrów termodynamicznych (np. wzrost ciśnienia dla cieczy) powoduje osłabienie tej zależności. Sytuacja taka zachodzi np. w rozpatrywanym w Rozdziale 5 obszarze rozwarstwienia.

Słuszność powyższych rozważań opiera się na założeniu, że równania termodynamiki spełnione są również dla układów o małym  $N$ . W przypadku gdy w wyniku symulacji otrzymujemy funkcję rozkładu typu (1.7) czy (1.8) interesujące nas równania będą zawsze ściśle gdyż wynikają z samej postaci tej funkcji (oczywiście potencjał termodynamiczny definiujemy poprzez sumę stanów). Cały efekt jest jednak niższego rzędu w  $N$  co przy wszelkich porównaniach wyników otrzymywanych z symulacji trzeba brać pod uwagę. W przypadku istnienia długozasięgowych korelacji (tak jak w okolicy VLECP) wpływ na wyniki mogą mieć również PWB a używając MD nie można zapomnieć również o tym, że hipoteza ergodyczna obowiązuje zapewne tylko z dokładnością do wyrazów niższego rzędu w  $N$ . Innym czynnikiem, który zazwyczaj nie jest brany pod uwagę jest fakt, że np. wzór na energię swobodną postaci:

$$F = -pV + \sum_i N_i \mu_i \quad (\text{B.2})$$

jest słuszny tylko z dokładnością do wyrazów niższego rzędu w  $N$  (w wypadku (B.2)  $O(1)$ ). Przyczyną tego jest nie tylko to, że obliczane  $p$  czy  $\mu_i$  mogą różnić się od odpowiednich pochodnych  $F$  (np. na skutek przyczyn podanych powyżej) ale również fakt, że (B.2) wyprowadza się<sup>52</sup> przy założeniu ekstensywności  $F$  co jest prawdziwe tylko z dokładnością do wyrazów niższego rzędu w  $N$ .

Efekty niższego rzędu w  $N$  są szczególnie silne w pobliżu obszarów krytycznych. Ale należy również pamiętać o samych definicjach wielkości termodynamicznych szczególnie w przypadku zespołu mikrokanonicznego. Aby to zobrazować rozważmy dwa symulowane dynamiką molekularną jednoskładnikowe (dla prostoty) układy NVE o identycznych  $\rho$ ,  $E/N$  i różnych  $N$ . Zgodnie z naszą intuicją własności lokalne tych układów powinny być identyczne. Tymczasem jest to prawda tylko z dokładnością do wyrazów niższego rzędu w  $N$ . Przyjmując np. termodynamiczną definicję temperatury:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (\text{B.3})$$

otrzymujemy<sup>35</sup>:

$$T = \frac{2}{(3N - 5)k \langle (E - U)^{-1} \rangle} \quad (\text{B.4})$$

co nie jest identyczne z definicją intuicyjną (zgodną również z NVT czy NpT):

$$T = \frac{2 \langle E - U \rangle}{3Nk} \quad (\text{B.5})$$

Poprawka bezpośrednio związana z różnicą między definicjami temperatury ((B.4) i (B.5)) przedstawiona jest w Dodatku C.

## DODATEK C

### POPRAWKA NA WYRAZY WYŻSZEGO RZĘDU W N

Równania wiążące  $\beta_T$  i  $\beta_p$  z zadawaną temperaturą  $T$  w symulacjach q-NVT (2.15) czy q-NpT (2.22) są słuszne z dokładnością do wyrazów niższego rzędu w  $N$ . Z dokładnej postaci  $W_{NVE}$  (2.7) bezpośrednio wynika, że bardziej poprawnym związkiem jest:

$$\beta_p = \beta_T = \frac{2}{(3N-5)kT} \quad (C.1)$$

W przeprowadzonych symulacjach posługiwano się (2.15), (2.22). W przypadku  $N \geq 10976$  różnica wynikająca z zaniedbania  $O(1/N)$  była praktycznie niezauważalna. Dla  $N = 1372$  jej skutek stał się jednak widoczny. Porównując (C.1) z (2.15) czy (2.22) łatwo pokazać, że parametry układu zgodne z (C.1) (nazywane tu rzeczywistymi i indeksowane przez  $r$ ) są trochę inne od przedstawianych:  $T_r$ ,  $p_r$ ,  $G_r^*/N = \sum x_i \mu_i^*$  i wynoszą:

$$T_r = T/(1 - \varepsilon) = T(1 + \varepsilon) + O(\varepsilon^2) \quad (C.2)$$

$$p_r = p + \rho k T \varepsilon \quad (C.3)$$

$$G_r^* = -NkT_r \sum_i x_i \ln(\langle \exp(-\varphi_i^T / kT_r) \rangle / \rho x_i) = (1 + \varepsilon)G^* - 2\varepsilon \langle U \rangle \quad (C.4)$$

gdzie:

$$\varepsilon = 5/(3N) \quad (C.5)$$

a wyprowadzając (C.4) skorzystano z<sup>40,68</sup>:

$$\sum_i x_i \langle \varphi_i^T \exp(-\beta \varphi_i^T) \rangle / \langle \exp(-\beta \varphi_i^T) \rangle = 2 \langle U \rangle / N \quad (C.6)$$

