

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Fluidumok fázisegyensúlyi és szerkezeti tulajdonságainak
statisztikus mechanikai vizsgálata

Szalai István



PANNON EGYETEM FIZIKA INTÉZET
VESZPRÉM
2010

Bevezetés

Disszertációmban a fluidumok statisztikus mechanikája (statisztikus termodinamikája) területén végzett kutatásaink eredményeit foglaljuk össze. A statisztikus mechanika feladata többek között az, hogy a részecskék (atomok, molekulák, nanorészecskék) mikroszkopikus kölcsönhatásai ismeretében egzakt és közelítő módszereket biztosítson az anyag makroszkopikus tulajdonságainak meghatározására. Fontos már az elején tisztáznunk, hogy dolgozatunkban csak a klasszikus statisztikus mechanika eszköztárával operálunk, nem vizsgálunk olyan jelenségeket, amelyek mikroszkopikus szinten csak a kvantummechanika alapján értelmezhetők. A fluidumokat olyan termodinamikai körülmények között vizsgáljuk, amelyek esetén a kvantumhatások (kvantumkorrekciók) elhanyagolhatók.

A folyadékok szerkezeti szempontból a tökéletesen rendezetlen ideális gázok és a tökéletesen rendezett ideális kristályok között foglalnak helyet. A két szélső eset viszonylag egyszerűen kezelhető, és a megfelelő modellekre a statisztikus mechanika fejlődése során többször születtek egzakt és közelítő megoldások. Más a helyzet a folyadékokkal kapcsolatban, amelyek esetén az állapotösszeg meghatározására nem ismertek olyan 3D modellek, amelyekre egzakt megoldásaink lennének. (Fontos megemlítenünk, hogy ennek ellenére dolgozatunkban többször hivatkozunk egzakt megoldásokra, de ezek nem az állapotösszeg, hanem pl. a párkorrelációs függvények közelítésére származtatott integrálegyenletek (Percus–Yevick, MSA stb.) megoldása szintjén értendők.) A folyadékok statisztikus mechanikája területén az analitikus (közelítő) elméletek legtermékenyebb időszaka a 60-as évektől a 90-es évekig tartott. Ez természetesen korrelációba hozható a számítógépek elterjedésével, amelyek lehetőséget nyújtottak az egyre bonyolultabb számítások elvégzésére. A különböző Monte Carlo (MC) és molekuláris dinamikai (MD) szimulációs módszerek kialakulásával lehetőség nyílt az elméleti eredmények szimulációs tesztelésére is. Mára a helyzet visszájára fordult, a nagy kapacitású számítógépek elterjedésével relatíve kevesebb kutató dolgozik az elméleti kutatások területén, és egyre többen foglalkoznak a folyadékok szerkezetének számítógépes szimulációs vizsgálatával.

Dolgozatunkban az utóbbi 15 év fluidumok statisztikus mechanikája területén végzett alapkutatásaink válogatott eredményeit foglaltuk össze.

Az első fejezetben a dolgozat témakörének megértését könnyítő statisztikus mechanikai alapokat ismertetjük. Ebbe a fejezetbe került a kutatásaink során alkalmazott mikroszkopikus kölcsönhatási modellpotenciálok (párkölcsönhatási modellek) ismertetése is. Dolgozatunkban az elektromosság és a mágnesesség alapvető formuláit Gauss-féle CGS-rendszerben fogalmaztuk meg. A dolgozat 1-5. fejezetében idézett termodinamikai tulajdonságok mindig konfigurációs termodinamikai tulajdonságokat jelentenek, de a tömörebb fogalmazás érdekében, ahol ez nem vezet félreértésekhez, ott ezt külön nem jelöljük.

A saját eredmények ismertetésére a 2-6. fejezetekben kerül sor. Az egyes fejezetek, a szűkebb szakterületnek megfelelően, szintén az elméleti alapok és az irodalmi eredmények

ismertetésével kezdődnek, majd a saját eredmények leírásával folytatódnak. Elméleti eredményeinket a legtöbb esetben más szerzők Monte Carlo vagy molekuláris dinamikai szimulációs eredményeivel összehasonlítva teszteltük. Amennyiben a szimulációs adatok is saját eredmények, azt külön megemlítjük. Minden egyes fejezetet a saját eredmények tömör összefoglalásával zárunk le.

A 2. fejezetben az elektrosztatikus dipólusmomentummal rendelkező dipoláris molekuláris fluidumok termodinamikai és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata területén elért eredményeinket foglaljuk össze. A dielektromos állandó vagy relatív permittivitás megnevezések helyett az angolszász szakirodalomban használatos "dielektromos permittivitás" kifejezést használjuk. A relatív permittivitás vagy permittivitás elnevezéseket szakterületünkön nem érezzük eléggé elterjedtnak, egy "állandó" elektromos térerősség- vagy sűrűségfüggéséről beszélni pedig ellentmondásos. A fejezet nagy része a dipoláris fluidumok MSA (mean spherical approximation) megoldásának referenciarendszerként való alkalmazásairól szól.

A 3. fejezetben a mágneses folyadékok vizsgálata területén elért elméleti eredményeinket foglaljuk össze. Ez a fejezet legújabb kutatási területünk már publikált eredményeit ismerteti. A témakör fontosságát jelzi, hogy napjainkban a mágneses folyadékok egyre több csúcstechnológiai alkalmazásával találkozhatunk. A párhuzamos falak közé zárt mágneses folyadékokkal kapcsolatos eredmények is ebbe, az egyébként tömbfázisú fluidumokkal foglalkozó fejezetbe kerültek.

A 4. fejezetben a modell-folyadékkristályok izotrop-nematikus fázisátalakulásainak vizsgálata során elért eredményeinket foglaljuk össze. Ebben a részben külön figyelmet szentelünk a külső elektromos és mágneses terek izotrop-nematikus fázisegyensúlyra gyakorolt hatására, ami a gyakorlati alkalmazások szempontjából is fontos eredményekre vezethet.

Az 5. fejezetben a fázisegyensúlyok Monte Carlo szimulációs vizsgálatára kifejlesztett módszereinket és az azokkal elért eredményeinket – más szerzők szimulációs és kísérleti adataival összehasonlítva – mutatjuk be. Talán ez a fejezet áll a legközelebb az alkalmazásokhoz, hiszen ahogy ezt be is mutatjuk, az általunk kifejlesztett módszerek alkalmasak konkrét folyadékok, folyadékelegyek fázisegyensúlyainak szimulációs meghatározására is.

A 6. fejezet a hengeres nanopórusokba foglalt elektrolitoldatok transzport és szerkezeti tulajdonságaira molekuláris dinamikai szimulációs módszerekkel nyert eredményeinket mutatja be. A fejezet különlegessége, hogy nem tömbfázisú, hanem "confined" rendszerekre vonatkozó eredményeket tartalmaz.

Jelölések és rövidítések jegyzéke

Fizikai állandók:

$h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js
 $k_B = 1,38062 \times 10^{-23}$ J/K
 $R = 8,31434$ J mol⁻¹K⁻¹
 $N_A = 6,02217 \times 10^{23}$ mol⁻¹

Planck-állandó
 Boltzmann-állandó
 gázállandó
 Avogadro-állandó

Latin betűs jelölések:

B	második viriálegyüttható
c	direkt korrelációs függvény
	koncentráció
C	komponensek száma egy elegyben
	redukált koncentráció
D	diffúziós tényező
E	elektromos térerősség
f_M	Mayer-féle függvény
F	szabadenergia
g	párkorrelációs függvény
G	Kirkwood-faktor
h	teljes korrelációs függvény
$\mathcal{H}$	Hamilton-függvény
H	entalpia
H	mágneses térerősség
J	áramsűrűség
L	centrum távolság többcentrumú kölcsönhatásoknál
$\mathcal{L}$	Langevin-függvény
$\mathbf{m}$	dipólusmomentum (elektro- vagy magnetosztatikus)
$\mathbf{M}$	mágnesezettség
M_s	telítési mágnesezettség
N	részecskeszám
p	nyomás
P	valószínűségi sűrűségfüggvény
$\mathbf{P}$	polarizáció
$\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{ij}$	két részecske középpontjait összekötő vektor
R_p	nemlineáris dielektromos korrelációs tényező
S	nematikus fázis rendparaméter
T	hőmérséklet
t	idő
U	teljes kölcsönhatási energia
u	külső tér potenciálja
V	térfogat
w	kölcsönhatási párpotenciál
	külső tér potenciálja
W	mechanikai viriál
x	móltört
X	hiperviriál
y	dipóluserősség
z	kompresszibilitási tényező

Görög betűs jelölések:

α	egy részecske orientációs eloszlásfüggvény
$\beta = 1/(k_B T)$	reciprok hőmérséklet
Γ	gamma függvény
ϵ	dielektromos permittivitás (relatív permittivitás)
	kölcsönhatási párpotenciál energia-paraméter
η	kitöltési tényező
κ	fajlagos elektromos vezetés
λ	párpotenciál paraméter
Λ	de Broglie hullámhossz
μ	kémiai potenciál
$\rho = N/V$	részecskeszám-sűrűség
σ	részecske átmérő, kölcsönhatási párpotenciál méretparaméter
τ	idő
χ	kezdeti mágneses szuszceptibilitás
χ_L	Langevin-féle szuszceptibilitás
ω	(χ, ϕ, θ) Euler szögek, vagy (ϕ, θ) térszög
Ω	nagykanonikus potenciálfüggvény

Rövidítések:

2CLJ	kétcentrumú Lennard–Jones
2D	kétdimenziós
3D	háromdimenziós
CS	Carnahan–Starling
DFT	"density functional theory" sűrűségfunkcionál-elmélet
GB	Gay–Berne
GC	grand canonical (ensemble)
GPS	Gubbins–Pople–Stell
HS	merevgömb (hard sphere)
HSK	Haar–Shenker–Kohler
JZG	Johnson–Zollweg–Gubbins (állapotegyenlet)
LJ	Lennard–Jones
MC	Monte Carlo (szimulációs módszer)
MD	molekuláris dinamika (szimulációs módszer)
MPL	módosított Parsons–Lee
MSA	"mean spherical approximation"
OZ	Ornstein–Zernike
PL	Parsons–Lee
PT	"perturbation theory" perturbációelmélet
PY	Percus–Yevick
RP	"restricted primitive" elektrolit modell
SP	"solvent primitive" elektrolit modell (6. fejezet)
	"scaled particle" elmélet (4. fejezet)
SPC/E	"extended simple point charge" vízmolekula modell
SS	puhagömb (soft sphere)
WCA	Weeks–Chandler–Andersen

Tartalomjegyzék

Bevezetés	i
Jelölések és rövidítések jegyzéke	iii
1. Elméleti alapok	1
1.1. Statisztikus mechanikai alapok	1
1.2. Effektív párpotenciálok	4
1.2.1. Merevgömb-párpotenciál	5
1.2.2. Merev konvex részecske párpotenciál	5
1.2.3. Derékszögű potenciálvölgy modell	5
1.2.4. Derékszögű potenciálvölgyvel körbevett konvex részecske	5
1.2.5. Lennard–Jones-párpotenciál	6
1.2.6. $n=12$ puhagömb-párpotenciál	6
1.2.7. Weeks–Chandler–Andersen-féle puhagömb-párpotenciál	6
1.2.8. Többcentrumú Lennard–Jones-párpotenciál	6
1.2.9. Gay–Berne-párpotenciál	7
1.2.10. Merev-törzsű Yukawa-párpotenciál	8
1.2.11. Coulomb-párpotenciál	8
1.2.12. Dipólus-dipólus kölcsönhatási párpotenciál	8
1.2.13. Kétdimenziós dipólus-dipólus kölcsönhatási párpotenciál	8
1.3. Perturbációelméletek	9
1.3.1. Referencia rendszerek	9
1.3.2. Barker–Henderson-féle perturbációelmélet alapjai	12
1.3.3. Weeks–Chandler–Andersen-féle perturbációelmélet alapjai	13
1.3.4. Gubbins–Pople–Stell-féle perturbációelmélet alapjai	13
1.3.5. Ruelle-féle algebrai perturbációelmélet alapjai	15
2. Dipoláris molekuláris fluidumok	17
2.1. Homogén izotrop fluidumok MSA elmélete	17
2.2. Dipoláris fluidumok dielektromos permittivitása	19
2.3. Nemlineáris dielektromos effektus	21
2.4. Saját eredmények	22
2.4.1. MSA megoldás dipoláris Yukawa-fluidumra	22
2.4.2. Dipoláris fluidumok dielektromos permittivitása	26
2.4.3. Dipoláris Yukawa-fluidum külső térben	28
2.4.4. Ruelle-féle algebrai PT többkomponensű dipoláris rendszerekre	33

2.4.5.	Nemlineáris dielektromos effektus	36
2.4.6.	MSA-alapú perturbációelmélet	39
2.4.7.	Dipoláris puhagömb fluidum külső térben	43
2.5.	Összefoglalás	45
3.	Mágneses folyadékok	47
3.1.	Ferrofluidumok mágnesezettsége	47
3.2.	Inhomogén fluidumok sűrűségfunkcionál-elméleti leírása	49
3.3.	Saját eredmények	50
3.3.1.	Ferrofluidumok mágnesezettsége	50
3.3.2.	Polidiszperz ferrokolloidok mágneses tulajdonságai	53
3.3.3.	Kétdimenziós ferrofluidumok mágneses tulajdonságai	56
3.3.4.	Kvázi-kétdimenziós ferrofluidumok mágneses tulajdonságai	58
3.3.5.	Ferrofluidumok folyadék-gőzszerű fázisegyensúlya	60
3.3.6.	Bidiszperz Stockmayer-fluidum fázisegyensúlya	62
3.3.7.	Két párhuzamos fallal határolt dipoláris folyadék	71
3.4.	Összefoglalás	77
4.	Folyadékkristályok	79
4.1.	Mezofázisok folyadékkristályokban	79
4.2.	Onsager-közelítés	80
4.3.	Parsons–Lee-közelítés	83
4.4.	Kétdimenziós modellrendszerek	85
4.5.	Saját eredmények	86
4.5.1.	Külső terek hatása az izotrop-nematikus fázisátalakulásra	86
4.5.2.	Kétdimenziós folyadékkristály-modellek fázisdiagramja	93
4.5.3.	Potenciálvölgygel körülvett ellipszisek fázisdiagramja	96
4.5.4.	Módosított Parsons–Lee-elmélet merevgömbökből álló láncokra	98
4.5.5.	Derékszögű potenciálvölgygel körülvett konvex testek	99
4.5.6.	A dipoláris Gay–Berne-fluidum fázisegyensúlya	104
4.6.	Összefoglalás	108
5.	Szimulációs módszerek	111
5.1.	Monte Carlo szimuláció kanonikus sokaságon	111
5.2.	Monte Carlo szimuláció izobár-izoterm sokaságon	114
5.3.	Monte Carlo szimuláció nagykanonikus sokaságon	115
5.4.	Folyadék-gőz fázisegyensúlyok számítógépes szimulációja	116
5.5.	Saját eredmények	117
5.5.1.	A kiterjesztett NpT plusz tesztrészecske módszer	117
5.5.2.	Az NpTE plusz tesztrészecske módszer	127
5.5.3.	Az NVT plusz tesztrészecske módszer	129
5.5.4.	A sorfejtéses módszer nagykanonikus sokaságon	133
5.5.5.	Sorfejtéses módszer többkomponensű fluidumokra GC sokaságon	136
5.6.	Összefoglalás	139

6. Elektrolitoldatok nanopórusokban	141
6.1. Egyensúlyi molekuláris dinamika	141
6.2. Nemegyensúlyi molekuláris dinamika	143
6.3. Saját eredmények	145
6.3.1. Az RP elektrolit modell vizsgálata	145
6.3.2. Az RP elektrolit modell váltakozó áramú vezetése	148
6.3.3. Az SP elektrolit modell vizsgálata	150
6.3.4. Az SP elektrolit modell váltakozó áramú vezetése	153
6.3.5. Az SPC/E oldószeres elektrolit modell	157
6.4. Összefoglalás	161

1. fejezet

Elméleti alapok

1.1. Statisztikus mechanikai alapok

Tekintsünk egy V térfogatú és N számú azonos részecskéből álló rendszert. A klasszikus mechanikában a rendszer dinamikai állapotát minden időpillanatban $6N$ általánosított koordinátával $\mathbf{r}^N \equiv \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, $\omega^N \equiv \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N$ és $6N$ a hozzájuk konjugált általánosított impulzussal $\mathbf{p}^N \equiv \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$, $p_\omega^N \equiv p_{\omega_1}, p_{\omega_2}, \dots, p_{\omega_N}$ adhatjuk meg. A $12N$ változó minden egyes értéke egy pontot definiál a $12N$ dimenziós fázistérben (ahol $\mathbf{r} \equiv x, y, z$ a részecskék tömegközéppontjába mutató helyvektort, $\omega \equiv (\phi, \theta, \chi)$ pedig a részecskék orientációját rögzítő Euler szögeket jelöli). Az $\tilde{\mathbf{r}}^N \equiv \mathbf{r}^N, \omega^N$ és $\tilde{\mathbf{p}}^N \equiv \mathbf{p}^N, p_\omega^N$ formális változók bevezetésével a rendszer Hamilton-függvénye ($\mathcal{H}$) az alábbiak szerint írható:

$$\mathcal{H}(\tilde{\mathbf{r}}^N, \tilde{\mathbf{p}}^N) = K(\tilde{\mathbf{p}}^N) + U(\tilde{\mathbf{r}}^N), \quad (1.1)$$

ahol K a részecskék kinetikus energiája, U pedig a rendszer potenciális energiája. Egy fázispont fázistérbeli trajektóriáját a Hamilton-egyenletek határozzák meg

$$\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \tilde{\mathbf{p}}_i}, \quad \dot{\tilde{\mathbf{p}}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i}. \quad (1.2)$$

A $B(\tilde{\mathbf{r}}^N, \tilde{\mathbf{p}}^N)$ fizikai mennyiség trajektóriára vett időátlaga

$$\langle B \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt B(\tilde{\mathbf{r}}^N(t), \tilde{\mathbf{p}}^N(t)). \quad (1.3)$$

A statisztikus mechanika "ergodikus hipotézise" szerint az időátlag alternatívája egy alkalmasan választott sokaságon vett átlag

$$\langle B \rangle_s = \int \int d\tilde{\mathbf{r}}^{6N} d\tilde{\mathbf{p}}^{6N} B(\tilde{\mathbf{r}}^N, \tilde{\mathbf{p}}^N) f_0(\tilde{\mathbf{r}}^N, \tilde{\mathbf{p}}^N), \quad (1.4)$$

ahol f_0 a sokaság egyensúlyi valószínűségi sűrűségfüggvénye (a továbbiakban eloszlásfüggvénye). Az eloszlásfüggvény explicit alakját a sokaságot jellemző makroszkopikus paraméterek határozzák meg. A statisztikus mechanika egyik alapállítása az, hogy az időátlagok megegyeznek a sokaságokon vett átlagokkal, azaz

$$\langle B \rangle_t = \langle B \rangle_s. \quad (1.5)$$

Kanonikus vagy (N, V, T) sokaságon az eloszlásfüggvény alakja:

$$f_0(\tilde{\mathbf{r}}^N, \tilde{\mathbf{p}}^N) = \frac{1}{h^{6N} \Omega^N N!} \frac{\exp(-\beta \mathcal{H})}{Q_N}, \quad (1.6)$$

ahol $\beta = 1/(k_B T)$ az inverz hőmérséklet, h a Planck-állandó, $\Omega = 4\pi$ lineáris (hengerszimmetrikus), és $\Omega = 8\pi^2$ nemlineáris részecskékre. A Q_N kanonikus állapotösszeg pedig az alábbiak szerint adható meg:

$$Q_N = \frac{1}{h^{6N} \Omega^N N!} \int \int d\tilde{\mathbf{r}}^{6N} d\tilde{\mathbf{p}}^{6N} \exp(-\beta \mathcal{H}). \quad (1.7)$$

Az állapotösszeg alapján az egyensúlyi rendszer szabadenergiája

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q_N(V, T), \quad (1.8)$$

amelyből az egyensúlyi termodinamikai tulajdonságok (belső energia, kémiai potenciál, stb.) elemi úton származtathatók. A Hamilton-függvény tulajdonságait felhasználva az (1.7) állapotösszeg faktorizálható translációs, rotációs és konfigurációs állapotösszegekre:

$$Q_N(V, T) = Q_N^{tr}(T) Q_N^{rot}(T) Q_N^c(V, T). \quad (1.9)$$

A Q_N^{tr} és Q_N^{rot} állapotösszegek analitikusan kiszámíthatók, és a termikus hullámhosszaktól függő tényezőket eredményeznek. Ezen tényezők közül, az ekvipartíció tételével összhangban, származtathatók a kinetikus és a rotációs energiák átlagai. Munkánk során, lényegében, csak a konfigurációs térbeli tulajdonságokkal foglalkozunk, amelyek a Q_N^c konfigurációs állapotösszegeből származtathatók

$$Q_N^c(V, T) = \frac{1}{N! \Omega^N} Z_N(V, T), \quad (1.10)$$

ahol Z_N a konfigurációs integrál, és

$$Z_N(V, T) = \int \int d^3 r^N d\omega^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N, \omega^N)). \quad (1.11)$$

A konfigurációs állapotösszeg alapján, az (1.8) egyenlethez hasonlóan, a szabadenergia konfigurációs részére azt kapjuk, hogy

$$F^c(N, V, T) = -k_B T \ln Q_N^c(V, T). \quad (1.12)$$

A folyadékok statisztikus mechanikájában szokásos az alábbi definícióval bevezetni az n -részecske ($n < N$) sűrűségfüggvényeket

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n, \omega^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \int d^3 r^{(N-n)} d\omega^{(N-n)} \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N, \omega^N)). \quad (1.13)$$

Ezek segítségével az n -részecske korrelációs függvények definíciója:

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n, \omega^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n, \omega^n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i, \omega_i)}. \quad (1.14)$$

Nevezetesen, az általunk legtöbbször használt párkorrelációs függvény ($g_N^{(2)} \equiv g$) és a megfelelő sűrűségfüggvények ($\rho_N^{(1)} \equiv \rho$) kapcsolata:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2) = \rho(\mathbf{r}_1, \omega_1)g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega_1, \omega_2)\rho(\mathbf{r}_2, \omega_2). \quad (1.15)$$

Munkánk során csak olyan rendszerekkel foglalkozunk, amelyekben a részecskék egymás közti kölcsönhatásainak teljes energiája páronként additív, azaz

$$U(\mathbf{r}^N, \omega^N) = \sum_{i < j} w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega_i, \omega_j). \quad (1.16)$$

Külső terekben a teljes potenciális energia egyrészecske-függvények formájában tartalmazza a részecskék térbeli potenciális energiáját is:

$$U(\mathbf{r}^N, \omega^N) = \sum_{i < j} w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega_i, \omega_j) + \sum_i u(\mathbf{r}_i, \omega_i), \quad (1.17)$$

ahol $u(\mathbf{r}_i, \omega_i)$ az i -ik részecske potenciális energiája a külső térben. A kölcsönhatási párpotenciálokra az is teljesül, hogy azok az $\mathbf{r}_i$ és $\mathbf{r}_j$ helyett az $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_{ij}$, vagyis az egyik részecske tömegközéppontjából a másik részecske tömegközéppontjába mutató vektortól függenek:

$$w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega_i, \omega_j) = w(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j). \quad (1.18)$$

Ennek megfelelően az (1.15) egyenlet is egyszerűsödik

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \rho(\mathbf{r}_1, \omega_1)g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)\rho(\mathbf{r}_2, \omega_2). \quad (1.19)$$

Homogén izotrop rendszert feltételezve

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \rho^2 g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (1.20)$$

ahol $\rho = N/V$ a fluidum részecskeszám-sűrűsége. Amennyiben az (1.4) egyenletben szereplő B fizikai mennyiség konfigurációs részéről szintén feltesszük, hogy páronként additív, azaz

$$B^c(\mathbf{r}^N, \omega^N) = \sum_{i < j} b(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j), \quad (1.21)$$

úgy homogén izotrop rendszerre, a kanonikus sokaságon vett átlagra azt kapjuk, hogy

$$\langle B \rangle_{NVT} = \frac{1}{2\Omega^2} \rho N \int \int \int d^3r_{12} d\omega_1 d\omega_2 g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) b(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (1.22)$$

Így például a fluidum konfigurációs belső energiája az (1.16) és (1.18) egyenletek alapján

$$U^c = \langle U \rangle_{NVT} = \frac{1}{2\Omega^2} \rho N \int \int \int d^3r_{12} d\omega_1 d\omega_2 g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (1.23)$$

A statisztikus mechanika további sokaságainak (izobár-izoterm, nagykanonikus) tömör ismertetésével a konkrét alkalmazások előtt találkozunk.

A párkorrelációs függvénynek a fluidumok statisztikus termodinamikájában központi jelentősége van. A párpotenciál rögzítése után elvileg a párkorrelációs függvény az (1.13) és (1.14) egyenletek alapján meghatározható, gyakorlatilag azonban ez az út nem járható.

Adott modellpotenciállal kölcsönható részecskék alkotta rendszer párkorrelációs függvényét leggyakrabban integrálegyenletek megoldásával, illetve Monte Carlo szimulációs módszerrel lehet meghatározni. Míg az integrálegyenletek minden esetben közelítést jelentenek, addig az MC szimulációs módszerrel származtatott eredmények numerikusan egzaktak tekinthetők. A fluidumok integrálegyenlet elméleteinek jó része az ún. Ornstein–Zernike (OZ) egyenleten alapul (Ornstein és Zernike (1914), Gray és Gubbins (1984)). Az OZ egyenleten a teljes és direkt korrelációs függvényeket összekapcsoló integrálegyenletet értjük

$$c(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = h(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) - \rho \int d^3r_3 d\omega_3 c(\mathbf{r}_{13}, \omega_1, \omega_3) h(\mathbf{r}_{23}, \omega_2, \omega_3), \quad (1.24)$$

amit most tekintsünk a c direkt korrelációs függvényt definiáló egyenletnek. A h teljes korrelációs függvény a g párkorrelációs függvénnyel definíció szerint az alábbi relációban áll

$$h(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) - 1. \quad (1.25)$$

Matematikai szempontból az OZ egyenlet nem teljes, a megoldhatósághoz a benne szereplő két korrelációs függvény közötti további reláció szükséges, amelyet lezárásnak nevezünk. Kuni (1968) valamint Nienhuis és Deutch (1971) a direkt korrelációs függvény aszimptotikus viselkedésére megmutatták, hogy

$$\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} \frac{c(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)}{w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)} = -\beta, \quad (1.26)$$

ahol w a fluidum részecskéinek kölcsönhatását leíró párpotenciál. Ezt a relációt felhasználva bevezethetjük az ún. "mean spherical approximation" (MSA) lezárást, amely szerint

$$c(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = -\beta w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (\text{MSA}) \quad (1.27)$$

A MSA lezárás csak az $r_{12} \rightarrow \infty$ esetben tekinthető egzaktnak, ennek ellenére a lezárással kiegészített OZ egyenlet több modellpotenciálra is megfelelő párkorrelációs függvényt szolgáltat. Percus–Yevick (PY) lezárásnak nevezzük az alábbi relációt:

$$c(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = [1 - \exp(-\beta w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2))] g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (\text{PY}) \quad (1.28)$$

ami az (1.24) egyenletbe helyettesítve eredményezi a PY integrálegyenletet. Merevgömb párpotenciálra (lásd az (1.30) egyenletet) a PY integrálegyenlet analitikusan megoldható, és a párkorrelációs függvény még nagy sűrűségű folyadékfázisra is jól egyezik az egzaktak tekinthető MC szimulációs eredményekkel. Az ún. HNC (hypernetted chain) lezárás a direkt korrelációs függvényre kifejezve

$$c(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = h(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) - \beta w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) - \ln[g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)], \quad (\text{HNC}) \quad (1.29)$$

ami az (1.24) egyenletbe helyettesítve eredményezi a HNC integrálegyenletet. Ez utóbbi már csak numerikusan oldható meg, és jó közelítést ad Lennard–Jones és dipoláris fluidumokra is.

1.2. Effektív párpotenciálok

A továbbiakban megadjuk azon párpotenciálok definícióit, amelyek elméleti és szimulációs kutatásaink során fluidum-részecskék kölcsönhatásának leírására szolgálnak.

1.2.1. Merevgömb-párpotenciál

A statisztikus termodinamikában talán leggyakrabban alkalmazott referenciafluidum a merevgömb (hard sphere, HS) fluidum. A merevgömb párpotenciál matematikai alakja:

$$w_{HS}(r_{12}) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{12} < \sigma \\ 0 & , \quad r_{12} \geq \sigma, \end{cases} \quad (1.30)$$

ahol r_{12} a σ átmérőjű részecskék centrumainak távolsága. A merevgömb párpotenciál csak a részecskék közötti tasztítást veszi figyelembe, diszperziós járulékot nem tartalmaz. A modell nagy előnye, hogy a merevgömb-fluidum párkorrelációs függvényére vonatkozó Percus–Yevick integrálegyenlet analitikusan megoldható (Baxter (1968), Nezbeda (1973)), s így a fluidum néhány termodinamikai tulajdonsága is zárt formulákba foglalható.

1.2.2. Merev konvex részecske párpotenciál

Amennyiben a részecskék alakja nem gömb, hanem más konvex test, úgy a merev konvex test (hard convex body, HCB) párpotenciált az alábbiak szerint definiáljuk:

$$w_{HCB}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{12} < \sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \\ 0 & , \quad \sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \leq r_{12}, \end{cases} \quad (1.31)$$

ahol $\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$ az ún. érintkezési távolság, ami megadja két ω_1 és ω_2 orientációjú érintkező konvex részecske centrumainak távolságát abban az esetben, amikor a centrumokat összekötő vektor ω_{12} orientációjú. A modell nagy előnye, hogy az ún. skálázott részecske (scaled particle, SP) elmélet megoldható HCB részecskékre is (Gibbons (1970), Barrio és Solana (1998)), és így a fluidum leírására analitikus szabadenergia kifejezés áll rendelkezésünkre.

1.2.3. Derékszögű potenciálvölgy modell

Ha a merevgömböket egy ϵ_{SW} mélységű és σ_{SW} átmérőjű vonzó potenciálvölgygel vesszük körül, úgy a derékszögű potenciálvölgy (square well, SW) modellhez jutunk

$$w_{SW}(r_{12}) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{12} < \sigma \\ -\epsilon_{SW} & , \quad \sigma \leq r_{12} \leq \sigma_{SW} \\ 0 & , \quad \sigma_{SW} < r_{12} \end{cases} . \quad (1.32)$$

Ez a modell már sokkal realisztikusabb, mivel a diszperziós erők járulékát is figyelembe veszi.

1.2.4. Derékszögű potenciálvölgyel körbevett konvex részecske

Az előző derékszögű potenciálvölgy modell általánosítása HS helyett HCB részecskékre:

$$w_{CSW}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{12} < \sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \\ -\epsilon_{SW} & , \quad \sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \leq r_{12} \leq \sigma_{SW} \\ 0 & , \quad \sigma_{SW} < r_{12} \end{cases} . \quad (1.33)$$

A párpotenciál érdekessége, hogy a nem-szférikus HCB részecskéket egy szférikus diszperziós kölcsönhatással veszi körül, elsősorban folyadékkristályos fázisokat alkotó molekulák leírására alkalmazzák.

1.2.5. Lennard–Jones-párpotenciál

Talán a leggyakrabban alkalmazott, a reális kölcsönhatásokat hűen modellező, taszító és vonzó kölcsönhatást egyaránt tartalmazó párpotenciál-modell. Egy puhagömbi taszító és egy vonzó párpotenciál összegeként is értelmezhető.

$$w_{LJ}(r_{12}) = 4\epsilon_{LJ} \left(\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_{12}} \right)^6 \right). \quad (1.34)$$

A σ_{LJ} paraméter a párpotenciál zérus helyét, az ϵ_{LJ} energia-paraméter pedig mélységét jellemzi. A σ_{LJ} méretparamétert a Lennard–Jones (LJ) részecskék átmérőjének is szokták nevezni. A LJ párpotenciál egyszerűsége ellenére a párkorrelációs függvényre nem oldhatók meg analitikusan a folyadék-elméletek integrálegyenletei, és így a LJ fluidum termodinamikai tulajdonságai sem foglalhatók zárt formulákba. A modell gyakori alkalmazásai miatt Monte Carlo és molekuláris dinamikai szimulációs adatokra illesztett állapotegyenletei (Johnson és mtsai (1993), Mecke és mtsai (1996)) ismertek.

1.2.6. n=12 puhagömb-párpotenciál

A Lennard–Jones-párpotenciál taszító részét megtartva az n=12 puhagömbi (soft sphere, SS) párpotenciálhoz jutunk

$$w_{SS}(r_{12}) = 4\epsilon_{SS} \left(\frac{\sigma_{SS}}{r_{12}} \right)^{12}. \quad (1.35)$$

1.2.7. Weeks–Chandler–Andersen-féle puhagömb-párpotenciál

A Weeks–Chandler–Andersen-féle párpotenciált a $w_{LJ}(r_{12})$ LJ párpotenciál $w_{\min} = w_{LJ}(r_{\min}) = -\epsilon_{LJ}$ értékkel történő eltolásával az alábbiak szerint definiáljuk:

$$w_{WCA}(r_{12}) = \begin{cases} w_{LJ}(r_{12}) - w_{LJ}(r_{\min}) = w_{LJ}(r_{12}) + \epsilon_{LJ} & , \quad r_{12} < r_{\min} \\ 0 & , \quad r_{12} \geq r_{\min}. \end{cases} \quad (1.36)$$

Az így nyert párpotenciál az $r_{12} < r_{\min} = 2^{1/6}\sigma_{LJ}$ részecsketávolságra taszító jellegű, megengedi a részecskék részbeni átlapolódását, ezért hívják puhagömb párpotenciálnak. A párpotenciál nem tartalmaz vonzó erőkért felelős pozitív meredekségű részt.

1.2.8. Többcentrumú Lennard–Jones-párpotenciál

Többatomos molekulák kölcsönhatásának leírására szolgáló párpotenciál. A kölcsönhatási centrumokat a molekulák egyes atomjainak vagy atomcsoportjainak tömegközéppontjaihoz rendelik. A különböző molekulákon lévő centrumok LJ párpotenciálokkal hatnak kölcsön, így a többcentrumú LJ kölcsönhatást az alábbiak szerint definiáljuk:

$$w_{LJ}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \sum_{a,b} 4\epsilon_{ab} \left(\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right), \quad (1.37)$$

ahol ϵ_{ab} és σ_{ab} a párpotenciál energia-, illetve méretparamétere.

1.2.9. Gay–Berne-párpotenciál

A Lennard–Jones-párpotenciál általánosítása anizotrop kölcsönhatások leírására, ahol mindkét párpotenciál paraméter függvénye a részecskék és azok centrumait összekötő helyvektor orientációjának (Gay és Berne (1981)):

$$w_{GB}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = 4\epsilon(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \times \left[\left(\frac{\sigma_s}{r_{12} - \sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) + \sigma_s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_s}{r_{12} - \sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) + \sigma_s} \right)^6 \right], \quad (1.38)$$

ahol

$$\epsilon(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) = \epsilon_s [1 - \chi^2 (\mathbf{e}(\omega_1) \mathbf{e}(\omega_2))^2]^{-1/2} \times \left[1 - \chi' \left(\frac{(\mathbf{e}(\omega_{12}) \mathbf{e}(\omega_1) + \mathbf{e}(\omega_{12}) \mathbf{e}(\omega_2))^2}{1 + \chi' \mathbf{e}(\omega_1) \mathbf{e}(\omega_2)} + \frac{(\mathbf{e}(\omega_{12}) \mathbf{e}(\omega_1) - \mathbf{e}(\omega_{12}) \mathbf{e}(\omega_2))^2}{1 - \chi' \mathbf{e}(\omega_1) \mathbf{e}(\omega_2)} \right) \right]^2, \quad (1.39)$$

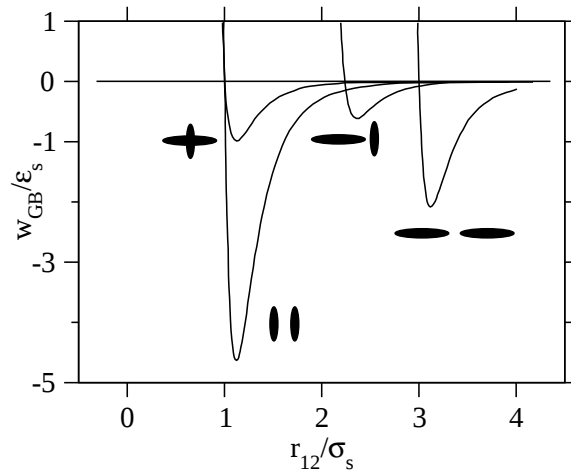
és

$$\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) = \sigma_s \left[1 - \chi \left(\frac{(\mathbf{e}(\omega_{12}) \mathbf{e}(\omega_1) + \mathbf{e}(\omega_{12}) \mathbf{e}(\omega_2))^2}{1 + \chi \mathbf{e}(\omega_1) \mathbf{e}(\omega_2)} + \frac{(\mathbf{e}(\omega_{12}) \mathbf{e}(\omega_1) - \mathbf{e}(\omega_{12}) \mathbf{e}(\omega_2))^2}{1 - \chi \mathbf{e}(\omega_1) \mathbf{e}(\omega_2)} \right) \right]^{-1/2}. \quad (1.40)$$

A fenti egyenletekben szereplő χ és χ' mennyiségeket az alábbiak szerint definiáljuk:

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1}, \quad \chi' = \frac{(\kappa')^{1/2} - 1}{(\kappa')^{1/2} + 1}, \quad (1.41)$$

ahol $\kappa = \sigma_e/\sigma_s$ és $\kappa' = \epsilon_s/\epsilon_e$, felhasználva, hogy σ_e a két hossz tengelye mentén érintkező molekula, míg σ_s pedig a két oldalán érintkező molekula távolságát jelöli. Ezeknek a konfigurációknak megfelelő energia-paraméterek ϵ_e és ϵ_s . Néhány jellegzetes konfigurációra a párpotenciált az 1.1 ábrán mutatjuk be.



