

## SYMULACYJNE I EKSPERYMENTALNE BADANIA CIECZY TWORZĄCYCH SZKŁA W OPARCIU O NOWĄ STRATEGIĘ EFEKTYWNEGO MODELOWANIA MOLEKULARNEGO

Niezaprzeczalnie powstanie pierwszego komputera można uznać za jeden z najbardziej przełomowych momentów minionego wieku. Spowodowane jest to nie tylko ogromnym zwiększeniem prędkości wykonywanych obliczeń, lecz również powstaniem zupełnie nowych metod badań. Jedną z nich są symulacje komputerowe, które aktualnie są powszechnie wykorzystywane do modelowania zachowań wielu fizycznych, chemicznych, biologicznych, meteorologicznych, jak również ludzkich układów. Ogromne znaczenie naukowe tej metody wynika z faktu iż jako jedyna łączy ona wyniki eksperymentalne z teoretycznymi przewidywaniami. Wyniki otrzymane za pomocą symulacji komputerowych modelowego układu są porównywane z wynikami eksperymentalnymi, weryfikując poprawność modelu. Z drugiej strony, wykorzystując pewne założenia, można otrzymać teoretyczny opis układu, prowadzący do wyników, których porównane z wynikami symulacji komputerowej dostarcza informacji o słuszności poczynionych założeń. Tak więc symulacje komputerowe są nierozłączną częścią nowoczesnej nauki.

Jednym z pierwszych badań, w których wykorzystano symulacje komputerowe, było modelowanie zachowania dynamiki cieczy. Interesujące jest jednak, że modelowe systemy, które badane były w połowie poprzedniego stulecia, do dzisiaj cieszą się zainteresowaniem naukowców. Są to tak zwane cieczyste proste, czyli systemy, których cząsteczki traktowane są jako sfery oddziałujące między sobą w sposób zależny wyłącznie od odległości między nimi. Warto zaznaczyć, że omówiona forma oddziaływań międzycząsteczkowych posiada silne teoretyczne podstawy, ponieważ popularny potencjał Lennarda-Jonesa jest przykładem potencjału cieczy prostych. W konsekwencji, teoretyczne podstawy cieczy prostych wraz z łatwością obliczeniową symulacji ich dynamiki sprawiają, że cieczyste proste w dalszym ciągu są chętnie wykorzystywane do badania natury wielu fizycznych procesów na najbardziej fundamentalnym poziomie - interakcji międzycząsteczkowych. Jednym z przykładów jest szeroko dyskutowane prawo skalowania gęstościowego. Zgodnie z tym konceptem, dynamiczne własności cieczy przechłodzonych np. czasy relaksacji strukturalnej, lepkość czy współczynniki dyfuzji ( $X$ ) można niezależnie od warunków termodynamicznych przeskalować na jedną wspólną krzywą, która spełnia równanie skalowania,  $f(X) = TV^\gamma$ ,  $T$  oznacza temperaturę,  $V$  objętość, natomiast  $\gamma$  jest stałą materiałową, której wartość bezpośrednio wynika z potencjału międzycząsteczkowego. Fakty iż skalowanie gęstościowe łączy międzycząsteczkowe interakcje z wielkościami makroskopowymi układu oraz, iż ponad sto różnych materiałów spełnia regułę skalowania sprawiają, że skalowanie gęstościowe jest aktualnie jedną z najczęściej badanych własności cieczy przechłodzonych. Interesujące jest jednak, że forma oddziaływań międzycząsteczkowych, która prowadzi to skalowania gęstościowego, implikuje jednocześnie równanie opisujące izotermiczną zależność ciśnienia od objętości. Równanie to posiada parametr  $\gamma_{EOS}$ , który również jest bezpośrednio powiązanych z potencjałem międzycząsteczkowym. Ponadto definicje obu parametrów implikują, że  $\gamma = \gamma_{EOS}$ . Jednakże w przypadku rzeczywistych materiałów równość pomiędzy wartościami obu parametrów nie została nigdy zaobserwowana, podczas gdy przypadku symulacji cieczy prostych, powyższa równość jest spełniona. Sprawia to, powstanie naturalnego pytania dotyczącego stopnia w jakim cieczyste proste mogą imitować zachowanie prawdziwych materiałów oraz powodu wystąpienia różnicy pomiędzy wynikami otrzymanymi dla modelowych i rzeczywistych układów.

W ramach projektu naukowego planujemy badać nowe modelowe, quasi-rzeczywiste układy – zaprojektowane w taki sposób, aby odzwierciedlały cechy rzeczywistych cząsteczek, które pomijane są w symulacjach cieczy prostych, utrzymując przy tym w jak największym stopniu prostotę standardowych modelowych układów. W konsekwencji prostota nowych układów umożliwi otrzymanie ich teoretycznych opisów (podobnie jak jest to możliwe w przypadku cieczy prostych) oraz zapewni minimalizację wpływów innych (nie badanych) własności wewnątrzcząsteczkowych. Bazując na nowych modelowych układach, będziemy badać w jaki sposób architektura molekuł, przestrzenny rozkład ich ładunku oraz ich sztywność wpływa na strukturalne, dynamiczne i termodynamiczne własności systemów. W tym kontekście warto zaznaczyć, że nasze wstępne badania sugerują, że strukturalna anizotropia cząsteczek jest odpowiedzialna za rozbieżności pomiędzy wartościami parametrów  $\gamma$  i  $\gamma_{EOS}$ . Biorąc powyższe wyniki pod uwagę, planujemy określić które wewnątrzcząsteczkowe własności są najbardziej istotne dla skalowania gęstościowego, krystalizacji, wzrostu dynamicznej heterogeniczności podczas ochładzania układu oraz innych fizycznych procesów, które są charakterystyczne dla cieczy przechłodzonych. Zatem, otrzymane wyniki umożliwią unifikację rezultatów otrzymanych dla cieczy prostych i rzeczywistych materiałów i w konsekwencji będą stanowić naturalny krok w przód, zmierzający do całkowitego zrozumienia natury badanych procesów.

Jednakże realizacja tych niezwykle ambitnych celów wymaga przeprowadzenia nie tylko obliczeniowych, lecz także eksperymentalnych badań. Dlatego w ramach projektu przeprowadzimy eksperymentalne weryfikacje wyników symulacji komputerowych. W tym celu, znajdziemy rzeczywiste substancje, różniące się między sobą głównie wybraną wewnątrzcząsteczkową własnością. Wybór ten zminimalizuje efekty innych własności molekuł i umożliwi eksperymentalne potwierdzenie uzyskanych wniosków. W konsekwencji, szczerze wierzymy, że planowane badania dostarczą wartościowych wskazówek do przewidywania fizycznych własności systemu, bazując wyłącznie na chemicznej strukturze cząsteczek. Zatem efekty projektu badawczego mogą stanowić kamień węgielny pod unifikację chemii i fizyki cieczy przechłodzonych.