Aby porównać taki poprawiony punkt stanu z punktami których rzeczywista temperatura wynosi  $T$  trzeba przetransformować jego potencjał termodynamiczny. W tym celu w przypadku NVT do obliczonej z (C.3), (C.4) energii swobodnej  $F_r^* = G_r^* - p_r V$  trzeba dodać:

$$\Delta F^* = -S^*(T - T_r) = (3NkT/2 + \langle U \rangle + pV - G^*)\epsilon \quad (C.7)$$

W rezultacie dostajemy:

$$F_r^*(N, V, T) = F^* + (NkT/2 + pV - \langle U \rangle)\epsilon \quad (C.8)$$

Dla 1-4C1  $\langle U \rangle/N \approx -3.0$ . Teraz, po podstawieniu wartości liczbowych, okazuje się, że  $F/N$  dla 1C1 jest o 0.0006 większe niż dla 4C1. Trochę większa różnica pojawia się w ciśnieniu.

Posługując się:

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{N,V} = \rho kT - (\langle U \phi \rangle - \langle U \rangle \langle \phi \rangle) / (3VkT) \quad (C.9)$$

oszacowano z 4C1:  $T(\partial p/\partial T)_V = 1.13(3)$ . Tak więc po zredukowaniu (C.3) do  $kT = 1.250$  ciśnienie 1C1 wynosiłoby:

$$p_r \approx 0.1128 \quad (C.10)$$

Tak więc, ciśnienie 1C1 okazało się jeszcze trochę mniejsze niż prezentowane w Tabeli C1.



## LITERATURA

- 1 Allen M. P., Tildesley D. J.: *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987
- 2 Panagiotopoulos A. Z.: *Mol. Phys.* **61**, 813, 1987
- 3 Panagiotopoulos A. Z., Quirke N., Stapleton M., Tildesley D. J.: *Mol. Phys.* **63**, 527, 1988
- 4 Privman V. ed.: *Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems*, World Scientific, London, 1990
- 5 Wilding N. B., Bruce A. D.: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 193, 1992
- 6 Wilding N. B., Bruce A. D.: *J. Phys. Condes. Matter* **4**, 3087, 1992
- 7 Wilding N. B.: *Phys. Rev. E* **52**, 602, 1995
- 8 Panagiotopoulos A. Z.: *Int. J. Thermophys.* **15**, 1057, 1994
- 9 Stanley H. E.: *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1971
- 10 Huang K.: *Statistical Mechanics*, Willey, New York, 1963
- 11 Boublik T., Nezbeda I., Hlavaty K.: *Statistical Thermodynamics of Simple Liquids and Their Mixtures*, Academia, Praha 1980
- 12 Stecki J.: *Termodynamika statystyczna*, PWN, Warszawa 1971
- 13 Rowlinson J. S., Swinton F. L.: *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth, London, 1982
- 14 Evans M. W., Evans G. J.: *A Review and Computer Simulation of the Molecular Dynamics of a Series of Specific Molecular Liquids. w: Dynamical Processes in Condensed Matter, Advances in Chemical Physics 63, (ed. Evans M. W.) Wiley, New York, 1985*
- 15 Impey R. W., Madden P. A., Tildesley D. J.: *Mol. Phys.* **44**, 1319, 1981
- 16 Hansen J. P.: *Molecular-Dynamics Simulation of Coulomb Systems in Two and Three Dimensions. w: Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems, Proceedings of the Enrico Fermi Summer School, Varenna 1985, (ed. Ciccotti G., Hoover W. G.) North Holland, New York, 1986*
- 17 Fincham D., Heyes D. M.: *Recent Advances in Molecular-Dynamics Computer Simulation. w: Dynamical Processes in Condensed Matter, Advances in Chemical Physics 63, (ed. Evans M. W.) Wiley, New York, 1985*
- 18 Evans D. J.: *Nonequilibrium Molecular Dynamics. w: Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems, Proceedings of the Enrico Fermi Summer School, Varenna 1985, (ed. Ciccotti G., Hoover W. G.) North Holland, New York, 1986*
- 19 Verlet L.: *Phys. Rev.* **159**, 98, 1967
- 20 Press W. H., Flannery P. B., Teukolsky S. A., Vetterling W. T.: *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York, 1986
- 21 Quentrec B., Brot C.: *J. Comput. Phys.*, **13**, 430, 1973