1.1. ábra. Az anizotrop Gay–Berne-párpotenciál néhány jellegzetes részecske konfigurációnál.

1.2.10. Merev-törzsű Yukawa-párpotenciál

A merevgömb taszításra egy vonzó Yukawa "farkat" (tail) szuperponálva juthatunk a merev-törzsű Yukawa (hard core Yukawa, HCY) kölcsönhatási párpotenciálhoz

$$w_Y(r_{12}) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{12} < \sigma \\ -\frac{\epsilon_Y \sigma_Y}{r_{12}} \exp[-\lambda(r_{12} - \sigma_Y)] & , \quad r_{12} \geq \sigma, \end{cases} \quad (1.42)$$

ahol ϵ_Y , illetve σ_Y a párpotenciál energia, illetve méretparamétere. A λ paraméter a párpotenciál "lecsengését" szabályozza, dolgozatunkban $\lambda\sigma_Y = 1,8$. A Yukawa-fluidumra az MSA (mean spherical approximation) integrálegyenlet analitikusan megoldható, néhány termodinamikai tulajdonsága zárt formulákba foglalható (Waisman (1973)), így referenciafluidumként is gyakran alkalmazzák.

1.2.11. Coulomb-párpotenciál

Az ionos rendszerek (elektrolitok, plazmák) alap kölcsönhatása, a jól ismert Coulomb-törvényből származtatható

$$w_C(r_{12}) = \frac{1}{\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r_{12}}, \quad (1.43)$$

ahol q_i a ponttöltések nagysága, ϵ pedig a töltéseket magába foglaló kontinuum dielektromos permittivitása.

1.2.12. Dipólus-dipólus kölcsönhatási párpotenciál

Két pontszerűnek gondolt dipólus kölcsönhatási energiája

$$w_{DD}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = -\frac{m_1 m_2}{r_{12}^3} D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (1.44)$$

ahol a D függvényt a dipólusok orientációjával kifejezve:

$$D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) = 3[\hat{\mathbf{m}}_1(\omega_1) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}][\hat{\mathbf{m}}_2(\omega_2) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}] - [\hat{\mathbf{m}}_1(\omega_1) \cdot \hat{\mathbf{m}}_2(\omega_2)]. \quad (1.45)$$

A két egyenletben m_i a dipólusmomentumok nagyságát, $\hat{\mathbf{m}}_i(\omega_i)$ pedig a dipólusmomentumok irányába mutató egységvektorokat jelöli, továbbá $\hat{\mathbf{r}}_{12} = \mathbf{r}_{12}/r_{12}$.

1.2.13. Kétdimenziós dipólus-dipólus kölcsönhatási párpotenciál

A 2D dipólus-dipólus kölcsönhatásra írhatjuk, hogy

$$0w_{DD}(\mathbf{r}_{12}, \phi_1, \phi_2) = -\frac{m_1 m_2}{r_{12}^2} D(\phi_{12}, \phi_1, \phi_2). \quad (1.46)$$

A D függvény a dipólusok orientációjával kifejezve:

$$D(\phi_{12}, \phi_1, \phi_2) = 2[\hat{\mathbf{m}}_1(\phi_1) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}][\hat{\mathbf{m}}_2(\phi_2) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}] - [\hat{\mathbf{m}}_1(\phi_1) \cdot \hat{\mathbf{m}}_2(\phi_2)] = \cos(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_{12}), \quad (1.47)$$

ahol ϕ_1 az 1-es dipólus, ϕ_2 a 2-es dipólus, ϕ_{12} pedig az $\mathbf{r}_{12}$ helyvektor orientációját jellemző szögek.

1.3. Perturbációelméletek

A perturbációelméletek lényege az, hogy megpróbálják egy fluidum (egy rendszer) termodinamikai és szerkezeti tulajdonságait egy egyszerűbb, egy ún. referenciafluidum (egy referenciarendszer) megfelelő tulajdonságainak ismeretében meghatározni. A perturbációs elv alkalmazásának lényege a teljes kölcsönhatási energia két részre osztásában rejlik:

$$U(\mathbf{r}^N, \omega^N) = \sum_{i < j} w_0(r_{ij}) + \sum_{i < j} w_p(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j) = U_0(\mathbf{r}^N) + U_p(\mathbf{r}^N, \omega^N), \quad (1.48)$$

ahol U_0 a referenciarendszer teljes kölcsönhatási energiája, U_p pedig a teljes perturbációs kölcsönhatási energia. A felosztás módja elvileg tetszőleges, de célszerű a párpotenciálok izotrop tasztító részét a referencia részbe foglalni, illetve célszerű a referenciarendszer párpotenciálját úgy választani, hogy annak termodinamikai és szerkezeti tulajdonságai analitikus függvények formájában ismertek legyenek (pl. merevgömb referenciarendszer). Kanonikus sokaságon az (1.12) egyenlet alapján, a perturbációs kölcsönhatási energiát tartalmazó exponenciális függvény sorfejtésével írhatjuk, hogy

$$\frac{F^c}{k_B T} = -\ln \left[\frac{1}{N! \Omega^N} \int d^3 \mathbf{r}^N d\omega^N \exp(-\beta U_0(\mathbf{r}^N)) \left(1 - \beta U_p(\mathbf{r}^N, \omega^N) + \frac{\beta^2}{2} U_p^2(\mathbf{r}^N, \omega^N) + \dots \right) \right]. \quad (1.49)$$

A referenciarendszer $f_0 = (Q_0^c)^{-1} \exp(-\beta U_0)$ eloszlásfüggvénye szerinti $\langle \dots \rangle_0$ átlagolást bevezetve azt kapjuk, hogy

$$\frac{F^c}{k_B T} = \frac{F_0^c}{k_B T} - \ln \left[\left\langle 1 - \beta U_p + \frac{\beta^2}{2} U_p^2 + \dots \right\rangle_0 \right]. \quad (1.50)$$

A referenciarendszer helyes megválasztása esetén a perturbációs tagok kicsik, ezért a logaritmus függvény sorfejtése alapján az

$$F^c = F_0^c + \langle U_p \rangle_0 - \frac{\beta}{2} (\langle U_p^2 \rangle_0 - \langle U_p \rangle_0^2) + \dots \quad (1.51)$$

egyenletet kapjuk, amit formálisan az

$$F^c = F_0^c + F_1 + F_2 + F_3 + \dots \quad (1.52)$$

alakba is írhatunk. Az (1.52) egyenletben az F_i -k a szabadenergia perturbációs sorfejtésének megfelelő rendű tagjai. Az (1.51) és (1.52) egyenletekből látható, hogy a szabadenergia perturbációs sorának tagjait a perturbációs kölcsönhatási energia megfelelő hatványainak referenciarendszerre történő átlagolásából kapjuk. A továbbiakban megmutatjuk, hogy különböző közelítésekben, a referenciarendszer párkorrelációs függvénye ismeretében hogyan lehet kiszámítani a perturbációs szabadenergia-járulékokat.

1.3.1. Referencia rendszerek

Ebben a pontban összefoglaljuk a dolgozatban leggyakrabban használt referenciarendszerek fontosabb termodinamikai tulajdonságait.

Merevgömb-fluidum

A statisztikus termodinamikában talán leggyakrabban használt referenciarendszer. A merevgömb párpotenciál csak a részecskék közötti taszítást veszi figyelembe, diszperziós járulékot nem tartalmaz. Bár a reális fluidum részecskék kölcsönhatásának gyenge modellje, matematikai egyszerűsége miatt (lásd az (1.30) egyenletet) sok előnyös tulajdonsággal bír. A PY lezárással kiegészített Ornstein–Zernike-egyenlet, vagy ismertebb nevén Percus–Yevick-egyenlet analitikusan megoldható a merevgömbök direkt korrelációs függvényére:

$$c(r_{12}) = \begin{cases} c_0 + c_1(r_{12}/\sigma) + c_3(r_{12}/\sigma)^3 & , \quad r_{12} < \sigma \\ 0 & , \quad r_{12} \geq \sigma \end{cases},$$

$$c_0 = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad c_1 = \frac{6\eta(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4}, \quad c_3 = c_0 \frac{\eta}{2}, \quad (1.53)$$

ahol $\eta = \rho\pi\sigma^3/6$ az ún. kitöltési tényező (packing fraction). A direkt korrelációs függvény alapján meg lehet határozni a merevgömb-fluidum (redukált) izoterm kompresszibilitási tényezőjét

$$q(\eta) = \rho k_B T \chi_T = k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2}. \quad (1.54)$$

A fenti egyenlet redukált sűrűség szerinti integrálja a merevgömb-fluidum egy állapotegyenletét szolgáltatja

$$z = \frac{p}{\rho k_B T} = \frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3}, \quad (1.55)$$

amit kompresszibilitási úton (compressibility-route) származtatott állapotegyenletnek is nevezünk. A PY egyenlet megoldása során a párkorrelációs függvényre is analitikus összefüggést lehet kapni, azt azonban bonyolultsága miatt itt nem adjuk meg. Ha a párkorrelációs függvényből az ún. nyomás-úton (pressure-route) származtatjuk az állapotegyenletet, úgy az alábbi egyenlethez jutunk

$$z = \frac{p}{\rho k_B T} = \frac{1+2\eta+3\eta^2}{(1-\eta)^2}. \quad (1.56)$$

A két egyenlet különbözik egymástól, ami a PY elmélet inkonzisztens jellegére utal. A két állapotegyenletből számolt nyomásokat Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva azt kapjuk, hogy a nyomás-úton számolt adatok felül, a kompresszibilitási-úton számolt adatok pedig alul becsülik az "egzakt" eredményként elfogadott MC adatokat. A merevgömb-fluidum viriálsorának újraösszegzése alapján Carnahan és Starling (1969) javasoltak egy egyszerű, de annál pontosabb állapotegyenletet:

$$z = \frac{p}{\rho k_B T} = \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3}. \quad (1.57)$$

A Carnahan–Starling (CS) állapotegyenlet az $\eta \lesssim 0,4$ tartományban a MC szimulációkkal megegyezően adja vissza a fluidum kompresszibilitási tényezőjét. A CS állapotegyenlet alapján a merevgömb-fluidum konfigurációs vagy többlet szabadenergiája

$$F^c/(Nk_B T) = \frac{\eta(4-3\eta)}{(1-\eta)^2}. \quad (1.58)$$

Lennard–Jones-fluidum

A Lennard–Jones-párpotenciált az (1.34) egyenlet definiálja. Az integrálegyenletek között nincs olyan, amelyik analitikusan megoldható lenne LJ fluidumra. A numerikus megoldások pontossága sem mindig kielégítő. Ezért is a perturbációelméletek kialakulása során folytonos kihívást jelentett a LJ fluidum tárgyalása. A szimulációs technikák fejlődésével azonban lehetővé vált, hogy az alkalmazások szempontjából releváns hőmérséklet és sűrűség tartományokban MC és MD módszerekkel meghatározzák a LJ fluidum állapotegyenletét, párkorrelációs függvényeit és fontosabb termodinamikai tulajdonságait. Az így nyert szimulációs eredményeket aztán több kutatócsoport is alkalmasan választott függvények illesztésével korrelálta, értékelte és publikálta. Ezek közül talán a legismertebb a Johnson és mtsai (1993) által publikált 33 paraméteres Benedict–Webb–Rubin-típusú LJ állapotegyenlet (JZG állapotegyenlet). Az állapotegyenlet szépséghibája, hogy a benne szereplő paraméterek többsége nem bír fizikai jelentéssel.

A LJ fluidum leírására azonban léteznek fizikailag megalapozottabb – jóllehet általában kevésbé pontos – egyenletek is. Ezen egyenletek egyike a Haar–Shenker–Kohler (HSK) állapotegyenlet (Haar és Shenker (1971), Kohler és Haar (1981)). A HSK megközelítés alap gondolata – amely az ismert kísérleti és elméleti eredményekkel jól összefér – az, hogy elég magas hőmérsékleten, ha a fluidum nem túl sűrű, a részecskék közötti vonzás hatását lényegében a második viriálegyüttható foglalja magába, míg a magasabb rendű viriálegyütthatók értékét döntő részben a taszító erők határozzák meg. Vagyis a fizikai mennyiségek viriálsorfejtéseiben a magasabb rendű együtthatókat tartalmazó rész közelíthető egy alkalmasan választott méretű, a kérdéses kölcsönhatási párpotenciállal lehetőleg azonos geometriájú merev test fluidumra vonatkozó megfelelő kifejezéssel. Mivel a hőmérséklet növelésével a vonzás szerepe maga is csökken a viriálegyütthatóban, a merev test mérete – és vele együtt a kitöltési tényező is – ennek megfelelően a hőmérséklet valamilyen függvénye kell hogy legyen. A konfigurációs szabadenergia viriálsorát alkalmazva a HSK alapfeltevés a következő:

$$F_{LJ}(T, \rho)/(Nk_B T) - B_{LJ}(T)\rho = [F_{HS}/(Nk_B T) - B_{HS}^*\eta]_{\eta=\eta(T)}, \quad (1.59)$$

ahol B_{LJ} a LJ fluidum második viriálegyütthatója (sűrűség szerinti sorfejtés), $B_{HS}^* = 4$ a merevgömb-fluidum második viriálegyütthatója (kitöltési tényező szerinti sorfejtés), F_{HS} az (1.58) egyenlettel adott merevgömb konfigurációs szabadenergia. Ebből a LJ szabadenergiából az alábbi kompresszibilitási tényezővel adott állapotegyenletet származtathatjuk:

$$z_{LJ}(\rho, T) = \frac{pV}{Nk_B T} = 1 + B_{LJ}(T)\rho + \left[\frac{\eta^2(10 - 12\eta + 4\eta^2)}{(1 - \eta)^3} \right]_{\eta=\eta(T)}. \quad (1.60)$$

A kitöltési tényező hőmérsékletfüggését a merevgömb átmérő T -függése okozza az (1.65) egyenletnek megfelelően. A LJ fluidum második viriálegyütthatója

$$B_{LJ}(T) = -\frac{2\pi\sigma_{LJ}^3}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^{n+(1/2)}}{4n!} \Gamma\left(\frac{2n-1}{4}\right) \left(\frac{k_B T}{\epsilon_{LJ}}\right)^{-(2n-1)/4}. \quad (1.61)$$

A szimulációs eredményekkel való összehasonlítás (Fischer és Bohn (1985), Saager és mtsai (1990)) azt mutatja, hogy a HSK egyenlet a LJ fluidumot kritikus sűrűségének kb. $2/3$ -áig jól leírja.

1.3.2. Barker–Henderson-féle perturbációelmélet alapjai

Tekintsünk egy $w(r_{12})$ gömbszimmetrikus párpotenciált és legyen a $w(r_{12})$ zérushelye $r_{12} = \sigma$. Barker és Henderson (1967, 1972) javaslata szerint $w(r_{12})$ -t felbonthatjuk egy referencia

$$w_0(r_{12}) = \begin{cases} w(r_{12}) & , \quad r_{12} < \sigma \\ 0 & , \quad r_{12} \geq \sigma, \end{cases} \quad (1.62)$$

és egy perturbációs részre

$$w_p(r_{12}) = \begin{cases} 0 & , \quad r_{12} < \sigma \\ w(r_{12}) & , \quad r_{12} \geq \sigma. \end{cases} \quad (1.63)$$

Az (1.62) puhagömb referencia párpotenciál segítségével Barker és Henderson, az alábbiak szerint

$$d = d(T) = \int_0^\sigma dr_{12} [1 - \exp(-\beta w_0(r_{12}))] \quad (1.64)$$

egy hőmérsékletfüggő merevgömb átmérőt definiáltak. Ennek és az alábbi hőmérsékletfüggő

$$\eta(T) = \frac{\pi}{6} \rho d^3(T) \quad (1.65)$$

kitöltési tényezőnek a segítségével a puhagömbi szabadenergia átskálázható a merevgömb referenciarendszer (1.58) szabadenergiájára. A szabadenergia elsőrendű perturbációs tagjára az alábbi formulát kapták:

$$F_1/(Nk_B T) = \frac{\rho\beta}{2} \int d^3r_{12} g_0(r_{12}, \rho) w_p(r_{12}), \quad (1.66)$$

ahol g_0 a $d(T)$ átmérőjű merevgömbök párkorrelációs függvénye. A másodrendű tagok származtatására Barker és Henderson további közelítéseket alkalmaztak, amelyeket itt nem ismertetünk, csak a két különböző úton kapott végeredményt adjuk meg. A makroszkopikus kompresszibilitási közelítés alapján nyert másodrendű tag

$$F_2^{(MC)}/(Nk_B T) = -\frac{\rho}{4\beta} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0 \int d^3r_{12} g_0(r_{12}, \rho) w_p^2(r_{12}), \quad (1.67)$$

ahol a $\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0$ differenciálhányados a referenciarendszerre vonatkozik. A lokális kompresszibilitási közelítés keretében származtatott másodrendű tag

$$F_2^{(LC)}/(Nk_B T) = -\frac{\rho}{4\beta} \int d^3r_{12} \left(\frac{\partial (g_0(r_{12}, \rho) \rho)}{\partial p} \right)_0 w_p^2(r_{12}). \quad (1.68)$$

A többi termodinamikai mennyiség a szabadenergiából már a szokásos módon származtatható. Megjegyezzük, hogy a Barker–Henderson-féle perturbációelmélet sűrűségfunkcionál-elméleti kiterjesztését napjainkban inhomogén fluidumok leírására is alkalmazzák (Tang és Wu (2003)).

1.3.3. Weeks–Chandler–Andersen-féle perturbációelmélet alapjai

Tételezzük fel, hogy a kölcsönhatási párpotenciálunk minimuma az $r_{12} = r_0$ távolságnál van. Weeks, Chandler és Andersen (1971) a referenciarendszer párpotenciálját az eredeti párpotenciált $w_{\min} = w(r_0)$ értékkel eltolva, a

$$w_0(r_{12}) = \begin{cases} w(r_{12}) - w(r_0) & , \quad r_{12} < r_0 \\ 0 & , \quad r_{12} \geq r_0 \end{cases} \quad (1.69)$$

függvénnyel adták meg. A perturbációs rész pedig az alábbiak szerint írható:

$$w_p(r_{12}) = \begin{cases} w(r_0) & , \quad r_{12} < r_0 \\ w(r_{12}) & , \quad r_{12} \geq r_0. \end{cases} \quad (1.70)$$

Így a $w(r_{12})$ taszító része a referencia, a vonzó része pedig a perturbációs párpotenciált határozza meg. A referenciarendszer szabadenergiáját a $d(T)$ hőmérsékletfüggő átmérőjű merevgömbök szabadenergiája adja. A WCA perturbációelmélet keretében a $d(T)$ meghatározása az alábbi egyenlet megoldása alapján történik:

$$\int_0^{r_0} dr_{12} Y_0(r_{12}, \rho, d) [\exp(-\beta w_0(r_{12})) - \exp(-\beta w_{HS}(r_{12}, d))] = 0, \quad (1.71)$$

ahol $Y_0(r_{12}, \rho, d) = g_0(r_{12}, \rho, d) \exp(\beta w_0(r_{12}))$ az ún. háttér korrelációs függvény. A szabadenergia-sorfejtés elsőrendű tagja pedig

$$F_1/(Nk_B T) = \frac{\rho\beta}{2} \int d^3 r_{12} g_0(r_{12}, \rho, d) w_p(r_{12}), \quad (1.72)$$

ami alakjában azonos a (1.66) formulával. A szabadenergia-sorfejtés magasabb rendű tagjainak kiszámítása rendkívül bonyolult, és csak kis járulékot adnak a konfigurációs szabadenergiához. A WCA-sor BH-sorfejtésnél gyorsabb konvergenciáját a perturbációs tag előnyösebb választása okozza. A WCA-elméletben a $d(T)$ függvény (1.71) egyenlet alapján való meghatározása sokkal nehezebb, mint az (1.64) egyenlet alapján a megfelelő BH elméleti függvény számítása. A LJ párpotenciál BH, illetve WCA perturbációelméleti felbontása alapján számolt $d_{BH}(T)$ és $d_{WCA}(T)$ függvények viszonylag jól egyeznek egymással. Ezért az irodalomban elterjedt egy "vegyes" WCA-BH perturbációelmélet alkalmazása, amelyben F_1 -et az (1.72), $d(T)$ -t pedig az (1.64) egyenlet alapján számítják. Weeks, Chandler és Anderson módszerét Kohler és mtsai (1979) anizotrop kölcsönhatások kezelésére is kiterjesztették.

1.3.4. Gubbins–Pople–Stell-féle perturbációelmélet alapjai

Gubbins, Pople és Steel (GPS) a róluk elnevezett perturbációelméletet az elektrosztatikus (magnetosztatikus) multipólus kölcsönhatások figyelembevételére dolgozták ki (Gray és Gubbins (1984)). Tekintsünk egy anizotrop $w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)$ függvénnyel adott párpotenciált. A GPS perturbációelméletben a referenciarendszer párpotenciálját a teljes kölcsönhatási energia izotrop része adja:

$$w_0(r_{12}) = \langle w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} = \frac{1}{\Omega^2} \iint d\omega_1 d\omega_2 w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (1.73)$$

A perturbációs párpotenciál pedig

$$w_p(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) - w_0(r_{12}). \quad (1.74)$$

Az (1.74) egyenletből következik, hogy $\langle w_p(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} = 0$, ezért a szabadenergia elsőrendű perturbációs tagjára írhatjuk, hogy

$$F_1/(Nk_B T) = 0. \quad (1.75)$$

A másodrendű tagra Gubbins és mtsai az alábbi összefüggést vezették le

$$F_2/(Nk_B T) = -\frac{1}{4}\beta^2 \rho \int d^3 r_{12} \langle w_p^2(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} g_0(r_{12}, \rho), \quad (1.76)$$

ahol g_0 a w_0 kölcsönhatási energiával jellemzett referenciarendszer párkorrelációs függvénye. A harmadrendű szabadenergia-tag az alábbiak szerint számítható:

$$\begin{aligned} F_3/(Nk_B T) &= \frac{1}{12}\beta^3 \rho \int d^3 r_{12} \langle w_p^3(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} g_0(r_{12}, \rho) + \\ &\frac{1}{6}\beta^3 \rho^2 \iiint d^3 r_{12} d^3 r_{13} d^3 r_{23} w_p(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}) g_0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, \rho), \end{aligned} \quad (1.77)$$

ahol

$$w_p(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23}) = \langle w_p(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) w_p(\mathbf{r}_{13}, \omega_1, \omega_3) w_p(\mathbf{r}_{23}, \omega_2, \omega_3) \rangle_{\omega_1, \omega_2, \omega_3}. \quad (1.78)$$

A háromrészeske korrelációs függvényre Kirkwood (1939) szuperpozíciós közelítését használva írhatjuk, hogy

$$g_0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, \rho) = g_0(r_{12}, \rho) g_0(r_{13}, \rho) g_0(r_{23}, \rho). \quad (1.79)$$

A GPS perturbációelmélet alkalmazásai során az (1.52) sor konvergenciájának javítására az alábbi Padé approximációt használják:

$$F = F_0 + \frac{F_2}{1 - F_3/F_2}. \quad (1.80)$$

Megjegyezzük, hogy a perturbációs tagokra kapott összefüggések egy lehetséges származtatási módja az, hogy a $w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)$ párpotenciállal jellemzett rendszer párkorrelációs függvényét (g) is sorbafejtjük a $w_0(r_{12})$ -vel leírt referenciarendszer párkorrelációs függvénye (g_0) körül. Gray és Gubbins (1984) munkája alapján formálisan írhatjuk, hogy

$$g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = g_0(r_{12}) + g_1(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + g_2(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + \dots \quad (1.81)$$

Az elsőrendű perturbációs tag általános alakja:

$$\begin{aligned} g_1(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) &= -\beta g_0(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) w_p(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) - \\ &\beta \rho \int d^3 r_3 g_0(r_{12}, r_{13}, r_{23}) \langle w_p(\mathbf{r}_{13}, \omega_1, \omega_3) + w_p(\mathbf{r}_{23}, \omega_2, \omega_3) \rangle_{\omega_3}. \end{aligned} \quad (1.82)$$

A másodrendű perturbációs tagot bonyolultsága miatt itt nem adjuk meg, az idézett szakirodalomban megtalálható. A fenti formulák a dipólus-dipólus kölcsönhatás, mint perturbációs párpotenciál esetén – melyet dolgozatunkban többször alkalmazunk – tovább egyszerűsödnek. Az áttekinthetőség végett a továbbiakban az (1.44) egyenlet alapján megadjuk a megfelelő kifejezéseket. Ha a referenciarendszer párpotenciálját továbbra sem rögzítjük, de feltesszük, hogy $w_p(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_{DD}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)$, akkor

$$F_2/Nk_B T = -\frac{2\pi}{3}\rho\beta^2 m^4 \int_0^\infty dr_{12} \frac{g_0(r_{12}, \rho)}{r_{12}^4}, \quad (1.83)$$

$$F_3/Nk_B T = \frac{4\pi^2}{27} \rho^2 \beta^3 m^6 \times \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \frac{1 + 3 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3}{r_{12}^2 r_{13}^2 r_{23}^2} g_0(r_{12}, r_{13}, r_{23}, \rho), \quad (1.84)$$

ahol α_1 , α_2 és α_3 az r_{12} , r_{13} és r_{23} oldalak alkotta háromszög belső szögei. A párkorrelációs függvény dipólus-dipólus kölcsönhatással kifejezett perturbációs sorának első- és másodrendű tagjai:

$$g_1(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \frac{\beta m^2}{r_{12}^3} D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(r_{12}, \rho) \quad (1.85)$$

$$g_2(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \frac{\beta^2 m^4}{2r_{12}^6} D^2(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(r_{12}, \rho) - \frac{\beta^2 m^4}{6} \rho D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) a_D(r_{12}, \rho) g_0(r_{12}, \rho) + \frac{\beta^2 m^4}{3} \rho \Delta(\omega_1, \omega_2) a_\Delta(r_{12}, \rho) g_0(r_{12}, \rho), \quad (1.86)$$

ahol az a_D és a_Δ függvények definíciója

$$a_D(r_{12}, \rho) = \int d^3 r_3 \frac{1 + 3 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3}{(r_{13} r_{23})^3} g_0(r_{13}, \rho) g_0(r_{23}, \rho), \quad (1.87)$$

$$a_\Delta(r_{12}, \rho) = \int d^3 r_3 \frac{3 \cos^2 \alpha_3 - 1}{(r_{13} r_{23})^3} g_0(r_{13}, \rho) g_0(r_{23}, \rho). \quad (1.88)$$

1.3.5. Ruelle-féle algebrai perturbációelmélet alapjai

A Ruelle-féle ún. algebrai perturbációelmélet (Ruelle (1999)) azon formáját ismertetjük, amelyben a referenciarendszer akár anizotrop párpotenciállal is rendelkezhet, a perturbációs potenciál pedig egyrészecske-függvények összege. Ezzel a módszerrel külső elektromos, mágneses terek szabadenergia-járulékát lehet kiszámítani (Kalikmanov (1999, 2001)). A teljes kölcsönhatási energia ebben az esetben az alábbiak szerint osztható fel:

$$U(\mathbf{r}^N, \omega^N) = U_0(\mathbf{r}^N, \omega^N) + U_P(\mathbf{r}^N, \omega^N) = \sum_{i < j} w_0(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j) + \sum_i w_p(\mathbf{r}_i, \omega_i), \quad (1.89)$$

ahol U_0 a referenciarendszer teljes kölcsönhatási energiája, U_P pedig a teljes perturbációs energia. Az állapotösszeg kifejezésében a perturbációs energiarészt annak Mayer-függvényei szerint sorbafejtve

$$\frac{Q^c}{Q_0^c} = \exp \left[\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\rho}{\Omega} \right)^n \frac{b_n}{n!} \right], \quad (1.90)$$

ahol az első három b_i koefficiens

$$b_0 = 0, \\ b_1 = \int d^3 r_1 d\omega_1 f_M(\mathbf{r}_1, \omega_1), \\ b_2 = \int d^3 r_1 d\omega_1 d^3 r_2 d\omega_2 \prod_{i=1}^2 f_M(\mathbf{r}_i, \omega_i) h_0(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (1.91)$$

A magasabbrendű b_i tényezőket itt nem adjuk meg, h_0 a referenciarendszer teljes korrelációs függvényét jelöli. Az (1.91) egyenletben szereplő Mayer-függvényt az alábbiak szerint definiáljuk

$$f_M(\mathbf{r}_i, \omega_i) = \exp(-\beta w_p(\mathbf{r}_i, \omega_i)) - 1. \quad (1.92)$$

A szabadenergia sorfejtésére az (1.90) egyenlet alapján azt kapjuk, hogy

$$\beta F = \beta F_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\rho}{\Omega} \right)^n \frac{b_n}{n!}, \quad (1.93)$$

ahol a konkrét számítások során csak másodrendig szokásos a perturbációs tagokat figyelembe venni. Amennyiben a perturbációs tag egy külső elektromos (mágneses) térrel való kölcsönhatási energiát tartalmazza, úgy a vizsgált fluidum polarizációját (mágnesezettségét) az

$$\mathbf{P} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{E}} \right)_{N,V,T}, \quad \mathbf{M} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{H}} \right)_{N,V,T} \quad (1.94)$$

egyenletek alapján számíthatjuk ki. A polarizáció (mágnesezettség) térerősség-függésének ismeretében a fluidum dielektromos permittivitása (mágneses szuszceptibilitása) is meghatározható:

$$\epsilon = 1 + 4\pi \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{E}} \right)_{N,V,T}, \quad \chi = \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} \right)_{N,V,T}. \quad (1.95)$$

Megjegyezzük, hogy az (1.91) formulákban szereplő integrálok számításánál gondosan kell eljárni, mivel hosszú hatótávolságú párpotenciálok esetén értékük függ a minta alakjától.

2. fejezet

Dipoláris molekuláris fluidumok

Ebben a fejezetben olyan molekuláris fluidumok statisztikus mechanikai leírásával foglalkozunk, amelyek gömb alakú molekulái elektrosztatikus dipólusmomentummal rendelkeznek. Ez persze már egy közelítése a reális dipoláris molekuláknak, hiszen a feltételezett gömbi szimmetria miatt nehezen alakulhat ki olyan töltésszétválás, ami az elektrosztatikus dipólusmomentum kialakulásához vezethet. A tömbfázisú fluidumokról feltételezzük, hogy azok homogének, vagyis az egyrészecske-eloszlásfüggvény független a molekulák tömegközéppontjának helyvektorától. Ha az egyrészecske-eloszlásfüggvény $\rho(\mathbf{r}, \omega) = \rho\alpha(\omega)$ függ a részecskék orientációjától, akkor homogén anizotrop fluidumról beszélünk. (Itt ρ a részecskeszám sűrűség, $\alpha(\omega)$ pedig az egyrészecske orientációs eloszlásfüggvény.) A $\rho(\mathbf{r}, \omega) = \rho$ esetben homogén izotrop fluidummal van dolgunk. Spontán polarizáció nélkül a gömb alakú részecskék alkotta dipoláris modell-fluidumok homogén izotrop rendszerek. Homogén elektrosztatikus térben a dipólusok a külső tér irányába orientálódnak, ezért a fluidum homogén és anizotrop lesz.

