

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Fluidumok fázisegyensúlyi és szerkezeti tulajdonságainak
statisztikus mechanikai vizsgálata

Szalai István



PANNON EGYETEM FIZIKA INTÉZET
VESZPRÉM
2010

Bevezetés

Az alkalmazott statisztikus mechanika egyik leggyorsabban fejlődő területe a komplex folyadékok szerkezeti és termodinamikai tulajdonságainak kutatása. Dolgozatomban komplex folyadékok alatt dipoláris molekuláris folyadékokat, mágneses fluidumokat, folyadékkristályos anyagokat és elektrolitoldatokat értek. Az ilyen folyadékok modellszintű vizsgálata az egyszerű fluidumok statisztikus mechanikája keretében a 60-as és a 90-es évek között kifejlesztett módszerek (integrálegyenletek, perturbációelméletek, sűrűségfukcionál-elméletek, Monte Carlo (MC) és molekuláris dinamikai (MD) szimulációs módszerek) alapján, illetve azok továbbfejlesztésével lehetséges. Bár az említett időszak a folyadékok statisztikus mechanikájának talán legtermékenyebb korszaka, a későbbiek során az alkalmazások szempontjából számos megoldatlan, kidolgozatlan kérdés, probléma merült fel.

Számomra izgalmas kihívást jelentett a molekuláris fluidumok, folyadékkristályok fázis-egyensúlyainak külső elektromos (mágneses) terekben való vizsgálata. Ilyen jellegű – mikroszkopikus modelleken alapuló – megbízható elméleti és szimulációs eredmények a 90-es évek közepéig nem álltak rendelkezésre. Ide tartozik a dipoláris folyadékok nemlineáris dielektromos effektusának mikroszkopikus modell alapján történő leírása is, amelyre végül egy évvel ezelőtt találtam megfelelő analitikus megoldást. A statisztikus termodinamikai perturbációelméletek nem megfelelő pontossága is régóta motiválja kutatásaimat, bár a számítógépek kapacitásának Moore-törvény szerinti növekedése lehet, hogy a jövőben szükségtelenné teszi ezen elméletek fejlesztését. Az alkalmazások szempontjából is fontos kutatási irány a mágneses folyadékok polidiszperzitásból adódó többlet-tulajdonságainak értelmezése és leírása. A tömbfázisú és a nanopórusokba zárt mágneses folyadékok globális fázisegyensúlyának vizsgálata is egyik aktív területe napjaink kutatásainak. Egy kissé eltérő, de annál fontosabb téma a nanopórusokba foglalt elektrolitoldatok transzporttulajdonságainak MD szimulációs vizsgálata, ami az ioncsatornák működésének mélyebb megértéséhez járulhat hozzá. Végül, de nem utolsósorban, mindig érdeklődve követtem a fázisegyensúlyok MC szimulációs módszereinek fejlesztésére irányuló kutatásokat, amelyekben munkatársaimmal együtt próbáltunk hatékonyan résztvenni.

A felsorolt témakörök kivétel nélkül a statisztikus termodinamika, az alkalmazott statisztikus mechanika tárgyköréhez tartoznak. Remélem, hogy a tématerületen folytatott 20 éves kutatómunkámmal néhány probléma megoldásával, kidolgozásával hozzájárultam a szakterület fejlődéséhez.

Elméleti munkám során mindig célkitűzésem volt, hogy eredményeimet lehetőleg zárt, analitikus formában fogalmazzam meg, és az így származtatott összefüggéseket számítógépes szimulációkkal vagy kísérleti eredményekkel összehasonlítva teszteljem. A szimulációs módszerek fejlesztésénél a modellrendszerek vizsgálata mellett célul tűztem ki a reális folyadékok fázisegyensúlyi tulajdonságainak minél pontosabb meghatározását is.

Alkalmazott módszerek

Elméleti kutatásaim során a referenciarendszerként alkalmazott fluidumok párkorrelációs függvényeit és termodinamikai tulajdonságait az MSA (mean spherical approximation) és a PY (Percus-Yevick) integrálegyenlet analitikus, illetve numerikus megoldásai alapján származtattam. Az összetett rendszereket a statisztikus mechanika perturbációelméleti (PT) és sűrűség-funkcionál-elméleti (DFT) közelítései alapján vizsgáltam. Fluidumok szerkezeti, termodinamikai és fázisegyensúlyi tulajdonságainak vizsgálatára különböző sokaságokon Monte Carlo szimulációs módszereket alkalmaztam és fejlesztettem ki. Egyensúlyi (EMD) és nemegyensúlyi (NEMD) molekuláris dinamikai szimulációs módszereket alkalmaztam a nanopórusokba zárt elektrolitoldatok vizsgálatára. Saját fejlesztésű MC, EMD, NEMD szimulációs, valamint PT, DFT numerikus programjaimat FORTRAN kódban készítettem.

Új tudományos eredmények

A tézispontok megfogalmazásánál törekedtem arra, hogy a társszerzőimmel közösen elért eredményekből csak azt vegyem figyelembe, ami saját eredményemnek számít, vagy amelyik kutatási eredmény elérésében meghatározó szerepem volt.