- 22 Woodcock L. V.: Chem. Phys. Lett. **10**, 257, 1971
- 23 Hoover W. G.; Ladd A. J. C., Moran B.: Phys. Rev. Lett. **48**, 1818, 1982
- 24 Evans D.J.: J. Chem. Phys. **78**, 3297, 1983
- 25 Rubinowicz W., Królikowski W.: Mechanika teoretyczna, PWN, Warszawa, 1967
- 26 Evans D. J., Morris G. P.: Chem. Phys. **77**, 63, 1983
- 27 Andersen H. C.: J. Chem. Phys. **72**, 2384, 1980
- 28 Heyes D. M.: Chem. Phys. **82**, 285, 1983
- 29 Nose S.: Mol. Phys., **52**, 255, 1984
- 30 Haile J. M., Graben H. W.: J. Chem. Phys, 2412, 1980
- 31 Nose S.: J. Chem. Phys., **81**, 511, 1984
- 32 Hoover W. G.: Phys. Rev. **A31**, 1695, 1985
- 33 Nose S.: Mol. Phys. **57**, 187, 1986
- 34 Brańka A. C.: Mol. Phys. Rep. **10**, 7, 1995
- 35 Litniewski M.: J. Phys. Chem. **94**, 6472, 1990
- 36 Litniewski M.: J. Phys. Chem. **97**, 3842, 1993
- 37 Lebowitz J. L., Percus J. K., Verlet L.: Phys. Rev., **153**, 250, 1967
- 38 Wallace D. C., Straub G. K.: Phys. Rev. **27**, 2201, 1983
- 39 Fincham D., Ralston B. J.: Comput. Phys. Commun. **23**, 127, 1981
- 40 Widom B.: J. Chem. Phys. **39**, 2808, 1963
- 41 Gubbins K.E.: Application of Molecular Theory to Phase Equilibrium Predictions. w: Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations (ed. Sandler S. I.), M. Dekker Inc., New York, 1994
- 42 Powels J.G., Evans W. A. B., Quirke N.: Mol. Phys. **46**, 1347, 1982
- 43 Smit B., Frenkel D.: J. Phys. Condens. Matter, **1**, 8659, 1989
- 44 Fincham D., Quirke N., Tildesley D. J.: J. Chem. Phys. **84**, 4535, 1986
- 45 Frenkel D.: Free-Energy Computation and First-Order Phase Transitions. w: Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems, Proceedings of the Enrico Fermi Summer School, Varenna 1985, (ed. Ciccotti G., Hoover W. G.) North Holland, New York, 1986
- 46 Adams D. J.: Mol. Phys. **32**, 647, 1976
- 47 Moller D., Fisher J.: Mol. Phys. **69**, 463, 1990
- 48 Lotfi A., Vrabc J., Fischer J.: Mol. Phys. **76**, 1319, 1992
- 49 Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B.: Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1964
- 50 Barker J. A., Leonard P. J., Pome A.: J. Chem. Phys. **44**, 4206, 1966
- 51 Henderson D., Oden L.: Mol. Phys. **10**, 405, 1966