2.1. Homogén izotrop fluidumok MSA elmélete

A szakirodalomban az (1.24) és (1.27) egyenleteket együtt MSA integrálegyenletnek nevezik. Az MSA egyenlet megoldásához a részecskék kölcsönhatási modelljét is rögzíteni kell. Merevgömb párpotenciál esetén az MSA egyenlet a Percus–Yevick-integrálegyenletté egyszerűsödik, amely a direkt és a teljes korrelációs függvényekre is analitikusan megoldható (Percus és Yevick (1956), Wertheim (1963) és (1964)). Az MSA modell merev-törzsű Yukawa-fluidumra is analitikus megoldást szolgáltat (Waisman (1973), Hoyer és Stell (1976), Ginoza (1990), Henderson és mtsai (1995)), direkt- és párkorrelációs függvényeit kutatómunkánk során többször alkalmaztuk a megfelelő referenciarendszerek leírására. A továbbiakban a számunkra központi jelentőségű dipoláris merevgömb (DHS) fluidum MSA megoldását ismertetjük. A DHS fluidum részecskéinek kölcsönhatási párpotenciálja

$$w_{DHS}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_{HS}(r_{12}) + w_D(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (2.1)$$

ahol w_{HS} az (1.30) egyenlettel adott merevgömb párpotenciál, w_D pedig az (1.44) és az (1.45) egyenletekkel definiált dipólus-dipólus kölcsönhatási energia. Wertheim (1971) megmutatta, hogy a dipoláris merevgömb-fluidumra az MSA modell analitikusan megoldható, és a megfelelő direkt és teljes korrelációs függvények az alábbi alakba írhatók:

$$c_{DHS}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2, \rho) = c_{HS}(r_{12}, \rho) + c_D(r_{12}, \rho)D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) + c_\Delta(r_{12}, \rho)\Delta(\omega_1, \omega_2), \quad (2.2)$$

és

$$h_{DHS}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2, \rho) = h_{HS}(r_{12}, \rho) + h_D(r_{12}, \rho)D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) + h_\Delta(r_{12}, \rho)\Delta(\omega_1, \omega_2), \quad (2.3)$$

ahol

$$\Delta(\omega_1, \omega_2) = \hat{\mathbf{m}}_1(\omega_1) \cdot \hat{\mathbf{m}}_2(\omega_2). \quad (2.4)$$

Wertheim (1971) belátta, hogy a (2.2) és (2.3) egyenletekben szereplő c_{HS} és h_{HS} korrelációs függvények a merevgömb-fluidum Percus–Yevick elméletének megfelelő korrelációs függvényei. Igaz továbbá, hogy a c_D , c_Δ és a h_D , h_Δ korrelációs függvények szintén kifejezhetők a merevgömb korrelációs függvények segítségével. Megjegyezzük, hogy a megfelelő formulák a korrelációs függvények negatív sűrűségeken vett értékeit is tartalmazzák. A (2.2) és (2.3) korrelációs függvények ismeretében a DHS fluidum termodinamikai tulajdonságainak többsége analitikusan meghatározható. Wertheim megmutatta, hogy az MSA modell alapján a dipoláris merevgömb részecskék alkotta fluidum dielektromos permittivitása az alábbiak szerint adható meg:

$$\epsilon = \frac{q(2\xi)}{q(-\xi)}, \quad (2.5)$$

ahol ξ olyan fizikai jelentéssel nem bíró paraméter, ami a

$$3y = q(2\xi) - q(-\xi), \quad (2.6)$$

egyenlet megoldása, felhasználva, hogy q a HS fluidum inverz kompresszibilitási tényezője

$$q(\eta) = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}. \quad (2.7)$$

A (2.6) egyenletben $y = (4\pi/9)\beta\rho m^2$ az ún. dipóluserősség függvény, a (2.7) egyenletben $\eta = \rho\sigma^3\pi/6$ a fluidum sűrűségére jellemző ún. térkitöltési tényező. A (2.6) és (2.5) egyenletek alapján látható, hogy adott dipólusmomentumnál a fluidum sűrűsége és hőmérséklete egyértelműen meghatározza a dielektromos permittivitást. Belátható továbbá, hogy a D -indexű korrelációs függvények hosszútávú (long-ranged), míg a Δ -indexű korrelációs függvények rövidtávú (short-ranged) viselkedést mutatnak. A h_D hosszútávú függvényre pl. igaz, hogy

$$\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} h_D(r_{12})r_{12}^3 = \frac{\beta m^2}{q(2\xi)q(\xi)}. \quad (2.8)$$

A dipólus-dipólus kölcsönhatásból származó szabadenergia

$$\frac{F_{DD}}{Nk_B T} = -\frac{3}{\eta}I(\xi), \quad (2.9)$$

ahol

$$I(\xi) = \frac{8}{3}\xi^2 \left[\frac{(1 + \xi)^2}{(1 - 2\xi)^4} + \frac{(2 - \xi)^2}{8(1 + \xi)^4} \right]. \quad (2.10)$$

2.2. Dipoláris fluidumok dielektromos permittivitása

A klasszikus dipoláris fluidumok egyik legfontosabb makroszkopikus jellemzője a dielektromos permittivitás. Munkánk során csak a statikus dielektromos permittivitást (statikus relatív permittivitást) vizsgáljuk, vagyis nem foglalkozunk annak frekvenciafüggésével. A dielektrikumok permittivitásának vizsgálata a legtöbb esetben a polarizáció ($\mathbf{P}$) Maxwell-féle térerősségtől ($\mathbf{E}$) való függését leíró anyagi egyenletből indul ki:

$$4\pi\mathbf{P} = (\epsilon - 1)\mathbf{E}, \quad (2.11)$$

feltételezve, hogy ϵ független a térerősségtől. (A későbbiekben vizsgáljuk majd a dielektromos permittivitás térerősség-függését is, az előzőektől megkülönböztetésül ott az ϵ_E jelölést használjuk.) A Maxwell-féle térerősség az anyag (a fluidum) belsejében uralkodó térerősség, ami nem azonos a külső elektromos térerősséggel. A külső térerősség ($\mathbf{E}_{ext}$) és az anyag belsejében uralkodó térerősség közti reláció a felületi polarizációs töltések miatt általában függ a minta alakjától, s csak néhány egyszerű geometriájú mintára határozható meg egyszerűen. Forgási ellipszoid alakú mintára ez a reláció viszonylag egyszerű:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{1 + \zeta(\epsilon - 1)}\mathbf{E}_{ext}, \quad (2.12)$$

ahol ζ az ún. depolarizációs faktor (Scaife (1998)). Egy végtelen prolat ellipszoid alakú mintára $\zeta = 0$ és ezért

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{ext}. \quad (2.13)$$

Egy gömb alakú mintára $\zeta = 1/3$, ami azt eredményezi, hogy

$$\mathbf{E} = \frac{3}{\epsilon + 2}\mathbf{E}_{ext}. \quad (2.14)$$

Ha egy gömb alakú mintában az ideális dipoláris molekulák Langevin-függvény által leírt polarizációját vizsgáljuk, akkor a megfelelő sorfejtéssel az alábbi összefüggéshez juthatunk:

$$\mathbf{P} = m\rho\mathcal{L}(a) \left(\frac{\mathbf{E}_{ext}}{E_{ext}} \right) = m\rho(\coth(a) - 1/a) \left(\frac{\mathbf{E}_{ext}}{E_{ext}} \right) \simeq \frac{m^2\rho}{3k_BT}\mathbf{E}_{ext}, \quad (2.15)$$

ahol $a = (mE_{ext})/(k_BT)$ és $\mathcal{L}(x)$ a jól ismert Langevin-függvény. Mivel az ideális gáz határesetben $\epsilon \rightarrow 1$, így a (2.14) egyenlet alapján $\mathbf{E} \simeq \mathbf{E}_{ext}$, ami a (2.11) egyenlet felhasználásával az

$$\epsilon = 1 + 3y + \dots \quad (2.16)$$

egyenlethez vezet, ami a dipoláris ideális gázok dielektromos permittivitására érvényes összefüggés. A nagyobb sűrűségek tartományában ez a közelítés nem érvényes, sűrű dipoláris fluidumokra Debye (1913) nyomán a (2.11), (2.14) és (2.15) egyenletek alapján a dielektrikumok ún. Debye-féle egyenletéhez jutunk:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = y. \quad (2.17)$$

A Debye-elmélet legnagyobb problémája, hogy nagyon alacsony dipóluserősségre, $y = 1$ -re prognosztizálja az izotrop fluidum - ferroelektromos fluidum fázisátalakulást, ahol az

$\epsilon(y) = (1 + 2y)/(1 - y)$ függvény divergál. Az $\epsilon(y)$ függvény $y < 1$ értékekre konvergens hatványsorba fejthető

$$\epsilon = 1 + 3y + 3y^2 + 3y^3 + \dots, \quad (2.18)$$

amit az alkalmazások során formálisan gyakran az $1 \leq y$ tartományban is sikeresen alkalmaznak dipoláris fluidumok dielektromos permittivitásának számítására. Jepsen (1966a,b) és Rushbrooke (1979, 1981) a DHS fluidumra gráf-összegzési módszerekkel megmutatták, hogy a Debye-egyenlet korrekciója egy y^3 -öt tartalmazó taggal lehetséges

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = y - \frac{15}{16}y^3, \quad (2.19)$$

ami már sokkal pontosabbnak bizonyult a számítógépes szimulációs adatokkal való összehasonlításban. A (2.19) egyenlet sorfejtése az alábbi egyenletet eredményezi:

$$\epsilon = 1 + 3y + 3y^2 + \frac{3}{16}y^3 + \dots \quad (2.20)$$

Rushbrooke (1981) azt is bebizonyította, hogy kis sűrűségeknel a DHS fluidumra a (2.20) egyenlet $O(y^4)$ rendben egzakt. Megjegyezzük, hogy az előző paragrafusban ismertetett Wertheim-féle MSA dielektromos permittivitás sorfejtésének első négy tagja szintén megegyezik a (2.20) egyenletben adottakkal. Tani és mtsai (1983) a dipoláris fluidumok vizsgálatára érvényes GPS perturbációelmélet (lásd 1.3.4 fejezet) keretében a DHS fluidum dielektromos permittivitására az alábbi összefüggést származtatták:

$$\epsilon = 1 + 3y + 3y^2 + 3y^3 \left(\frac{9I_{DD\Delta}(\rho)}{16\pi^2} - 1 \right), \quad (2.21)$$

ahol

$$I_{DD\Delta}(\rho) = \frac{16\pi^2}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} dr_{12} dr_{13} dr_{23} r_{12} \frac{3\cos^2\gamma_3 - 1}{r_{13}^2 r_{23}^2} g_0^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23}, \rho). \quad (2.22)$$

A (2.22) egyenletben $g_0^{(3)}$ a merevgömb referenciarendszer háromrészeske korrelációs függvényt, γ_3 pedig a részecskék alkotta háromszög r_{12} oldallal szemben lévő szögét jelöli. A fenti integrál analitikus számítása nem lehetséges, Tani és mtsai (1983) számításai eredményeit numerikus integrálással nyert adatokra illesztett (ρ -függő) függvénnyel adták meg. Megjegyezzük, hogy a $\rho \rightarrow 0$ határátmenetben $g_0^{(3)} = 1$, ha $\sigma \leq r_{ij}$ és így az integrál analitikusan kiszámítható:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} I_{DD\Delta}(\rho) = \frac{17\pi^2}{9}, \quad (2.23)$$

amit a (2.21) egyenletbe írva visszkapjuk a (2.20) egyenletet, vagyis kis sűrűségeknel Tani és mtsai eredményei is $O(y^4)$ rendben egzaktak. A (2.21) egyenlet MC szimulációs adatokkal összehasonlítva a nagyobb sűrűségek tartományában is pontosnak bizonyult. A Tani és mtsai (1983) által javasolt perturbációelméletet Goldman (1990) a Stockmayer-fluidumra is kiterjesztette, ami abban az esetben is jó közelítésnek mutatkozott. A dipoláris fluidumok dielektromos permittivitásával foglalkozó elméletek közül itt csak azokat említettük, amelyekre a továbbiakban szükségünk lesz, részletesebb összefoglalások találhatók Stell és mtsai (1981) és De Leeuw és mtsai (1986) dolgozataiban.

2.3. Nemlineáris dielektromos effektus

A (2.11) anyagi egyenlet a nagy elektromos terek tartományában is érvényes, feltételezve, hogy a dielektromos permittivitás függ az elektromos térerősségtől

$$4\pi\mathbf{P} = (\epsilon_E - 1)\mathbf{E}, \quad (2.24)$$

ahol ϵ_E a térerősség-függő dielektromos permittivitás. A dielektromos permittivitást a térerősség hatványai szerint sorba fejtve az

$$\epsilon_E = \epsilon_0 + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_4 E^4 + \dots, \quad (2.25)$$

egyenlethez jutunk, ahol ϵ_0 a lineáris (korábbi jelölésünket használva $\epsilon \equiv \epsilon_0$), $\lambda = \epsilon_2/(4\pi)$ pedig az ún. nemlineáris dielektromos permittivitás. (A magasabb kitevőjű hatványok együtthatói valóságos dipoláris folyadékok esetén mérhetetlenül kicsik, ezért velük nem foglalkozunk.) A (2.24) és (2.25) egyenletek alapján a lineáris, illetve nemlineáris dielektromos permittivitásokra az alábbi egyenleteket kapjuk:

$$\epsilon_0 = 1 + 4\pi \lim_{E \rightarrow 0} \frac{P}{E} = 1 + 4\pi \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_{E=0}, \quad (2.26)$$

$$\lambda = \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial E^3} \right)_{E=0}. \quad (2.27)$$

Napjainkban a lineáris mellett a nemlineáris dielektromos permittivitás is egyre nagyobb szerepet játszik a dipoláris folyadékok szerkezetének vizsgálatában. Az első sikeres λ méréseket Herweg (1920) végezte, dietil-étert vizsgálva azt kapta, hogy $\lambda < 0$, ezt az effektust normális dielektromos telítésnek nevezik. Piekara (1950) a nitrobenzolt vizsgálva arra jutott, hogy $\lambda > 0$, amit anomális dielektromos telítésnek hívunk. Míg a normális telítési effektus a molekulák külső térben történő orientációjával (Böttcher és Bordewijk (1993)), addig az anomális telítés a molekulák asszociációjával (Malecki és mtsai (1980)), illetve a konform formák egyensúlyának eltolódásával magyarázható (Nowak és Malecki (1985)). Manapság a nemlineáris dielektromos mérési módszert folyadékkristályok izotrop - mezofázis átalakulásainak (Drozd-Rzoska és mtsai (1996)), illetve folyadékok és folyadékelegyek kritikus jelenségeinek vizsgálatára is használják (Rzoska és mtsai (1990), Rzoska (1993), Rzoska és Zhelezny (2004)). A nemlineáris dielektromos effektus (NDE) első leírásai Debye (1935), Onsager (1936) és Kirkwood (1939) fenomenológiai elméletei alapján születtek. Fenomenológiai modellekre összehasonlító értékelést többek között Coffey és Scaife (1976) adtak. Alper és Levy (1990) molekuláris dinamikai, Yeh és Berkowitz (1999) pedig Monte Carlo szimulációs módszert dolgoztak ki a víz normális dielektromos telítésének vizsgálatára (Fulton (2009)). Az utóbbi közleményben a térerősség-függő dielektromos permittitás adatokat a szerzők jól tudták korrelálni az ugyancsak fenomenológiai alapokon nyugvó Booth (1951) egyenlettel. Sajnos egyik közlemény sem tartalmaz explicit adatokat a nemlineáris dielektromos permittitásra. Mikroszkopikus szempontból Rasaiah és mtsai (1981) és Martina és Stell (1981) a QHNC (quadratic hypernetted chain) elmélet alkalmazásával vizsgálták a dipoláris merevgömb-fluidum nemlineáris dielektromos effektusát. Az utóbbi közlemény számításai anomális dielektromos telítést eredményeztek, amit a szerzők az elektrostrikió normális telítési effektust túlkompenzáló hatásával magyaráztak.

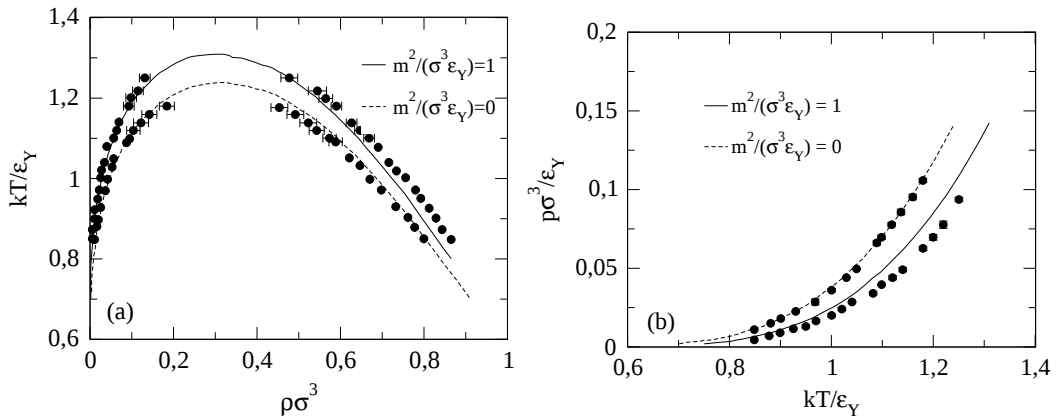
2.4. Saját eredmények

2.4.1. MSA megoldás dipoláris Yukawa-fluidumra

Saját eredményeink bemutatását a dipoláris Yukawa-modell MSA megoldásának ismertetésével kezdjük, ami [1, 2] publikációinkon alapul. A dipoláris fluidumok vizsgálata azt mutatja, hogy a dipólus-dipólus kölcsönhatás mellett a vonzó jellegű diszperziós kölcsönhatások szerepe is meghatározó a fluidumok egyes fizikai tulajdonságainak kialakulásában. Ezért a dipoláris merevgömb modell csak szélsőséges termodinamikai feltételek mellett alkalmas reális molekuláris fluidumok leírására. Monte Carlo szimulációs módszerekkel például több független kutatócsoport is bizonyította, hogy a dipoláris merevgömb kölcsönhatással jellemzett fluidumok nem mutatnak folyadék-gőz fázisszeperációt (Van Leeuwen, Smit (1993)). Ezzel szemben jól ismert kísérleti tapasztalat, hogy a molekuláris dipoláris folyadékoknál ez a fázisátalakulás létezik. Ez a tény is a DHS modell korlátaira hívja fel a figyelmünket. A dipoláris folyadékok egyik leggyakrabban alkalmazott modellje a Stockmayer (STM) modell. A STM párpotenciál a Lennard-Jones-párpotenciál (lásd (1.34) egyenlet) és az (1.44) egyenlettel adott dipólus-dipólus párpotenciál összege. A STM fluidum modell alkalmas molekuláris és mágneses fluidumok termodinamikai tulajdonságainak leírására, ám nagy hátránya, hogy a potenciálmodellen alapuló integrálegyenleteknek nincs analitikus megoldása, a numerikus megoldások pedig nehezen kezelhetők. A dipoláris Yukawa (DY) kölcsönhatás [1] publikációinkban történt bevezetését az motiválta, hogy a STM párpotenciálban a LJ párpotenciált olyan párpotenciállal helyettesítsük, hogy az így kapott modellre az MSA közelítés analitikusan megoldható legyen. A merev törzsű dipoláris Yukawa-kölcsönhatás definíciója

$$w_{DY}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_Y(r_{12}) + w_{DD}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (2.28)$$

ahol w_Y és w_{DD} az (1.42) és (1.44) egyenletekkel adott Yukawa és dipólus-dipólus kölcsönhatások. Megjegyezzük, hogy $\lambda_Y \sigma_Y = 1,8$ választás esetén a Yukawa-fluidum szerkezeti és termodinamikai tulajdonságai jól egyeznek a LJ fluidum megfelelő tulajdonságaival, ezért hasonló egyezést várunk el a DY és a STM fluidumok megfelelő tulajdonságai között. A DY



2.1. ábra. A dipoláris Yukawa-fluidum folyadék-gőz egyensúlya különböző dipólusmomentumoknál. a) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében. b) Az egyensúlyi gőznyomás a hőmérséklet függvényében. (A vonalak az MSA elmélet, a szimbólumok az NpT + teszt részecske szimulációs módszer eredményeit mutatják.)

fluidum MSA modelljének megoldásához az (1.24) Ornstein–Zernike-egyenlet mellett a

$$\begin{aligned} h_{DY}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) &= -1, & r_{12} \leq \sigma \\ c_{DY}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) &= -\beta w_{DY}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), & r_{12} > \sigma \end{aligned} \quad (2.29)$$

lezárásnak kell teljesülnie. Az OZ egyenlet konvolúciós jellegét, valamint a D és Δ függvények ortogonalitását kihasználva, Wertheim Fourier-transzformációs módszerével megmutattuk, hogy ha a megoldást a

$$c_{DY}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2, \rho) = c_S^{DY}(r_{12}, \rho) + c_D^{DY}(r_{12}, \rho)D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) + c_\Delta^{DY}(r_{12}, \rho)\Delta(\omega_1, \omega_2) \quad (2.30)$$

alakban keressük (és hasonló egyenlet h -ra), akkor az visszavezethető Waisman (1973) merev törzsű Yukawa-potenciálra, illetve Wertheim (1971) dipoláris merevgömb párpotenciálra adott MSA megoldásaira. Megmutattuk továbbá, hogy a (2.30) egyenletben szereplő c_S^{DY} direkt korrelációs függvény azonos a merev törzsű Yukawa (HCY) fluidum c_Y direkt korrelációs függvényével, a c_D^{DY} és c_Δ^{DY} függvények pedig azonosak a DHS fluidum Wertheim (1971) megoldásában szereplő c_D és c_Δ függvényekkel. Így a (2.30) egyenlet helyett formálisan írhatjuk, hogy

$$c_{DY}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2, \rho) = c_Y(r_{12}, \rho) + c_D(r_{12}, \rho)D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) + c_\Delta(r_{12}, \rho)\Delta(\omega_1, \omega_2). \quad (2.31)$$

Hasonló összefüggés írható fel a DY fluidum h_{DY} teljes korrelációs függvényére

$$h_{DY}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2, \rho) = h_Y(r_{12}, \rho) + h_D(r_{12}, \rho)D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) + h_\Delta(r_{12}, \rho)\Delta(\omega_1, \omega_2). \quad (2.32)$$

A (2.31) és a (2.32) egyenletekben szereplő függvények konkrét alakjai Wertheim (1971) és Waisman (1973) munkáiban megtalálhatók. A DY fluidum szabadenergiájára [1] publikációnkban azt kaptuk, hogy

$$F_{DY}(T, \rho) = F_Y(T, \rho) + F_{DD}(T, \rho, \xi), \quad (2.33)$$

ahol F_Y a HCY fluidum szabadenergiája, F_{DD} pedig a (2.9) és a (2.10) egyenletekkel adott dipólus-dipólus kölcsönhatásból származó többlet szabadenergia. Természetesen F_Y tovább bontható:

$$F_Y(T, \rho) = F_{ID}(T, \rho) + F_{HS}^{exc}(T, \rho) + F_Y^{exc}(T, \rho), \quad (2.34)$$

ahol F_{ID} az ideális gáz szabadenergia, F_{HS}^{exc} és F_Y^{exc} pedig a HS, illetve a Yukawa-kölcsönhatásokból származó többlet szabadenergia-függvények. Fontos megjegyeznünk, hogy a (2.33) egyenlet dipoláris tagjában szereplő ξ paraméter a DY fluidumra is érvényes (2.6) egyenlet alapján számítandó. A DY és a DHS fluidumok dielektromos permittivitása az MSA elmélet keretében azonos, és a (2.5) egyenlettel adott. Megállapítottuk, hogy az MSA keretében a diszperziós (Yukawa) kölcsönhatás nem befolyásolja a dielektromos permittivitást, amit publikációnk megjelenése előtt már MC és MD szimulációkkal több szerző is igazolt (Kalikmanov (2001)). Az analitikusan kezelhető (2.33) szabadenergiának köszönhetően a DY fluidum kémiai potenciálja, állapotegyenlete szintén egyszerűen számíthatók. A dipoláris Yukawa-fluidum leírására [2] publikációnkban a Gubbins–Pople–Stell-féle perturbációelmélet (lásd 1.3.4 fejezet) alapján két perturbációelméleti közelítést (PT1, PT2) is kidolgoztunk. A PT1 közelítésben a Yukawa-fluidum MSA megoldását referenciarendszerként, a dipólus-dipólus kölcsönhatást

pedig perturbációként használtuk. A harmadrendű PT konvergenciájának javítására Pade-közelítést alkalmaztunk

$$F_{DY} = F_Y + \frac{F_2}{1 - F_3/F_2}, \quad (2.35)$$

ahol az F_2 másod- és F_3 harmadrendű perturbációs tagok az (1.76) és az (1.77) egyenletek alapján a Yukawa-fluidum párkorrelációs függvénye segítségével számíthatók ki. A dielektromos permittivitás PT1 közelítésére az

$$\epsilon_{DY} = 1 + 3y + 3y^2 + 3y^3 \left(\frac{9I_{DD\Delta}(T, \eta)}{16\pi^2} - 1 \right) \quad (2.36)$$

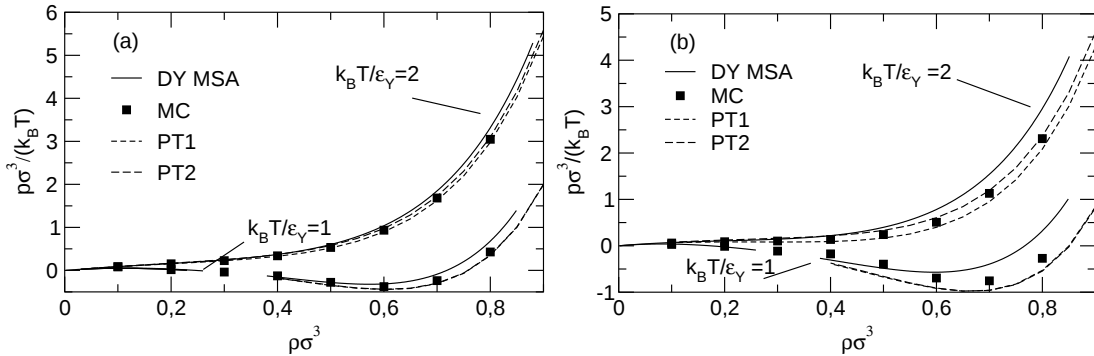
egyenletet származtattuk, amelyben az $I_{DD\Delta}$ integrál a (2.22) egyenlettől eltérően T -től is függ. Henderson és mtsai (1984) CHS (elektrosztatikusan töltött merevgömbök) és DHS részecskék elegyére megmutatták, hogy a PT sorfejtés konvergenciája jobb, ha a CHS rendszer MSA megoldását tekintik referenciarendszernek, a szabadenergia tagokat pedig korrigálják a MSA rendszer sorfejtéséből adódó járulékokkal. A részletek mellőzésével PT2 közelítésben DY rendszerre ezen megfontolások alapján az alábbi formulához jutottunk:

$$F_{DY} = F_{DY}^{MSA} + \frac{F_2 + 3y^2/(16\eta)}{1 - (F_3 - 15y^3/(256\eta))/(F_2 + 3y^2/(16\eta))}. \quad (2.37)$$

A dielektromos permittivitásra a PT2 közelítésben a

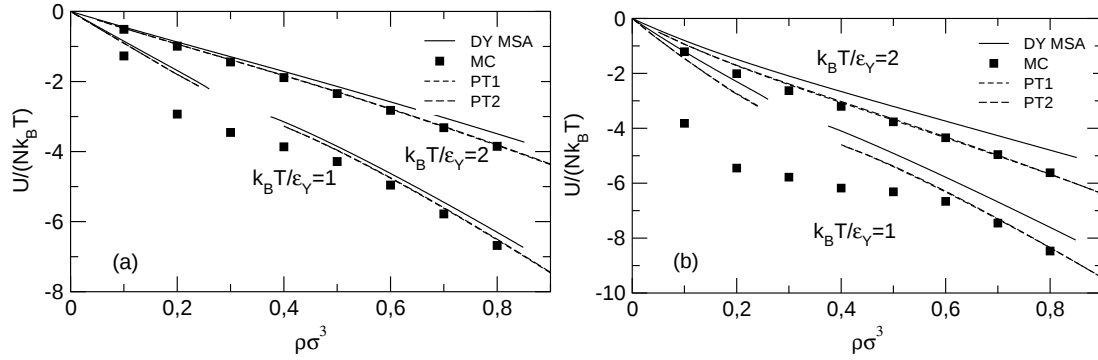
$$\epsilon_{DY} = \epsilon_{MSA} + 3y^3 \left(\frac{9I_{dd\Delta}(T, \eta)}{16\pi^2} - \frac{17}{16} \right) \quad (2.38)$$

egyenletet kaptuk.

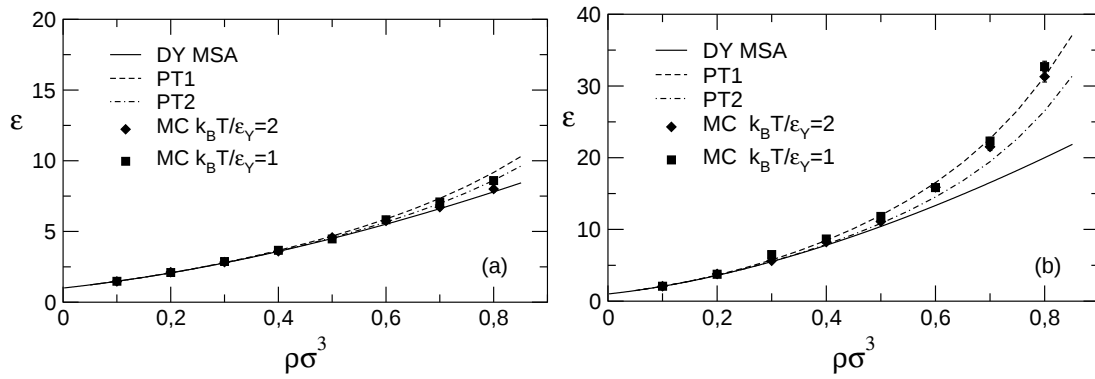


2.2. ábra. Dipoláris Yukawa-fluidum redukált nyomás-sűrűség izotermái a) $m^2/(k_B T \sigma^3)=1$ és b) $m^2/(k_B T \sigma^3)=2$ redukált dipólusmomentum értékekre különböző elméletek alapján. A PT1 és PT2 elméletek eredményei a $k_B T/\epsilon_Y = 1$ hőmérsékleten az ábrán nem különböztethetők meg egymástól.

A DY fluidum MSA megoldását vizsgálándó elméleti eredményeinket NVT és NpT sokaságon nyert saját MC szimulációs eredményekkel hasonlítottuk össze. A szimulációs módszerek részletei [1, 2] publikációinkban megtalálhatók. A 2.1 ábrán a DY fluidum folyadék-gőz egyensúlyi görbéit hasonlítottuk össze a megfelelő MC szimulációs adatokkal. A 2.1(a) ábrán láthatóan a referencia Yukawa-fluidum esetén az egyezés nagyon jó, ami DY fluidumra, folyadékfázisban alacsony hőmérsékleten kissé romlik. Az egyensúlyi gőznyomásgörbék esetén



2.3. ábra. Dipoláris Yukawa-fluidum redukált belső energiája a) $m^2/(k_B T \sigma^3)=1$ és b) $m^2/(k_B T \sigma^3)=2$ redukált dipólusmomentum értékekre különböző elméletek alapján. A PT1 és PT2 elméletek eredményei az ábrákon nem különböztethetők meg egymástól.



2.4. ábra. Dipoláris Yukawa-fluidum dielektromos permittivitása a sűrűség függvényében különböző elméletek és MC szimulációk alapján. a) $m^2/(k_B T \sigma^3) = 1$. b) $m^2/(k_B T \sigma^3) = 2$.

(2.1(b) ábra) az egyezés a viszonylag alacsony redukált dipólusmomentum ellenére sem a legjobb. A 2.2 ábrán a DY fluidum nyomás izotermáinak sűrűségfüggését mutatjuk be különböző dipólusmomentumoknál. Az $m^2/(k_B T \sigma_Y^3) = 1$ dipólusmomentum értéknél az MSA eredmények jól egyeznek a szimulációs adatokkal, de nagyobb dipólusmomentumnál, különösen alacsony hőmérsékleten az egyezés nem a legjobb. A PT1 és PT2 elmélet izotermái jól egyeznek a szimulációs adatokkal. Alacsony hőmérsékleten az elméleti izotermáknak szakadása van, mivel a Yukawa-párpotenciálra nem oldható meg az MSA integrálegyenlet a folyadék-gőz kétfázisú tartományban. A 2.3 ábrák a belső energia sűrűségfüggését mutatják be különböző hőmérsékleteken. A kétfázisú tartományban és annak szomszédságában az elméletek és a szimulációs adatok közötti egyezés rossz, bár itt a klaszter képződés miatt a szimulációk is 10-15% relatív hibával terheltek. A perturbációelméletek pontosabbak az MSA elméletnél. A DY fluidum dielektromos permittivitásának sűrűségfüggését a 2.4 ábrákon mutatjuk be. Kis dipólusmomentumnál ($m^2/(k_B T \sigma_Y^3) = 1$) az MSA elmélet kvantitatív egyezést mutat a szimulációs adatokkal. A dipólusmomentum növekedésével ez azonban egyre inkább kvalitatívvá válik. A PT elméletek nagyobb sűrűségek esetén pontosabb közelítést adnak, mint az MSA. Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy a MSA elmélet a $\rho^* \lesssim 0,6$ sűrűségekre és $m^2/(k_B T \sigma_Y^3) \lesssim 2$ dipólusmomentumokra megfelelő pontossággal írja le a DY

fluidum termodinamikai és szerkezeti tulajdonságait. A Yukawa és DY referenciarendszereken alapuló perturbációelméletek ennél szélesebb intervallumban is jó közelítést adnak.

2.4.2. Dipoláris fluidumok dielektromos permittivitása

A 2.2 fejezetben összefoglaltuk a dipoláris fluidumok dielektromos permittivitására vonatkozó legismertebb analitikus elméleteket. Rushbrooke (1981) nyomán rámutattunk, hogy a dielektromos permittivitás alacsony sűrűségű sorfejtése $O(y^4)$ rendben a (2.20) egyenlettel kell, hogy megegyezzen. Ezzel szemben Kalikmanov (1999) a DHS folyadékok dielektromos permittivitására egy olyan egyenletet publikált, amelynek alacsony sűrűségű sorfejtése

$$\epsilon = 1 + 3y + 3y^2 + \frac{45}{16}y^3 + \dots \quad (2.39)$$

nem egyezik meg a (2.20) egyenlettel. A (2.39) egyenletet Kalikmanov az 1.3.5 fejeletben ismertetett Ruelle-féle algebrai perturbációelmélet alapján származtatta. A témakörre vonatkozó [3] publikációinkban megmutattuk, hogy a dipólus-dipólus kölcsönhatás hosszútávú jellegét Kalikmanov rosszul vette figyelembe, ezért az általa származtatott egyenlet helytelen. A dielektromos permittivitás származtatásához Kalikmanovhoz hasonlóan feltételeztük, hogy az N dipoláris merevgömböt tartalmazó fluidum részecskéi egymással és a külső elektromos térrel állnak kölcsönhatásban, ennek megfelelően a teljes kölcsönhatási energia

$$U = \sum_{i < j} w_{HS}(r_{ij}) + \sum_{i < j} w_{DD}(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j) - mE_{ext} \sum_i \cos \theta_i, \quad (2.40)$$

ahol w_{HS} , illetve w_{DD} a (1.30) és (1.44) egyenletekkel adott merevgömb és dipólus-dipólus kölcsönhatási párpotenciálok, az utolsó tag pedig a külső tér és a részecskék kölcsönhatását adja meg. Számításaink során feltettük, hogy a fluidumminta alakja végtelen prolát ellipszoid, vagyis a (2.13) egyenlet értelmében a külső térerősség azonos a belső Maxwell-féle térerősséggel ($\mathbf{E} = \mathbf{E}_{ext}$). A dielektromos permittivitás kiszámításához a fluidum szabadenergiájának térerősség-függését kell meghatároznunk. Ehhez az (1.93) egyenlet alkalmazásával a dipoláris fluidumot referenciarendszernek, a külső térrel való kölcsönhatást pedig perturbációnak tekintettük. Mivel a referenciarendszer egzakt párkorrelációs függvénye nem ismeretes, a párkorrelációs függvényt az (1.81), (1.85) és (1.86) egyenletben adott közelítésekkel vettük figyelembe. Az alacsony sűrűségű határeset számolásánál a merevgömb korrelációs függvényekre az alábbi közelítést használtuk:

$$g_0(r_{12}) = \Theta(r_{12} - \sigma_{HS}) = \begin{cases} 0 & , \quad r_{12} < \sigma_{HS} \\ 1 & , \quad r_{12} \geq \sigma_{HS}. \end{cases} \quad (2.41)$$

A háromrészecske korrelációs függvényre pedig feltételeztük az (1.79) egyenlet teljesülését. Az (1.93) egyenlet perturbációs tagjait másodrendig számoltuk ki. A külső térrel való kölcsönhatási energiát az (1.91) egyenletekben szereplő Mayer-függvények tartalmazzák, amelyekben az elektromos tér járulékát a dielektromos permittivitás számításához elegendő másodrendben figyelembe venni, azaz alkalmazhatjuk az alábbi sorfejtést:

$$f_M(\omega_i) = \exp(\alpha \cos \theta_i) - 1 \simeq \alpha \cos \theta_i + (\alpha^2/2) \cos^2 \theta_i, \quad (2.42)$$

ahol $\alpha = mE/(k_B T)$. Az említett feltételek teljesülése mellett könnyen belátható, hogy az (1.91) egyenletben szereplő b_1 és b_2 integrálok a

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{4\pi}{6}\alpha^2 V, \\ b_2 &= (b_2^{(0)} + b_2^{(1)} + b_2^{(2)})\alpha^2 V \end{aligned} \quad (2.43)$$

alakba írhatók. A $b_2^{(0)}$ integrál az (1.81) egyenlet első tagja (g_0) alapján számítandó, és értéke zérus. A $b_2^{(1)}$ integrált az (1.85) egyenlet alapján egy végtelen prolát ellipszoid alakú mintára kell kiszámítani, értékét Kalikmanov is korrekt módon adta meg:

$$b_2^{(1)} = -\beta m^2 \int \int \int d\omega_1 d\omega_2 d^3 r_{12} \frac{\cos \theta_1 D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \cos \theta_2}{r_{12}^3} = \beta m^2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^3. \quad (2.44)$$

A $b_2^{(2)}$ integrált [3] munkánkban az (1.86) egyenletnek megfelelően három részre szeparáltuk:

$$b_2^{(2)} = b_2^{(2a)} + b_2^{(2b)} + b_2^{(2c)}. \quad (2.45)$$

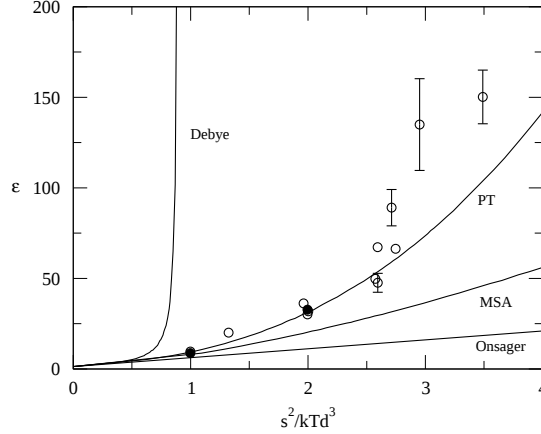
Az (1.86) egyenlet első tagjának megfelelő integrál rövidtávú, és a $D^2(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$ függvény szimmetria tulajdonságai miatt értéke zérus, azaz $b_2^{(2a)} = 0$. A fennmaradó integrálokra az alábbi eredményeket kaptuk:

$$\begin{aligned} b_2^{(2b)} &= \\ (\beta m^2)^2 \frac{\rho}{6} \int \int \int d\omega_1 d\omega_2 d^3 r_{12} \cos \theta_1 D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \cos \theta_2 a_D(r_{12}) \Theta(r_{12} - \sigma_{HS}) &= \\ -(\beta m^2)^2 \rho \frac{256}{243} \pi^4, \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} b_2^{(2c)} &= (\beta m^2)^2 \frac{\rho}{3} \int \int \int d\omega_1 d\omega_2 d^3 r_{12} \cos \theta_1 \Delta(\omega_1, \omega_2) \cos \theta_2 a_\Delta(r_{12}) \Theta(r_{12} - \sigma_{HS}) = \\ &(\beta m^2)^2 \rho \frac{272}{243} \pi^4. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Kalikmanov a $(b_2^{(2b)} + b_2^{(2c)})$ integrálokat nem szeparálta, és azt állította, hogy értékük nem függ a minta alakjától, ezért ellipszoid helyett gömbi térfogatra számolta ki, és így helytelen eredményre jutott. Az $a_D(r_{12})$ és $a_\Delta(r_{12})$ függvények alakját Fourier transzformációs módszerrel határoztuk meg. Az $r_{12} \rightarrow \infty$ esetben $1/r_{12}^3$ szerint lecsengő függvényeket hosszútávú LR (long-ranged), az ennél gyorsabban nullához tartókat rövidtávú SR (short-ranged) függvényeknek szokás nevezni a dielektrikumok elméletében. Megmutattuk, hogy míg a_D hosszútávú, addig a_Δ rövidtávú lecsengést mutat. Groh és Dietrich (1994a,b) megmutatták, hogy a hosszútávú függvények végtelen térfogatra vett integrálja függ a minta alakjától, ezért ilyen számításoknál a végtelen prolát ellipszoid nem helyettesíthető egy végtelen, gömbi térfogattal. Ennek megfelelően a $b_2^{(1)}$ és $b_2^{(2b)}$ integrálokat végtelen prolát ellipszoid alakú mintára számoltuk ki. A $b_2^{(2a)}$ és a $b_2^{(2c)}$ integrálok számításánál gömbi szimmetriát feltételeztünk. Így a DHS fluidum elektromos térben vett szabadenergiája

$$\beta F_E = \beta F_{DHS} - \frac{1}{6} V \rho \alpha^2 - \frac{4\pi}{54} V \rho^2 (\beta m^2) \alpha^2 + \frac{16\pi^2}{486} V \rho^3 (\beta m^2)^2 \alpha^2 - \frac{17\pi^2}{486} V \rho^3 (\beta m^2)^2 \alpha^2, \quad (2.48)$$



2.5. ábra. A diektromos permittivitás a redukált dipólusmomentum függvényében $\rho^* = 0,8$ redukált sűrűségeknél.

ahol F_{DHS} a dipoláris merevgömb referenciafluidum szabadenergiája, ami független a külső elektromos térerősségtől, így a polarizáció számítása szempontjából irreleváns. A külső tér hatására kialakuló polarizációt az (1.94) egyenlet alapján határoztuk meg:

$$\mathbf{P} = \frac{3}{4\pi}(y + y^2 - y^3 + \frac{17}{16}y^3)\mathbf{E}. \quad (2.49)$$

A (2.49) egyenletből az (1.95) egyenlet alapján számolt diektromos permittivitás azonos a (2.20) egyenletben adottal. Ezzel bebizonyítottuk, hogy Kalikmanov (2.39) egyenlettel adott eredményei helytelenek, és a Ruelle-féle perturbációelmélet is az egzakt $O(y^4)$ eredményeket szolgáltatja alacsony sűrűségű határesetben. Emellett [3] közleményünkben a merevgömb párkorrelációs függvények sűrűségfüggésének figyelembevételével is meghatároztuk a diektromos permittivitást, és természetesen Kalikmanovtól eltérő eredményeket kaptunk. Megmutattuk, hogy ebben az esetben a Ruelle-féle perturbációelmélet Tani és mtsai (1983) eredményeivel azonos egyenletet szolgáltat a diektromos permittivitásra (lásd a (2.21) egyenletet). Eredményeinket, néhány már idézett elmélettel összehasonlítva, a 2.5 ábrán mutatjuk be. Jól látható, hogy a perturbációelméleti eredmények egyeznek a legjobban a megfelelő szimulációs adatokkal.