1. Dipoláris molekuláris fluidumok

1.1

Az MSA elmélet analitikus megoldása alapján vizsgáltam a dipoláris Yukawa-fluidum termodinamikai tulajdonságait, folyadék-gőz fázisegyensúlyát és dielektromos permittivitását [1, 2]. Számítási eredményeimet két perturbációelméleti közelítéssel és saját Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva megállapítottam, hogy a $0 \leq m^{*2} \lesssim 2$ dipólusmomentum tartományban az MSA elmélet megfelelő közelítést nyújt a folyadék-gőz fázisegyensúly, az állapotegyenlet és a dielektromos permittivitás számítására.

1.2

Megállapítottam, hogy Kalikmanov (1999) a dipoláris merevgömb-fluidum dielektromos permittivitásának dipóluserősség-függésére publikált eredményei helytelenek [3]. A hosszútávú dipólus-dipólus kölcsönhatást tartalmazó perturbációelméleti integrálok korrekt számítási módszerével kijavítottam Kalikmanov hibás egyenletét. Megmutattam, hogy a korrigált egyenlet a $\rho \rightarrow 0$ határesetben $O(y^4)$ rendben egzakt.

1.3

A külső elektromos térrel való kölcsönhatást perturbációként kezelve a Ruelle-féle algebrai perturbációelmélet keretében $O(E^4)$ rendben megadtam a dipoláris Yukawa (DY) fluidum szabadenergiájának – kis elektromos terekre (LF) érvényes – térerősség-függését [4]. A Yukawa-fluidum MSA elméletét alkalmazva nagy külső terek (HF) tartományában érvényes perturbációelméleti szabadenergia-összefüggést adtam a DY fluidum szabadenergiájának elektromos térerősség-függésére. Megmutattam, hogy elméleti közelítésem szerint a dipoláris Yukawa-fluidumok folyadék-gőz fázisegyensúlya $E \rightarrow \infty$ határesetben is stabil marad.

1.4

A Ruelle-féle algebrai perturbációelméletet kiterjesztettem többkomponensű fluidumokra [5]. Az elmélet alkalmazásaként vizsgáltam a dipoláris molekulák izomerizációs kémiai egyensúlyának külső elektromos terekben történő eltolódását, és többek között megállapítottam, hogy a külső elektromos tér a polárisabb izomer reakcióelegybeli feldúsulását eredményezi.

1.5

A dipoláris Yukawa-fluidum polarizációjának elektromos térerősség-függésére származtatott – MSA elméleten alapuló – új egyenletem alapján analitikus összefüggést adtam a nemlineáris dielektromos effektus leírására [6]. Monte Carlo szimulációs és kísérleti adatokkal összehasonlítva megmutattam, hogy az általam javasolt egyenlet megfelelő kvantitatív eredményeket szolgáltat a nemlineáris dielektromos permittivitásra.

1.6

A Stockmayer-kölcsönhatási párpotenciál dipoláris puhagömbi és Weeks–Chandler–Andersen-féle vonzó részre osztásával új perturbációelméleti közelítést javasoltam dipoláris fluidumok statisztikus termodinamikai leírására [7]. Megmutattam, hogy a Stockmayer-fluidum állapotegyenlete a Gubbins–Pople–Stell-féle (GPS) perturbációelméletnél pontosabban előállítható egy Lennard–Jones állapotegyenlet és a megfelelő MSA járulék összegeként. A Lennard–Jones és az MSA kompresszibilitási járulékok közti csatolást a Barker–Henderson-féle hőmérsékletfüggő merevgömb-átmérővel biztosítottam. A Lennard–Jones-fluidum állapotegyenletétől a HSK egyenletet választva új fizikai alapokon nyugvó, illesztett paramétert nem tartalmazó állapotegyenletet javasoltam a nagy sűrűségű Stockmayer-gázok leírására [8]. Elméleti eredményeimet Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva teszteltem.

1.7

A dipoláris puhagömbi fluidumok GPS perturbációelméleti leírását – a külső elektrosztatikus tér szabadenergia-járulékának figyelembevételére – a fluidum lineáris és nemlineáris dielektromos permittivitásaitól függő makroszkopikus taggal egészítettem ki [9]. A nemlineáris dielektromos permittivitás számítási nehézségeit a lineáris és nemlineáris dielektromos korrelációs tényezők közti Piekara–Kielich-féle szemiempirikus közelítést alkalmazva küszöböltem ki. A szabadenergia térerősség-függésére $O(E^6)$ -rendű közelítésemmel elméleti igazolást adtam Kusalik

elektrosztrikcióra vonatkozó molekuláris dinamikai eredményeire. Publikációnk megjelenésekor elsőként adtam elméleti leírást a folyadék-gőz fázisegyensúly kritikus állapotjelzőinek elektromos térerősség-függésére. Módszerünket többkomponensű fluidumelegyek elektromos térben történő leírására is kiterjesztettem, és megállapítottam, hogy a gyakorlatban is megvalósítható nagyságú elektromos terek kismértékben a fázisegyensúlyi összetételt is megváltoztatják [10].

2. Mágneses folyadékok

2.1

A ferrofluidumokra vonatkozó, a mágnesezettség lineáris mágneses térerősség-függésén alapuló és így csak a kis terek tartományában érvényes MSA elméletet sűrűségfukcionál-elméleti alapon kiterjesztettem a nagy mágneses terek tartományára. A dipoláris Yukawa-modell alapján könnyen kezelhető analitikus egyenleteket származtattam a mágneses folyadékok termodinamikai tulajdonságainak és mágnesezettségének külső mágneses terekben történő leírására [11]. Elméleti eredményeimet saját Monte Carlo szimulációs adataimmal hasonlítottam össze, és az elmélet és a szimulációk között nagyon jó egyezést találtam.