- 52 Gumiński K.: Elementy termodynamiki fenomenologicznej klasycznej. w: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1980
- 53 Rovere M., Heermann D. W., Binder K.: *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 7009, 1990
- 54 Mon K.K., Binder K.: *J. Chem. Phys.* **96**, 6989, 1992
- 55 Rovere M., Nielaba P., Binder K.: *Z. Phys. B – Condens. Matter* **90**, 215, 1993
- 56 Sengers J. V., Levelt Sengers J. M. H.: *Critical Phenomena in Classical Fluids*. w: *Progress in Liquid Physics* (ed. Croxter C.), Wiley, New York, 1978
- 57 Szydłowski H.: *Teoria pomiarów*, PWN, Warszawa, 1981
- 58 Levelt Sengers J. M. H.: *Thermodynamic Properties near the Critical State*. w: *Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids, Experimental Thermodynamics Vol. II* (ed. Le Neindre B., Vodar B.), Butterworths, Londodon, 1975
- 59 Angus S., Armstrong B., de Reuck K. M. ed.: *Carbon Dioxide, International Thermodynamic Tables of the Fluid State – 3*, Pergamon Press, Oxford, 1976
- 60 Ferrenberg A. M.; Landau D. P.: *Phys. Rev.* **B44**, 5081, 1991
- 61 Smit B.: *J. Chem. Phys.* **96**, 8639, 1992
- 62 Buchowski H.: *Termodynamika fazy jedno- i wieloskładnikowej*. w: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1980
- 63 Nakanishi K., Okazaki S., Ikari K., Higuchi T., Tanaka H.: *J. Chem. Phys.* **76**, 629, 1982
- 64 van Leeuwen M.E., Peters C.J., de Swaan Arons J., Panagiotopoulos A. Z.: *Fluid Phase Equil.* **66**, 57, 1991
- 65 Prigogine I., Defay R.: *Stability and Critical Phenomena, Chemical Thermodynamics*, Longmans, London, 1954
- 66 Reid C. R., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.: *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1977
- 67 Devenport A. J., Rowlinson J. S.: *Trans. Faraday Soc.* **59**, 79, 1963
- 68 Widom B.: *J. Phys. Chem.*, **86**, 869, 1982

## NIEKTÓRE OZNACZENIA UŻYWANE W PRACY

FSS	Finte Size Scaling
G-D	Gibbs – Duhem (równanie)
GEMC	Gibbs Ensemble Monte Carlo
L	długość krawędzi pudła
MC	Monte Carlo
MD	dynamika molekularna
NVT, NpT, NVE	stałe parametry układu (symulowanego)
NEMD	nierównowagowa dynamika molekularna
$p_{eq}$	ciśnienie równowagi ciecz-para
RST	równanie stanu: (3.17) - (3.19)
SF	Smit i Frenkel (praca lub wzór – Ref. 43)
$t_e$	całkowity czas ewolucji
$t_{eq}$	czas dochodzenia do równowagi
VLE	równowaga ciecz-para
VLECP	punkt krytyczny równowagi ciecz-para
$x_H, y_H$	ułamek molowy ciężkiego składnika w fazie: ciekłej (x), gazowej (y)
$\delta(a)$	błąd wartości „a” obliczony metodą CV (prezentowany w jednej z Tabel)

## TABELA C0

### Czysty gaz

$n_0$	Typ	kT	$\rho$	p	$\mu^*/kT$	$t_e / t_{eq}$	$\Delta_p$	$\Delta_\mu$
0	03V	1.2500	.195	.11404(9)	-2.7743(4)	16000.0/0.0		
1	33V	1.2250	.160	.10114(4)	-2.8432(4)	592.0/ 12.8	-0.2	0.3
2	33V	1.2375	.180	.10712(4)	-2.8084(3)	777.6/ 57.6	-0.7	0.0
3	64V	1.2500	.195	.11244(4)	-2.7782(2)	713.6/307.2	-0.5	0.8
4	33V	1.2500	.205	.11336(7)	-2.7749(4)	793.6/185.6	-1.7	1.0
5	33V	1.2500	.213	.11377(5)	-2.7734(3)	758.4/342.4	-2.2	0.8
6	33V	1.2700	.195	.11893(4)	-2.7406(3)	649.6/ 51.2	0.8	-0.8
7	33V	1.2700	.2075	.12040(9)	-2.7344(4)	393.6/ 96.0	-0.2	0.0
8	33V	1.2700	.225	.12177(14)	-2.7295(8)	131.2/ 0.0		
9	64V	1.2700	.240	.12307(14)	-2.7248(9)	92.8/ 22.4		
10	33V	1.2700	.255	.12339(15)	-2.7223(11)	73.6/ 0.0		
11	64V	1.2700	.270	.12366(12)	-2.7233(9)	70.4/ 3.2		
12	33V	1.2700	.285	.12421(15)	-2.7223(6)	153.6/ 0.0		
13	16V	1.2700	.300	.12428(12)	-2.7211(7)	214.4/ 0.0		

## TABELA C0a

	kT	$\rho$	$C_0$	$\xi$	$L/\xi$	$(\partial\rho/\partial p)_T$	$t_h$	$(\partial\rho/\partial p)_T^{mod}$
1C0	1.2250	.160	.667	2.40(12)	24.6	6.6(5)	222.7	6.4
2C0	1.2375	.180	.562	2.90(20)	19.5	9.0(8)	299.5	9.3
3C0	1.2500	.195	.478	3.47(23)	19.9	11.6(10)	404.0	11.2
4C0	1.2500	.205	.423	4.15(32)	13.1	15.5(15)	304.6	15.7
5C0	1.2500	.213	.437	4.2(5)	13.7*	16.9(26)	416.0	22.0
6C0	1.2700	.195	.597	2.40(23)	23.0	6.7(7)	230.4	7.3
7C0	1.2700	.2075	.486	3.05(25)	17.7	9.4(8)	236.0	9.4