2.4.3. Dipoláris Yukawa-fluidum külső térben

A DY fluidum modell egyszerűen kezelhető analitikus MSA megoldásának köszönhetően a dipoláris fluidumok folyadék-gőz egyensúlyának elektromos térben való vizsgálatára is alkalmas modellnek kínálkozott. A témakörre vonatkozó [4] publikációnkban egyrészt a Ruelle-féle PT alapján egy, a kis terek tartományában érvényes LF (low-field) közelítéssel, másrészt egy, a nagy terek tartományában érvényes HF (high-field) közelítéssel (Buyevich, Ivanov (1992)) zárt összefüggéseket vezettünk le a DY fluidum szabadenergiájának elektromos térerősségfüggésére. Mindkét közelítésben vizsgáltuk a fluidum folyadék-gőz fázisegyensúlyát.

1) LF-közelítés

A dipoláris Yukawa-fluidum külső térben vett teljes kölcsönhatási energiája a (2.40)

egyenlethez hasonlóan adható meg:

$$U = \sum_{i < j} w_Y(r_{ij}) + \sum_{i < j} w_{DD}(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j) - mE_{ext} \sum_i \cos \theta_i. \quad (2.50)$$

Munkánk során a Ruelle-féle algebrai PT keretében referenciarendszerként a DY fluidum MSA megoldását, perturbációként a dipólus - elektromos tér kölcsönhatást tekintettük. Számításainkat a Ruelle-féle PT második rendjében a Mayer-függvény $O(\alpha^3)$ sorának alkalmazásával végeztük. A fluidumminta alakját végtelen prolát ellipszoidnak választottuk, azaz feltettük, hogy a külső és a Maxwell-féle elektromos térerősség megegyeznek, $\mathbf{E}_{ext} = \mathbf{E}$. A szabadenergia (1.93) sorfejtésében a b_1 és b_2 együttthatókra a DY fluidum (2.32) teljes korrelációs függvénye alapján az alábbi összefüggéseket nyertük:

$$b_1 = \frac{4\pi}{6} V \alpha^2, \quad (2.51)$$

$$b_2 = b_2^{(1)} + b_2^{(2)} + b_2^{(3)}, \quad (2.52)$$

ahol $\alpha = mE/(k_B T)$ és

$$b_2^{(1)} = \alpha^2 \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 d\omega_1 d\omega_2 \cos \theta_1 h_Y(r_{12}) \cos \theta_2, \quad (2.53)$$

$$b_2^{(2)} = \alpha^2 \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 d\omega_1 d\omega_2 h_D(r_{12}) \cos \theta_1 D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \cos \theta_2, \quad (2.54)$$

$$b_2^{(3)} = \alpha^2 \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 d\omega_1 d\omega_2 h_\Delta(r_{12}) \cos \theta_1 \Delta(\omega_1, \omega_2) \cos \theta_2. \quad (2.55)$$

Könnyen belátható, hogy $b_2^{(1)} = 0$. Mivel h_D LR viselkedést mutat, a végtelen prolát ellipszoid alakú mintára számolt integrálja

$$b_2^{(2)} = \frac{64\pi^3}{27} \frac{\beta m^2}{q(2\xi)q(-\xi)} V \alpha^2. \quad (2.56)$$

Felhasználva, hogy a h_Δ függvény rövidtávú, a (2.55) integrált elegendő volt végtelen gömbi mintára számolni, ami szintén analitikus eredményt szolgáltatott:

$$b_2^{(3)} = \frac{16\pi^2}{9} \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{q(2\xi)} + \frac{2}{q(-\xi)} - 3 \right] V \alpha^2. \quad (2.57)$$

Így, némi átalakítás után, az (1.93) egyenlet alapján a DY fluidum szabadenergiájának elektromos térerősség-függésére azt kaptuk, hogy

$$F_E = F_{DY} - \frac{1}{6} (k_B T) V \rho \frac{1}{q(-\xi)} \alpha^2. \quad (2.58)$$

Az (1.94) egyenlet alapján a polarizáció Maxwell-térerősség-függése

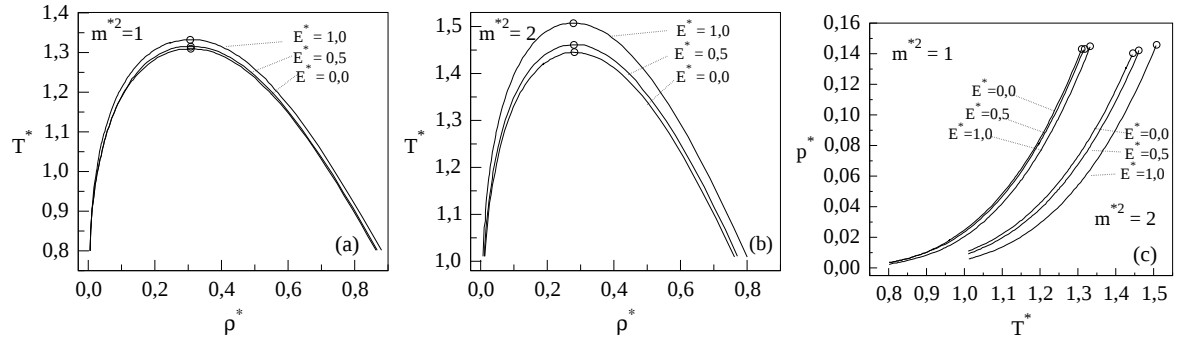
$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{q(2\xi)}{q(-\xi)} - 1 \right] \mathbf{E}, \quad (2.59)$$

ami az (1.95) vagy (2.11) egyenletek alapján a dielektromos permittivitásra az alábbi egyenletet eredményezi:

$$\epsilon = \frac{q(2\xi)}{q(-\xi)}. \quad (2.60)$$

A dielektromos permittivitas (2.60) egyenlete azonos a Wertheim (1971) által származtatott (2.5) formulával. Ezzel az eredménnyel egy, a Wertheim által használt úttól független úton is beláttuk, hogy MSA közelítésben a dipoláris fluidumok dielektromos permittivitása a (2.5) egyenlettel adható meg. A (2.58) egyenlettel adott szabadenergiából származtattuk a fázisegyensúlyok számításához szükséges kémiai potenciál és nyomás függvényeket, majd meghatároztuk a DY fluidum folyadék-gőz egyensúlyának elektromos térerősség-függését. Az eredményeket a 2.6 ábrán mutatjuk be. A 2.6(a,b) ábrákon látható, hogy az elektromos térerősség növekedésével a kritikus hőmérséklet szintén növekszik, míg a kritikus sűrűség kismértékben csökken majd ismét növekszik. Az egyensúlyi nyomás hőmérsékletfüggését a 2.6(c) ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a kritikus nyomás az elektromos térerősséggel növekszik. Ezek az eredmények összhangban vannak Stevens és Grest (1995) valamint Jia és Hentschke (2009) Stockmayer-fluidumra publikált szimulációs eredményeivel.

2) HF-közelítés



2.6. ábra. A dipoláris Yukawa-fluidum folyadék-gőz egyensúlya különböző nagyságú elektromos tereknél LF közelítésben. a) Az egyensúlyi hőmérséklet sűrűségfüggése $m^{*2} = 1$ redukált dipólusmomentumnál. b) Az egyensúlyi hőmérséklet sűrűségfüggése $m^{*2} = 2$ redukált dipólusmomentumnál. c) Az egyensúlyi nyomások hőmérséklettől való függése különböző dipólusmomentumoknál és elektromos térerősségeknél. (A folyadék-gőz kritikus pontokat kör alakú szimbólumok jelölik.)

Intenzív elektromos terek esetén a tér és a dipólusok kölcsönhatási energiája nagyobb, mint a dipólus-dipólus kölcsönhatás, ezért az utóbbit célszerű perturbációnak tekinteni az alábbiakban adott referenciarendszer mellett:

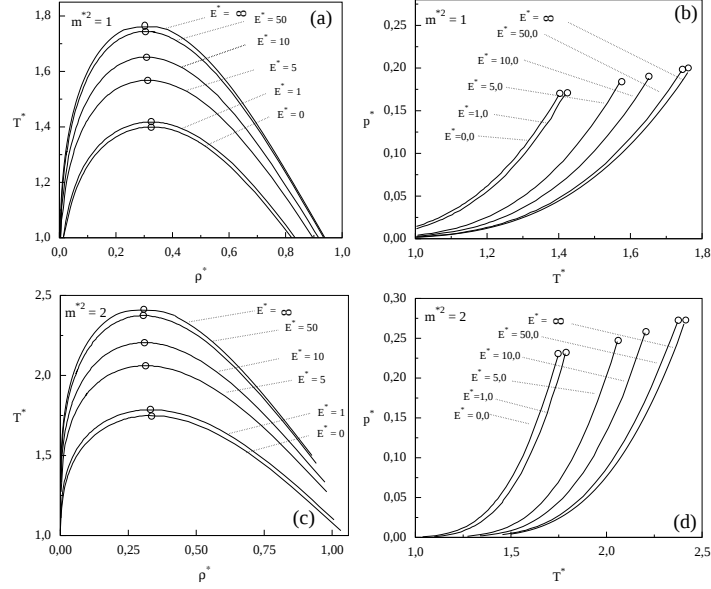
$$U_0 = \sum_{i < j} w_Y(r_{ij}) - \sum_i \mathbf{m}_i \mathbf{E}_{ext}. \quad (2.61)$$

A dipólus-dipólus kölcsönhatás nélküli dipoláris Yukawa-referenciarendszer párkorrelációs függvényét felírhatjuk mint a Yukawa-fluidum párkorrelációs függvényének és a külső térben lévő ideális dipólusok orientációs eloszlásfüggvényeinek a szorzatát

$$g_0(r_{12}, \omega_1, \omega_2) = f(\omega_1) g_Y(r_{12}) f(\omega_2), \quad (2.62)$$

ahol

$$f(\omega) = \frac{\alpha}{\sinh \alpha} \exp(\alpha \cos \theta_i). \quad (2.63)$$



2.7. ábra. A dipoláris Yukawa-fluidum folyadék-gőz egyensúlya különböző nagyságú elektromos tereknél HF-közelítésben. a,c) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében különböző nagyságú elektromos tereknél. b,d) Az egyensúlyi gőznyomás a hőmérséklet függvényében különböző nagyságú elektromos tereknél.

A g_Y párkorrelációs függvény a Yukawa-fluidum MSA elmélete alapján adott. Az ideális dipólusok állapotösszegének ismeretében (Pathria (1980)) a referenciarendszer állapotösszegére formálisan írhatjuk, hogy

$$Q_0 = Q_Y \left(\frac{\sinh \alpha}{\alpha} \right)^N. \quad (2.64)$$

A dipólus-dipólus kölcsönhatást a megfelelő Mayer-függvénnyel figyelembe véve, a perturbációelmélet első rendjében azt kaptuk, hogy

$$F_E = F_Y + F_{IED} + \frac{1}{2} (k_B T) \left(\frac{\rho}{4\pi} \right)^2 V \int d^3 r_{12} d\omega_1 d\omega_2 f(\omega_1) f_M(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) g_Y(r_{12}) f(\omega_2), \quad (2.65)$$

ahol F_Y a Yukawa-részecskék, F_{IED} az ideális dipólusok külső térben vett szabadenergiája és f_M a dipólus-dipólus kölcsönhatással felírt Mayer-függvény. A (2.65) egyenletben a térbeli integrált egy végtelen prolat ellipszoidra kell kiszámítani. A konkrét számítások során a Mayer-függvényt másodrendű Taylor-sorba fejtettük, így az ω_1 és ω_2 térszögek szerinti integrálokat analitikusan ki tudtuk számítani:

$$\int \int d\omega_1 d\omega_2 f(\omega_1) D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) f(\omega_2) = 16\pi^2 \mathcal{L}^2(\alpha) [3 \cos^2 \theta_{12} - 1], \quad (2.66)$$

$$\int \int d\omega_1 d\omega_2 f(\omega_1) D^2(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) f(\omega_2) = \frac{128\pi^3}{5} \zeta(\alpha), \quad (2.67)$$

ahol

$$\zeta(\alpha) = 2 - 2 \left(\frac{\mathcal{L}(\alpha)}{\alpha} \right) + 3 \left(\frac{\mathcal{L}(\alpha)}{\alpha} \right)^2. \quad (2.68)$$

Mindhárom egyenletben $\mathcal{L}(x)$ a Langevin-függvényt jelöli. Az (2.66) egyenlet jobb oldala az r_{12} -szerinti integrálás szempontjából LR függvényt eredményez, amit a szokásos módon számolva a

$$F = F_Y - Nk_B T \ln \left(\frac{\sinh \alpha}{\alpha} \right) - \frac{2\pi}{3} \frac{N^2 m^2}{V} \mathcal{L}^2(\alpha) - \frac{2\pi}{5} \frac{N^2 m^4}{V k_B T} \zeta(\alpha) \int_0^\infty dr_{12} \frac{g_Y(r_{12})}{r_{12}^4} \quad (2.69)$$

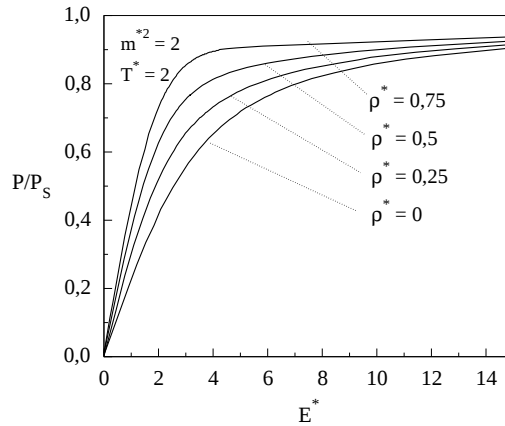
szabadenergia kifejezéshez jutottunk. A dipoláris Yukawa-fluidum polarizációja a térerősség függvényében

$$\mathbf{P} = \left[m\rho \mathcal{L}(\alpha) + \frac{4\pi}{3} \frac{m^3 \rho^2}{k_B T} \mathcal{L}(\alpha) \frac{d\mathcal{L}(\alpha)}{d\alpha} + \frac{2\pi}{5} \frac{m^5 \rho^2}{(k_B T)^2} \left(\frac{d\zeta(\alpha)}{d\alpha} \right) \int_0^\infty dr_{12} \frac{g_Y(r_{12})}{r_{12}^4} \right] \frac{\mathbf{E}}{E}. \quad (2.70)$$

Könnyen belátható, hogy az (2.70) egyenletből a dielektromos permittivitásra az

$$\epsilon = 1 + 3y + 3y^2 \quad (2.71)$$

formula származtatható, ami a kis sűrűségek tartományában $O(y^3)$ rendben megegyezik a (2.20) egzakt egyenlettel. Ez utóbbi az elmélet komoly sikere, hiszen ne feledkezzünk meg arról, hogy elméletünk olyan közelítéseken alapul, amelyek elsősorban nagy külső elektromos terek esetén teljesülnek. Az alkalmazások során a (2.69) és (2.70) egyenletekben szereplő integrált az MSA párkorrelációs függvény ismeretében numerikusan számoltuk ki. A szabadenergiából termodinamikai relációk során származtattuk a nyomás és a kémiai potenciál függvényeket, majd azok segítségével meghatároztuk a folyadék-gőz fázisegyensúlyi görbéket. Eredményeinket a 2.7 ábrán mutatjuk be. A 2.7(a) ábrán látható módon a folyadék-



2.8. ábra. A polarizáció elektromos térfüggése különböző sűrűségeken, HF-közelítésben. (P_S a telítési polarizációt jelöli.)

gőz fázisegyensúlyi görbe a térerősséggel az egyre nagyobb hőmérsékletek felé tolódik el, és $E \rightarrow \infty$ esetben egy jól definiált (véges) határgörbéhez tart. A véges határértékek létezése a szabadenergia térfüggésének (2.69) egyenlete alapján értelmezhető. Mivel $E \rightarrow \infty$ esetében $\mathcal{L}(\alpha)$ és $\zeta(\alpha)$ egyaránt korlátosak, így csak a $-Nk_B T \ln(\sinh(\alpha)/\alpha)$ tag okozhatna problémát. Ez a tag azonban nem függ a térfogattól, így a fázisegyensúly számolásához szükséges nyomás függvényben ($p = -(\frac{\partial F}{\partial V})_{T,E}$) nem jelenik meg. A kémiai potenciál ugyan tartalmazza ezt a divergens tagot, de mivel értéke folyadék- és gőzfázisban azonos, így az egyensúly számítása

szempontjából irreleváns. A gőznyomásgörbék a nagyobb hőmérsékletek irányába tolódnak el, és $E \rightarrow \infty$ esetben szintén egy határgörbéhez tartanak. Hasonló viselkedést láthatunk a 2.7(c,d) ábrákon, ahol az $m^{*2} = 2$ dipólusmomentumú részecskék alkotta rendszer folyadék-gőz egyensúlyi görbéit mutatjuk be különböző külső elektromos térerősségek esetén. A 2.8 ábrán a polarizáció elektromos térerősség-függését mutatjuk be különböző sűrűségeken. A $\rho = 0$ értéknél vett polarizáció az ideális határesetet – a Langevin-függvényt – mutatja. Látható, hogy a sűrűség (a dipólus-dipólus kölcsönhatás) növekedésével a polarizációs görbék lényegesen eltérnek az ideális határesetétől.

2.4.4. Ruelle-féle algebrai PT többkomponensű dipoláris rendszerekre

Ebben a pontban [5] publikációnk alapján bemutatjuk a Ruelle-féle algebrai perturbációelmélet többkomponensű dipoláris merevgömb-fluidum elegyekre történt kiterjesztését, majd az elmélet egy alkalmazását. Az elmélet kiterjesztését T hőmérsékletű, V térfogatú, $N = \sum_{\kappa=1}^C N_{\kappa}$ dipoláris merevgömbből álló rendszerre végeztük (ahol C a komponensek száma, N_{κ} a κ -ik komponens molekuláinak száma). A κ -ik komponens részecskéinek merevgömb átmérőjét σ_{κ} , dipólusmomentumának nagyságát m_{κ} jelöli. A dipoláris merevgömb referenciarendszer kölcsönhatási energiája

$$U_0 = \sum_{i < j} w_{HS}(r_{ij}) + \sum_{i < j} w_{DD}(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j), \quad (2.72)$$

ahol az i, j indexek a részecskékre utalnak, függetlenül attól, hogy minőségileg melyik komponenshez tartoznak. A többkomponensű merevgömb kölcsönhatást az alábbiak szerint definiáljuk

$$w_{HS}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{ij} < \sigma_{ij}, \\ 0 & , \quad r_{ij} \geq \sigma_{ij}, \end{cases} \quad \text{ahol} \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \quad (2.73)$$

A teljes kölcsönhatási energia ($U = U_0 + U_P$) perturbációs részét a dipólusok és a külső tér kölcsönhatása adja

$$U_P = -E_{ext} \sum_i m_i \cos \theta_i. \quad (2.74)$$

Beláttuk, hogy a teljes- és a referenciarendszer konfigurációs állapotösszegeinek hányadosára az alábbi összefüggés írható fel:

$$\frac{Q}{Q_0} = 1 + \sum_{n=1}^N \frac{1}{n!} \left(\frac{\rho}{4\pi} \right)^n \times \left\{ \sum_{1 \leq \kappa_1 \leq \kappa_2 \leq \dots \leq \kappa_n \leq C} n! \left[\prod_{\lambda=1}^C \frac{x_{\lambda}^{n_{\lambda}}}{n_{\lambda}!} \right] \int \int d^3 r^n d\omega^n \left(\prod_{j=1}^n f_{\kappa_j}(\omega_j) \right) g_{\kappa_1, \dots, \kappa_n}^{(n)}(\mathbf{r}^n, \omega^n) \right\}, \quad (2.75)$$

ahol $x_{\kappa} = N_{\kappa}/N$ a κ -ik komponens móltörtje, f_{κ_j} a megfelelő dipólus és a külső tér kölcsönhatását tartalmazó Mayer-függvény, $g_{\kappa_1, \dots, \kappa_n}^{(n)}$ a referenciarendszer n -ed rendű korrelációs függvénye. Az állapotösszegek alapján származtatható szabadenergia kifejezés

$$\beta F = \beta F_0 - \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\rho}{4\pi} \right)^n \frac{b_n}{n!}, \quad (2.76)$$

ahol F_0 a referenciarendszer szabadenergiája. Az első és másodrendű b_i tagok részletesen kiírva:

$$b_1 = \sum_{\kappa=1}^C x_{\kappa} \int \int d^3r d\omega f_{\kappa}(\omega) = 4\pi V \sum_{\kappa=1}^C x_{\kappa} \left(\frac{\sinh \alpha_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}} - 1 \right) \quad (2.77)$$

és

$$b_2 = \sum_{\kappa_1, \kappa_2=1}^C x_{\kappa_1} x_{\kappa_2} \int \int \int \int d^3r_1 d^3r_2 d\omega_1 d\omega_2 f_{\kappa_1}(\omega_1) h_{\kappa_1, \kappa_2}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) f_{\kappa_2}(\omega_2). \quad (2.78)$$

A magasabb rendű b_i tagok a (2.75) egyenlet alapján egyértelműen meghatározhatók. A (2.77) és (2.78) egyenletekben $\alpha_{\kappa} = m_{\kappa} E_{ext} / (k_B T)$, $h_{\kappa_1, \kappa_2} = g_{\kappa_1, \kappa_2} - 1$ pedig a referenciarendszer teljes korrelációs függvénye. A már idézett [5] publikációnkban a C komponensű azonos átmérőjű részecskéket tartalmazó DHS fluidum MSA megoldását felhasználva (Adelman és Deutch (1973)) $O(E^4)$ -rendben meghatároztuk a fluidum szabadenergiáját, majd dielektromos permittivitását. (Az integrálok konkrét számítása során feltételeztük, hogy a fluidumminta alakja végtelen prolát ellipszoid.) A részleteket itt nem ismertetjük, csupán a fontosabb végeredményekre hívjuk fel a figyelmet, amelyek értelmezéséhez szükséges néhány új mennyiség bevezetése. Az effektív dipólusmomentumot az alábbiak szerint definiáltuk:

$$\hat{m} = \left(\frac{1}{C} \sum_{\kappa=1}^C m_{\kappa}^2 \right)^{1/2}. \quad (2.79)$$

Az effektív sűrűség, a kitöltési tényező és a dipóluserősség definíciói

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\hat{m}^2} \sum_{\kappa=1}^C \rho_{\kappa} m_{\kappa}^2, \quad \hat{\eta} = \frac{\pi \sigma^3}{6} \hat{\rho}, \quad \hat{y} = \frac{4\pi}{9} \beta \hat{\rho} \hat{m}^2. \quad (2.80)$$

Így a (2.76) szabadenergia egyenlet első két b_i tagjára az alábbi eredményeket kaptuk:

$$b_1 = \frac{4\pi}{6} V \beta^2 \mathcal{M}^2 E^2, \quad (2.81)$$

$$b_2 = \frac{16\pi^3}{3\rho} \left(\frac{1 - q(-\hat{\xi})}{q(-\hat{\xi})} \right) V \beta^2 \mathcal{M}^2 E^2, \quad (2.82)$$

ahol $\hat{\xi}$ a (2.6) összefüggésnek megfelelő

$$3\hat{y} = q(2\hat{\xi}) - q(-\hat{\xi}) \quad (2.83)$$

egyenlet megoldása és

$$\mathcal{M}^2 = \sum_{\kappa=1}^C x_{\kappa} m_{\kappa}^2. \quad (2.84)$$

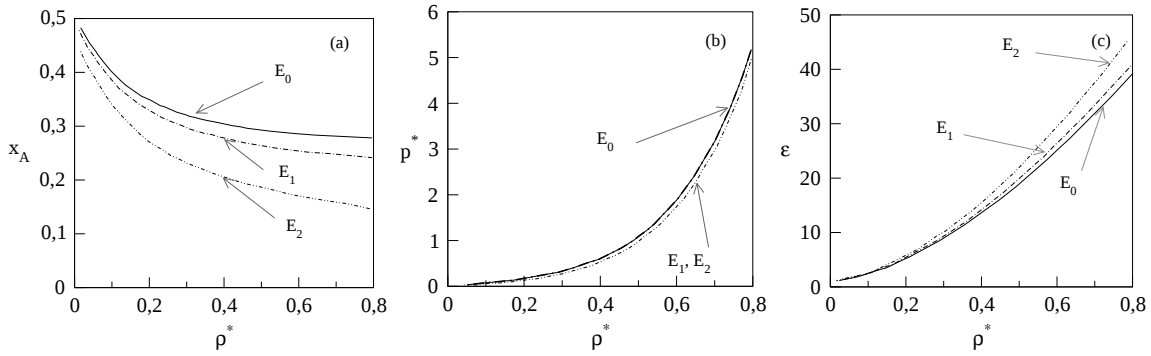
Némi számolás után be lehet látni, hogy a megfelelő szabadenergia

$$\beta F = \beta F_{DHS} - \frac{1}{6} \rho V \frac{\beta^2 \mathcal{M}^2}{q(-\hat{\xi})} E^2. \quad (2.85)$$

Az ebből az egyenletből származtatott dielektromos permittivitás

$$\epsilon = \frac{q(2\hat{\xi})}{q(-\hat{\xi})}, \quad (2.86)$$

ami formailag azonos a (2.5) egyenlettel. Megjegyezzük, hogy azonos átmérőjű részecskékre ezzel a levezetéssel az Adelman és Deutch (1973) módszertől független úton, az ún. szabadenergia úton is származtattuk a DHS fluidum-elegyek dielektromos permittivitását. Elméletünk alkalmazásaként megvizsgáltuk, hogy egy izomerizációs kémiai egyensúly során



2.9. ábra. Izomerizációs kémiai egyensúly néhány termodinamikai paraméterének sűrűségfüggése, különböző külső elektromos térerősségeknél. a) Az a -komponens móltörtjének sűrűségfüggése. b) A reakcióelegy nyomásának sűrűségfüggése. c) A reakcióelegy dielektromos permittivitásának sűrűségfüggése. (Egyéb paraméterek: $T = 400$ K, $\sigma = 2,6259$ Å, $m_1 = 1$ D, $m_2 = 2$ D ($m_1^* = 1$, $m_2^* = 2$), $E_0 = 0$, $E_1 = 5 \times 10^7$ V/M, $E_2 = 10^8$ V/M ($E_1^{*2} = 0,07367$, $E_2^{*2} = 0,29467$).)

hogyan változnak az egyensúlyi reakcióelegy termodinamikai paraméterei a külső elektromos tér hatására. Az izomerizációs egyensúly során bizonyos molekulák két különböző formája (A és B) alakulhat át egymásba. A kémiai reakciók nyelvén ezt így jelöljük:



A termodinamikai egyensúly feltétele az, hogy a reakcióelegyben a komponensek kémiai potenciáljaira teljesüljön a

$$\mu_A(T, \rho, x_A, x_B, E) = \mu_B(T, \rho, x_A, x_B, E) \quad (2.88)$$

egyenlet. A kémiai egyensúlyok elméletében az ideális gáz tulajdonságok alapján szokásos definiálni a hőmérsékletfüggő egyensúlyi állandót ($K(T)$), ami elméleti szempontból a komponensek translációs, rotációs, vibrációs és elektron-gerjesztési állapotösszege alapján határozható meg (McQuarrie (1981)). Amennyiben az egyensúly feltételét a teljes kémiai potenciálok helyett a konfigurációs kémiai potenciálokkal és az egyensúlyi állandóval írjuk fel, úgy izomerizáció esetén a (2.88) egyenlet helyébe az alábbi összefüggés írandó:

$$\ln K(T) = \mu_B^c(T, \rho, x_A, x_B, E) - \mu_A^c(T, \rho, x_A, x_B, E). \quad (2.89)$$

Számításaink során egy olyan modell-izomerizációt vizsgáltunk, amelyben az A típusú dipoláris merevgömb molekulák részben átalakulhatnak B típusú dipoláris merevgömb

molekulákká. Modellünkben feltételeztük, hogy a molekulák azonos átmérőjűek, de dipólusmomentumaik különbözőek ($m_A^* = m_A^2/(k_B T \sigma^3) = 1$, $m_B^* = m_B^2/(k_B T \sigma^3) = 4$). A számításokat rögzített hőmérsékleten végeztük, az egyensúlyi állandóról feltettük, hogy $K = 1$, ami azt jelenti, hogy ideális gáz fázisban ($\rho \simeq 0$), külső elektromos tér nélkül a reakcióelegyben mindkét komponens koncentrációja azonos, $x_A = 0,5$ ($x_B = 1 - x_A = 0,5$). Konkrét számításaink során a kétkomponensű DHS MSA megoldása segítségével a (2.85) egyenlet alapján kiszámítottuk a komponensek kémiai potenciáljait, majd a (2.89) egyenlet megoldásával meghatároztuk az egyensúly termodinamikai paramétereit. A számítási eredményeket a 2.9 ábrán foglaltuk össze. A 2.9(a) ábrán látható, hogy az elektromos tér bekapcsolása a nagyobb dipólusmomentumú komponens felé tolja el a kémiai egyensúlyt. A külső tér a 2.9(b) ábrának megfelelően alig befolyásolja a reakcióelegy teljes nyomását. A 2.9(c) ábrán láthatóan a dielektromos permittivitás külső térrel növekszik, ami szintén a polárisabb komponens koncentrációjának növekedésével magyarázható. Az [5] publikációnkban kidolgozott módszer alkalmas összetett kémiai egyensúlyok külső elektromos térben történő vizsgálatára is.