2.2

A HF közelítést kiterjesztettem polidiszperz mágneses fluidumok térerősségfüggő szabadenergiájának meghatározására. A szabadenergiából származtatott mágnesezettség vs. térerősség függvényt – a Weiss-féle effektív térerősség számítással kiegészítve – különböző polidiszperzitású rendszerekre Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva teszteltem, és jó egyezést találtam [12]. A mágnesezettségből $O(\chi_L^3)$ rendben egzakt mágneses szuszceptibilitási összefüggést származtattam a polidiszperz mágneses folyadékok leírására.

2.3

A perturbációelmélet elsőrendű HF közelítésén alapuló szabadenergia-függvényt származtattam a kétdimenziós mono- és polidiszperz mágneses folyadékfilmek vizsgálatára. NVT sóságon MC szimulációs adatokkal összehasonlítva, különböző termodinamikai állapotokban a térerősség függvényében vizsgáltam a mágnesezettségre vonatkozó közelítés jóságát [13].

2.4

A HF perturbációelméleti közelítést kiterjesztettem Q2D (kvázi-kétdimenziós) mágneses fluidum-filmek vizsgálatára. A PT első rendjében meghatároztam a mágneses tér szabadenergia-járulékának síkbeli és a síkra merőleges komponenseit. Polidiszperz rendszerre származtattam a mágnesezettség, majd a mágneses szuszceptibilitás megfelelő komponenseit. A mágnesezettség komponenseire származtatott egyenleteket MC szimulációs adatokkal összehasonlítva teszteltem, és elfogadható egyezést találtam. A 2D, Q2D és 3D mono- és polidiszperz mágneses szuszceptibilitásokra nyert elméleti összefüggéseket MC szimulációs adatokkal összehasonlítva megállapítottam, hogy adott skálázott dipóluserősségnél a mágneses szuszceptibilitás a részecskék szabadsági fokával és a polidiszperzitással egyaránt növekszik [14].

2.5

A ferromágneses részecskékre kemisorbeált stabilizáló rétegek részecske-részecske kölcsönhatást befolyásoló szerepének figyelembevételével új potenciálmodellt vezettem be a folyadék-gőzszerű fázisátalakulások vizsgálatára. Gibbs-sokaságú Monte Carlo szimulációs adatok alapján beláttam, hogy a polidiszperz fluidumok folyadék-gőzszerű fázisegyensúlyi görbéi adott hőmérsékleten a monodiszperz rendszeréhez képest lényegesen összeszűkülnek. Megállapítottam, hogy a mágneses térerősség növelésével a kritikus hőmérséklet a mono- és polidiszperz rendszerekre egyaránt növekszik, ami összhangban van a monodiszperz rendszerekre korábban nyert elméleti és szimulációs eredményeimmel [15]. Megállapítottam, hogy a mágneszettségi görbék a kétfázisú tartomány szomszédságában diszperzitás szempontjából a tömbfázishoz hasonló viselkedést mutatnak. Az izochor hőkapacitás diszperzitás-függésére a fázisegyensúlyi görbe szomszédságában anomális viselkedést tapasztaltam [16].

2.6

A Stockmayer-párpotenciált mágneses folyadékokra alkalmazva MMF (modified mean field) sűrűségfunkcionál-elméleti alapon meghatároztam a biner (bidiszperz) fluidum globális fázisdiagramjait [17]. A dipólusmomentumban, illetve méretben és dipólusmomentumban is bidiszperz rendszerek kétdimenziós fázisdiagramjai alapján háromdimenziós sematikus fázisdiagramokat szerkesztettem. Megállapítottam, hogy elsőrendű fázisátalakulások izotrop folyadék - izotrop gőz, izotrop folyadék - izotrop folyadék, ferromágneses folyadék - izotrop folyadék és ferromágneses folyadék - izotrop gáz fázisok között jöhetnek létre. Másodrendű fázisátalakulást izotrop fluidum és ferromágneses fluidum fázisok között találtam. A másodrendű fázisátalakulásokra jellemző kritikus vonalat (kritikus síkot) a Landau elmélet bidiszperz rendszerre történt adaptációja alapján határoztam meg.

2.7

A mágneses részecskék Stockmayer-párpotenciál szerinti kölcsönhatását feltételezve MMF sűrűségfunkcionál-elméleti alapon meghatároztam a párhuzamos falak (merev és vonzó) közé zárt inhomogén mágneses folyadékok fázisegyensúlyát [18]. Megmutattam, hogy mindkét faltípus megjelenése a folyadék-gőz kritikus hőmérséklet és az izotrop folyadék - ferromágneses folyadék trikritikus hőmérséklet csökkenését eredményezi. Beláttam, hogy a falak a folyadék-gőz fázisegyensúlyal szemben az izotrop folyadék - ferromágneses folyadék fázisegyensúlyt stabilizálják. Az egzakt numerikus eredményekkel összehasonlítva megmutattam, hogy a Kelvin-egyenlet még kis faltávolságokra is jó közelítést nyújt az izotrop gáz - ferromágneses folyadék fázisegyensúlyok kémiai potenciál szerinti eltolódására. Megmutattam, hogy az általam javasolt DFT alapján számolt fázisdiagramok topológiája ugyan megegyezik az irodalmi eredményekkel, a fázisok struktúráját azonban az elméletem sokkal realisabban adja vissza.