\* – obliczone z (4.13)

## TABELA C1

### Czysta ciecz

$n_0$	Typ	kT	$\rho$	$p$	$\mu^*/kT$	$p_{eq}$	$\rho^g$	$\rho^l$	$t_e / t_{eq}$
0	03V	1.2500	.4400	.10770(20)	-2.7868(5)				25600.0/ 0.0
1	1V	1.2500	.4400	.11351(20)	-2.7770(7)	.11210	.1900	.4295	6400.0/ 0.0
2a	16V	1.2500	.4400	.11435(29)	-2.7723(10)	.11359	.2122	.4341	736.0/ 0.0
2b	16V	1.2500	.4400	.11548(23)	-2.7702(9)	.11358	.2121	.4250	960.0/ 0.0
3	16V	1.2500	.4400	.11574(17)	-2.7710(8)	.11292	.2023	.4180	1158.4/ 0.0
4	64V	1.2500	.4400	.11507(12)	-2.7710(3)	.11357	.2119	.4281	758.4/70.4
4'	64V	1.2500	.4400	.11521(20)	-2.7709(5)	.11348	.2106	.4263	758.4/473.6
5	64V	1.2375	.4750	.11138(13)	-2.8006(3)	.10728	.1815	.4598	358.4/ 0.0
6	64V	1.2375	.4620	.10778(14)	-2.8065(4)	.10739	.1826	.4605	355.2/38.4
7	16V	1.2250	.4849	.10104(25)	-2.8427(4)	.10135	.1613	.4856	1632.0/160.
8	64V	1.2250	.4849	.10164(22)	-2.8424(4)	.10114	.1600	.4838	320.0/ 0.0
9	32V	1.2125	.5038	.09518(27)	-2.8793(5)	.09550	.1447	.5043	582.4/ 0.0
10	16V	1.2000	.5215	.08982(45)	-2.9161(8)	.09000	.1314	.5217	448.0/ 0.0
11	16V	1.1875	.5363	.08362(45)	-2.9554(12)	.08478	.1203	.5372	256.0/ 0.0
12	16V	1.1750	.5505	.08037(45)	-2.9940(10)	.07940	.1092	.5499	256.0/ 0.0
13	16V	1.1500	.5745	.06946(50)	-3.0758(13)	.07037	.0936	.5749	256.0/ 0.0
14	16V	1.1250	.5965	.06221(50)	-3.1620(11)	.06164	.0796	.5963	256.0/ 0.0

## TABELA C1a

	kT	$\rho$	$C_0$	$\xi$	$L/\xi$	$(\partial p/\partial p)_T$	$t_h$	$\langle(\partial p/\partial p)_T\rangle$
4C1	1.2500	.4400	.103	3.75(28)	14.0	6.5(4)	316.8	7.9
5C1	1.2375	.4750	.063	2.8(3)	18.3	2.7(2)	208.0	3.7
6C1	1.2375	.4620	.079	3.40(25)	15.2	4.5(2)	256.0	4.0
7C1	1.2250	.4849	.063	2.8(3)	11.5	2.7(2)	838.4	2.2
8C1	1.2250	.4849	.061	2.8(2)	18.2	2.7(1)	288.0	2.2
9C1	1.2125	.5038	.042	2.3(3)	17.5	1.6(2)	134.4	1.4
10C1	1.2000	.5215				0.8(3)	454.4	1.0
11C1	1.1875	.5363				0.6(2)	320.0	0.8
12C1	1.1750	.5505				0.53(9)	256.0	0.6
13C1	1.1500	.5745				0.6(2)	256.0	0.4
14C1	1.1250	.5965				0.31(4)	256.0	0.3

## TABELA C0b

Wartości  $\mu_H^*$  dla ciężkiego składnika Typu I – IV wybranych ewolucji z Tabeli C0 ( $kT = 1.270$ )

		$\mu_H^*/kT$			
	$\rho$	I	III	IV	II
6C0	.195	-7.62(2)	-9.39(3)	-10.00(4)	-11.49(6)
8C0	.225	-8.23(4)	-10.20(7)	-10.90(9)	-12.26(8)
9C0	.240	-8.53(2)	-10.60(4)	-11.32(5)	–
11C0	.270	-9.07(4)	-11.32(7)	-12.09(8)	–
13C0	.300	-9.44(3)	-11.76(4)	-12.56(5)	–