2.4.5. Nemlineáris dielektromos effektus

A nemlineáris dielektromos hatással kapcsolatos munkánkat az motiválta, hogy az irodalomban nem találtunk olyan munkát, amely mikroszkopikus modellből kiindulva, statisztikus mechanikai alapon zárt formulát eredményezett volna a normális telítési effektusra. Ferrofluidumok külső mágneses térben történő vizsgálata során (lásd 3.3.1 fejezet) a mágnesesen dipoláris Yukawa-modell mágnesezettségének térerősség-függésére a (3.23) egyenletet származtattuk. A (3.23) egyenlet dipoláris Yukawa-fluidumra vett elektrosztatikus megfelelője:

$$P = m\rho\mathcal{L}\left(\beta me + 3P\frac{(1 - q(-\xi))}{m\rho}\right), \quad (2.90)$$

ahol m most természetesen az elektrosztatikus dipólusmomentum nagyságát jelöli. A DY folyadékok nemlineáris dielektromos permittivitását a (2.27) differenciálhányados (2.90) egyenlet alapján történő kiszámításával nyertük. A továbbiakban [6] publikációnk alapján összefoglaljuk a számítás lényegesebb elemeit, ami az alábbi dimenziómentes mennyiségek bevezetésével viszonylag egyszerű módon elvégezhető:

$$p = P/(m\rho), \quad e = \beta mE. \quad (2.91)$$

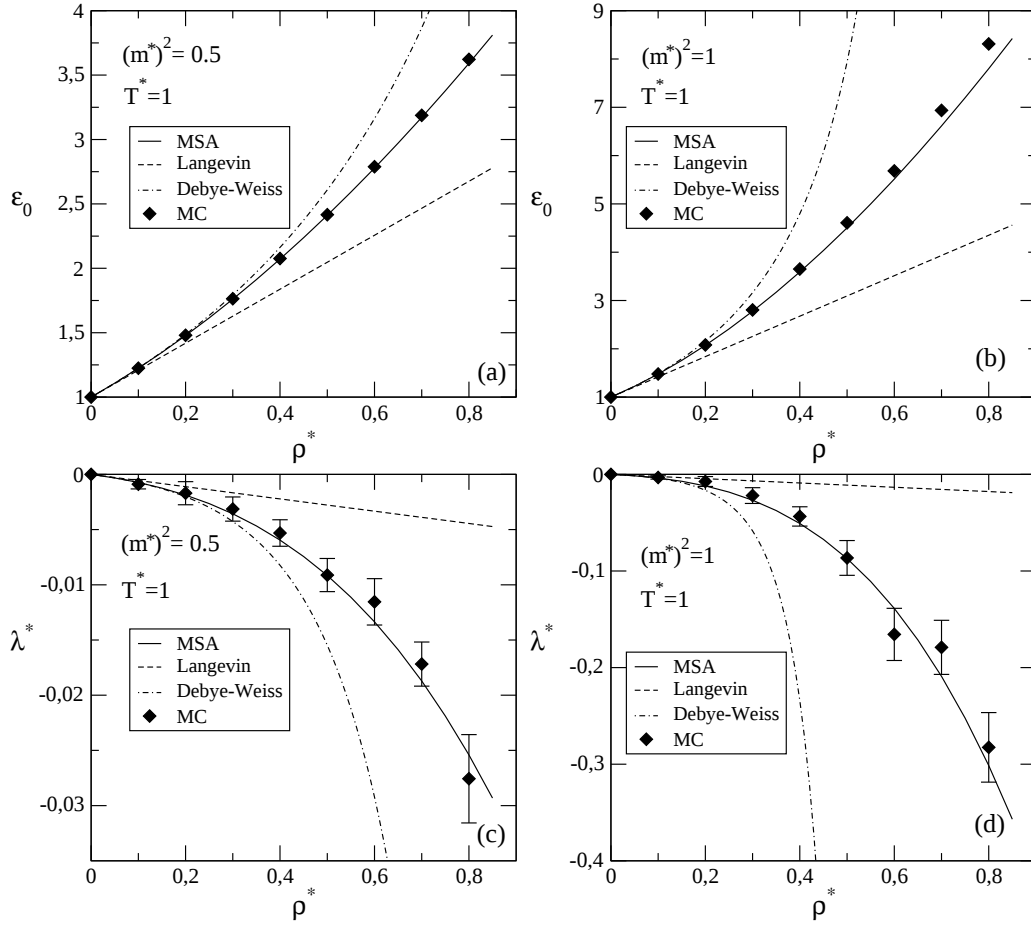
Ezek alapján a (2.90) egyenlet dimenziómentes alakja

$$p(e) = \mathcal{L}(e + \Gamma p(e)), \quad (2.92)$$

ahol $\Gamma = 3(1 - q(-\xi))$ a térerősségtől független paraméter. Az implicit függvények differenciálási szabályait felhasználva az első három differenciálhányadosra a következő eredményeket kaptuk:

$$\frac{dp}{de} = \frac{d\mathcal{L}(x)}{dx} \bigg|_{x=a} \left(1 + \Gamma \frac{dp}{de}\right), \quad (2.93)$$

$$\frac{d^2p}{de^2} = \frac{d^2\mathcal{L}(x)}{dx^2} \bigg|_{x=a} \left(1 + \Gamma \frac{dp}{de}\right)^2 + \Gamma \frac{d\mathcal{L}(x)}{dx} \bigg|_{x=a} \frac{d^2p}{de^2}, \quad (2.94)$$



2.10. ábra. Dipoláris Yukawa-fluidum a,b) lineáris és c,d) nemlineáris dielektromos permittivitásai, különböző redukált dipólusmomentum értékeknél.

$$\begin{aligned} \frac{d^3 p}{de^3} = & \left. \frac{d^3 \mathcal{L}(x)}{dx^3} \right|_{x=a} \left(1 + \Gamma \frac{dp}{de} \right)^3 + \Gamma \left. \frac{d\mathcal{L}(x)}{dx} \right|_{x=a} \frac{d^3 p}{de^3} + \\ & 3\Gamma \left. \frac{d^2 \mathcal{L}(x)}{dx^2} \right|_{x=a} \left(1 + \Gamma \frac{dp}{de} \right) \frac{d^2 p}{de^2}, \end{aligned} \quad (2.95)$$

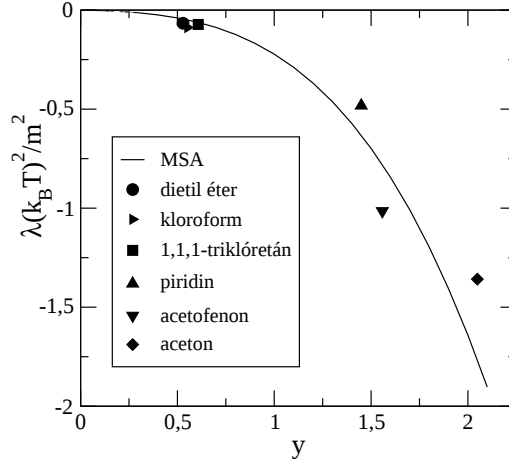
ahol $a = e + \Gamma p(e)$. A (2.26) és (2.27) egyenletek alapján a (2.93-2.95) egyenletek felhasználásával a lineáris és a nemlineáris dielektromos permittivitásra azt kaptuk, hogy

$$\epsilon_0 \equiv \epsilon = \frac{q(2\xi(y))}{q(-\xi(y))}, \quad (2.96)$$

és

$$\lambda = \frac{m^4 \rho}{45(k_B T)^3} \frac{1}{q^4(-\xi(y))} = -\frac{m^2}{20\pi(k_B T)^2} \frac{y}{q^4(-\xi(y))}. \quad (2.97)$$

Az utóbbi (2.97) egyenlet egy új összefüggés a dipoláris fluidumok nemlineáris dielektromos effektusának leírására, a (2.96) egyenlet megegyezik Wertheim (1971) és saját korábbi [1, 2]



2.11. ábra. A 2.97 egyenlet alapján számolt elméleti eredmények összehasonlítása kísérletileg meghatározott nemlineáris dielektromos permittivitás adatokkal.

eredményeinkkel. $\Gamma = 0$ választással a (2.92) egyenlet az ideális rendszer

$$p(e) = \mathcal{L}(e) \quad (2.98)$$

Langevin egyenletébe megy át, ami az alábbi dielektromos tulajdonságokat eredményezi:

$$\epsilon_0 = 1 + 3y, \quad \lambda = -\frac{m^2}{20\pi(k_B T)^2} y. \quad (2.99)$$

Megmutattuk, hogy a $\Gamma = 3y$ választás esetén (2.92) egyenletünk a Debye-Weiss-féle polarizációs egyenletet szolgáltatja, amelyből a következő dielektromos tulajdonságok származtathatók:

$$\epsilon_0 = 1 + 3\frac{y}{1-y}, \quad \lambda = -\frac{m^2}{20\pi(k_B T)^2} \frac{y}{(1-y)^4}. \quad (2.100)$$

Kusalik (1994) közleménye alapján megmutattuk, hogy NVT sokaságon a nemlineáris dielektromos permittivitás a szimulációs cellában lévő részecskék teljes dipólusmomentumának ($\mathcal{M}$) fluktuációjából az alábbiak szerint számítható:

$$\lambda = \frac{\beta^3}{90V} (3\langle \mathcal{M}^4 \rangle_0 - 5\langle \mathcal{M}^2 \rangle_0). \quad (2.101)$$

Elméleti eredményeinket Monte Carlo szimulációs adatainkkal hasonlítottuk össze, és a (2.10) ábrákon látható módon jó egyezést kaptunk. A görbék kölcsönös elhelyezkedése jól értelmezhető az MSA és a Debye-Weiss dielektromos permittivitások kis sűrűségekre érvényes y szerinti sorfejtéseivel, a megfelelő formulák [6] közleményünkben találhatóak. A (2.100) egyenlet alapján látható, hogy a Debye-Weiss ϵ_0 és λ függvények az $y = 1$ dipóluserősségnél divergálnak. (Ez a szingularitás a megfelelő izotrop fluidum - ferroelektromos anizotrop fluidum fázisátalakulás következménye.) Mivel $y = 4\pi m^2 \rho / (9k_B T)$, ezért $m^{*2} = 0,5$ esetén a megfelelő kritikus sűrűség $\rho_c^* = 1.432$, míg az $m^{*2} = 1$ esetben pedig $\rho_c^* = 0,716$. A 2.11 ábrán a nemlineáris dielektromos permittitásra kapott elméleti eredményeinket kísérleti adatokkal hasonlítjuk össze a dipóluserősség függvényében. Az egyezés nagyon jó, ezért reméljük,

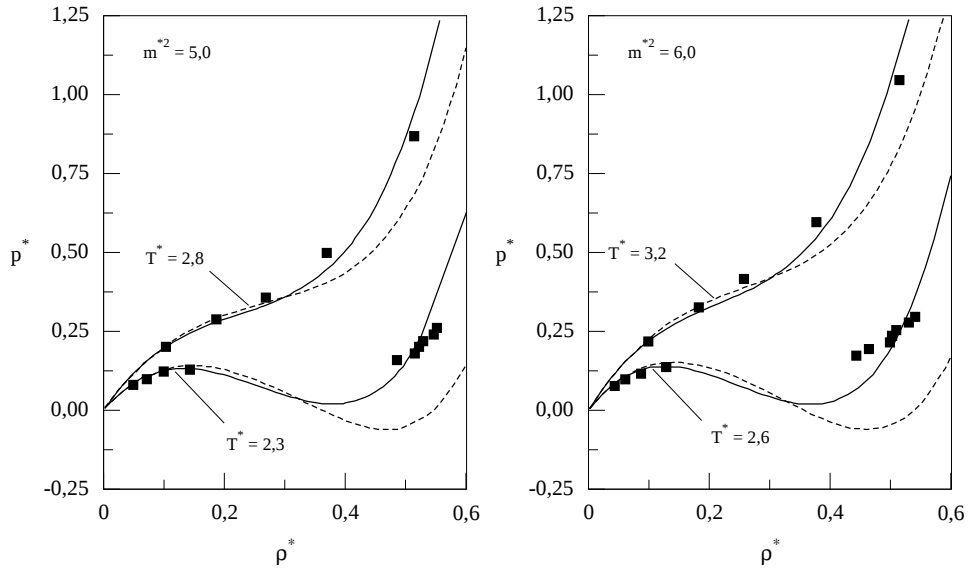
hogy a jövőben a szakterület kísérleti kutatói elméleti eredményeinket is felhasználják mérési adataik értelmezésére. Megjegyezzük, hogy az ábrán látható MSA görbe semmilyen illesztett paramétert sem tartalmaz.

2.4.6. MSA-alapú perturbációelmélet

Ebben a fejezetben bemutatunk egy új perturbációelméleti módszert, amelynek segítségével új állapotegyenletet javasoltunk a Stockmayer-fluidumok termodinamikai leírására [7, 8]. Az elmélet alkalmazásaként a GPS-féle perturbációelméleti és MC szimulációs eredményekkel összehasonlítva vizsgáljuk a Stockmayer-fluidumok folyadék-gőz egyensúlyát. A Stockmayer (STM) párpotenciált az (1.34) LJ és az (1.44) dipólus-dipólus kölcsönhatások összegeként definiáljuk

$$w_{STM}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_{LJ}(r_{12}) + w_{DD}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (2.102)$$

Munkánk során a Stockmayer-párpotenciál Lennard–Jones kölcsönhatási részét a WCA perturbációelmélet (1.69) és (1.70) egyenleteinek megfelelően felosztottuk egy taszító puhagömbi (soft sphere SS) részre (w_{SS}) és egy vonzó (attractive, AT) részre (w_{att}). Ennek megfelelően a Stockmayer-párpotenciál (w_{STM}) az alábbiak szerint is írható:



2.12. ábra. Stockmayer-fluidum redukált nyomás-sűrűség izotermái különböző dipólusmomentumokra a) $m^{*2} = 5$, b) $m^{*2} = 6$. A folytonos vonalak az új állapotegyenletből, a szaggatott vonalak a GPS perturbációelméletből kapott eredmények. A négyzetek NpT sokaságon nyert Monte Carlo szimulációs eredmények.

$$w_{STM}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_{DSS}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + w_{att}(r_{12}), \quad (2.103)$$

ahol w_{DSS} az ún. dipoláris puhagömb párpotenciál. A továbbiakban a (2.103) egyenletben a dipoláris puhagömb párpotenciált

$$w_{DSS}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_{SS}(r_{12}) + w_{DD}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \quad (2.104)$$

referencia párpotenciálnak, az w_{att} vonzó részt pedig perturbációs párpotenciálnak tekintjük. Az általunk bevezetett perturbációs közelítés lényeges eleme, hogy a DSS referenciarendszert hőmérsékletfüggő átmérővel rendelkező dipoláris merevgömbök (DHS) rendszerének tekintjük, amelynek termodinamikai tulajdonságait az MSA modell alapján származtatjuk. A hőmérsékletfüggő puhagömbi átmérőt a (1.64) Barker–Henderson-formula alapján származtatjuk. Mindezek alapján [7] közleményünkben megmutattuk, hogy a DSS referenciarendszer kompresszibilitási tényezője és szabadenergiája az alábbiak szerint írhatók:

$$z_{DSS} = \left(\frac{pV}{Nk_B T} \right)_{DSS} = \left[\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta^3)} - 3 \frac{\xi}{\eta} y + 2 \frac{I(y)}{\eta} \right]_{\eta=\eta(T)}, \quad (2.105)$$

$$\frac{F_{DSS}}{Nk_B T} = \int_0^\eta d\eta' \frac{z_{DSS}(\eta')}{\eta'} = \frac{F_{ID}}{Nk_B T} + \left[\frac{\eta(4 - 3\eta)}{(1 - \eta)^2} \right]_{\eta=\eta(T)} + \left[\int_0^\eta d\eta' \left(-3 \frac{\xi}{\eta'^2} y + 2 \frac{I(y)}{\eta'^2} \right) \right]_{\eta=\eta(T)}. \quad (2.106)$$

A hőmérsékletfüggő kitöltési tényezőt az (1.65) egyenlet alapján állítottuk elő. Az $I(y)$ az MSA elmélet (2.10) egyenlettel definiált függvénye. A kölcsönhatási párpotenciál (2.103) egyenlet szerinti felbontásának megfelelően, w_{att} -t perturbációként kezelve a Stockmayer-fluidum szabadenergiájára első rendben azt kapjuk, hogy

$$\frac{F_{STM}}{Nk_B T} = \frac{F_{DSS}}{Nk_B T} + \frac{\beta \rho}{2} \int d^3 r_{12} \langle g_{DSS}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2, d) w_{att}(r_{12}) \rangle_{\omega_1, \omega_2}, \quad (2.107)$$

ahol az alkalmazott közelítéseket figyelembe véve g_{DSS} a (2.3) egyenlet mintájára állítható elő hőmérsékletfüggő merevgömb átmérővel. A térszögek szerinti átlagolást elvégezve adódik, hogy

$$\langle g_{DSS}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2, \eta) w_{att}(r_{12}) \rangle_{\omega_1, \omega_2} = g_{HS}(r_{12}, \eta(T)) w_{att}(r_{12}). \quad (2.108)$$

Így a Stockmayer-fluidum szabadenergiája

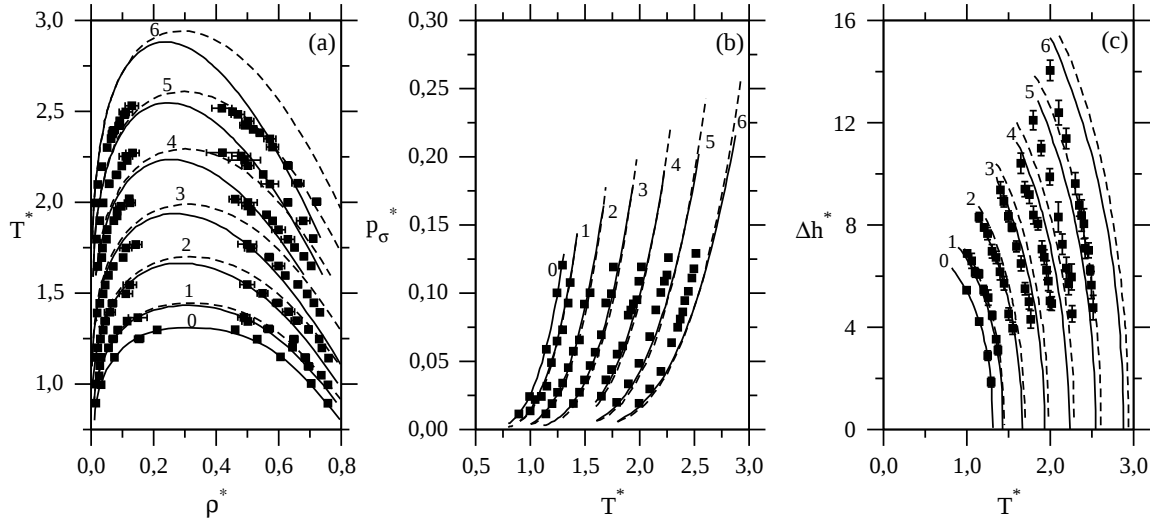
$$\frac{F_{STM}}{Nk_B T} = \frac{F_{id}}{Nk_B T} + \left[\frac{\eta(4 - 3\eta)}{(1 - \eta)^2} \right]_{\eta=\eta(T)} + \left[\int_0^\eta d\eta' \left(-3 \frac{\xi}{\eta'^2} y + 2 \frac{I(y)}{\eta'^2} \right) \right]_{\eta=\eta(T)} + \frac{\beta \rho}{2} \int d^3 r_{12} g_{HS}(r_{12}, \eta(T)) w_{att}(r_{12}). \quad (2.109)$$

A fenti egyenlet utolsó tagja nem más, mint a LJ fluidum WCA típusú perturbációelméletének elsőrendű perturbációs tagja puhagömb referenciarendszer esetén. Ezt a tagot az első két taggal kombinálva a LJ fluidum szabadenergiáját kapjuk (az elsőrendű WCA közelítés alapján). Ennek megfelelően a STM fluidum szabadenergiája

$$\frac{F_{STM}}{Nk_B T} = \frac{F_{LJ}}{Nk_B T} + \left[\int_0^\eta d\eta' \left(-3 \frac{\xi}{\eta'^2} y + 2 \frac{I(y)}{\eta'^2} \right) \right]_{\eta=\eta(T)}, \quad (2.110)$$

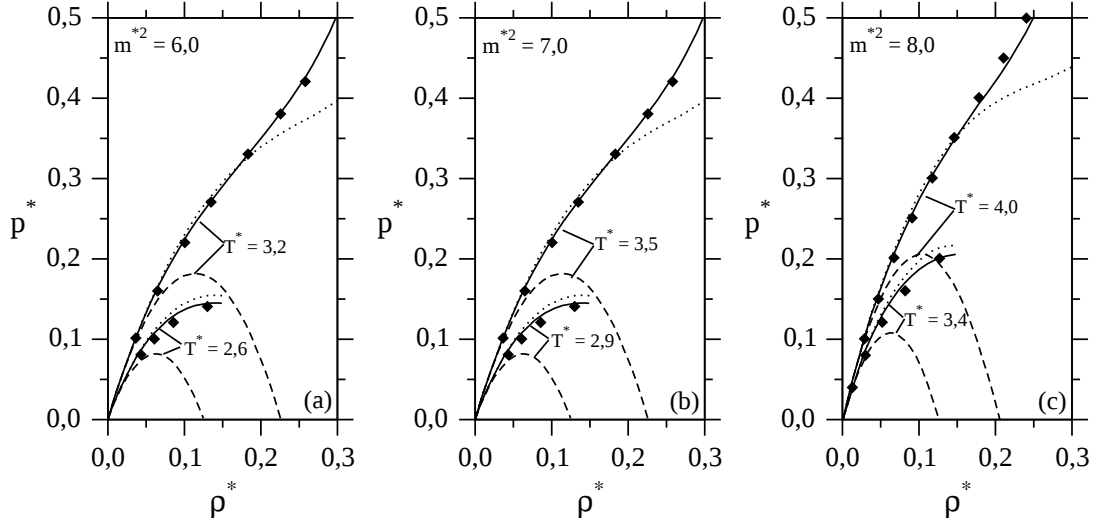
valamint kompresszibilitási tényezője

$$z_{STM}(\rho, T) = z_{LJ}(\rho, T) + \left[-3 \frac{\xi}{\eta} y + 2 \frac{I(y)}{\eta} \right]_{\eta=\eta(T)}. \quad (2.111)$$



2.13. ábra. A Stockmayer-fluidum folyadék-gőz egyensúlyi görbéi a (2.110) szabadenergia egyenlet, a GPS perturbációelmélet és MC szimulációk alapján. a) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében különböző dipólusmomentumoknál. b) Az egyensúlyi gőznyomás a hőmérséklet függvényében különböző dipólusmomentumoknál. c) A párolgási entalpia a hőmérséklet függvényében különböző dipólusmomentumoknál. (A görbék melletti számok a redukált dipólusmomentum négyzetének értékét jelölik. A folytonos görbék az új állapotegyenletből, a szaggatott görbék a GPS perturbációelméletből számolt eredmények. A szimulációk Van Leeuwen és Mtsai (1993), illetve Van Leeuwen (1994b) Gibbs-sokaságú MC szimulációs eredményei.

Fontos észrevenni, hogy a STM fluidum szabadenergiája egy a LJ rendszerre vonatkozó tag és egy, a dipólus-dipólus kölcsönhatások járulékát tartalmazó tag összegeként állt elő. A két kifejezés természetesen nem független egymástól, a csatolást a hőmérsékletfüggő merevgömb átmérő biztosítja. Az előzőekben ismertetett elméletet tartalmazó [7] közleményünkben azt javasoltuk, hogy a LJ rendszer szabadenergiáját a WCA elméletnél pontosabb összefüggéssel helyettesítsük. Erre a célra a LJ fluidum JZG állapotegyenletét választottuk (Johnson és Mtsai (1993)), amely a LJ rendszer jelenleg ismert legpontosabb állapotegyenleteinek egyike. A továbbiakban az új állapotegyenlet alapján számolt eredményeket MC szimulációs és GPS perturbációelméleti adatokkal hasonlítjuk össze. Az általunk levezetett állapotegyenlet fontos sajátossága, hogy a dipólus-dipólus kölcsönhatás a referenciarendszer, és nem a perturbáció részét képezi, ellentétben a GPS perturbációelmélettel, ahol a szabadenergia sorfejtése a dipólusmomentum hatványai szerint halad. Ezért az utóbbi elmélet a dipólusmomentum növelésével egyre rosszabb eredményeket ad, míg az új elmélettől nem várunk ilyen tendenciát. Ezért a GPS perturbációelmélettel való összehasonlítást elsősorban nagy dipólusmomentum értékeknél végeztük. Elsőként néhány izotermára végeztünk összehasonlító számításokat $m^{*2} = 5$ és $m^{*2} = 6$ esetén. A 2.12 ábrán ezeket az eredményeket hasonlítjuk össze saját NpT sokaságú Monte Carlo szimulációs eredményeinkkel. Az ábrán látható, hogy alacsony sűrűség esetén mindkét elmélet jó eredményeket ad. Nagyobb sűrűségekre azonban az új állapotegyenletünk összességében határozottan jobb közelítést nyújt a GPS perturbációelméletnél. Az izotermák mellett összehasonlításként még a STM fluidumok folyadék-gőz egyensúlyát vizsgáltuk különböző dipólusmomentumoknál. A gőznyomást és az egyensúlyi sűrűségeket – adott T hőmérsékleten – a Maxwell-féle "egyenlő területek elve"



2.14. ábra. Nyomás-sűrűség izotermák különböző dipólusmomentumú Stockmayer-fluidumokra. A folytonos görbék a HSK+MSA állapotegyenletből, a pontozott görbék a GPS perturbációelméletből, a szaggatott görbék pedig a 2. viriálegyütthatónál csonkolt viriál-állapotegyenletből kapott eredmények.

alapján a

$$\int_{\rho_g}^{\rho_f} d\rho \frac{p(\rho, T)}{\rho^2} = p_\sigma \left(\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_f} \right) \quad (2.112)$$

egyenlet felhasználásával határoztuk meg. A 2.13(a) ábrán bemutatott eredmények alapján elmondhatjuk, hogy az új állapotegyenletből számolt ortobár sűrűség adatok jobban egyeznek az irodalmi szimulációs adatokkal, mint a GPS elméletből származtatottak. A 2.13(b) ábrán a számolt egyensúlyi gőznyomás, a 2.13(c) ábrán pedig a párolgási entalpia értékeket hasonlítjuk össze a megfelelő szimulációs adatokkal. Mindkét esetben az általunk javasolt új állapotegyenlet ad jobb egyezést a szimulációkkal, bár a javulás az egyensúlyi gőznyomások (p_σ) esetén nem számottevő.

A JZG állapotegyenlet szimulációs adatokhoz illesztett egyenlet, ami a LJ fluidumot széles hőmérséklet- és sűrűségi tartományban jól leírja, 33 illesztett paramétert tartalmaz, amelyek nem bírnak fizikai jelentéssel. Amennyiben megelégszünk azzal, hogy a Stockmayer-fluidumot csak gázfázisban írjuk le, a JZG egyenletet a Haar–Shenker–Kohler (HSK) állapotegyenlettel (lásd (1.60) egyenlet) helyettesítve az alábbi, illesztett paramétert nem tartalmazó, fizikai alapokon nyugvó új állapotegyenlethez jutunk

$$z_{STM}(\rho, T) = 1 + B_{LJ}(T)\rho + \left[\frac{\eta^2(10 - 12\eta + 4\eta^2)}{(1 - \eta)^3} - 3\frac{\xi(y)}{\eta}y + 2\frac{I(\xi(y))}{\eta} \right]_{\eta=\eta(T)}, \quad (2.113)$$

ahol a ξ paramétert az y dipóluserősség ismeretében a (2.6) egyenlet megoldása adja. A B_{LJ} második viriálegyüttható az (1.61) egyenlet alapján számítható ki. Ezt az új (2.113) Stockmayer-állapotegyenletet [8] cikkünkben publikáltuk. A 2.14 ábrán különböző dipólusmomentumoknál a (2.113) állapotegyenletünk izotermáit MC szimulációs adatokkal hasonlítjuk össze. Látható, hogy az általunk javasolt állapotegyenlet pontosabb, mint az illesztett paramétereket tartalmazó GPS perturbációelméleti állapotegyenlet. Állapotegyenletünk viriálsorfejtése alapján be lehet látni, hogy még a harmadik viriálegyütthatót is megfelelő közeli-

tésben tartalmazza, ezért nem meglepő, hogy pontosabb a második viriálegyütthatóval lezárt elméletnél. Mivel viszonylag nagy dipólusmomentumoknál is pontos eredményeket szolgáltat, a jövőben megfontolandó ferrofluidumok állapotegyenleteként való alkalmazása (lásd a 3. fejezetet).

2.4.7. Dipoláris puhagömb fluidum külső térben

A dipoláris fluidumok fázisegyensúlyi tulajdonságainak külső elektromos térben történő vizsgálatával már a 2.4.3 fejezetben is foglalkoztunk. A statisztikus termodinamikai leíráshoz a rendszer szabadenergiájának a külső térerősség-függését kell meghatározni. A 2.4.3 fejezetben erre kétféle közelítési lehetőséget, az LF és a HF módszert mutattuk be. A továbbiakban [9] publikációnk alapján egy szemempirikus módszert javasolunk az egykomponensű dipoláris fluidumok folyadék-gőz fázisegyensúlyának elektromos térben történő leírására. Módszerünket egy későbbi [10] publikációnkban többkomponensű rendszerek leírására is kiterjesztettük. A szemempirikus jelzőt az indokolja, hogy míg a részecskék kölcsönhatási szabadenergiáját mikroszkopikus modell alapján tárgyaljuk, addig a külső térrel való kölcsönhatás szabadenergia-többletének számolására egy empirikus egyenletet is felhasználtunk. A külső tér nélküli rendszerben a részecskék kölcsönhatását egy dipoláris puhagömbi (dipolar soft sphere, DSS) modell-potenciállal írtuk le

$$w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_{SS}(r_{12}) + w_{DD}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (2.114)$$

ahol w_{SS} és w_{DD} az (1.35) és (1.44) egyenletekkel adott kölcsönhatási párpotenciálok. A puhagömbi részt referencia-párpotenciálként, a dipólus-dipólus kölcsönhatást perturbációként kezelve a GPS perturbációelmélet alapján (lásd 1.3.4 fejezet) meghatároztuk a DSS fluidum szabadenergiáját. (A referenciarendszer párkorrelációs függvényeit a Percus–Yevick-egyenlet numerikus megoldásából, illetve Hansen és Weis (1972) publikációjából, állapotegyenletét pedig Hansen (1970) munkájából nyertük.) Így a külső elektrosztatikus térrel is kölcsönhatásban álló rendszer

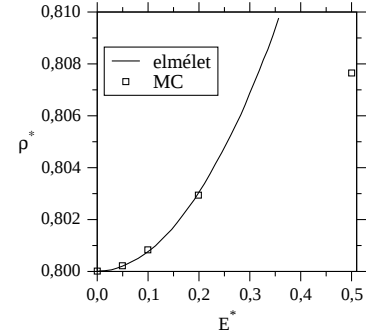
$$F(\rho, T, E) = F_0(\rho, T) + F_P(\rho, T) + F_E(\rho, T, E) \quad (2.115)$$

szabadenergiájából már csak az utolsó tagot, a külső tér szabadenergia-járulékát kellett meghatároznunk, amit a dielektrikum polarizációja alapján számoltunk ki:

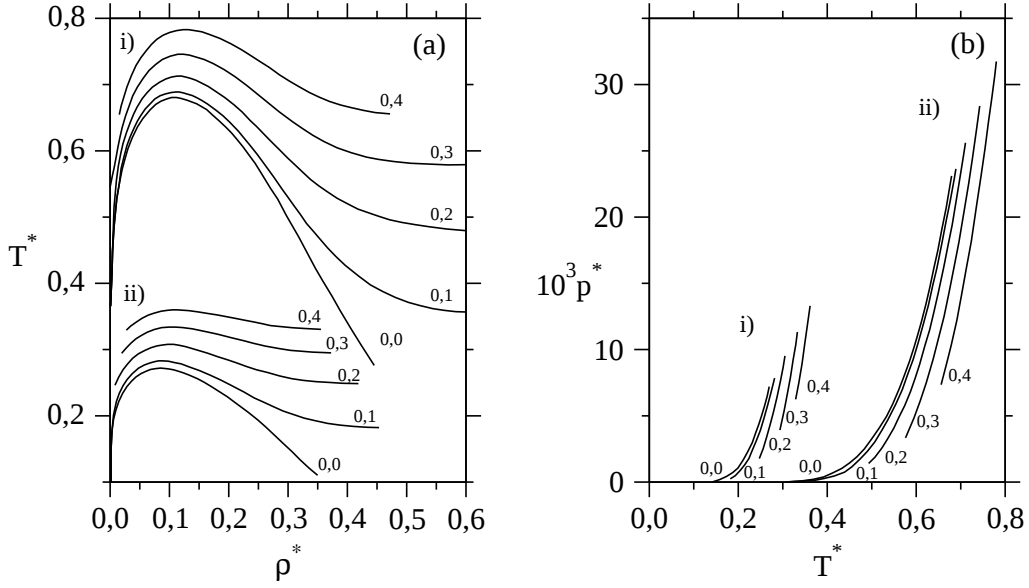
$$F_E(\rho, T, E) = -V \int_0^E dE' P(E') = -\frac{V}{8\pi}(\epsilon_0 - 1)E^2 - \frac{V}{16\pi}\epsilon_2 E^4, \quad (2.116)$$

ahol $\epsilon_0 \equiv \epsilon$ a lineáris, ϵ_2 pedig a (2.25) egyenletben is megjelenő nemlineáris dielektromos permittivitás. A (2.115) egyenletben F_0 a referenciarendszer szabadenergiája, F_P pedig a dipólus-dipólus kölcsönhatásból származó perturbációs szabadenergia. A külső tér szabadenergia-járulékának számításához a Kirkwood-egyenlet elektromos térerősség szerinti sorfejtéséből indultunk ki, amely szerint

$$\frac{(\epsilon_E - 1)(2\epsilon_E + 1)}{9\epsilon_E} = yG_K - y\frac{\beta^2 m^2}{15} R_s E^2, \quad (2.117)$$



2.15. ábra. Elektrostrikcio jelensége DSS fluidumban. ($p^* = 13, 15$; $m^* = 3$.)



2.16. ábra. A DSS fluidum folyadék-gőz fázisegyensúlya különböző nagyságú elektrosztatikus terekben. a) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében. b) Az egyensúlyi gőznyomás a hőmérséklet függvényében. (A görbék melletti számok a redukált térerősséget jelölik. i) $m^{*2} = 4$, ii) $m^{*2} = 2$.)

felhasználva, hogy

$$G_K = \frac{\langle \mathcal{M}^2 \rangle_0}{Nm^2}, \quad (2.118)$$

$$R_s = \frac{5\langle \mathcal{M}^2 \rangle_0^2 - 3\langle \mathcal{M}^4 \rangle_0}{2Nm^4}, \quad (2.119)$$

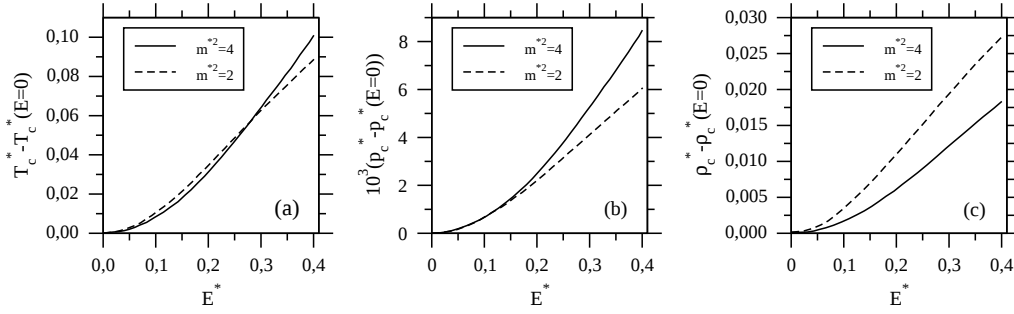
ahol $\mathcal{M}$ a dipólusmomentumok összegének külső tér irányú komponense. A G_K Kirkwood-féle korrelációs tényezőről beláttuk, hogy

$$G_K = 1 + \frac{9y^2}{16\pi^2} I_{DD\Delta}(\rho, T), \quad (2.120)$$

ahol $I_{DD\Delta}$ a (2.22) egyenlettel adott integrál, amit a referenciarendszer korrelációs függvényeivel kell számolni. Az R_s korrelációs tényező (2.119) egyenlet alapján történő kiszámítása rendkívül bonyolultnak tűnt, ezért a numerikus számítások helyett erre a tényezőre a Piekara–Kielich-féle szemempirikus közelítést (Kolodziej és Parry-Jones (1975)) alkalmaztuk:

$$R_s = G_K^3. \quad (2.121)$$

Az (2.120) és (2.121) egyenletek alapján a (2.117) egyenletből meghatároztuk az ϵ_0 és ϵ_2 dielektromos permittivitásokat, majd a (2.116) szabadenergia-járulékot. A teljes szabadenergia ((2.115) egyenlet) ismeretében a fázisegyensúlyok számításához szükséges állapotegyenlet ($p = p(\rho, T, E)$) és a kémiai potenciál ($\mu = \mu(\rho, T, E)$) meghatározása már nem kívánt különösebb erőfeszítéseket. Az eredmények bemutatásánál a következő redukált mennyiségeket használjuk: $\rho^* = \rho\sigma_{SS}^3$, $p^* = p\sigma_{SS}^3/\epsilon_{SS}$, $T^* = k_B T/\epsilon_{SS}$, $m^* =$



2.17. ábra. A DSS fluidum kritikus állapotjelzőinek térerősség-függése. a) A kritikus hőmérséklet térerősség-függése. b) A kritikus nyomás térerősség-függése. c) A kritikus sűrűség térerősség-függése.

$m/\sqrt{\epsilon_{SS}\sigma_{SS}^3}$, $E^* = E\sqrt{\epsilon_{SS}\sigma_{SS}^3}$. Az 2.15 ábrán az elektrostrikió jelenségét mutatjuk be a DSS fluidumra. Állandó nyomáson külső elektromos tér hatására a fluidum sűrűsége növekszik. Elméleti eredményeink a kis terek tartományában nagyon jól egyeznek Kusalik (1994) MD szimulációs adataival. (A "kis terek" reális anyagokra átszámolva $E \sim 10^7$ V/m nagyságú elektromos teret jelentenek.) A DSS fluidum folyadék-gőz egyensúlyának elektromos térerősség-függését az 2.16 ábrán mutatjuk be. Az 2.16(a) ábrán látható, hogy az ortobár sűrűség görbék a térerősség növekedésével egyre nagyobb hőmérsékletek felé tolódnak el, és kiszélesednek. A megfelelő kritikus hőmérséklet és kritikus sűrűség térerősség vs. térerősség függvényeket a 2.17(a) és 2.17(c) ábrák szemléltetik. Az 2.16(b) ábra az egyensúlyi gőznyomás hőmérsékletfüggését mutatja be különböző elektromos térerősségeknél. A görbék a kritikus pontban végződnek. A megfelelő kritikus nyomás vs. elektromos térerősség görbéket a 2.17(b) ábra mutatja be. Megállapíthatjuk, hogy az általunk vizsgált tartományban mindhárom kritikus állapotjelző a térerősség monoton növekvő függvénye. A kritikus hőmérséklet térfüggésére vonatkozó megállapításaink egybeesnek Stevens és Grest (1994) MC szimulációs eredményeivel. A kritikus sűrűség finomabb változásait modellünk nem adja vissza, ez valószínűleg a szemiempirikus közelítés rendjének tulajdonítható. Megjegyezzük, hogy a kis terek tartományának megfelelően a 2.7 ábrákon látható telítési effektusok a jelen ábrán nem figyelhetők meg.

2.5. Összefoglalás

1) Az MSA elmélet keretében analitikus megoldást adtunk a dipoláris Yukawa-fluidum-modell korrelációs függvényeire, szabadenergiájára és dielektromos permittivitására [1, 2]. Számítási eredményeinket két perturbációelméleti közelítéssel és Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva megállapítottuk, 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.

2) Megállapítottuk, 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 kijavítottuk Kalikmanov hibás egyenletét. Megmutattuk, hogy a korrigált egyenlet a $\rho \rightarrow 0$ határesetben $O(y^4)$ rendben egzakt.

3) A külső elektromos térrel való kölcsönhatást perturbációként kezelve a Ruelle-féle algeb-

rai perturbációelmélet keretében $O(E^4)$ rendben megadtuk a DY fluidum szabadenergiájának – kis elektromos terekre érvényes – térerősség-függését [4]. A Yukawa-fluidum MSA elméletét alkalmazva nagy külső terek tartományában érvényes perturbációelméleti szabadenergia összefüggést adtunk a DY fluidum szabadenergiájának elektromos térerősség-függésére. Megmutattuk, hogy elméleti közelítésünk szerint a dipoláris Yukawa-fluidumok folyadék-gőz fázisegyensúlya $E \rightarrow \infty$ határesetben is stabil marad.