3. Folyadékkristályok

3.1

Az Onsager- és a Parsons–Lee-elméletek keretében vizsgáltam a liotrop folyadékkristályok izotrop-nematikus fázisátalakulásának elektromos (mágneses) térerősség-függését. Megállapítottam, hogy pozitív polarizálhatóság-anizotropiájú prolát szférikus hengerek esetén a kritikus pontban végződő elsőrendű fázisátalakulás két azonos szimmetriájú, de különböző rendezettségű fázis között jön létre [19]. Megmutattam, hogy negatív polarizálhatóság-anizotropiájú oblát szférikus hengerek alkotta fluidum esetén a trikritikus pontban végződő elsőrendű fázisátalakulás két különböző szimmetriájú és rendezettségű fázis között jön létre, ami a trikritikus pont felett másodrendű fázisátmenetté alakul [20]. Az Onsager-elmélet kétkomponensű kiterjesztésével pozitív polarizálhatóság-anizotropiára vizsgáltam a biner prolát (azonos átmérőjű, de különböző hosszúságú) hengerek alkotta fluidum izotrop-nematikus fázisátalakulásának elektromos (mágneses) térerősség-függését. Megállapítottam, hogy az elegyben a térkitöltési entrópia fázisstabilizáló hatása miatt a komponensek kritikus térerősségeit meghaladó térerősségek esetén is létrejöhet elsőrendű fázisátalakulás a paranematikus és nematikus fázisok között [21].

3.2

A Parsons–Lee (PL) elmélet kétdimenziós kiterjesztésével vizsgáltam a 2D folyadékkristályok másodrendű izotrop-nematikus fázisátalakulását. Kétdimenziós szférikus hengerekre, saját MC szimulációs adatokkal összehasonlítva megállapítottam, hogy a PL elmélet még az izotrop fázisban is pontosabb állapotegyenletet eredményez, mint a megfelelő skálázott részecske elmélet [22]. A részecskék effektív 2D térfogatának bevezetésével a PL elméletet kiterjesztettem konkáv alakzatok alkotta 2D fluidumok fázisegyensúlyainak leírására. Az elmélet alkalmazsaként, MC szimulációs adatokkal összehasonlítva megmutattam, hogy a kétdimenziós dimer és trimer gömbökre a kiterjesztett PL elmélet izotrop fázisban pontosabb a Boublik által származtatott skálázott részecske állapotegyenletnél. A diszperziós kölcsönhatási erők fázisegyensúlyi görbékre való hatásának vizsgálatára bevezettem a "potenciálvölgyel körülvett ellipszisek" párpotenciál-modelljét, és a PL elméletet a vonzó kölcsönhatás figyelembevételére egy perturbatív taggal egészítettem ki. Megállapítottam, hogy az így definiált párpotenciállal kölcsönható 2D részecskék másodrendű izotrop-nematikus fázisegyensúlya alacsony hőmérsékleteken elsőrendűvé alakulhat, illetve izotrop folyadék - izotrop gőz fázisegyensúly is megvalósulhat [23].

3.3

A kétdimenziós konkáv részecskékre kiterjesztett PL elmélet sikeréből kiindulva állapotegyenletet származtattam lineáris merevgömb-láncok izotrop és nematikus fázisainak leírására. Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva megmutattam, hogy az effektív térfogat alkalmazásával módosított PL elméletből származtatott állapotegyenlet pontos leírást eredményez a lineáris merevgömb-láncok elsőrendű izotrop-nematikus fázisátalakulási pontjaiban és azok környezetében [24].

3.4

A derékszögű potenciálvölgy (SW) fluidumok szabadenergia-függvényeinek alkalmazásával új skálázási módszert vezettem be a potenciálvölgyel körülvelt konvex test alakú részecskék szabadenergia-funkcionáljának meghatározására. Három ismert SW szabadenergia-függvény alkalmazásával, MC szimulációs adatokkal összehasonlítva megmutattam, hogy a módszer alkalmas a potenciálvölgyel körülvelt konvex test alakú részecskék alkotta fluidumok globális fázisegyensúlyi tulajdonságainak szemikvantitatív leírására [25].

3.5

A dipoláris Gay–Berne-párpotenciálon alapuló perturbatív DFT leírást javasoltam folyadék-kristályok mezofázisainak vizsgálatára [26]. Más szerzők szimulációs eredményeivel összehasonlítva bizonyítottam, hogy az elmélet $m^* \lesssim 2$ redukált dipólusmomentumokig megfelelő pontossággal írja le az elsőrendű izotrop-nematikus fázisegyensúlyt. Megmutattam, hogy a modell alapján nagy sűrűségeken a nematikus fázis másodrendű fázisátalakulás során ferroelektromos-nematikus fázissá alakulhat.