## TABELA M0

Mieszanina (III:  $\epsilon_{HH} = 3.500$ , IV:  $\epsilon_{HH} = 3.800$ ,  $\sigma_{HH} = 1.552$ ),  $kT = 1.270$

$n_0$	Typ	$\rho$	$y_H(\%)$	$p$	$\mu_L^*/kT$	$\mu_H^*/kT$	$t_e / t_{eq}$
1	33V	.195	.040 <sup>IV</sup>	.11821(8)	-2.7426(8)	-17.96(6)	144.0/ 0.0
1	33V	.225	.040 <sup>IV</sup>	.12137(14)	-2.7326(8)	-18.99(11)	72.0/12.8
2	16V	.240	.073 <sup>III</sup>	.12231(18)	-2.7300(18)	-15.76(5)	155.2/19.2
3	33V	.255	.040 <sup>IV</sup>	.12279(18)	-2.7281(15)	-19.64(12)	72.0/ 0.0
4	16V	.270	.073 <sup>IV</sup>	.12218(24)	-2.7282(16)	-19.37(10)	216.0/32.0
5	33V	.285	.040 <sup>IV</sup>	.12306(23)	-2.7264(12)	-20.27(13)	156.8/16.0
6	33V	.300	.101 <sup>IV</sup>	.12210(21)	-2.7267(17)	-19.56(11)	128.0/32.0

indeks przy  $y_H$  to typ domieszki (Tabela 3.1)

## TABELA M1

Mieszanina ( $\epsilon_{HH} = 2.662$ ,  $\sigma_{HH} = 1.552$ ),  $kT = 1.270$

$n_0$	Typ	$x_H(\%)$	$p$	$\rho$	$\mu^*_L/kT$	$\mu^*_H/kT$	$p_{eq}$	$\rho^B$	$y_H(\%)$	$z^*_{HH-1}$	$t_e / t_{eq}$
1	64V	1.0	.1206(6)	.4725	-2.7339(11)	-15.812(10)	.1207	.216	.043	.052	38.4 <sup>n</sup>
2	64V	2.0	.1183(9)	.5050	-2.7445(12)	-15.515(13)	.1178	.190	.033	.027	38.4 <sup>n</sup>
3	64V	2.0	.1173(5)	.5020	-2.7441(10)	-15.490(14)	.1186	.196	.039	.065	46.4 <sup>n</sup>
4	16V	2.0	.1187(7)	.5040	-2.7430(9)	-15.492(13)	.1181	.193	.036	.075	169.6/0.0
5	64V	3.0	.1143(7)	.5230	-2.7535(9)	-15.349(18)	.1167	.183	.034	.017	38.4 <sup>n</sup>
6	16V	3.0	.1139(9)	.5215	-2.7545(15)	-15.325(35)	.1166	.183	.034	.045	89.6 <sup>n</sup>
7	16V	3.0	.1179(5)	.5230	-2.7464(8)	-15.316(11)	.1173	.187	.038	.041	217.6/0.0
8	16V	4.0	.1018(9)	.5275	-2.7748(13)	-15.189(20)	.1158	.178	.036	.049	137.6/9.6
9	16V	4.0	.1131(10)	.5325	-2.7614(10)	-15.208(14)	.1146	.172	.031	.039	243.2/0.0
10	16V	4.0	.1165(6)	.5340	-2.7541(11)	-15.180(9)	.1154	.176	.034	.047	516.8/0.0
11	16p	5.0	.1160	.5428(3)	-2.7592(17)	-15.091(18)	.1140	.168	.032	.014	168.0/0.0
12	16p	5.0	.1150	.5417(2)	-2.7632(11)	-15.075(15)	.1132	.165	.030	.022	419.2/0.0
13	16V	6.0	.0861(11)	.5390	-2.8109(18)	-14.982(29)	.1116	.158	.029	–	75.2 <sup>n</sup>
14	16V	6.0	.1089(9)	.5460	-2.7747(12)	-14.981(18)	.1124	.162	.031	.005	140.8/0.0
15	16V	6.0	.1165(6)	.5475	-2.7643(10)	-14.985(15)	.1123	.161	.031	.014	313.6/0.0
16	16p	7.0	.1120	.5490(2)	-2.7796(19)	-14.875(34)	.1098	.152	.028	–	142.4/0.0
17	16p	7.0	.1110	.5488(2)	-2.7803(17)	-14.912(22)	.1100	.152	.027	.003	211.2/0.0