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

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

6) A Stockmayer-kölcsönhatási modellpotenciál dipoláris puhagömbi és WCA-féle vonzó részre osztásával új perturbációelméleti közelítést javasoltunk dipoláris fluidumok statisztikus termodinamikai leírására [7]. Megmutattuk, hogy a Stockmayer-fluidum állapotegyenlete megfelelő pontossággal előállítható egy Lennard–Jones-állapotegyenlet és a megfelelő MSA járulék összegeként. A Lennard–Jones és az MSA kompresszibilitási tényezők közti csatolást a Barker–Henderson-féle hőmérsékletfüggő merevgömb átmérővel biztosítottuk. A Lennard–Jones-fluidum állapotegyenletétől a HSK egyenletet választva, új fizikai alapokon nyugvó, illesztett paramétert nem tartalmazó állapotegyenletet javasoltunk a nagy sűrűségű Stockmayer-gázok leírására [8]. Elméleti eredményeinket Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva teszteltük.

7) A dipoláris puhagömbi fluidumok Gubbins–Pople–Stell-féle perturbációelméleti leírását a külső elektrosztatikus tér szabadenergia-járulékának figyelembevételére a fluidum lineáris és nemlineáris dielektromos permittivitásaitól függő makroszkopikus taggal egészítettük ki [9]. A nemlineáris dielektromos permittivitás számítási nehézségeit a lineáris és nemlineáris dielektromos korrelációs tényezők közti Piekara–Kielich-féle szemiempirikus közelítést alkalmazva küszöböltük ki. A szabadenergia térerősség-függésére $O(E^6)$ -rendű közelítésünkkel elméleti igazolást adtunk Kusalik (1994) elektrostrikióra vonatkozó molekuláris dinamikai eredményeire. Publikációnk megjelenésekor elsőként adtunk elméleti leírást a folyadék-gőz fázisegyensúly kritikus állapotjelzőinek elektromos térerősség-függésére. Módszerünket többkomponensű fluidum elegyek elektromos térben történő leírására is kiterjesztettük, és megállapítottuk, hogy a gyakorlatban is megvalósítható nagyságú elektromos terek kismértékben a fázisegyensúlyi összetételt is megváltoztatják [10].

3. fejezet

Mágneses folyadékok

A mágneses folyadékok (mágneses kolloidok, ferrofluidumok) ferromágneses részecskék (pl. magnetit, Fe, Ni) hordozó folyadékokban stabilizált kolloid diszperziói. A részecskék 4-30 nm átmérőjű mono-domének, így térfogatukkal arányos mágneses dipólusmomentummal rendelkeznek. A kolloid diszperzió stabilizálását a mágneses magot körülvevő polimer, felületaktív molekularéteg vagy a részecskékre adszorbeált ionok biztosítják. Ennek a rétegnek a vastagsága néhány nanométer. Napjaink nanotechnológiai módszereivel előállított mágneses folyadékok több évig sem ülepednek ki, számos ipari és gyógyászati alkalmazással bírnak (Rosensweig (1985), Blums és mtsai (1997)). A mágneses részecskék jó közelítéssel gömb alakúak, meghatározó kölcsönhatásuk a mágneses dipólus-dipólus kölcsönhatás. Makroszkopikus tulajdonságaik származtatására gyakran elegendő a dipoláris merevgömb potenciálmodell. Amennyiben a felületi stabilizáló rétegek hatását is figyelembe kívánjuk venni, úgy modellezésükhöz célszerű egy dipoláris puhagömb, illetve a diszperziós kölcsönhatások figyelembevételére egy dipoláris Lennard-Jones (azaz Stockmayer) modellt alkalmazni. A hordozó folyadék molekuláris felépítését a modellezés során nem szokás figyelembe venni. A különböző kémiai, fiziko-kémiai módszerekkel előállított mágneses részecskék általában polidiszperzitást mutatnak, így az egykomponensű fluidum elméletek csak ritkán alkalmasak a szerkezeti és termodinamikai tulajdonságaik pontos leírására (Kalikmanov (2001), Holm (2005)). Érdekes tulajdonsága a mágneses folyadékoknak, hogy külső mágneses tér hatására részecskéik láncokba (oszlopokba) szerveződnek, és így a mágneses folyadék viszkozitása a külső térre merőleges irányban több nagyságrenddel növekszik a tér nélküli viszkozitáshoz képest. (A mágneses tér a dipólusokat saját irányába állítja, a dipólusok energetikailag kedvező "nose to tail" konfigurációja pedig tovább stabilizálja a láncokat, így azok a nyíró erőkkkel szemben "ellenállóak" lesznek. Ez az effektus elektromos dipólusmomentummal rendelkező molekuláris fluidumokban nem fordulhat elő, mivel a fizikailag előállítható legnagyobb elektromos terek sem képesek a megfelelő dipólusláncok kialakítására.) A mágneses folyadékok statisztikus termodinamikai leírására elterjedten használják a DHS fluidumok MSA és perturbációelméleti leírásából származtatható analitikus egyenleteket (Buyevich és Ivanov (1992)).

3.1. Ferrofluidumok mágnesezettsége

A ferrofluidumok mágnesezettsége (**M**) rokon fogalom a dipoláris fluidumok polarizációjával (lásd 2.2 fejezet). A két mennyiség közti kvalitatív különbség mellett lényeges megemlíteni

azt a kvantitatív különbséget is, hogy míg a mágneses fluidumok a manapság technikailag megvalósítható mágneses terekkel minden nehézség nélkül telítettségig mágnesezhetők, addig a molekuláris dipoláris fluidumok polarizációs görbéjének csak a kezdeti – másodrendben nemlineáris – szakasza érhető el még a fizikailag megvalósítható legnagyobb elektromos terekkel is. (Mint azt már említettük, ez részben a molekuláris folyadékok nem-zérus elektromos vezetésének tulajdonítható.) Ezért mágneses fluidumok esetén a teljes $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{H})$ mágnesezési görbe ismerete fontos, mind elméleti, mind kísérleti szempontok alapján. Az eredetileg paramágneses gázok mágnesezettségének leírására származtatott Langevin-elmélet (elektromos megfelelőjéhez lásd az (2.15) egyenletet) önmagában nem elegendő a ferrofluidumok jellemzésére. Høye és Stell (1981) egy átlagtér-elméleti közelítést javasolt a mágnesezettség leírására, amelyben a fluidum belsejében uralkodó mágneses térerősséget egy effektív térerősséggel helyettesítették

$$H_{\text{eff}} = H + \frac{1}{3}(1 - \Theta)M, \quad (3.1)$$

és így a mágnesezettség

$$M = M_S \mathcal{L}(\beta m H_{\text{eff}}), \quad (3.2)$$

ahol M_S a telítési mágnesezettség, Θ pedig a kezdeti mágneses szuszceptibilitás – a továbbiakban csak szuszceptibilitás – alapján meghatározható konstans. A $\Theta = 0$ esetben a (3.1) formula a Weiss (1907) elmélet egyenletét adja vissza. Később Sano és Doi (1983) a ferro-fluidumok rácselméleti modellje alapján a mágnesezettségre szintén a Weiss-egyenletet kapták vissza. A mágnesezettség vizsgálata szempontjából az MSA közelítés nem jöhetett számításba, mivel az MSA a "lineáris válasz"-elméleten alapul, így csak a mágnesezettség lineáris térfüggésének együtthatóját, a mágneses szuszceptibilitást lehet az elmélet alapján meghatározni. Ferrofluidumok mágnesezettségének térerősségtől való függésének leírására Lebedev (1989) egy, az MSA elméleten alapuló empirikus formulát javasolt. Később Morozov és Lebedev (1990) az MSA közelítést a Lovett–Mou–Buff (1976) integrálegyenlettel kombinálva elméletileg megalapozott, – de matematikai bonyolultsága miatt rendkívül nehezen kezelhető – egyenletet javasoltak a probléma megoldására. Buyevich és Ivanov (1992) a termodinamikai perturbációelmélet alapján a ferrofluidumok mágnesezettségére az alábbi formulához jutottak

$$M = M_S [\mathcal{L}(\beta m H) + \chi_L \mathcal{L}(\beta m H) \mathcal{L}'(\beta m H)], \quad (3.3)$$

ahol

$$\chi_L = \frac{\rho m^2}{3k_B T} \quad (3.4)$$

a Langevin-féle szuszceptibilitás. A (3.3) egyenlet monodiszperz mágneses folyadékokra a kísérleti eredményekkel összehasonlítva jó eredményeket mutatott. Később Ivanov és Kuznetsova (2001) a perturbációelméleti módszer továbbfejlesztésével az

$$M = M_S \mathcal{L}(\beta m H_{\text{eff}}), \quad \text{ahol} \quad H_{\text{eff}} = H + \frac{1}{3} M_S \mathcal{L}(\beta m H) + \frac{1}{144} M_S^2 \mathcal{L}(\beta m H) \frac{d}{dH} \mathcal{L}(\beta m H) \quad (3.5)$$

egyenlethez jutottak. Fontos még megemlítenünk Huke és Lücke (2000) eredményeit, akik a ferrofluidumok állapotösszegének Mayer-függvények szerinti sorfejtésével az alábbi egyenlethez jutottak:

$$M = M_S \left[\mathcal{L}(\beta m H) + \sum_{a,b=1}^2 L_{ab}(\beta m H) \eta^a \lambda^b \right], \quad (3.6)$$

ahol η a már ismert kitöltési tényező, $\lambda = m^2/(\sigma_{HS}^3 k_B T)$ pedig az ún. dipoláris csatolási tényező. Hucke és Lücke a (3.6) egyenlet L_{ij} függvényeire analitikus eredményeket származtattak. Megmutatták pl., hogy $L_{11}(\beta m H) = \mathcal{L}(\beta m H) \mathcal{L}'(\beta m H)$, ami a megfelelő rendben Buyevich és Ivanov (1992) eredményeit adja vissza. Bár az előzőekben ismertetett egyenletek többnyire egzakt kölcsönhatási párpotenciál (DHS modell) alapján a statisztikus mechanika módszereivel lettek származtatva, pontosságukról csak az utóbbi idők MC és MD szimulációs eredményei alapján lehet nyilatkozni (Ivanov és mtsai (2007)). (A konkrét kísérleti eredményekkel való összehasonlításban mindig ott szerepel a részecskeparaméterek valamilyen módszerrel történő meghatározása, ami az összehasonlítás bizonytalanságát eredményezi.) A ferrofluidumok általában polidiszperzek, ami tovább csökkenti az elmélet és a reális anyagokra kapott kísérleti eredmények összehasonlíthatóságát. Megjegyezzük, hogy polidiszperz rendszerekre való kiterjesztés Ivanov és Kuznetsova (2001) munkája alapján bizonyos határok között lehetséges.

3.2. Inhomogén fluidumok sűrűségfüggő-funkcionál-elméleti leírása

Az egykomponensű inhomogén fluidumokban a részecskék lokális sűrűsége a helyvektor és a részecske orientáció függvénye; $\rho(\mathbf{r}, \omega)$. Tengelyszimmetrikus részecskéket feltételezve $\omega = (\theta, \phi)$, az orientációtól független számsűrűség

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\omega \rho(\mathbf{r}, \omega) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \rho(\mathbf{r}, \omega). \quad (3.7)$$

Ez az összefüggés lehetővé teszi, hogy a $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ eloszlásfüggvényt a számsűrűség $\rho(\mathbf{r})$ és az orientációs eloszlásfüggvény $\alpha(\mathbf{r}, \omega)$ szorzataként állítsuk elő

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \rho(\mathbf{r}) \alpha(\mathbf{r}, \omega), \quad \int d\omega \alpha(\mathbf{r}, \omega) = 1. \quad (3.8)$$

Egy nem-uniform rendszerben adott hőmérséklet és kémiai potenciál mellett az egyensúlyi sűrűségeloszlás $\rho(\mathbf{r}, \omega) \equiv \rho(\mathbf{r}, \omega, T, \mu)$ minimalizálja a nagykanonikus potenciált

$$\begin{aligned} \Omega[\rho(\mathbf{r}, \omega), T, \mu] &= F[\rho(\mathbf{r}, \omega), T] + \int d^3r d\omega \rho(\mathbf{r}, \omega) (w_w(\mathbf{r}, \omega) - \mu) \\ &+ \int d^3r \kappa(\mathbf{r}) \left(1 - \int d\omega \alpha(\mathbf{r}, \omega) \right), \end{aligned} \quad (3.9)$$

és így kielégíti az Euler–Lagrange-egyenletet

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho(\mathbf{r}, \omega), T, \mu]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \omega)} \right|_{\rho(\mathbf{r}, \omega, T, \mu)} = 0. \quad (3.10)$$

Itt F a Helmholtz-féle szabadenergia-funkcionált, $w_w(\mathbf{r}, \omega)$ a külső tér potenciálját, μ pedig a kémiai potenciált jelölik. Az egyenlet utolsó tagjában $\kappa(\mathbf{r})$ – Lagrange-multiplikátorként – az orientációs eloszlásfüggvény normálását biztosítja. A rendszer szabadenergia-funkcionáljára a részecske kölcsönhatási energia

$$w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w^{ref}(r_{12}) + w^{exc}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \quad (3.11)$$

egyenlet szerinti felbontásának megfelelően írhatjuk, hogy

$$F[\rho(\mathbf{r}, \omega), T] = F^{id}[\rho(\mathbf{r}, \omega), T] + F^{ref}[\rho(\mathbf{r}, \omega), T] + F^{exc}[\rho(\mathbf{r}, \omega), T], \quad (3.12)$$

ahol w^{ref} a referenciarendszer párpotenciálja, w^{exc} a többlet kölcsönhatási párpotenciál, F^{ref} és F^{exc} pedig a megfelelő szabadenergia-funkcionálok. (A kölcsönhatási párpotenciál referencia és többlet párpotenciálokra való felosztása tetszőleges, de célszerű referencia párpotenciálnak a teljes kölcsönhatási párpotenciál gömbszimmetrikus részét választani.)

3.3. Saját eredmények

3.3.1. Ferrofluidumok mágnesezettsége

A továbbiakban [11] publikációnk alapján bemutatjuk az MSA elmélet kiterjesztését ferrofluidumok mágnesezettségének leírására. A Wertheim (1971) által dipoláris merevgömb-fluidumok leírására javasolt MSA közelítés csak a polarizáció és térerősség lineáris-válasz tartományában érvényes. A mágnesezettség tetszőleges nagyságú mágneses terekben történő számítására Morozov és Lebedev (1990) – az MSA közelítést a Lovett–Mou–Buff (1976) integrálegyenlettel kombinálva – egy matematikailag meglehetősen bonyolult módszert adott. A mágneses fluidum részecskéinek kölcsönhatását a mágneses dipoláris Yukawa-párpotenciállal modellezzük

$$w_{DY}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_Y(r_{12}) + w_{DD}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (3.13)$$

ahol w_Y az (1.42) egyenlettel adott Yukawa-potenciál, w_{DD} pedig a (1.44) dipólus-dipólus kölcsönhatási energia, természetesen mágneses dipólusmomentumokkal felírva. Az i -ik mágneses dipólus és a homogén külső mágneses tér kölcsönhatását a jól ismert

$$w_H(\omega_i) = -\mathbf{m}_i \mathbf{H}_{ext} = -m H_{ext} \cos \theta_i \quad (3.14)$$

egyenlettel adjuk meg, ahol feltételeztük, hogy a külső tér z -tengely irányú. A további számítások során feltesszük, hogy a ferrokolloid-minta végtelen prolát ellipszoid alakú, azaz a belső vagy Maxwell-féle térerősség azonos a külső térerősséggel: $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{ext}$. A homogén külső mágneses tér a részecskékre csak orientációs hatást fejt ki, ezért a fluidum homogén anizotrop rendszernek tekinthető. Ez azt jelenti, hogy a részecskék lokális sűrűsége $\rho(\mathbf{r}, \omega) = \rho \alpha(\omega)$ csak a részecske orientáció függvénye. Az $\alpha(\omega)$ egyrészecske orientációs eloszlásfüggvény meghatározását a sűrűségfukcionál-elmélet alapján végeztük, azaz felhasználtuk, hogy az anizotrop rendszer nagykanonikus variációs fukcionáljának az egyensúlyi eloszlásnál szélsőértéke (minimuma) van. Az általunk vizsgált rendszerre a nagykanonikus fukcionál:

$$\Omega[\rho, \alpha(\omega), T, \mu] = F_{ID}[\rho, \alpha(\omega), T] + F_{DY}[\rho, \alpha(\omega), T] + \int d^3r d\omega \rho \alpha(\omega) (w_H(\omega) - \mu), \quad (3.15)$$

ahol F_{DY} a DY fluidum szabadenergia-fukcionálja. A nagykanonikus fukcionál kifejezésében szereplő szabadenergia-fukcionál anizotrop dipoláris Yukawa-fluidumra nem ismert. Másodrendű Taylor-fukcionál sorfejtést alkalmazva, az izotrop rendszer szabadenergiájának (F_{DY}^i) felhasználásával formálisan írhatjuk, hogy

$$\begin{aligned} \beta F_{DY}[\rho, \alpha(\omega), T] &= \beta F_{DY}^i(\rho, T) - \rho \int d^3r_1 d\omega \Delta \alpha(\omega) c_{DY}^{(1)}(\rho) \\ &\quad - \frac{\rho^2}{2} \int d^3r_1 d\omega_1 \int d^3r_2 d\omega_2 \Delta \alpha(\omega_1) \Delta \alpha(\omega_2) c_{DY}^{(2)}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2, \rho), \end{aligned} \quad (3.16)$$

ahol $\Delta\alpha(\omega) = \alpha(\omega) - 1/(4\pi)$ az anizotrop és a referenciaként használt izotrop fluidum orientációs eloszlásfüggvényeinek különbsége. A $c^{(1)}$ és $c^{(2)}$ függvények az izotrop dipoláris Yukawa-fluidum első- és másodrendű direkt-korrelációs függvényei, amelyeket korábbi publikációnkban [1] analitikusan megadtunk. A (3.16) egyenletben szereplő integrálok kiszámítása során feltételeztük, hogy a folyadékmintánk alakja a külső tér iránya körüli prolát forgási ellipszoid, ezért $\alpha(\omega)$ csak a θ polárszögtől függ, azaz $\alpha(\omega) = \alpha(\theta)$. Ezt a szimmetriát felhasználva az orientációs eloszlásfüggvényt Legendre-polinomok szerint sorbafejthetjük:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{2\pi} \bar{\alpha}(\cos \theta) = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i P_i(\cos \theta). \quad (3.17)$$

A (3.16) egyenletben a térszög szerinti integrálok analitikusan kiszámíthatók. A részletek mellőzésével az alábbi eredményhez jutottunk:

$$\frac{F_{DY}[\rho, \{\alpha(\omega)\}, T]}{V} = f_{DY}^i(\rho, T) - \frac{2\rho}{3\beta} (1 - q(-\xi)) \alpha_1^2, \quad (3.18)$$

ahol f_{DY}^i az izotrop DY fluidum szabadenergia-sűrűsége. Ezt felhasználva a nagykanonikus variációs funkcionál α_1 szerinti minimalizálása után az egyrészecske-eloszlásfüggvényre azt kaptuk, hogy

$$\bar{\alpha}(\cos \theta) = C^{-1} \exp [(\beta m H + 2(1 - q(-\xi)) \alpha_1) P_1(\cos \theta)], \quad (3.19)$$

ahol C egy normálási állandó

$$C = \frac{2 \sinh(\beta m H + 2(1 - q(-\xi)) \alpha_1)}{\beta m H + 2(1 - q(-\xi)) \alpha_1}. \quad (3.20)$$

Az orientációs eloszlásfüggvény (3.17) ortogonális sorfejtését felhasználva az α_1 együtthatóra az alábbi implicit egyenletet kaptuk:

$$\alpha_1 = \frac{3}{2} \mathcal{L}(\beta m H + 2(1 - q(-\xi)) \alpha_1). \quad (3.21)$$

A fluidum mágnesezettsége az orientációs eleoszlásfüggvény segítségével számítható ki, a (3.17) egyenlet felhasználásával

$$M = \rho \int d\omega \alpha(\omega) m \cos \theta = \frac{2}{3} m \rho \alpha_1. \quad (3.22)$$

Az α_1 (3.21) kifejezését figyelembe véve

$$M = m \rho \mathcal{L} \left(\beta m H + 3M \frac{(1 - q(-\xi))}{m \rho} \right). \quad (3.23)$$

A mágnesezési görbe kezdeti meredekségéből a mágneses szuszeptibilitás

$$\chi = \frac{\chi_L}{q(-\xi)}, \quad (3.24)$$

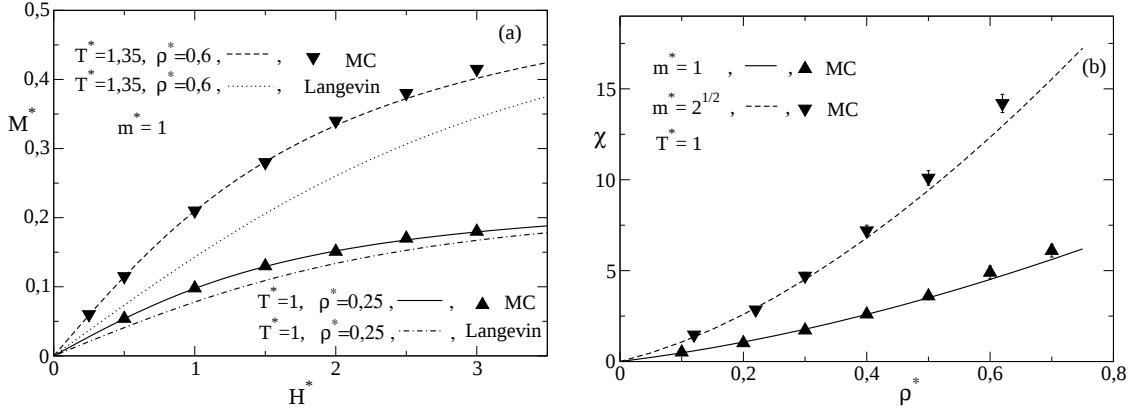
ami ekvivalens a megfelelő elektrosztatikus dipólusmomentumokkal rendelkező DY és DHS fluidumok MSA dielektromos permittivitására nyert (2.5) egyenlettel. A nagykanonikus

potenciál ρ szerinti minimalizálása során a fázisegyensúlyok számításához szükséges kémiai potenciálra és nyomásra az alábbi analitikus egyenleteket kaptuk:

$$\beta\mu = \beta\mu_{DY}(\rho, T) - \ln[C/2] + \frac{2}{3}\rho\alpha_1^2 \frac{\partial q(-\xi)}{\partial \rho} + \frac{2}{3}(1 - q(-\xi))\alpha_1^2, \quad (3.25)$$

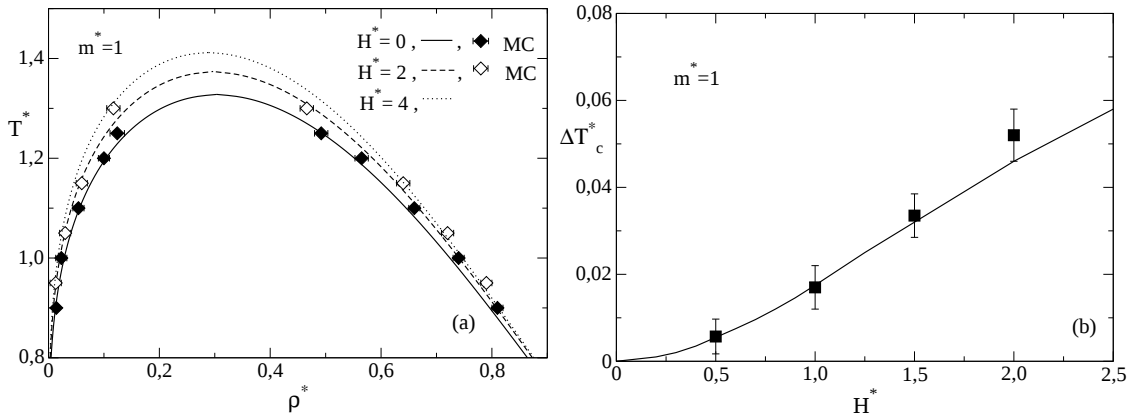
$$p = p_{DY}(\rho, T) + \frac{2}{3} \frac{\rho^2}{\beta} \alpha_1^2 \frac{\partial q(-\xi)}{\partial \rho}. \quad (3.26)$$

A ferrofluidumok mágnesezettségének térfüggését leíró (3.23) egyenlet bár M -re implicit, mégis sokkal egyszerűbben kezelhető, mint a Morozov és Lebedev (1990) által javasolt egyenletrendszer. Mivel a mágnesezettséget leíró egyenletünket az MSA elmélet alapján származtattuk, így nyilvánvaló, hogy az (3.23) egyenletben szereplő ξ paraméter a (2.6) és (2.7) egyenletek megoldásával adható meg. Elméletünk pontosságát saját MC szimulációs



3.1. ábra. a) A DY fluidum mágnesezettsége a térerősség függvényében. b) A DY fluidum kezdeti mágneses szuszceptibilitása a sűrűség függvényében. ($m^* = m/\sqrt{\epsilon_Y \sigma_Y^3}$, $M^* = M\sqrt{\sigma_Y^3/\epsilon_Y}$, $H^* = H\sqrt{\sigma_Y^3/\epsilon_Y}$, $\rho^* = \rho\sigma_Y^3$, $T^* = k_B T/\epsilon_Y$)

adatokkal való összehasonlítással teszteltük. A mágnes tulajdonságokra nyert eredményeinket [11] publikációnk alapján a 3.1 ábrán mutatjuk be. A 3.1(a) ábrán a (3.23) elméleti egyenlet alapján nyert eredményeket vetettük össze a megfelelő MC szimulációs adatokkal $m^* = 1$ redukált dipólusmomentum esetén. Az egyezés nagyon jó, és az is látható az ábrán, hogy a sűrűség növekedésével a mágnesezettségi görbék egyre jobban eltérnek az ideális esetnek megfelelő Langevin-féle görbétől. A 3.1(b) ábra a (3.24) egyenlet alapján nyert mágneses szuszceptibilitás sűrűségfüggését mutatja be MC szimulációs adatokkal összehasonlítva, különböző redukált dipólusmomentumoknál. A MC szimulációkkal való egyezés itt is jónak mondható, különösen $m^* = 1$ esetén. A mágneses térerősség függvényében a (3.25) és (3.26) egyenletek alapján meghatároztuk a DY fluidum folyadék-gőz fázisegyensúlyi adatait, amelyeket MC szimulációs adatokkal összehasonlítva a 3.2 ábrán mutatunk be. A 3.2(a) ábrán látható, hogy az egyensúlyi adatok még $H^* = 2$ térerősség esetén is jó egyezést mutatnak az NpT plusz teszt részecske módszerrel nyert MC szimulációs adatokkal. A 3.2(b) ábrán az elméleti és az MC szimulációkból nyert folyadék-gőz egyensúlyi kritikus hőmérsékleteket hasonlítottuk össze. Látható, hogy az elméleti görbe a vizsgált tartományban az MC szimulációk statisztikus hibahatárain belül halad. Megemlítjük, hogy elméletünk nem ad izotrop fluidum -ferromágneses fluidum fázisátalakulást, ami a vizsgált kis



3.2. ábra. A dipoláris Yukawa-fluidum folyadék-gőz egyensúlyi adatai a mágneses térerősség függvényében. a) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében különböző külső térerősségek esetén. b) A folyadék-gőz kritikus hőmérséklet különbség térerősség-függése. ($\Delta T_c^* = T_c^*(H) - T_c^*(0)$), a többi jelölés megegyezik a 3.1 ábrán használtakkal.)

dipólusmomentumok tartományában összhangban van a szimulációs eredményekkel (Klapp (2005)). Az MC szimulációs eredményekkel való összehasonlítás alapján elmondhatjuk, hogy a Morozov-Lebedev egyenletnél jóval egyszerűbb MSA alapú elméletet származtattunk a ferrokolloidok mágneses és fázisegyensúlyi tulajdonságainak leírására. Elméletünk további tesztelését a kísérleti eredményekkel való összehasonlítás jelentheti.

3.3.2. Polidiszperz ferrokolloidok mágneses tulajdonságai

A legtöbb reális mágneses kolloid részecskéi – mint azt már említettük – átmérőjükben polidiszperzek, és mivel mágneses momentumuk a részecskék térfogatával arányos, így dipólusmomentumukban

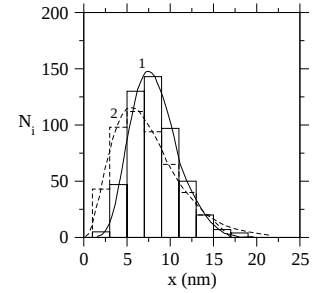
$$m(x) = M_B \frac{\pi}{6} x^3 \quad (3.27)$$

is polidiszperzitást mutatnak (Rosensweig (1985)). A (3.27) egyenletben M_B a mágneses részecske anyagának tömbfázisbeli telítési mágneszettségét jelöli (a szilárd magnetitre $M_B = 480$ kA/m). A polidiszperz ferrokolloidok mágneses tulajdonságaira nyert eredményeinket [12] publikációnk alapján mutatjuk be. A részecskék kölcsönhatását több komponensű dipoláris puhagömbi, a dipoláris WCA párpotenciál elegyeknek megfelelő formájával írtuk le

$$w_{DSS}(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j) = w_{WCA}(r_{ij}) + w_{DD}(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j), \quad (3.28)$$

ahol w_{WCA} és w_{DD} a (1.36) és (1.44) egyenleteknek megfelelő párpotenciálok többkomponensű megfelelői. A külső mágneses tér és a dipólusok kölcsönhatását a (3.14) egyenlet szerint vettük figyelembe. A mágneses részecskék polidiszperzitását Shliomis és mtsai (1990) nyomán gamma eloszlásfüggvénnyel írtuk le

$$p(x) = \frac{x^\Theta}{x_0} \left(\frac{x}{x_0} \right)^a \frac{\exp(-x/x_0)}{\Gamma(a+1)}, \quad (3.29)$$



3.3. ábra. Folytonos és diszkrétizált polidiszperz eloszlások.

ahol x a részecskék mágneses magjának átmérője, x_0 , x^Θ és a az eloszlásfüggvény paraméterei. Az eloszlásfüggvény segítségével pl. definiálhatjuk a ferrofluidumot alkotó részecskék átlagos mágneses dipólusmomentumát

$$\overline{m} = \int_0^\infty dx m(x) p(x) = M_B \frac{\pi}{6} \overline{x^3}. \quad (3.30)$$

A polidiszperz fluidum mágnesezettségének vizsgálatára a 2.4.3 fejezetben megismert HF-közelítés többkomponensű rendszerben érvényes formáját alkalmazzuk, azaz a referenciarendszer párkorrelációs függvényeire feltettük, hogy

$$g_{ij}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = f_i(\omega_1) g_{ij}^{WCA}(r_{12}) f_j(\omega_2), \quad (3.31)$$

ahol

$$f_i(\omega_1) = \frac{\alpha_i}{\sinh \alpha_i} \exp(\alpha_i \cos \theta_1), \quad \alpha_i = \frac{m_i H}{k_B T}. \quad (3.32)$$

A referenciafluidum állapotösszege a (2.64) egyenlethez hasonlóan adódik, amely segítségével a polidiszperz rendszer szabadenergiájára azt kaptuk, hogy

$$F_H = F_{WCA} + F_{IM} + \frac{1}{32\pi^2 V^2} (k_B T) \sum_{i,j} N_i N_j \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 d\omega_1 d\omega_2 f_i(\omega_1) f_{ij}^M(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) g_{ij}^{WCA}(r_{12}) f_j(\omega_2), \quad (3.33)$$

ahol F_{IM} a mágnesezettség ideális gáz szabadenergia-járuléka, F_{WCA} pedig a WCA referenciarendszer szabadenergiája, ami a mágnesesség számítása szempontjából irreleváns. Az integrálok korrekt kiszámítása után az egyenlet egyszerűsödik, és

$$F_H = F_{WCA} - k_B T \sum_i N_i \ln \left(\frac{\sinh \alpha_i}{\alpha_i} \right) - \frac{2\pi}{3V} \sum_{i,j} N_i N_j m_i m_j \mathcal{L}(\alpha_i) \mathcal{L}(\alpha_j). \quad (3.34)$$

Folytonos eloszlásra való áttérés után a megfelelő mágnesezettség

$$M = \rho (\overline{\mathcal{L}}(\alpha) + \rho \overline{\mathcal{L}}(\alpha) \overline{\mathcal{L}'}(\alpha)), \quad (3.35)$$

ami a szabadenergia-függvényből a térerősség szerinti differenciálással adódik. A Langevin-függvény és deriváltjának polidiszperz rendszerre való általánosítása

$$\overline{\mathcal{L}}(\alpha) = \int_0^\infty dx m(x) p(x) \mathcal{L}[\alpha(x)], \quad (3.36)$$

$$\overline{\mathcal{L}'}(\alpha) = \int_0^\infty dx m(x) p(x) \mathcal{L}'[\alpha(x)], \quad (3.37)$$

ahol $\mathcal{L}'(\alpha(H))$ a Langevin-függvény H -szerinti deriváltját jelöli. A részecskék dipólusmomentuma, mint azt már említettük, arányos a térfogatukkal. A Langevin-függvény az $m(x)$ függvény miatt mutat polidiszperzitást. Megjegyezzük, hogy a polidiszperz ferrofluidumok mágnesezettségének számítására publikált (3.35) egyenletünk megegyezik Hucke és Lücke (2003) szinte azonos időben publikált cluster sorfejtésének megfelelő vezető tagjával. Az elsőrendű perturbációelmélet alapján nyert eredményeink közelítésének hatékonyságát a (3.1) egyenletből származtatható Weiss feltétel $H_e = H + \frac{1}{3}M$ alkalmazásával javítottuk. Megmutattuk,

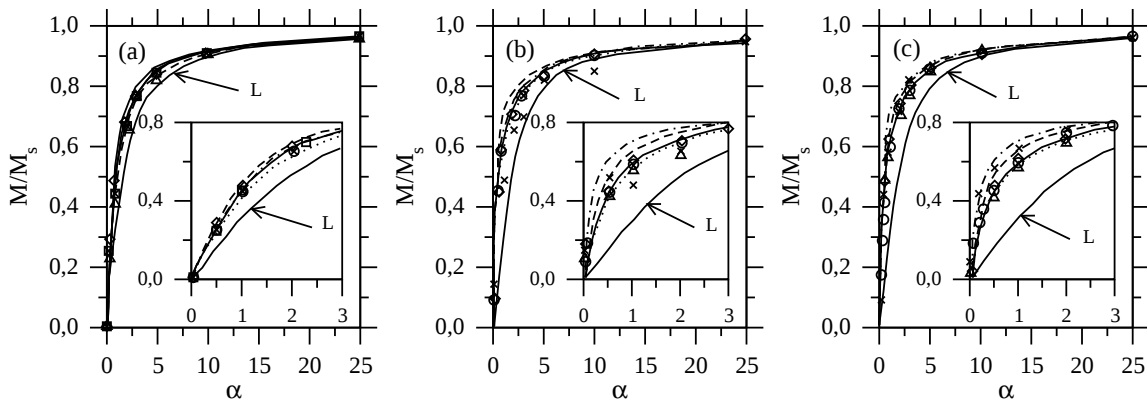
hogy a (3.35) mágnesezettségéből a mágneses szuszeptibilitásra az alábbi egyenlet származtatható:

$$\chi = \bar{\chi}_L \left[1 + \frac{1}{3} \bar{\chi}_L \right], \quad (3.38)$$

ahol

$$\bar{\chi}_L = \frac{\rho}{3k_B T} \int_0^\infty dx m^2(x) p(x). \quad (3.39)$$

Elméleti eredményeinket MC szimulációs adatokkal összehasonlítva teszteltük. Az MC szimulációkhoz a (3.29) eloszlásfüggvényt a 3.3 ábrának megfelelően 10-komponensű elegyként diszkrétizáltuk. Az NVT sokaságú MC szimulációk részletei [12] publikációnkban megtalálhatók. Elméleti eredményeinket két különböző polidiszperzitású rendszerre, (lásd 3.3 ábra)



3.4. ábra. Ferrofluidumok mágnesezettségének redukált mágneses térerősség-függése ($\alpha = mH/(k_B T)$). a) Monodiszperz ferrofluidum mágnesezettsége α függvényében. b) Azonos átmérőjű, dipólusmomentumukban polidiszperz részecskék alkotta ferrofluidum mágnesezettsége α függvényében. c) Átmérőben és dipólusmomentumban egyaránt polidiszperz részecskék alkotta ferrofluidum mágnesezettsége α függvényében. (Az ábrákon a szimbólumok a MC szimulációkat, a vonalak az elméletet jelölik. Az 1-el jelölt polidiszperzitás mellett (lásd 3.3 ábra) a pontozott vonalak és a háromszög szimbólumok $\rho^* = 0,1809$ redukált sűrűsége, a folytonos vonalak és a körök $\rho^* = 0,2490$ redukált sűrűsége, a szaggatott vonalak és a négyszögek $\rho^* = 0,3500$ redukált sűrűsége vonatkoznak. A 2-el jelölt polidiszperzitás mellett (lásd 3.3 ábra) szaggatott-pontozott vonalak és a keresztek $\rho^* = 0,1809$ redukált sűrűsége vonatkoznak. Az L-el jelölt vonalak az ideális, Langevin-függvénnyel leírt rendszert jelölik.)