4. Számítógépes szimulációs módszerek fejlesztése fázisegyensúlyok vizsgálatára

4.1

Fischer és munkatársai módszerét továbbfejlesztve NpT sokaságon, elsősorban egykomponensű folyadék-gőz fázisegyensúlyok vizsgálatára, a kémiai potenciálok egy-egy alappont körüli nyomás és hőmérséklet szerinti harmadrendű Taylor-sorfejtésén alapuló Monte Carlo szimulációs módszert fejlesztettem ki [27]. Megmutattam, hogy a sorfejtési együtthatók (a kémiai potenciálok megfelelő differenciálhányadosai) sokaságátlagok formájában állíthatók elő. A két fázis kémiai potenciáljainak egyenlőségéből a Taylor-sorok Clapeyron-egyenlet alapján származtatott konvergencia-intervallumaiban meghatároztam a fázisegyensúlyi görbéket. A szimulációs módszert egy Lennard–Jones-fluidum fázisegyensúlyi adatainak meghatározásával teszteltem. A fluktuációs formulák alapján MC szimulációkkal LJ [28] és kétcentrumú LJ [29] modellekre meghatározott termodinamikai differenciálhányadosok (izobár hőkapacitás és hőtágulási tényező) numerikus értékeit LJ állapotegyenletek alapján származtatott adatokkal összehasonlítva ellenőriztem, és megfelelőnek találtam. Megmutattam, hogy dipoláris fluidumok esetén a sorfejtéses módszer alkalmas a dielektromos permittivitás folyadék-gőz fázisegyensúlyi görbe mentén történő MC szimulációs meghatározására [30]. Az NpT plusz teszt-részecske módszert etilén folyadék-gőz egyensúlyának és kalorikus tulajdonságainak leírására alkalmaztam [31], és a kísérleti adatokkal összehasonlítva pontos eredményeket kaptam. Az NpT plusz teszt-részecske módszert kiterjesztettem kétkomponensű rendszerek leírására, majd azt az etán-nitrogén rendszer folyadék-gőz egyensúlyának kísérleti adatokkal történő összehasonlításával teszteltem [32].

4.2

Fázisegyensúlyok külső (elektromos, mágneses) terekben történő MC szimulációs vizsgálatára bevezettem az NpTE plusz tesztrészecske módszert [33]. A Stockmayer-fluidum folyadék-gőz fázisegyensúlyának vizsgálata során megmutattam, hogy a kritikus hőmérséklet a külső térerősség növelésével szintén növekszik, és a fluidum normális dielektromos telítést mutat. NpTE sokaságú MC szimulációkkal a statisztikus hibahatáron belül igazoltam a Piekara–Kielich-féle szemiempirikus közelítés dipoláris fluidumokra való teljesülését.

4.3

Fázisegyensúlyok kanonikus sokaságon történő vizsgálatára kifejlesztettem a nyomás és a kémiai potenciál sűrűség és hőmérséklet szerinti Taylor-sorfejtésén alapuló NVT plusz tesztrészecske módszert [34]. A fluktuációs formulák alapján NVT sokaságú MC szimulációkkal LJ modellre [28] meghatározott termodinamikai differenciálhányadosok (az izochor hőkapacitás és a nyomás hőmérsékleti tényezője) numerikus értékeit LJ állapotegyenletek alapján származtatott adatokkal összehasonlítva ellenőriztem, és megfelelőnek találtam. A nyomás és kémiai potenciál függvények egyenlőségéből a Taylor-sorok Clapeyron-egyenlet alapján származtatott konvergencia-intervallumaiban meghatároztam a fázisegyensúlyi görbéket. Az NVT plusz tesztrészecske módszert két- és háromcentrumú LJ párpotenciálokkal modellezhető fluidumok folyadék-gőz fázisegyensúlyainak leírására alkalmaztam, és megállapítottam, hogy a módszer más szimulációs technikák eredményeivel összehasonlítva pontos adatokat szolgáltat [35, 36].

4.4

Nagykanonikus sokaságon a fázisok nyomásainak egy-egy alappont körüli hőmérséklet és kémiai potenciál szerinti Taylor-sorfejtésével MC szimulációs módszert dolgoztam ki elsősorban folyadék-gőz fázisegyensúlyok számítására [37]. A nyomásfüggvény sorfejtési együtthatóit az alappontokban végzett GC MC szimulációkkal határoztam meg. A két fázis nyomásainak egyenlőségéből a Taylor-sorok Clapeyron-egyenlet alapján származtatott konvergencia-intervallumaiban meghatároztam a fázisegyensúlyi görbéket. A szimulációk folyadékkoldali konvergenciáját a "cavity-biased" módszer adaptálásával javítottam [38]. A GC sokaságon bevezetett sorfejtéses MC szimulációs módszerünket kiterjesztettem többkomponensű, elsősorban folyadék-gőz fázisegyensúlyok vizsgálatára [39]. Egy- és többkomponensű módszerünket LJ fluidumokra más szerzők MC szimulációs eredményeivel összehasonlítva teszteltem, és a fázisegyensúlyi adatokra nagyon jó egyezést találtam.