## TABELA M2

Mieszanina ( $\epsilon_{HH} = 2.662$ ,  $\sigma_{HH} = 2.000$ ),  $kT = 1.270$

$n_0$	Typ	$x_H(\%)$	$p$	$\rho$	$\mu^*_L/kT$	$\mu^*_H/kT$	$p_{eq}$	$\rho^B$	$y_H(\%)$	$z^*_{HH-1}$	$t_e / t_{eq}$
1	64p	1.0	.1220	.4937(6)	-2.7280(27)	-22.14(10)	.1224	.232	.0058	–	33.6 <sup>n</sup>
2	64p	2.0	.1200	.5172(3)	-2.7431(30)	-21.56(14)	.1172	.184	.0029	–	28.8 <sup>n</sup>
3	64p	3.0	.1190	.5232(3)	-2.7468(24)	-21.39(12)	.1165	.180	.0030	–	38.4 <sup>n</sup>
4	16p	3.0	.1175	.5224(1)	-2.7512(9)	-21.52(11) <sup>30</sup>	.1157	.176	.0022	-.004	1600.0/0.0
5	64p	4.0	.1140	.5190(3)	-2.7770(30)	-22.5(15)	.1096	.150	.0003	–	35.2 <sup>n</sup>
6	16p	5.0	.1100	.5118(2)	-2.7995(15)	-20.64(22) <sup>68</sup>	.1054	.137	.0011	.000	396.8/12.8
7	64p	6.0	.1060	.5032(2)	-2.8249(27)	-20.63(44)	.1011	.125	.0007	–	32.0 <sup>n</sup>
8	64p	6.0	.1025	.5018(2)	-2.8328(24)	-20.37(33)	.1006	.125	.0008	–	48.0 <sup>n</sup>
9	64p	8.0	.0900	.4776(2)	-2.9204(38)	-19.4(8)	.0883	.099	.0007	–	22.4 <sup>n</sup>



TABELA M3

Mieszanina ( $\epsilon_{HH} = 3.500$ ,  $\sigma_{HH} = 1.552$ ),  $kT = 1.270$ ,  $p = 0.1215$ 

$n_0$	Typ	$x_H(\%)$	$\rho$	$\mu^*_L/kT$	$\mu^*_H/kT$	$p_{eq}$	$\rho^g$	$y_H(\%)$	$z^*_{HH-1}$	$t_e / t_{eq}$
1	64p	.35	.4292(n)	-2.7299(11)	-19.16(6)	.1219	.227	.014	–	70.4 <sup>n</sup>
2	16p	.65	.4561(14)	-2.7301(6)	-18.95(2)	.1218	.226	.016	.400	1440.0/0.0*
3	64p	1.0	.4860(n)	-2.7318(11)	-18.82(4)	.1209	.215	.014	–	116.8 <sup>n</sup>
4	16p	2.0	.5201(3)	-2.7302(7)	-18.85(3)	.1217	.226	.018	.272	1664.0/332.8
5	64p	3.0	.5479(n)	-2.7291(21)	-18.89(5)	.1222	.235	.022	–	33.6 <sup>n</sup>
6	11p	4.0	.5560(2)	-2.7304(9)	-18.85(3)	.1216	.224	.017	.133	1600.0/224.0
7	16p	5.0	.5665(2)	-2.7308(8)	-18.83(4) <sup>32</sup>	.1214	.221	.016	.110	1600.0/320.0
8	11p	6.0	.5740(n)	-2.7351(22)	-18.90(9)	.1196	.202	.009	–	304.0 <sup>n</sup>
9	16p	7.0	.5779(n)	-2.7321(13)	-18.89(6)	.1208	.214	.013	–	784.0 <sup>n</sup>
10	16p	8.0	.5784(1)	-2.7332(10)	-18.84(4)	.1204	.209	.012	.041	2048.0/192.0
11	64p	9.0	.5800(1)	-2.7347(14)	-18.83(8)	.1198	.203	.010	–	160.0 <sup>n</sup>
12	16p	10.0	.5780(1)	-2.7409(12)	-18.72(3) <sup>73</sup>	.1175	.186	.007	.012	2240.0/268.8
13	16p	11.0	.5763(1)	-2.7454(16)	-18.68(5)	.1159	.177	.006	–	640.0/0.0
14	11p	12.0	.5733(1)	-2.7493(14)	-18.69(8) <sup>60</sup>	.1147	.171	.005	.000	1600.0/0.0
15	33p	13.0	.5698(1)	-2.7576(33)	-18.69(14)	.1122	.160	.003	–	144.0/0.0