MC szimulációs adatokkal összehasonlítva a 3.4 ábrán mutatjuk be. Monodiszperz eloszlás esetén (3.4(a) ábra) elméletünk a 2.4.3 fejezetben bevezetett HF közelítés (2.70) egyenletének első két tagját adja vissza, és a szimulációkkal összehasonlítva pontos leírást nyújt. (A (2.70) egyenlet elektrosztatikus esetre lett származtatva, de az analógia nyilvánvaló.) Amennyiben csak a mágneses dipólusmomentumokat tekintjük polidiszperznek, és $\sigma = \bar{\sigma}$ állandó átmérőjűnek vesszük az összes részecskét, úgy az elmélet kevésbé egyezik a szimulációkkal (3.4(b) ábra), mint az átmérőben és dipólusmomentumban is polidiszperz rendszer esetén (3.4(c) ábra). Ezt azzal magyarázzuk, hogy a csak dipólusmomentumban polidiszperz rendszer átlagos dipólus-dipólus kölcsönhatása nagyobb, mint az átmérőben és dipólusmomentumban is polidiszperz rendszeré, ezért a PT konvergenciája is rosszabb, ami kevésbé pontos leírást szolgáltat. (Ezt az a tény is alátámasztja, hogy a 3.4(b) ábrához tartozó MC szimulációk során több részecske-aggregátumot figyeltünk meg, mint az 3.4(c) ábra esetén.) Látható, hogy a

görbék "könyök"-részén a leggyengébb az elmélet és a szimulációk közti egyezés: ez a HF közelítés jellegéből következik, amit a 3.3.3 fejezetben diszkutálunk részletesebben.

3.3.3. Kétdimenziós ferrofluidumok mágneses tulajdonságai

A természetben ugyan szigorú értelemben vett kétdimenziós fluidumok nem léteznek, de számos olyan jelenséget ismerünk, amelyekben a részecskék mozgása többé-kevésbé egy síkra korlátozódik. Az egyszerűbb rendszerek közül erre talán a legismertebb példa a grafiton adszorbeált inert gázok fluiduma (Jiang, Gubbins (1995)). A mágneses folyadékok határfelületi filmeket képezhetnek. Ha a film egyrészecske-átmérő vastagságú, és a dipólusok is a film síkjában orientáltak, akkor a rendszert modellezhetjük kétdimenziós (2D) fluidumként. Amennyiben a dipólusok kifordulhatnak a film síkjából, úgy a rendszert kvázi-kétdimenziós (Q2D) nevezzük. Ebben a fejezetben [13] publikációnk alapján a 2D mágneses fluidumok mágnesezettségével kapcsolatos eredményeinket ismertetjük. A polidiszperz 2D mágneses fluidum részecskéi és a külső tér teljes kölcsönhatási energiája:

$$U = \sum_{i < j} w_{WCA}(r_{ij}) + \sum_{i < j} w_{DD}(\mathbf{r}_{ij}, \phi_i, \phi_j) - \sum_i \mathbf{m}_i \mathbf{H}_{ext}, \quad (3.40)$$

ahol az egyes tagok az (1.36), (1.46) és a (3.14) egyenletekkel adott modellpotenciálok többkomponensű megfelelői. A 2D rendszerre szintén a 2.4.3 paragrafusban ismertetett HF közelítést alkalmaztuk. A folyadékminta alakját egy végtelenül nyújtott ellipszisnek feltételezzük. Ha a T hőmérsékleten a κ -adik féle dipólusból N_κ darab helyezkedik el a V térfogatú edényben, akkor a teljes részecskeszám $N = \sum_{\kappa=1}^C N_\kappa$, ahol C a komponensek száma. Az ideális dipólusok külső mágneses térben vett állapotösszegét az alábbiak szerint írtuk fel:

$$Q_0 = \prod_{i=1}^N \int_0^{2\pi} d\phi_i \exp\left(\frac{m_i H}{k_B T} \cos \phi_i\right) = \prod_{\kappa=1}^C [I_0(\alpha_\kappa)]^{N_\kappa}, \quad (3.41)$$

ahol $I_0(x)$ a nulladrendű elsőfajú módosított Bessel függvény és $\alpha_\kappa = m_\kappa H / (k_B T)$. Ebből a mágnesezettség térerősség-függése

$$M_0 = \rho \sum_{\kappa=1}^C \frac{N_\kappa}{N} m_\kappa \frac{I_1(\alpha_\kappa)}{I_0(\alpha_\kappa)}, \quad (3.42)$$

ahol $I_1(x)$ az elsőrendű elsőfajú módosított Bessel függvény. Folytonos eloszlású polidiszperz rendszerre áttérve

$$M_0 = \rho \int_0^\infty dx p(x) m(x) \frac{I_1[\alpha(x)]}{I_0[\alpha(x)]}. \quad (3.43)$$

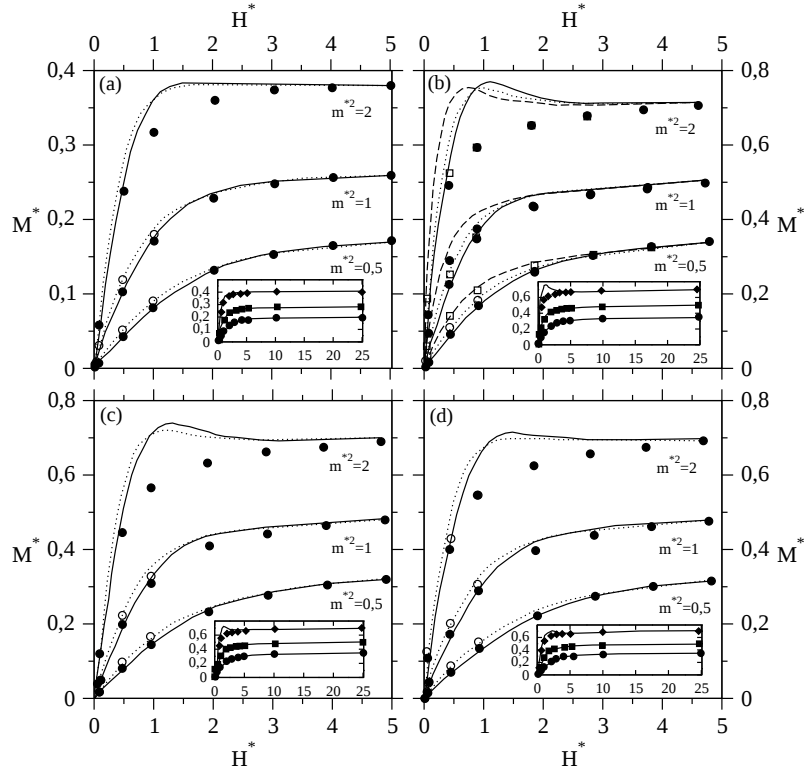
Referenciarendszerként a dipólus-dipólus kölcsönhatás nélküli dipoláris WCA-gömböket, perturbációs párpotenciálnak pedig a dipólus-dipólus kölcsönhatást választottuk. Az előzőekhez hasonlóan az elsőrendű perturbációs szabadenergiára azt kaptuk, hogy

$$F_1 = -\frac{\pi}{2V} \sum_{\kappa, \lambda=1}^C N_\kappa N_\lambda m_\kappa m_\lambda \frac{I_1(\alpha_\kappa)}{I_0(\alpha_\kappa)} \frac{I_1(\alpha_\lambda)}{I_0(\alpha_\lambda)} = -\frac{\pi \rho N}{2} \left(\sum_{\kappa=1}^C \frac{N_\kappa}{N} m_\kappa \frac{I_1(\alpha_\kappa)}{I_0(\alpha_\kappa)} \right)^2. \quad (3.44)$$

A (3.44) egyenlet az elsőrendű PT keretében a mágnesezettségre azt eredményezi, hogy

$$M_1 = \rho \left(\int_0^\infty dx p(x) m(x) \frac{I_1[\alpha(x)]}{I_0[\alpha(x)]} \right) \times \left(\frac{\pi \rho}{k_B T} \int_0^\infty dx p(x) m^2(x) \left[1 - \frac{1}{\alpha(x)} \frac{I_1[\alpha(x)]}{I_0[\alpha(x)]} - \left(\frac{I_1[\alpha(x)]}{I_0[\alpha(x)]} \right)^2 \right] \right). \quad (3.45)$$

A teljes mágnesezettség az ideális és az elsőrendű perturbációelméleti tagok összegeként



3.5. ábra. Kétdimenziós ferrofluidumok mágnesezettségének térerősség-függése. a) $T^* = 1$, $\rho^* = 0, 3$. b) $T^* = 1$, $\rho^* = 0, 5$. c) $T^* = 1, 1$, $\rho^* = 0, 5$. d) $T^* = 1, 25$, $\rho^* = 0, 5$. (A szimbólumok MC szimulációs, a vonalak pedig a (3.46) egyenlet alapján számolt eredmények. A folytonos vonalak és a tele-körök a monodiszperz, a pontozott vonalak és az üres-körök a polidiszperz ($x_0 = 0, 3$, $a = 24$) rendszerre kapott eredményeket jelölik. A (b) ábrán megjelenő szaggatott vonalak és üres-négyzetek egy olyan polidiszperz rendszert jelölnek, amelyre ($x_0 = 1$, $a = 6$). A redukált mennyiségek definíciója: $T^* = k_B T / \epsilon$, $\rho^* = N \sigma^2 / V$, $m^{*2} = m^2 / (\epsilon \sigma^2)$, $H^* = H \sqrt{\sigma^2 / \epsilon}$, $M^* = M \sqrt{\sigma^2 / \epsilon}$.)

állítható elő

$$M = M_0 + M_1. \quad (3.46)$$

A mágnesezési görbe kezdeti meredekségét kiszámítva az adott közelítésben megmutattuk, hogy a 2D polidiszperz rendszer mágneses szuszeptibilitása

$$\chi = \bar{\chi}_L \left[1 + \frac{1}{2} \bar{\chi}_L \right], \quad (3.47)$$

ahol

$$\bar{\chi}_L = \frac{\rho}{2k_B T} \int_0^\infty dx m^2(x) p(x), \quad (3.48)$$

a 2D polidiszperz rendszer Langevin-féle mágneses szuszceptibilitása. A mágnesezettség térerősség-függésére nyert elméleti eredményeinket ((3.46) egyenlet) MC szimulációs adatokkal összehasonlítva a 3.5 ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a 3.5(a) ábrának megfelelő $\rho^* = 0,3$ sűrűsége $m^{*2} = 1$ dipólusmomentumig az elmélet és a szimulációk közti egyezés mindkét, a monodiszperz és a polidiszperz rendszer esetén is jó. A sűrűség növekedésével (3.5(b,c,d) ábrák) már a kisebb dipólusmomentumokra sem tökéletes az egyezés. Az alkalmazott HF közelítés jellegéből következik, hogy egyre nagyobb H^* -ok esetén az egyezés is egyre jobb lesz. Mivel $H^* \rightarrow 0$ esetén a modell megfelelő mágneses szuszceptibilitás (3.47) egyenletet szolgáltat, így a $H^* = 0$ körüli intervallumban is pontosnak kell lennie a mágnesezettségi egyenletnek. Az elmélet a $0,5 \lesssim H^* \lesssim 3$ intervallumban adja a legrosszabb közelítést, mivel ott a feltételek egyike sem teljesül.

3.3.4. Kvázi-kétdimenziós ferrofluidumok mágneses tulajdonságai

A kvázi-kétdimenziós (Q2D) dipoláris fluidumokban a részecskék tömegközéppontja csak egy adott síkban, tehát 2D-ban mozoghat, dipólusmomentumuk pedig a 3D térben bármilyen irányítást felvehet. A modell alkalmas reális ferrofluidum-filmek modellezésére. A továbbiakban [14] publikációnk alapján ismertetjük a Q2D filmek mágneses tulajdonságainak vizsgálata területén elért eredményeinket. A modellrendszer teljes kölcsönhatási energiája külső mágneses térben

$$U = \sum_{i < j} w_{WCA}(r_{ij}) + \sum_{i < j} w_{DD}(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j) - \sum_i \mathbf{m}_i \mathbf{H}_{ext}, \quad (3.49)$$

ami megegyezik a 3D probléma kölcsönhatási energiájával, a különbség csak annyi, hogy $\mathbf{r}_{ij}$ 2D vektor. A mágneses térerősség síkra merőleges komponensét $\mathbf{H}_\perp$, a síkkal párhuzamos komponensét $\mathbf{H}_\parallel$ jelöli a továbbiakban. Az előzőeknek megfelelően a Q2D számításaink során is a 2.4.3 fejezetben ismertetett HF közelítést alkalmaztuk. A részletek ismertetése nélkül, a külső mágneses tér szabadenergia-járulékaire, a térerősség felbontásának megfelelően, két egyenletet kaptunk:

$$F_\parallel = -k_B T \sum_i N_i \ln \frac{\sinh \alpha_i}{\alpha_i} - \frac{\pi}{2V} \sum_{ij} N_i N_j m_i m_j \mathcal{L}(\alpha_i) \mathcal{L}(\alpha_j), \quad (3.50)$$

illetve

$$F_\perp = -k_B T \sum_i N_i \ln \frac{\sinh \alpha_i}{\alpha_i} + \frac{\pi}{V} \sum_{ij} N_i N_j m_i m_j \mathcal{L}(\alpha_i) \mathcal{L}(\alpha_j). \quad (3.51)$$

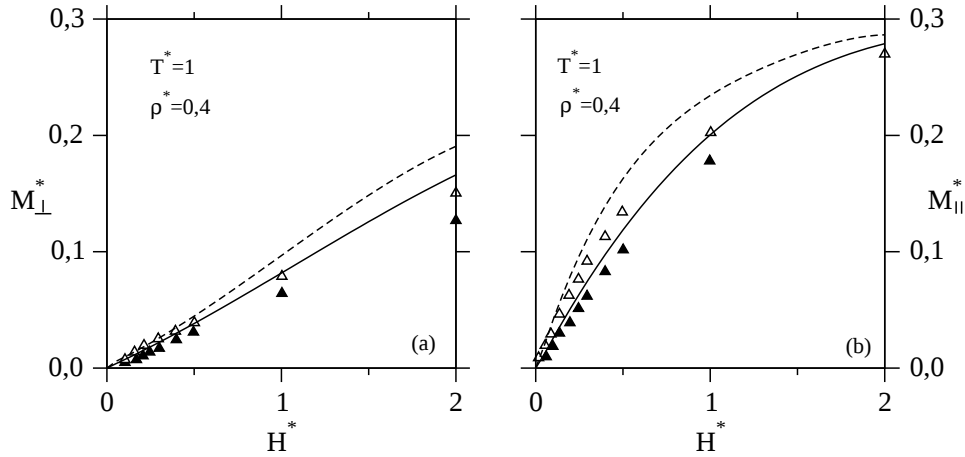
Folytonos eloszlású polidiszperz rendszerre való áttérés után a megfelelő mágnesezettségek

$$M_\parallel = \rho(\bar{\mathcal{L}}(\alpha) + \frac{\pi}{2} \rho \bar{\mathcal{L}}(\alpha) \bar{\mathcal{L}}'(\alpha)), \quad (3.52)$$

$$M_\perp = \rho(\bar{\mathcal{L}}(\alpha) - \pi \rho \bar{\mathcal{L}}(\alpha) \bar{\mathcal{L}}'(\alpha)). \quad (3.53)$$

A megfelelő szuszceptibilitások a mágnesezési görbék kezdeti meredekségéből származtathatók

$$\chi_\parallel = \bar{\chi}_L \left[1 + \frac{11\pi}{6} \bar{\chi}_L \right], \quad (3.54)$$



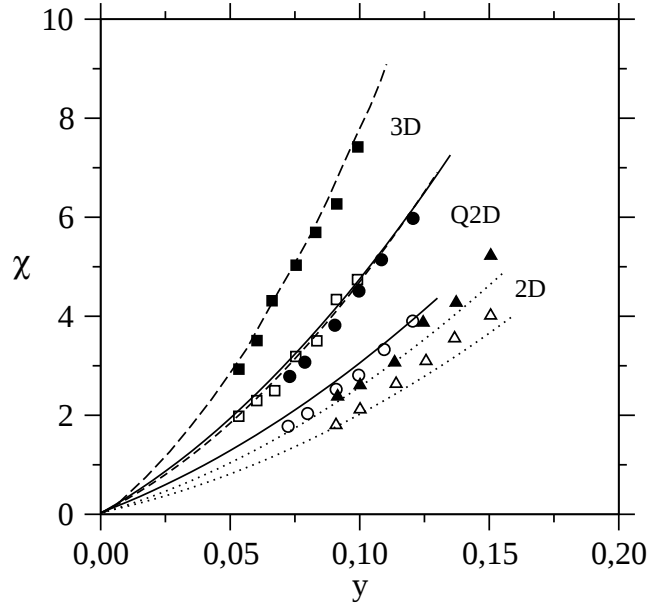
3.6. ábra. A Q2D ferrofluidum mágneszettsége a térerősség függvényében. a) A mágneszettség síkra merőleges komponense a térerősség függvényében. b) A mágneszettség síkkal párhuzamos komponense a térerősség függvényében. (A folytonos vonalak a monodiszperz, a szaggatott vonalak a polidiszperz rendszerre vonatkozó elméleti eredményeket mutatják. A tele-háromszögek a monodiszperz, az üres-háromszögek a polidiszperz rendszerre vonatkozó szimulációs eredmények. A redukált dipólusmomentum mindkét ábrán $m^* = \overline{m}^* = 1$ értékű. A (3.29) egyenlettel adott polidiszperz eloszlásfüggvény paraméterei: $x_0 = 0,3$ és $a = 24$. A redukált mennyiségek definíciója: $M^* = M\sqrt{\sigma^3/\epsilon}$, $H^* = H\sqrt{\sigma^3/\epsilon}$, $m^* = m/\sqrt{\sigma^3/\epsilon}$).

$$\chi_{\perp} = \overline{\chi}_L [1 - \pi \overline{\chi}_L]. \quad (3.55)$$

ahol $\overline{\chi}_L$ megegyezik a 3D polidiszperz rendszer (3.39) egyenlet szerinti Langevin-féle szuszeptibilitásával (a 3D részecskeszám-sűrűség helyébe felületi részecskeszám-sűrűség írandó). A Q2D fluidum mágneszettségi görbéit MC szimulációs adatainkkal hasonlítottuk össze, a részletek [14] publikációnkban megtalálhatók. Mivel a korábbiakban a HF közelítéssel a $H^* \simeq 1$ körül mutatkozott a legtöbb probléma, ezért a 3.6 ábrán ezt a tartományt mutatjuk be. A 2D rendszerrel összhangban adott térerősségnél a Q2D fluidum esetén is a polidiszperz rendszer mágneszettsége nagyobb, mint a monodiszperz rendszeré. Az elmélet és a szimulációs adatok egyezése jónak mondható, bár szigorú kvantitatív egyezés csak a nagyon kicsi és a nagy térerősség tartományban található. (Ez utóbbit az ábrán nem tüntettük fel, mivel a HF közelítés jellegéből következik, hogy $1 \ll H^*$ esetén jó egyezést kell kapnunk.) Az elméleti közelítés a PT következő rendjének kiszámításával valószínűleg javítható, az analitikus számolás azonban ebben az esetben nem lehetséges. A 3.7 ábrán a 2D, Q2D és 3D mágneses fluidumok szuszeptibilitásait hasonlítjuk össze a skálázott dipóluserősség függvényében. Mivel a Q2D esetben két független szuszeptibilitást is definiáltunk, az ábrán az alábbiakban adott súlyozott szuszeptibilitás értékeket tüntettük fel

$$\chi_{Q2D} = (2\overline{\chi}_{\parallel} + \overline{\chi}_{\perp})/3. \quad (3.56)$$

A súlyozott dipóluserősséget az $y = \rho^* m^{*2}/(\Theta T^*)$ formulával definiáltuk, ahol Θ a részecskék translációs és rotációs szabadsági fokainak az összege, $\Theta = 4, 5, 6$ a 2D, Q2D és 3D modelleknek megfelelő sorrendben. Az ábrán látható, hogy az elméleti eredmények minden esetben jól egyeznek a szimulációs adatokkal. A polidiszperzítés hatása minden esetben konzisztens változást okoz a szuszeptibilitásban. A 3D és Q2D polidiszperz ferrofluidumokra származtatott egyenleteinket javasolhatjuk a megfelelő kísérleti eredmények feldolgozására.



3.7. ábra. A 2D, Q2D és 3D ferrofluidum modellek mágneses szuszceptibilitása (lásd (3.48), (3.56) és (3.38) egyenletek) a skálázott dipóluserősség függvényében. (2D: az alsó pontozott vonal és az üres-háromszögek (MC) a monodiszperz, a felső pontozott vonal és a tele-háromszögek (MC) a polidiszperz rendszerre vonatkozó eredmények. Q2D: az alsó folytonos vonal és az üres-körök (MC) a monodiszperz, a felső folytonos vonal és a tele-körök (MC) a polidiszperz rendszerre vonatkozó eredmények. 3D: az alsó szaggatott vonal és az üres-négyzetek (MC) a monodiszperz, a felső szaggatott vonal és a tele-négyzetek (MC) a polidiszperz rendszerre vonatkozó eredmények.

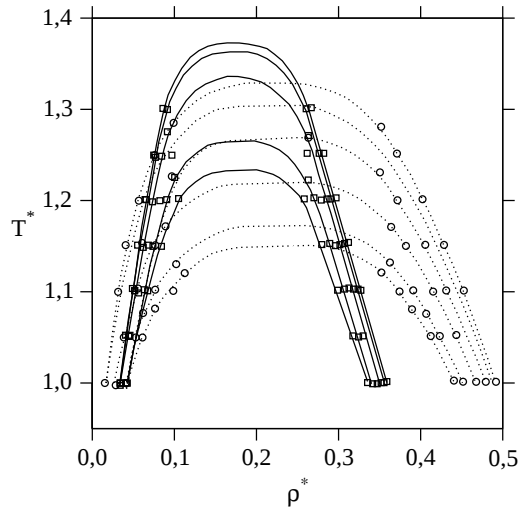
3.3.5. Ferrofluidumok folyadék-gőzszerű fázisegyensúlya

Az előző fejezetekben láthattuk, hogy a ferrofluidumok mágneses tulajdonságaira (mágneszettség, szuszceptibilitás) a párkölcsönhatások vonzó részei (diszperziós erők) alig gyakorolnak hatást. A mágneses tulajdonságokat lényegében a dipólus-dipólus és a dipólus - mágneses tér kölcsönhatások határozzák meg. Ezzel szemben a fázisegyensúlyok szempontjából nem hanyagolhatóak el a diszperziós kölcsönhatások. A ferrofluidumok legismertebb fázisegyensúlya a folyadék-gőz vagy pontosabban folyadék-gőzszerű fázisszeparáció, amelynek keretében a rendszer két, a részecskéket kisebb és nagyobb koncentrációkban tartalmazó folyadékfázisra válik szét. (A kisebb koncentrációjú fázisra úgy utalunk mint gőzszerű.) A továbbiakban [15] és [16] publikációink alapján a polidiszperz ferrofluidumok ezen fázisszeparációjára és a fázisok hőkapacitásaira vonatkozó eredményeinket mutatjuk be. A részecskék közti diszperziós kölcsönhatások pontosabb kezelése érdekében a koloid részecskék stabilizására szolgáló nem-mágneses réteg vastagságát egy újabb ζ paraméterrel vettük figyelembe, és így a teljes kölcsönhatási energia:

$$U = \sum_{i < j} w_{LJ}(r_{ij} - \zeta) + \sum_{i < j} w_{DD}(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j) - \sum_i \mathbf{m}_i \mathbf{H}_{ext}. \quad (3.57)$$

A ferromágneses részecskék polidiszperzitását a $x^\Theta = \zeta$ választás mellett a (3.29) egyenlet alapján vettük figyelembe. A fázisegyensúlyi vizsgálatok során munkánk célja az volt, hogy a hőmérséklet-sűrűség síkon Gibbs-sokaságú MC szimulációs módszerrel összehasonlítsuk a

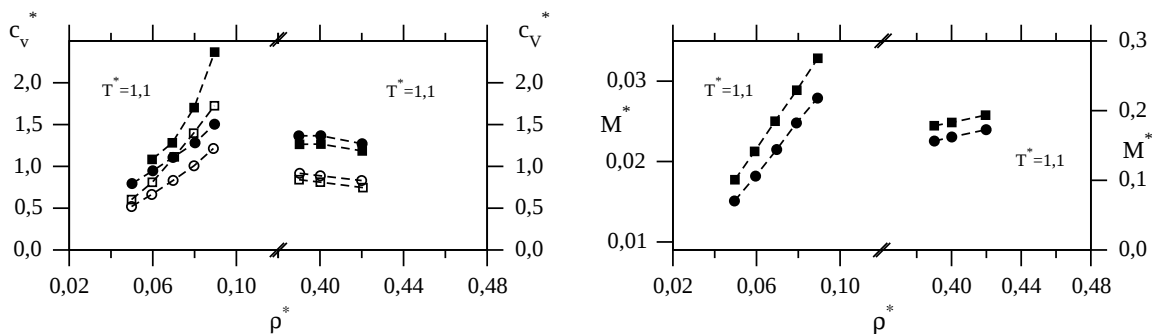
monodiszperz és a polidiszperz rendszerek folyadék-gőz fázisegyensúlyi görbéit. Abból a célból, hogy az egyensúlyi görbék minél nagyobb különbséget mutassanak, erősen polidiszperz (de még reális alapokon nyugvó) részecske eloszlást választottunk ($x_0/\zeta = 1$, $a = 6$). A kölcsönhatási energia (3.57) egyenletében feltételeztük, hogy $\epsilon_{ij} = \epsilon$ és $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$. Így a redukált hőmérséklet $T^* = k_B T/\epsilon$ definíciója egyértelmű mindkét rendszerre. A redukált sűrűség előállításához a polidiszperz részecskék átlagos átmérőjére van szükségünk, ami $\sigma = \bar{x} = x_0(a+1)$, és így a redukált sűrűség definíciója $\rho^* = N\sigma^3/V$. A részecskék átlagos dipólusmomentumát a $\bar{m} = \pi M_B \bar{x}^3/6$ formula alapján számolhatjuk, ahol $\bar{x}^3 = x_0^3(a+1)(a+2)(a+3)$ az eloszlás paramétereivel kifejezve. A megfelelő redukált egység: $\bar{m}^{*2} = \bar{m}^2/(\epsilon\sigma^3)$, amit számításaink során $\bar{m}^* = 1$ értékűnek választottunk. Az alkalmazott eloszlás paramétereivel kifejezve, $\bar{m}^{*2} = \frac{\pi^2 M_B^2 x_0^3 (a+2)^2 (a+3)^2}{6\epsilon(a+1)}$, amelyből látható, hogy az $\bar{m}^{*2} = 1$ feltétel csak a részecske-eloszlás paramétereitől, a részecskék anyagának M_B mágnesezettségétől és az ϵ párpotenciál paramétertől függ. Munkánk során feltételeztük, hogy a monodiszperz rendszerre is teljesül a $\bar{m}^{*2} = 1$ feltétel. Ez csak úgy teljesülhet a monodiszperz rendszerre is, ha annak M_B mágnesezettségét vagy az ϵ kölcsönhatási paraméterét megváltoztatjuk. Szimulációk és az elméleti számítások szempontjából egyszerűbb, ha M_B változtatása mellett döntünk, mivel ϵ változtatása a hőmérséklet átskalázását is jelenti. A szimulációk részletei [15] és [16] munkáinkban megtalálhatók, a két rendszerre vonatkozó fázisegyensúlyi eredményeket a külső mágneses tér függvényében a 3.8 ábrán mutatjuk be. A kritikus pont környezetében a



3.8. ábra. Mono- és polidiszperz ferrofluidumok folyadék-gőzszerű fázisegyensúlyi görbéi a mágneses térerősség függvényében. A pontozott vonalak a monodiszperz, a folytonos vonalak pedig a polidiszperz rendszerre vonatkoznak $\bar{m}^* = 1$ dipólusmomentumnál. A vonalak az MC szimulációs értékekre (kör, illetve négyzet alakú szimbólumok) illesztett korrelációs görbéket jelölnek. Az egyes görbék felfelé haladva $H^* = 0, 1, 2, 5, 10$ és 20 redukált mágneses térerősségeknek felelnek meg. ($H^* = H\sqrt{\epsilon\sigma^3}$ és $x_0/\zeta = 1$, $a = 6$)

szimulációs adatokat Wegner (1972) sorfejtése alapján illesztett görbékkel egészítettük ki, ami egyben a ρ_c kritikus sűrűség és a T_c kritikus hőmérséklet meghatározását is jelentette

$$\rho_{L,V} = \rho_c \pm B(1 - T/T_c)^\beta + C(1 - T/T_c), \quad (3.58)$$



3.9. ábra. Mono- és polidiszperz ferrofluidumok izochor konfigurációs hőkapacitása és mágnesezettsége a folyadék-gőz egyensúly szomszédságában. a) c_v^* sűrűségfüggése $H^* = 0$ és $H^* = 1$ térerősségeknél. b) A mágnesezettség sűrűségfüggése $H^* = 1$ térerősségnél. (A üres-körök a mono-, a négyzetek a polidiszperz rendszerre vonatkoznak $H^* = 0$ esetén. A tele-körök és négyzetek jelentése megegyezik az üresekével $H^* = 1$ külső térerősség mellett. ($x_0/\zeta = 0, 2$, $a = 39$))

ahol $\beta = 0,325$ a kritikus exponens. Az ábrán látható, hogy a polidiszperz eloszláshoz tartozó egyensúlyi görbék sokkal keskenyebbek, mint a megfelelő monodiszperz egyensúlyi görbék. A mágneses térerősség növelésével a kritikus hőmérsékletek növekednek, és az egyensúlyi görbék kiszélesednek; ezek a megállapítások összhangban vannak Stevens és Grest (1995) egykomponensű STM fluidumra nyert szimulációs eredményeivel. A 2.4.3 fejezetben a HF közelítés keretében hasonló eredményeket kaptunk a DY fluidum folyadék-gőz egyensúlyának térfüggésére. A 3.8 ábra is a 2.4.3 fejezetben nyert azon elméleti eredményeinket látszik igazolni, amelyek szerint a térerősségek minden határon túli növelésével a folyadék-gőz egyensúlyi görbék egy határgörbéhez konvergálnak. A mono- és polidiszperz rendszerek izochor hőkapacitáit a 3.8(a) ábrán mutatjuk be. Látható, hogy térmentes esetben a kis sűrűségű (gőzszerű) folyadékfázisban a monodiszperz rendszer izochor hőkapacitása kisebb, mint a megfelelő polidiszperz fluidomé. Ez a tendencia a külső tér bekapcsolásával sem változik, bár a megfelelő görbék lényegesen eltolódnak. A nagyobb sűrűségű folyadékfázisban a polidiszperz rendszer hőkapacitása kisebb, mint a megfelelő monodiszperz rendszeré. A mágneses tér bekapcsolása hasonló változást eredményez, mint a kisebb sűrűségű fázisban. Alacsonyabb hőmérsékleteken azt tapasztaltuk, hogy a sűrűbb folyadékfázisban is nagyobb lesz a polidiszperz rendszer fajhője, mint a megfelelő monodiszperzé. A mágnesezettségek sűrűségfüggését a 3.9(b) ábrán mutatjuk be. Ebben az esetben semmilyen anomáliát sem tapasztaltunk, a polidiszperzitással való mágnesezettség növekedés összhangban van a korábbi elméleti eredményeinkkel.