5. Elektrolitok nanopórusokban

5.1

A hengeralakú pórusokba foglalt elektrolitoldatokra az RP (restricted primitive) modell alapján egyensúlyi molekuláris dinamikai (EMD) és nemegyensúlyi molekuláris dinamikai (NEMD) szimulációs módszerekkel a pórusugár függvényében meghatároztam az ionok diffúziós tényezőjét és egyenáramú fajlagos elektromos vezetését [40]. Megmutattam, hogy $c = 0,1$ M koncentrációnál a modell keretében a fajlagos vezetésnek a pórusugár függvényében $R \simeq 2,5\sigma$

pórusugárnál maximuma van. A szélsőérték kialakulását az effektív Coulomb-kölcsönhatás és a geometriai kényszer hatásának versengésével magyaráztam. NEMD szimulációs módszerrel vizsgáltam az RP elektrolitoldat váltakozó áramú vezetését, és megmutattam, hogy $R \simeq 1,5\sigma$ sugarú pórusokban a vezetés frekvenciafüggésének maximuma van [41]. A szélsőértéket a vékony nanocsövek elektromos vezetésének kapacitív jellegével magyaráztam.

5.2

Hengeralakú nanopórusban az SP (solvent primitive) elektrolitoldat modell alapján EMD és NEMD szimulációs módszerekkel vizsgáltam az ionok és az oldószer-részecskék diffúziós tényezőjét és az elektrolit fajlagos elektromos vezetését. Szimulációs módszerekkel igazoltam, hogy a diffúziós tényező és az elektromos vezetés erős pórusugár-függése ellenére a tömbfázisú elektrolitokra származtatott Nernst–Einstein-egyenlet nanopórusokban is érvényes marad [42]. Megmutattam, hogy a fajlagos elektromos vezetés frekvenciafüggésének kis pórusugarak esetén maximuma van [43, 44]. Igazoltam, hogy az EMD szimulációk során az autokorrelációs függvényből számolt fajlagos elektromos vezetés adatok jó közelítéssel megegyeznek a NEMD szimulációkból nyert direkt szimulációs eredményekkel.

5.3

Az oldószer-részecskékre a vízmolekulák SPC/E (extended simple point charge) modelljét, a KCl ionjaira töltött Lennard–Jones-párpotenciál-modellt alkalmazva EMD és NEMD szimulációs módszerekkel – különböző pórusugarak mellett – vizsgáltam a részecskék diffúziós tényezőjét, az oldat fajlagos vezetését és a pórusban kialakuló folyadékszerkezetet [45]. Megmutattam, hogy a pórusugár (geometriai kényszer) erősen befolyásolja az ionok hidratációs burkát, valamint azt, hogy a vízmolekulák a nem polarizálható fal szomszédságában igyekeznek úgy rendeződni, hogy dipólusmomentumuk párhuzamos legyen a pórus tengelyével. Megmutattam, hogy az $1,5\sigma \lesssim R \lesssim 5\sigma$ pórusugarakra az elektromos vezetés monoton növekvő függvénye a pórusugárnak. Beláttam, hogy a $5\sigma \lesssim R$ pórusugarakra a szimulációs eredmények gyakorlatilag visszaadják a megfelelő vizes KCl oldatok kísérletileg mért tömbfázisú fajlagos vezetését.

A tudományos eredmények hasznosíthatósága

Annak ellenére, hogy a jelen munkában összefoglalt eredmények alap kutatás jellegűek, a gyakorlati hasznosíthatóságuk szempontjából a következőket emelem ki:

A folyadék-gőz fázisegyensúlyok térfüggésének számítására vonatkozó elméleti összefüggéseim reális folyadékok fázisegyensúlyi görbéinek külső terekben való eltolódásának becslésére is alkalmasak.

A mágneses folyadékok mágnesezettségére és szuszeptibilitására származtatott analitikus egyenleteim segíthetik a kísérleti eredmények kiértékelését, részecskeparaméterek meghatározását.

A folyadékkristály-modellek fázisegyensúlyainak vizsgálata területén végzett munkám segítheti a valós anyagok, polimerek izotrop-nematikus fázisegyensúlyi viselkedésének kvantitatív leírását.

A javasolt szimulációs módszerek, ahogyan azt be is mutattam, alkalmasak reális folyadékok és folyadékelegyek folyadék-gőz egyensúlyának MC szimulációs meghatározására, így segíthetik az ipari fázisszeparációs eljárások tervezőmunkáját.

A nanopórusokba foglalt elektrolitoldatokkal kapcsolatos kutatásaim segítik az ioncsatornáknak lejátszódó transzportfolyamatok megértését, értelmezését.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Liszi Jánost, Siegfried Dietrich, Doug Henderson és Kwong-Yu Chan professzoroknak kutatásaim segítéséért és a közös publikációkban végzett munkájukért.

Kiemelt köszönet illeti Boda Dezső, Kristóf Tamás és Varga Szabolcs kollégáimat, társszerzőimet, akikkel a legtöbb problémát mindig megvitathattam, akik dolgozatomhoz is hasznos megjegyzéseket fűztek.

Ugyancsak köszönet illeti Kronome Gergely, Valiskó Mónika, Máté Zoltán, Nagy Sándor korábbi és jelenlegi PhD hallgatóimat, Kalmár Balázs, Lukács Tamás, Gábor András korábbi és jelenlegi kollégáimat a közösen végzett munka öröméért.

Kutatásaimat a K61314, TO38239, TO25884, TO4210 számú OTKA témák és a Széchenyi István ösztöndíj támogatták.

Végül említve, de annál fontosabbnak tartva, hálás vagyok családomnak azért, mert biztosították munkámhoz a nyugodt hátteret.