TABELA M3A

Mieszanina ( $\epsilon_{HH} = 3.500$ ,  $\sigma_{HH} = 1.552$ ),  $kT = 1.270$ ,  $p = 0.1215$ 

$n_0$	Typ	$x_H(\%)$	$\rho$	$\mu^*_L/kT$	$\mu^*_H/kT$	$p_{eq}$	$\rho^g$	$y_H(\%)$	$z^*_{HH-1}$	$t_e / t_{eq}$
1	1p	1.0	.4851(11)	-2.7309(9)	-18.90(3)	.1213	.220	.015	.166	3200.0/0.0
2	1p	2.0	.5229(7)	-2.7357(12)	-18.80(3)	.1192	.199	.009	.045	3200.0/0.0
3	1p	3.0	.5453(5)	-2.7359(15)	-18.77(2)	.1192	.199	.009	.044	3200.0/0.0
4	1p	4.0	.5605(4)	-2.7354(18)	-18.85(3)	.1194	.200	.009	.056	3200.0/0.0
5	1p	5.0	.5697(3)	-2.7349(14)	-18.86(3)	.1197	.202	.010	.019	6400.0/0.0
6	1p	7.0	.5781(3)	-2.7357(20)	-18.91(7)	.1194	.200	.008	.018	3200.0/0.0
7	1p	9.0	.5795(2)	-2.7375(31)	-18.71(5)	.1187	.195	.009	.012	3200.0/0.0
8	1p	11.0	.5761(2)	-2.7454(23)	-18.49(7)	.1159	.177	.007	-.009	3200.0/0.0
9	1p	13.0	.5698(1)	-2.7583(26)	-18.47(10)	.1120	.159	.004	-.010	3200.0/0.0

## TABELA M4

Mieszanina ( $\epsilon_{HH} = 3.800$ ,  $\sigma_{HH} = 1.552$ ),  $kT = 1.270$ ,  $p = 0.1215$

$n_0$	Typ	$x_H(\%)$	$\rho$	$\mu^*_L/kT$	$\mu^*_H/kT$	$p_{eq}$	$\rho^S$	$y_H(\%)$	$z^*_{HH-1}$	$t_e / t_{eq}$
1	33p	1.0	.4853(n)	-2.7316(9)	-19.96(4)	.1210	.215	.009	.302	480.0 <sup>n</sup>
2	16p	2.0	.5239(n)	-2.7290(17)	-20.06(5)	.1223	.233	.013	.295	657.6 <sup>n</sup>
3	11p	4.0	.5619(n)	-2.7277(14)	-20.09(10)	.1229	.246	.017	.231	747.2 <sup>n</sup>
4	64p	6.0	.5787(n)	-2.7231(13)	-20.17(6)				.129	505.6 <sup>n</sup>
5	16p	7.0	.5819(n)	-2.7182(14)	-20.17(5)				.086	1088.0 <sup>n</sup>
6	33p	9.0	.5864(n)	-2.7164(25)	-20.58(35) <sup>25</sup>				.030	329.6 <sup>n</sup>
7	16p	11.0	.5843(n)	-2.7249(36)	-19.99(16)	.1246	.297	.056	–	147.2 <sup>n</sup>
8	33p	13.0	.5781(n)	-2.7246(31)	-20.17(20)	.1248	.296	.046	–	201.6 <sup>n</sup>
9	11p	14.0	.5743(1)	-2.7323(32)	-20.17(27)	.1207	.212	.006	–	345.6 <sup>n</sup>
10	11p	15.0	.5699(1)	-2.7405(40)	-19.98(17)	.1176	.186	.004	–	352.0/0.0



B 330/99

## ERRATA

str. 49, 5 linia od góry

jest:  $L/\xi \approx 9.3$

powinno być:  $L/\xi \approx 8.9$

str. 63, 9 linia od góry

jest: Kształt cząsteczki CO<sub>2</sub> nie jest co prawda kulisty ale charakter oddziaływań międzycząsteczkowych ( $r^{-6}$ ) jest zgodny z naszym modelem.

powinno być: Kształt cząsteczki CO<sub>2</sub> nie jest co prawda kulisty ale charakter oddziaływań międzycząsteczkowych jest podobny do naszego modelu (cząsteczka ta ma również moment kwadrupolowy ale interesujące nas własności można zupełnie sensownie odtworzyć za pomocą samych oddziaływań typu dyspersyjnego<sup>44</sup>).

str. 66, 2 linia od góry

jest: przekracza 2.5 razy

powinno być: przekracza 3 razy

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.330/1999**



00000000275286