Irodalomjegyzék

- [1] Henderson D., Boda D., Szalai I., Chan K-Y., The mean spherical approximation for a dipolar Yukawa fluid. 1999, *J. Chem. Phys.* **110**, 7348.
- [2] Szalai I., Henderson D., Boda D., Chan K-Y., Thermodynamics and structural properties of the dipolar Yukawa fluid. 1999, *J. Chem. Phys.* **111**, 337.
- [3] Szalai I., Chan K-Y., Henderson D., Comment on "Algebraic perturbation theory for polar fluids". 2000, *Phys. Rev. E* **62**, 8846.
- [4] Szalai I., Chan K-Y., Tang Y. W., Theoretical investigation of the vapour-liquid equilibrium and dielectric properties of dipolar Yukawa fluids in an external field. 2003, *Molec. Phys.* **101**, 1819.
- [5] Kronome G., Szalai I., Liszi J., Algebraic perturbation theory for dipolar fluid mixtures in a weak external field. Application for isomerization equilibria. 2002, *J. Chem. Phys.* **116**, 2067.
- [6] Szalai I., Nagy S., Dietrich S., Nonlinear dielectric effect of dipolar fluids. 2009, *J. Chem. Phys.* **131**, 154905.
- [7] Kronome G., Liszi J., Szalai I., A mean spherical approximation based perturbation theory equation of state for Stockmayer fluids. 1997, *JCS Faraday Trans.* **93**, 3053.
- [8] Szalai I., Kronome G., Lukács T., New equation of state for Stockmayer gases. 1997, *JCS Faraday Trans.* **93**, 3737.
- [9] Boda D., Szalai I., Liszi J., Influence of static electric field on the vapour-liquid coexistence of dipolar soft-sphere fluids. 1995, *JCS Faraday Trans.* **91**, 889.
- [10] Boda D., Kalmár B., Liszi J., Szalai I., Fluid-fluid equilibrium of mixture of non-polar and dipolar hard spheres in an applied field. 1996, *JCS Faraday Trans.* **92**, 2709.
- [11] Szalai I., Dietrich S., Magnetization and susceptibility of ferrofluids. 2008, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 204122.
- [12] Kristóf T., Szalai I., Magnetic properties and structure of polydisperse ferrofluid models. 2003, *Phys. Rev. E* **68**, 041109.
- [13] Kristóf T., Szalai I., Magnetization of two-dimensional magnetic fluids. 2008, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 204111.

- [14] Kristóf T., Szalai I., Magnetic properties in monolayers of a model polydisperse ferrofluids. 2005, *Phys. Rev. E* **72**, 041105.
- [15] Kristóf T., Liszi J., Szalai I., Phase separation in model polydisperse ferrofluids. 2004, *Phys. Rev. E* **69**, 062106.
- [16] Kristóf T., Liszi J., Szalai I., Heat capacity in a model polydisperse ferrofluids with narrow particle size distribution. 2005, *Phys. Rev. E* **71**, 031109.
- [17] Szalai I., Dietrich S., Global phase diagrams of binary dipolar fluid mixtures. 2005, *Molec. Phys.* **103**, 2873.
- [18] Szalai I., Dietrich S., Phase transitions and ordering of confined dipolar fluids. 2009, *Eur. Phys. J. E* **28**, 347.
- [19] Varga S., Jackson G., Szalai I., External field induced paranematic-nematic phase transitions in rod-like systems. 1998, *Molec. Phys.* **93**, 377.
- [20] Varga S., Kronome G., Szalai I., External field induced tricritical phenomenon in the isotropic-nematic phase transition of hard non-spherical particle systems. 2000, *Molec. Phys.* **98**, 911.
- [21] Varga S., Szalai I., Phase diagrams of binary mixtures of hard rods in an external orientation field. 2000, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1955.
- [22] Varga S., Szalai I., Parsons-Lee theoretical and simulation study of two-dimensional hard-body fluids. 2000, *J. Molec. Liquids* **85**, 11.
- [23] Varga S., Szalai I., Phase transitions of hard ellipses and hard ellipses with circular square-wells based upon density functional theory. 1998, *Molec. Phys.* **95**, 515.
- [24] Varga S., Szalai I., Modified Parsons-Lee theory for fluids of linear fused hard sphere chains. 2000, *Molec. Phys.* **98**, 693.
- [25] Varga S., Williamson D., Szalai I., Square-well fluid based decoupling approximation for system of hard non-spherical particles with spherical square-wells. 1999, *Molec. Phys.* **96**, 1695.
- [26] Varga S., Szalai I., Liszi J., Jackson G., A study of orientational ordering in a fluid of dipolar Gay-Berne molecules using density-functional theory. 2002, *J. Chem. Phys.* **116**, 9107.
- [27] Boda D., Liszi J., Szalai I., An extension of the NpT plus test particle method for the determination of the vapour-liquid equilibria of pure fluids. 1995, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 140.
- [28] Boda D., Lukács T., Liszi J., Szalai I., The isochoric-, isobaric- and saturation heat capacities of the Lennard-Jones fluid from equations of state and Monte Carlo simulations. 1996, *Fluid Phase Equilibria* **119**, 1.
- [29] Kronome G., Kristóf T., Liszi J., Szalai I., Heat capacities of two-centre Lennard-Jones fluid from NpT ensemble Monte Carlo simulations. 1999, *Fluid Phase Equilibria* **155**, 157.

- [30] Boda D., Liszi J., Szalai I., Dielectric constant of a Stockmayer fluid along the vapour-liquid coexistence curve. 1995, *Molec. Phys.* **85**, 429.
- [31] Kronome G., Liszi J., Szalai I., Monte Carlo simulation of some thermophysical properties of two-centre Lennard-Jones fluids along the vapour-liquid equilibrium curve. 1998, *Molec. Phys.* **93**, 279.
- [32] Kronome G., Szalai I., Wendland M., Fischer J., Extension of the NpT + test particle method for the calculation of phase equilibria of nitrogen + ethane. 2000, *J. Molec. Liquids* **85**, 237.
- [33] Boda D., Winkelmann J., Liszi J., Szalai I., Vapour-liquid equilibrium of Stockmayer fluids in applied field. Application of the NpTE plus test particle method and perturbation theory. 1996, *Molec. Phys.* **87**, 601.
- [34] Szalai I., Liszi J., Boda D., The NVT plus test particle method for the determination of the vapour-liquid equilibria of pure fluids. 1995, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 214.
- [35] Kristóf T., Liszi J., Szalai I., Determination of vapour-liquid equilibria of two-centre Lennard-Jones fluids in the canonical ensemble. 1996, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1363.
- [36] Kristóf T., Liszi J., Szalai I., Vapour-liquid equilibria for a model of liquid carbon disulphide. 1996, *Molec. Phys.* **98**, 931.
- [37] Boda D., Liszi J., Szalai I., A new simulation method for the determination of the vapour-liquid equilibria in the grand canonical ensemble. 1996, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 474.
- [38] Boda D., Chan K-Y., Szalai I., Determination of vapour-liquid equilibrium using cavity-biased grand canonical Monte Carlo method. 1997, *Molec. Phys.* **92**, 1067.
- [39] Boda D., Kristóf T., Liszi J., Szalai I., A new simulation method for determination of phase equilibria in mixtures in the grand canonical ensemble. 2001, *Molec. Phys.* **99**, 2011.
- [40] Tang Y. W., Szalai I., Chan K-Y., Diffusivity and conductivity of primitive model electrolyte in nanopore. 2001, *Molec. Phys.* **99**, 309.
- [41] Tang Y. W., Szalai I., Chan K-Y., Non-equilibrium molecular dynamics simulation study of the frequency dependent conductivity of a primitive model electrolyte in nanopore. 2002, *Molec. Phys.* **100**, 1497.
- [42] Tang Y. W., Szalai I., Chan K-Y., Diffusivity and conductivity of solvent primitive model electrolyte in a nanopore by equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulation. 2001, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9616.
- [43] Tang Y. W., Chan K-Y., Szalai I., One-dimensional capacitance behaviour of electrolytes in a nanopore. 2003, *Nano Letters* **3**, 217.
- [44] Chan K-Y., Tang Y. W., Szalai I., Ion transport in simple nanopores. 2004, *Mol. Sim.* **30**, 81.
- [45] Tang Y. W., Chan K-Y., Szalai I., Structural and transport properties of an SPC/E electrolyte in a nanopore. 2004, *J. Phys. Chem. B* **108**, 18204.

A tézispontokban nem említett, de a témakörhöz kapcsolódó saját publikációk

- Máté Z., Szalai I., Heat capacities of Stockmayer fluids from Monte Carlo simulations and perturbation theory. 2010, *Fluid Phase Equilibria* **289**, 54.
- Máté Z., Szalai I., Heat capacities of dipolar fluids: Ferromagnetic colloids. 2008, *J. Phys.: Condensed Matter* **20**, 204112.
- Gábor A., Szalai I., Electric field dependence of phase equilibria of binary Stockmayer fluid mixtures. 2008, *Molec. Phys.* **106**, 1093.
- Dobra S., Szalai I., Varga S., Ordering transition and demixing of a binary mixture of thick and thin rodlike molecules in the presence of an external field. 2006, *J. Chem. Phys.* **125**, 074907.
- Valiskó M., Boda D., Liszi J., Szalai I., A systematic Monte Carlo simulation and renormalized perturbation theoretical study of the dielectric constant of polarizable Stockmayer fluids. 2003, *Molec. Phys.* **101**, 2309.
- Boda D., Kristóf T., Liszi J., Szalai I., The extrapolation of the vapour-liquid equilibrium curves of pure fluids in the isothermal Gibbs ensemble. 2002, *Molec. Phys.* **100**, 1989.
- Valiskó M., Boda D., Liszi J., Szalai I., The dielectric constant of polarizable fluids from the renormalized perturbation theory. 2002, *Molec. Phys.* **100**, 3239.
- Valiskó M., Boda D., Liszi J., Szalai I., Relative permittivity of dipolar liquids and their mixtures. Comparison of theory and experiment. 2001, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2995.
- Kristóf T., Boda D., Szalai I., Henderson D., A Gibbs ensemble Monte Carlo study of phase coexistence in the Solvent Primitive Model. 2000, *J. Chem. Phys.* **113**, 7488.
- Valkai S., Liszi J. and Szalai I., Volumetric data from light scattering and perturbation theory for carbon tetrachloride, chloroform and dichloromethane. 1999, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 691.
- Valiskó M., Valkai S., Liszi J., Szalai I., Measurement of the ratio of isothermal compressibility to the square of isotropic expansivity of acetonitrile by Rayleigh light scattering. 1999, *Z. Phys. Chem.* **210**, 257.