3.3.6. Bidiszperz Stockmayer-fluidum fázisegyensúlya

Az ún. módosított átlagtér elmélet keretében az egykomponensű Stockmayer-fluidum globális fázisegyensúlyi tulajdonságait először Groh és Dietrich (1994a,b) vizsgálták. Ezen elmélet keretében az izotrop folyadék- és gőzfázisok mellett a fluidumnak anizotrop ferromágneses folyadékfázisa is létezik. A Stockmayer-fluidum ferromágneses folyadékfázisának létezését számítógépes szimulációkkal is megerősítették (Klapp (2005)). Gömb alakú, mágnesesen dipoláris részecskék alkotta ferrofluidumok esetén a ferromágneses folyadékfázisok létezésének nincs egyértelmű bizonyítéka. Nem gömbszimmetrikus (nyújtott) dipoláris molekulák esetén

folyadékkristályokban a ferroelektromos fázis létezése egyértelműen bizonyított. Mágneses kolloidok optikai tulajdonságainak vizsgálata során szintén találtak anizotrop ferromágneses folyadékfázis létezésére utaló kísérleti jeleket (da Silva és mtsai (1993)), de a ferromágneses fázis létezése egyértelműen nem bizonyított továbbra sem (Holm, Weis (2005), Kuznetsova, Ivanov (2005)). Mindezek alapján poláris fluidumok globális fázisegyensúlyi vizsgálata esetén indokoltnak tartjuk a ferroelektromos/ferromágneses fázis figyelembevételét. A bidiszperz (kétkomponensű) Stockmayer-folyadékelegy vizsgálatára a Groh és Dietrich (1994b) által javasolt módosított átlagtér elméletet fejlesztettük tovább, amit [17] publikációnk alapján mutatunk be. Kétkomponensű rendszerben a Stockmayer-részecskék kölcsönhatását a megfelelő Lennard–Jones-párpotenciál (1.34) és a dipólus-dipólus kölcsönhatási párpotenciál (1.44) összegeként írjuk fel

$$w_{ij}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_{ij}^{LJ}(r_{12}) + w_{ij}^{DD}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (3.59)$$

Az általunk alkalmazott perturbatív sűrűségfukcionál-elméletben a teljes kölcsönhatási párpotenciált az alábbi egyenletek alapján referencia (*ref*) és többlet (*exc*) részekre osztottuk:

$$w_{ij}^{ref}(r_{12}) = \Theta(\sigma_{ij} - r_{12})w_{ij}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \Theta(\sigma_{ij} - r_{12})w_{ij}^{LJ}(r_{12}), \quad (3.60)$$

$$w_{ij}^{exc}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \Theta(r_{12} - \sigma_{ij})w_{ij}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (3.61)$$

Az (A,B) kétkomponensű (mágneses folyadékok esetén bidiszperz) fluidum nagykanonikus potenciáljára, az egykomponensű rendszer kiterjesztéseként az alábbi összefüggést kaptuk:

$$\frac{\Omega}{V} = f_{HS}^{ref}(\rho_A, \rho_B, T) + \beta^{-1} \sum_{i=A,B} \rho_i \int d\omega \alpha_i(\omega) \ln[4\pi\alpha_i(\omega)] + \frac{\Omega_{int}}{V} + \sum_{i=A,B} \rho_i \mu_i, \quad (3.62)$$

ahol $\rho_i = N_i/V$ és μ_i a komponensek részecskeszám sűrűsége, illetve kémiai potenciálja, $\alpha_i(\omega)$ pedig a komponensek egyrészecske orientációs eloszlásfüggvénye. A (3.62) egyenletben szereplő szabadenergia sűrűséget a Mansoori és mtsai (1971) által merevgömb elegyre származtatott szabadenergia kifejezéssel közelítettük:

$$f_{HS}^{ref}(\rho_A, \rho_B, T) = \beta^{-1} \sum_{i=A,B} \rho_i [\ln(\Lambda_i^3 \rho_i) - 1] + \beta^{-1} \frac{6}{\pi} \left[\left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_1\xi_2}{1 - \xi_3} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1 - \xi_3)^2} \right], \quad (3.63)$$

ahol Λ_i a komponens részecskék de Broglie-féle termikus hullámhossza,

$$\xi_k = \frac{\pi}{6} \sum_{i=A,B} \rho_i (d_{ii})^k, \quad k = 0, 1, 2, 3, \quad (3.64)$$

feltételezve, hogy d_{ii} merevgömb átmérők hőmérsékletfüggését a (1.64) Barker–Henderson-egyenlet adja meg. A (3.61) egyenlet alapján definiált többlet potenciál által meghatározott többlet nagykanonikus potenciál

$$\frac{\Omega_{int}}{V} = \frac{1}{2\beta} \sum_{i,j=A,B} \rho_i \rho_j \int d^3r_1 \int d^3r_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 \alpha_i(\omega_1) \alpha_j(\omega_2) \times \exp(-\beta w_{ij}^{ref}(r_{12})) f_{ij}^{exc}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (3.65)$$

ahol

$$f_{ij}^{exc}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \exp(-\beta w_{ij}^{exc}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)) - 1 \quad (3.66)$$

a kölcsönhatási párpotenciál által meghatározott Mayer-függvény. A módosított átlagtér közelítéshez úgy jutottunk, hogy (3.65) egyenletben a párkorrelációs függvényt annak kis sűrűségű határértékével helyettesítettük

$$g_{ij}(r_{12}) = \exp(-\beta w_{ij}^{ref}(r_{12})). \quad (3.67)$$

Egy esetleges tömbi anizotrop fázisban az egyrészecske orientációs függvényekről feltehetjük, hogy azok csak a θ polárszögtől függenek, és így a Legendre-polinomok szerint sorba fejthetők

$$2\pi\alpha_i(\omega) = \bar{\alpha}_i(\cos\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_i^{(l)} P_l(\cos\theta), \quad (3.68)$$

a sorfejtési együtthatókra igaz, hogy

$$\alpha_i^{(l)} = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 dx \bar{\alpha}_i(x) P_l(x). \quad (3.69)$$

A Mayer-függvényeket a dipólusmomentumok negyedik hatványát tartalmazó tagokig gömb-függvények szerint sorbafejtve a kölcsönhatási szabadenergia az alábbi alakba írható:

$$\frac{\Omega_{int}}{V} = \sum_{i,j=A,B} \rho_i \rho_j \sum_{l=0}^{\infty} u_{ij}^{(l)} \alpha_i^{(l)} \alpha_j^{(l)}, \quad (3.70)$$

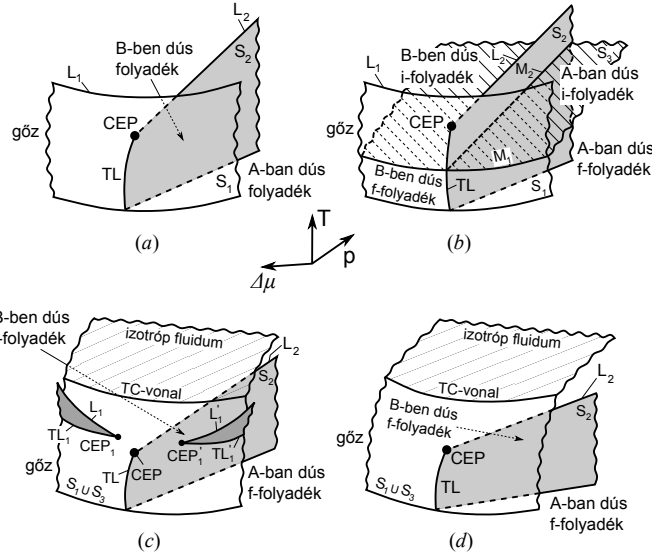
ahol

$$u_{ij}^{(l)} = -\frac{8\pi}{9} \delta_{l,1} I(k) m_i m_j - \beta^{-1} \frac{4\sqrt{\pi}(-1)^l}{(2l+1)^{3/2}} \times \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} dr_{12} r_{12}^2 \int d\omega_1 d\omega_2 f_{ij}^{exc}(r_{12}, \omega_1, \omega_2, \omega_{12}) \Phi_{l0}^*(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}), \quad (3.71)$$

valamint

$$I(k) = \frac{k^2 + 2}{3(k^2 - 1)} - \frac{k}{(k^2 - 1)^{3/2}} \ln \left(k + \sqrt{k^2 - 1} \right). \quad (3.72)$$

A dipólus-dipólus kölcsönhatás $\sim 1/r_{12}^3$ távolságfüggése miatt hosszútávú kölcsönhatás, ezért térbeli integráljának értéke függ a minta alakjától. Vizsgálataink során feltételeztük, hogy a fluidummintánk prolát ellipszoid alakú, amelynek szimmetriatengelye egybeesik a laboratóriumi vonatkoztatási rendszer z tengelyével. A Mayer-függvények sorfejtésénél a dipólus-dipólus kölcsönhatásban a lineáris tag prolát ellipszoidra való integrálja a (3.72) egyenletet adja, ahol $k = a/b$ az ellipszoid tengelyaránya. Megjegyezzük, hogy konkrét fázisegyensúlyi számításaink során a depolarizáció elkerülése végett "tű"-alakú mintát, azaz $k = \infty$ prolát ellipszoidot tekintettünk. A dipólus-dipólus kölcsönhatási energia magasabb hatványait tartalmazó tagok már nem hosszútávúak, ezért az integrálok numerikus értéke nem függ a minta alakjától. Az előzőek alapján a nagykanonikus potenciál a következő alakba írható:



3.10. ábra. A bidiszperz (kétkomponensű) Stockmayer-fluidum sematikus fázisdiagramjai különböző dipólusmomentumoknál. a) $m_A^* = m_B^* = 0$. b) $m_A^* = m_B^* = 1$. c) $m_A^* = m_B^* = 1,5$. d) $m_A^* = m_B^* = 2$.

$$\frac{\Omega}{V} = f_{ref}^{HS}(\rho_A, \rho_B, T) + k_B T \sum_{i=A,B} \rho_i \int_{-1}^1 dx \bar{\alpha}_i(x) \ln[2\bar{\alpha}_i(x)] + \sum_{i,j=A,B} \rho_i \rho_j \sum_{l=0}^{\infty} u_{ij}^{(l)} \alpha_i^{(l)} \alpha_j^{(l)} - \sum_{i=A,B} \rho_i \mu_i. \quad (3.73)$$

Az egyensúlyi konfigurációt a funkcionál független változók $(\rho_i, \alpha_i(\cos \theta))$ szerinti minimalizálásával kapjuk

$$\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \bigg|_{\rho_j \neq i, \alpha_i(x)} = 0, \quad i = A, B \quad (3.74)$$

$$\frac{1}{V} \frac{\delta \Omega}{\delta \alpha_i(x)} \bigg|_{\alpha_j \neq i(x), \rho_i} = 0, \quad i = A, B. \quad (3.75)$$

Belátható, hogy az utóbbi (3.75) egyenlet az $\alpha_i(\cos \theta)$ függvények sorfejtési együtthatóira az

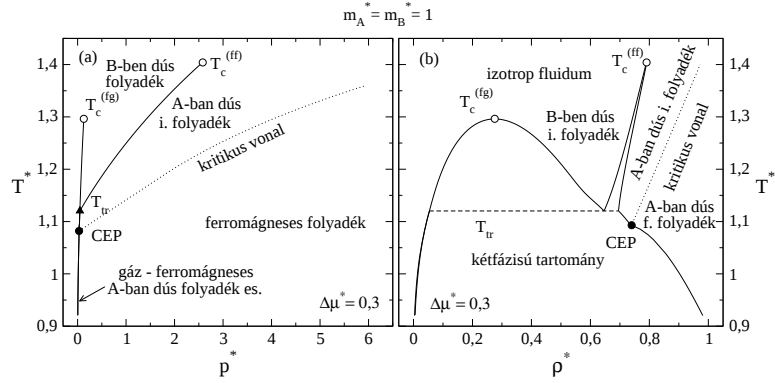
$$\alpha_i^{(l)} = \frac{2l+1}{2} \frac{\int_{-1}^1 dx P_l(x) \exp \left(-\beta \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) P_l(x) \sum_{j=A,B} \rho_j u_{ij}^{(l)} \alpha_j^{(l)} \right)}{\int_{-1}^1 dx \exp \left(-\beta \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) P_l(x) \sum_{j=A,B} \rho_j u_{ij}^{(l)} \alpha_j^{(l)} \right)}, \quad i = A, B. \quad (3.76)$$

integrálegyenlethez vezet. A részletek ismertetése nélkül a komponensek kémiai potenciáljára és a fluidum nyomására az alábbi explicit összefüggéseket kaptuk:

$$\mu_i = \mu_i^{HS} + k_B T \ln(2C_i) + \frac{1}{2} \sum_{j=A,B} \rho_j u_{ij}^{(0)}, \quad i = A, B. \quad (3.77)$$

ahol

$$\frac{1}{C_i} = \int_{-1}^1 dx \exp \left(-\beta \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) P_l(x) \sum_{j=A,B} \rho_j u_{ij}^{(l)} \alpha_j^{(l)} \right), \quad i = A, B. \quad (3.78)$$



3.11. ábra. A kétkomponensű Stockmayer-fluidum fázisdiagramja $m_A^* = m_B^* = 1$ dipólusmomentumoknál és $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 0,95$, $\epsilon_{AB}/\epsilon_{AA} = 0,75$, $\sigma_{AA} = \sigma_{BB} = \sigma_{AB}$ paraméterek esetén. a) Az egyensúlyi hőmérséklet a nyomás függvényében. b) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében. (Jelölések: $T_c^{(fg)}$ folyadék-gőz kritikus hőmérséklet, $T_c^{(ff)}$ izotrop folyadék - izotrop folyadék kritikus hőmérséklet, T_{tr} hármaspont hőmérséklet és CEP kritikus végpont.)

$$p = -f_{ref}^{HS}(\rho_A, \rho_B, T) + \sum_{i=A,B} \rho_i \mu_i^{HS}(\rho_A, \rho_B, T) + \sum_{i,j=A,B} \rho_i \rho_j \sum_{l=0}^{\infty} u_{ij}^{(l)} \alpha_i^{(l)} \alpha_j^{(l)}. \quad (3.79)$$

Az $u_{ij}^{(l)}$ függvények konkrét alakja [17] publikációnkban megtalálható. Konkrét számításaink során a fenti sorfejtéseket (összegzéseket) $l = 4$ -nél levágtuk, vizsgálataink szerint a magasabbrendű korrekciók nem adnak lényeges járulékot a megfelelő tagokhoz.

Az elsőrendű fázisegyensúlyok feltétele az egykomponensű rendszerekhez képest némileg módosul; mindkét komponens kémiai potenciáljának egyenlőnek kell lennie a különböző fázisokban, azaz

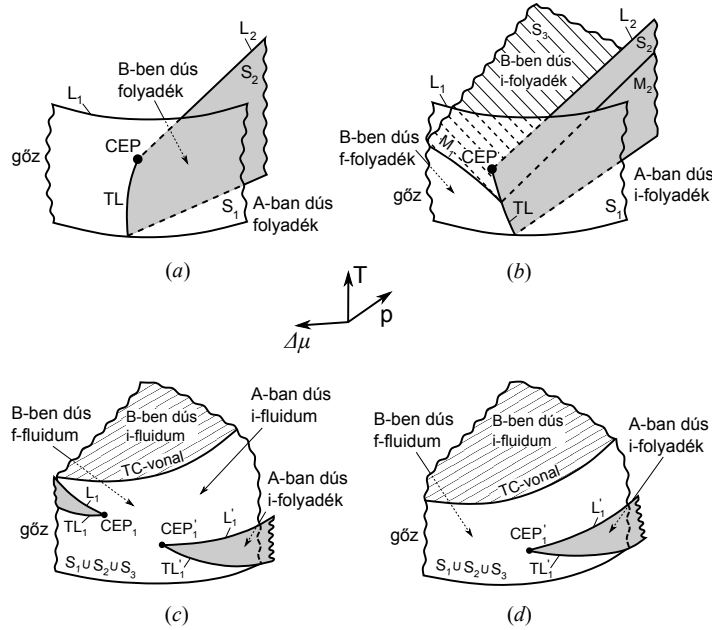
$$\begin{aligned} \mu_A|_{\rho_i^{(I)}, \bar{\alpha}_i^{(I)}(x)} &= \mu_A|_{\rho_i^{(II)}, \bar{\alpha}_i^{(II)}(x)}, \\ \mu_B|_{\rho_i^{(I)}, \bar{\alpha}_i^{(I)}(x)} &= \mu_B|_{\rho_i^{(II)}, \bar{\alpha}_i^{(II)}(x)}, \\ p|_{\rho_i^{(I)}, \bar{\alpha}_i^{(I)}(x)} &= p|_{\rho_i^{(II)}, \bar{\alpha}_i^{(II)}(x)}. \end{aligned} \quad (3.80)$$

A továbbiakban látni fogjuk, hogy a kétkomponensű Stockmayer-fluidum másodrendű, izotrop fluidum - ferromágneses fluidum típusú fázisátalakulásokat is mutat. A másodrendű fázisátalakulásnak megfelelő kritikus vonalakat a Landau-elmélet alapján abból a feltételből határoztuk meg, hogy adott hőmérséklet és sűrűség mellett az izotrop konfiguráció minimalizálja a nagykanonikus variációs potenciált. Ebből a célból az α_i együtthatók szerinti sorfejtéssel a legalacsonyabb rendben meghatároztuk Ω/V orientációs járulékát

$$\frac{\Delta\Omega}{V} = \sum_{i,j=A,B} \left(\rho_i \rho_j u_{ij}^{(1)} + \frac{2\rho_i}{3\beta} \delta_{ij} \right) \alpha_i^{(1)} \alpha_j^{(1)} + \dots \quad (3.81)$$

Feltételezve, hogy $\rho_A u_{AA}^{(1)} + 2/(3\beta) > 0$ a fenti kvadratikus alaknak pozitív definitnek kell lennie, ami akkor és csakis akkor teljesül, ha

$$\left(\rho_A u_{AA}^{(1)} + \frac{2}{3\beta} \right) \left(\rho_B u_{BB}^{(1)} + \frac{2}{3\beta} \right) - \rho_A \rho_B \left(u_{AB}^{(1)} \right)^2 = 0. \quad (3.82)$$

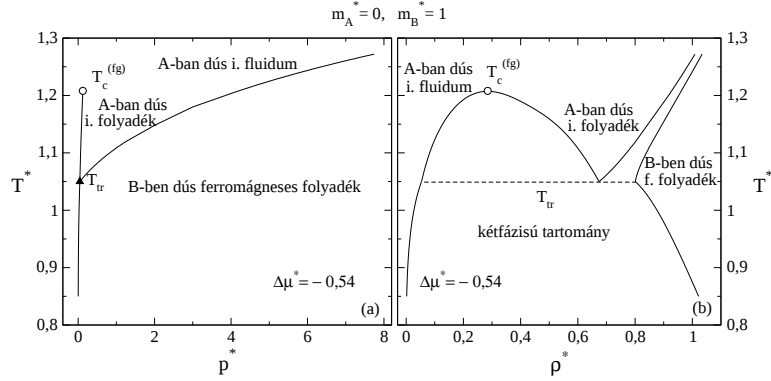


3.12. ábra. A bidiszperz (kétkomponensű) (apoláris + poláris) Stockmayer-fluidum sematikus fázisdiagramjai különböző dipólusmomentumoknál. a) $m_A^* = m_B^* = 0$. b) $m_A^* = 0$, $m_B^* = 1$. c) $m_A^* = 0$, $m_B^* = 1,5$. d) $m_A^* = 0$, $m_B^* = 2$.

A másodrendű fázisátalakulásra jellemző kritikus vonalakat a (3.82) egyenlet alapján származtattuk. A kétkomponensű Stockmayer-fluidum fázisegyensúlyi görbéit a T , p és $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$ háromdimenziós térben határozzuk meg, ez azt jelenti, hogy a (3.80) egyenletrendszer a

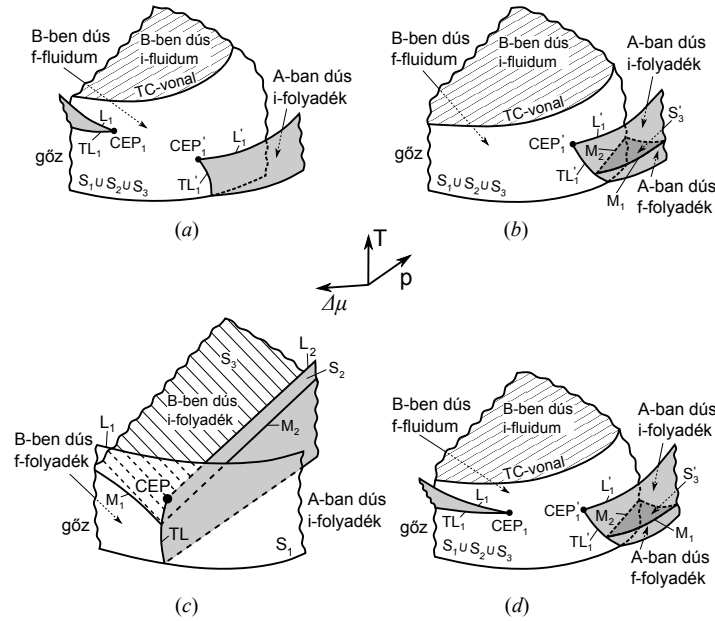
$$\Delta\mu - \mu_B(\rho_A^I, \rho_B^I, T) + \mu_A(\rho_A^I, \rho_B^I, T) = 0, \quad (3.83)$$

kényszerfeltétellel kiegészítve oldottuk meg. A továbbiakban [17] közleményünk alapján először a háromdimenziós sematikus fázisdiagramokat, majd azok néhány kétdimenziós metszetét mutatjuk be. Számításaink és az eredmények megjelenítése során az alábbi redukált állapotjelzőket használtuk: $T^* = k_B T / \epsilon_{AA}$, $\rho^* = (\rho_A + \rho_B) \sigma_{AA}^3$, $x_i = \rho_i / (\rho_A + \rho_B)$, $p^* = p \sigma_{AA}^3 / \epsilon_{AA}$, $\mu_i^* = (\mu_i - k_B T \ln(\Lambda_i^3 / \sigma_{AA})) / \epsilon_{AA}$ és $m_i^* = m_i / (\epsilon_{AA} \sigma_{AA}^3)$. A 3.10 ábra a $\sigma_{AA} = \sigma_{BB}$, $\epsilon_{BB} / \epsilon_{AA} = 0,95$ és $\epsilon_{AB} / \epsilon_{AA} = 0,75$ Lennard-Jones-paraméterekkel és $m_A^* = m_B^*$ szimmetrikus dipólusmomentummal rendelkező elegy sematikus fázisdiagramjait mutatja be. A 3.10(a) ábra az $m_A^* = m_B^* = 0$ esetet, azaz a Lennard-Jones-fluidum fázisdiagramját mutatja be. Az S_1 sík a gőz- és a folyadékfázisokat választja el. Az S_1 síkot felülről az L_1 folyadék-gőz kritikus vonal határolja. (Az egykomponensű fluidum folyadék-gőz fázisátalakulás kritikus pontja kétkomponensű esetben kritikus vonallá alakul.) Az S_1 síkon való átlépés elsőrendű fázisátalakulással jár. Az S_2 sík az A komponensben dús folyadékfázist választja el a B komponensben dús folyadékfázistól. Az S_2 síkot felülről a folyadék-folyadék fázisegyensúly L_2 kritikus vonala határolja. Az S_2 síkon való átlépés szintén elsőrendű fázisátalakulással jár. Az S_2 sík az S_1 síkot a TL hármassvonal mentén metszi. (Az egykomponensű rendszer hármaspontja alakul át hármassvonallá kétkomponensű rendszer esetén.) Az L_2 kritikus vonal a CEP kritikus végpontban dőli át az S_1 síkot. A 3.10(b) ábra a $m_A^* = m_B^* = 1$ esetet mutatja be. A fázisdiagram topológiailag csak egy



3.13. ábra. A kétkomponensű Stockmayer-fluidum fázisdiagramja $m_A^* = 0$, $m_B^* = 1$ dipólusmomentumoknál és $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 0,95$, $\epsilon_{AB}/\epsilon_{AA} = 0,75$, $\sigma_{AA} = \sigma_{BB} = \sigma_{AB}$ paraméterek esetén. a) Az egyensúlyi hőmérséklet a nyomás függvényében. b) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében. (Jelölések: $T_c^{(fg)}$ folyadék-gőz kritikus hőmérséklet és T_{tr} hármaspont hőmérséklet.)

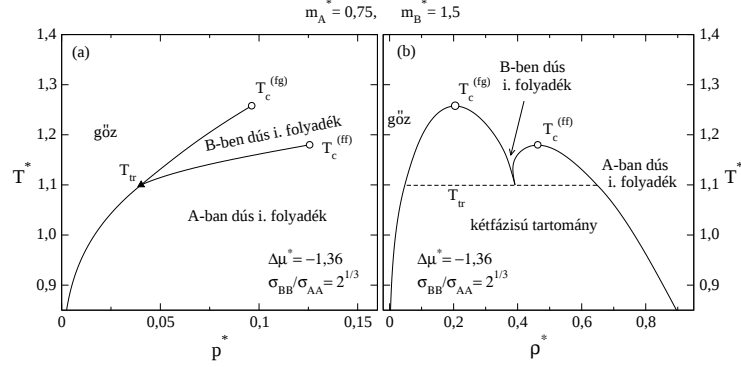
újabb, az S_3 sík megjelenésében különbözik az előzőtől. A dipoláris részecskék alacsony hőmérsékleteken spontán fázisátalakulás során ferromágneses folyadékfázist képeznek. Az S_3 sík az izotrop folyadékfázist választja el az anizotrop ferromágneses folyadékfázistól. Az S_3 síkon való átlépés másodrendű fázisátalakulással jár, ebben S_3 különbözik az S_1 és S_2 síkoktól. Az S_1 és S_3 felületek metszete az M_1 anizotrop folyadék - gőz kritikus végpont-vonalat eredményezi. Az S_2 és az S_3 felületek metszete az M_2 anizotrop folyadék - izotrop folyadék kritikus végpontvonalat eredményezi. A 3.10(c) ábra $m_A^* = m_B^* = 1,5$ dipólusmomentumoknak megfelelő fázisdiagramot mutatja be. A dipólusmomentum növelésével az S_3 felület egyre jobban emelkedik (már magasabb hőmérsékleteken is létrejön az izotrop - ferromágneses fázisátalakulás), és végül összeforrad az S_1 felülettel, a létrejött új felületet $S_1 \cup S_3$ -el jelöltük. Ezen a felületen a trikritikus-vonal (TC -vonal) választja el az első- és másodrendű fázisátalakulások tartományait. Az S_1 és S_3 felületek egyesülése során az L_1 folyadék-gőz kritikus vonal "elszakad", és a folyadék-gőz egyensúly két "szárny"-szerű felületre korlátozódik, amelyek a TL_1 és TL'_1 hármasonalak mentén érintkeznek az $S_1 \cup S_3$ felülettel. A szárnyfelületek felső éleit az L_1 és L'_1 folyadék-gőz kritikus vonalak adják. A kritikus vonalak és a hármasonalak a CEP_1 és CEP'_1 kritikus végpontokban illeszkednek az $S_1 \cup S_3$ felülethez. A dipólusmomentumokat az $m_A^* = m_B^* = 2$ értékre növelve a 3.10(d) ábrán látható sematikus fázisdiagramhoz jutunk. A dipólusmomentum növelésével a folyadék-gőz egyensúlyt reprezentáló szárnyfelületek egyre kisebbek lesznek, $m_A^* = m_B^* = 2$ választásával pedig már el is tűnnek, ami azt jelenti, hogy az illető fluidumnak nincs termodinamikailag stabil folyadék-gőz fázisegyensúlya. A 3.10(b) ábrán látható sematikus 3D fázisdiagram egy (T, p) síkkal párhuzamos – konkrét numerikus számolási eredményeket tartalmazó – 2D metszetét ($\Delta\mu^* = 0,3$) a 3.11(a) ábrán mutatjuk be. A 3.11(b) ábra a metszetet a (ρ, T) síkon mutatja be. Az apoláris + poláris Stockmayer-fluidum elegy sematikus fázisdiagramjait a 3.12 ábrán mutatjuk be. (Molekuláris fluidumoknál nyilvánvaló, hogy hogyan kaphatunk ilyen elegyeket, mágneses folyadékok esetén is gyakori, hogy mágneses szempontból semleges "apoláris" gömbökkel elegyítik a mágneses részecskéket. Az ilyen fluidumokat sokszor "inverz mágneses fluidumoknak" nevezik, mivel mágneses szempontból "lyukakat" tartalmaznak.) A könnyebb összehasonlítás végett a 3.12(a) ábrán ismét a LJ



3.14. ábra. A bidiszperz (kétkomponensű) Stockmayer-fluidum sematikus fázisdiagramjai különböző dipólusmomentum és méretparamétereknél. a) $m_A^* = 0,75$, $m_B^* = 1,5$ és $\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 1$. b) $m_A^* = 1$, $m_B^* = 2$ és $\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 1$. c) $m_A^* = 0,75$, $m_B^* = 1,5$ és $\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 2^{1/3}$. d) $m_A^* = 1$, $m_B^* = 2$ és $\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 2^{1/3}$.

fluidum fázisdiagramját tüntettük fel. A 3.12(b) ábra az $m_A^* = 0$, $m_B^* = 1$ esetet mutatja be. A 3.12(b) ábrát a 3.10(b) ábrával összehasonlítva a legfontosabb különbség az, hogy az S_3 sík aszimmetrikusan helyezkedik el, ami a B komponensben dús folyadékfázisban választja el egymástól az izotrop és a ferromágneses folyadékfázisokat. (Mivel az A komponens apoláris és a B komponens részecskéinek dipólusmomentuma is kicsi, az A-ban dús fázisban nem lehetséges a ferromágneses folyadékfázis kialakulása.) Ennek megfelelően az M_1 kritikus végpont-vonal is aszimmetrikusan helyezkedik el. A B komponens dipólusmomentumát $m_B^* = 1,5$ -re növelve az S_1 , S_2 és S_3 felületek egyesülésével a 3.12(c) ábrán látható $S_1 \cup S_2 \cup S_3$ felület jön létre. A felületet a trikritikus vonal (TC-vonal) két részre osztja, az alsó rész a gőz, illetve A-ban dús fluidum fázist választja el a B-ben dús ferromágneses folyadékfázistól. Ezen a felületrészen való átlépés elsőrendű fázisátalakulást eredményez. A felső rész a B-ben gazdag izotrop fázist elválasztja a B-ben gazdag ferromágneses fázistól. Ezen a felületrészen való átlépés másodrendű fázisátalakulást eredményez. Az izotrop folyadék - gőz fázisátalakulásokat a 3.10(c) ábrához hasonlóan a $S_1 \cup S_2 \cup S_3$ felületre illeszkedő "szárnyak" reprezentálják. Ezek most a komponensek dipólusmomentumának megfelelően aszimmetrikus elrendezésűek. A B-komponens dipólusmomentumának $m_B^* = 2$ -re növelésével megszűnik a gőz - B-ben dús izotrop folyadék elsőrendű fázisátalakulás, ami a megfelelő szárnyfelület eltűnését eredményezi. Mint az a 3.12(d) ábrán is látható, a gőz - A-ban dús izotrop folyadék elsőrendű fázisátalakulás továbbra is megmarad. A 3.12(b) ábrán látható sematikus 3D fázisdiagram egy (T, p) síkkal párhuzamos – konkrét numerikus számolási eredményeket tartalmazó - 2D metszetét ($\Delta\mu^* = -0,54$) a 3.13(a) ábrán mutatjuk be. A 3.13(b) ábra a metszetet a (ρ, T) síkon ábrázolja.

A Stockmayer-elegy fázisdiagram-topológiájának részecske méretparaméter függését az



3.15. ábra. A kétkomponensű Stockmayer-fluidum fázisdiagramja $m_A^* = 0,75$, $m_B^* = 1,5$ dipólusmomentumoknál és $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 0,95$, $\epsilon_{AB}/\epsilon_{AA} = 0,75$, $\sigma_{BB}/\sigma_{AB} = 2^{1/3}$ paraméterek esetén. a) Az egyensúlyi hőmérséklet a nyomás függvényében. b) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében. (Jelölések: $T_c^{(fg)}$ folyadék-gőz kritikus hőmérséklet, $T_c^{(ff)}$ izotrop folyadék - izotrop folyadék kritikus hőmérséklet és T_{tr} hármaspont hőmérséklet.)

$m_B^*/m_A^* = 2$ esetre a 3.14 ábrán mutatjuk be. A $m_A^* = 0,75$, $m_B^* = 1,5$ és $\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 1$ paraméterekkel rendelkező elegy sematikus fázisdiagramja a 3.14(a) ábrán látható. A dipólusmomentumokat változatlan értéken tartva, de a LJ részecske átmérőt az $\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 2^{1/3}$ aránynak megfelelően változtatva a 3.14(c) ábrán látható fázisdiagramhoz jutunk. (A ferrofluidum részecskék dipólusmomentuma arányos a részecskék térfogatával.) Ez a fázisdiagram topológiailag megegyezik a 3.12(b) ábrán láthatóval. A B-komponens átmérőjének növekedésével az AB és a BB-típusú dipólus-dipólus kölcsönhatás erőssége egyaránt csökkent, aminek következtében a kettészakadt folyadék-gőz kritikus vonal egyesült, és ismét megjelent a kevésbé poláros fluidumokra jellemző folyadék-folyadék kritikus vonal. Ferromágneses fázis csak a B-komponensben dús fázisban tud kialakulni, az A-komponensben dús fázis izotrop marad. Ha változatlan részecske átmérők mellett a dipólusmomentumokat az $m_A^* = 1$, $m_B^* = 2$ értékre növeljük, úgy a 3.14(c) ábrán látható topológia a 3.14(c) ábrán láthatóvá alakul. Ez a fázisdiagram topológiailag különbözik az előzőktől, mivel a A-komponensben dús izotrop fluidum folyadék-gőz egyensúlyát megjelenítő jobboldali szárnyfelület és az $S_1 \cup S_2 \cup S_3$ felület között megjelenik egy S'_3 másodrendű felület, ami az A-ban dús izotrop folyadékot elválasztja az A-ban dús ferromágneses folyadéktól. Az S'_3 felület és a szomszédos felületek metszésvonalai az M_1 és M_2 kritikus végpont-vonalakat eredményezi. A 3.14(a) ábrán látható fázisdiagram a dipólusmomentumok növelésével a 3.14(b) ábrán látható fázisdiagramá alakul. A két ábrát összehasonlítva a változás csupán annyi, hogy eltűnik a polárosabb B-komponensben dús fázis izotrop folyadék-gőz egyensúlya, illetve az A-komponensben dús folyadékfázist az előzőekben említett S'_3 másodrendű felület izotrop és anizotrop fázisokra választja szét. A 3.14(b) ábrán látható fázisdiagram a relatív részecske átmérő változtatásával ($\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 1 \rightarrow \sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 2^{1/3}$) a 3.14(d) ábrán láthatóan alakul. A változás ismét az AB, illetve BB-típusú dipólus-dipólus kölcsönhatás gyengülésével magyarázható. Kevésbé poláris B-ben dús fázis esetén ismét megjelent az izotrop folyadék-gőz egyensúlyt reprezentáló baloldali szárnyfelület.

A 3.14(c) ábrán látható sematikus 3D fázisdiagram egy (T, p) síkkal párhuzamos – konkrét numerikus számolási eredményeket tartalmazó – 2D metszetét ($\Delta\mu^* = 0,3$) a 3.15(a) ábrán mutatjuk be. A 3.15(b) ábra a metszetet a (ρ, T) síkon mutatja be. Az

ábrákon látszik, hogy a térfogattal arányos dipólusmomentumok esetén a ferromágneses fázis nagyon viaszosul, a 3.15 ábrán meg sem jelenik, amivel részben magyarázhatjuk a ferrofluidumok ferromágneses fázisának hiányát. A sematikus fázisdiagramokon látszik, hogy sűrű folyadékfázisban a hőmérséklet csökkenése kedvez a ferromágneses fázis kialakulásának. Valóságos ferrofluidumok esetén a fagyás megelőzi a ferromágneses fázis kialakulását. A jövőben tervezzük egy olyan funkcionál konstrukcióját, amely alapján eddigi eredményeinket a szilárd-folyadék fázisátalakulások vizsgálatával is kiegészíthetjük.

3.3.7. Két párhuzamos fallal határolt dipoláris folyadék

A falak közé zárt (confined) fluidumok szerkezeti és termodinamikai tulajdonságai a tömbfázisbeli tulajdonságokhoz képest megváltoznak. A folyadék-gőz fázisegyensúlyi görbék bezártság hatására történő eltolódása (kapilláris kondenzáció) régóta ismert és technológiailag hasznosított jelenség. Tömbfázisban a dipoláris fluidumok háromféle jellegzetes fázisegyensúlyt mutatnak: izotrop folyadék - gőz, izotrop folyadék - ferromágneses folyadék és ferromágneses folyadék - gőz egyensúlyt. A fázisdiagramok rendelkeznek a szokásos folyadék-gőz kritikus ponttal, hármas ponttal, trikritikus ponttal és az izotrop és ferromágneses fázisokat elválasztó, másodrendű fázisátalakulásokra jellemző kritikus vonallal. Ezen karakterisztikus kritikus jellemzők "confinement" hatására történő "elmozdulásának" ismerete elméleti és gyakorlati szempontokból egyaránt fontos. Dipoláris fluidumokra a fázisdiagramok teljes topológiáját figyelembe véve ilyen jellegű számításokat Gramzow és Klapp (2006) végeztek. A témakörre vonatkozó közleményükben, Stockmayer-kölcsönhatást feltételezve a sűrűségfunkcionál-elmélet módosított átlagtér közelítését alkalmazták a rendszer szabadenergiájának meghatározására. Gramzow és Klapp (2006) munkájának hiányossága, hogy a falak közé zárt fluidum részecskesűrűségét állandónak tekintették, és elméletükben csak a részecskék orientációs eloszlásfüggvényének változását vizsgálták. A teljesen általános (3.8) egyenlettel szemben az általuk alkalmazott $\rho(\mathbf{r}, \omega) = \rho\alpha(\mathbf{r}, \omega)$ közelítés a falak közelében elégtelen eredményeket ad, ami a fázisdiagramok változását is erősen befolyásolja. A falak közé zárt Stockmayer-fluidum fázisegyensúlyát vizsgáló munkánkban [18] a merev taszító falak mellett a vonzó potenciállal rendelkező falak szerepét is tanulmányoztuk. Az általunk alkalmazott merev fal (hard wall, HW) potenciál definíciója

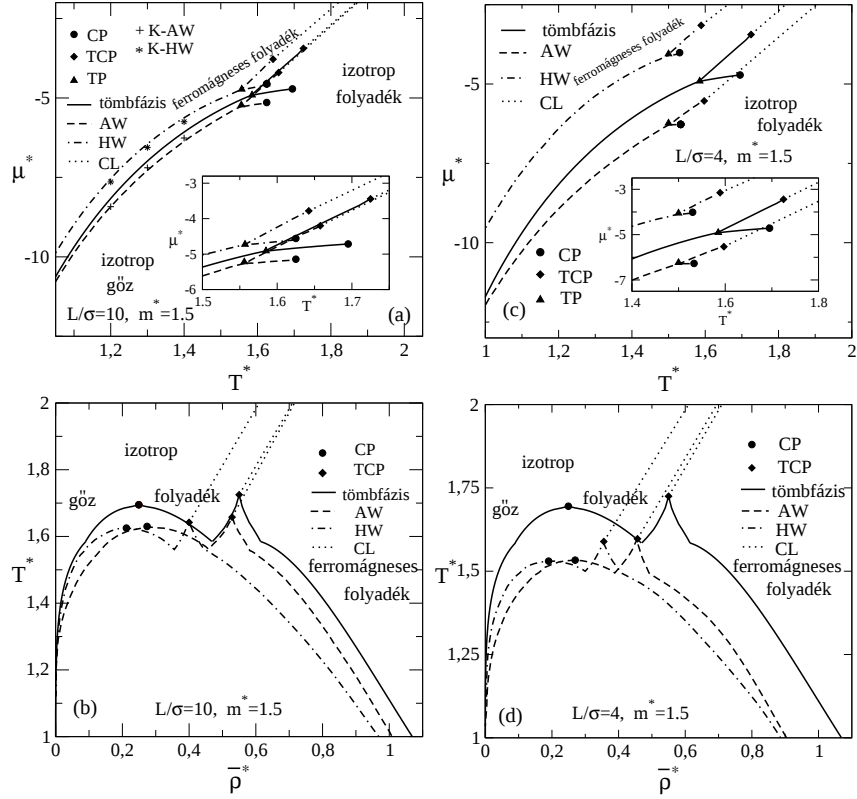
$$w_{HW}(z) = \begin{cases} 0 & , \quad |z| < (L - \sigma)/2 \\ \infty & , \quad |z| \geq (L - \sigma)/2, \end{cases} \quad (3.84)$$

ahol z a falakra merőleges irányban vett távolság, L a merev falak közti távolság, σ pedig a részecskék átmérője. A vonzó potenciállal is kiegészített fal-potenciál (attractive wall, AW)

$$w_{AW}(z) = \begin{cases} -\frac{2\pi}{3}\epsilon_w \left[\left(\frac{\sigma}{L/2+z} \right)^3 + \left(\frac{\sigma}{L/2-z} \right)^3 \right] & , \quad |z| < (L - \sigma)/2 \\ \infty & , \quad |z| \geq (L - \sigma)/2, \end{cases} \quad (3.85)$$

ahol ϵ_w a fal energia-paramétere, esetünkben ezt a részecske-részecske kölcsönhatás Lennard-Jones energia-paraméter felének ($\epsilon_w = \epsilon_{LJ}/2$) választottuk. Mivel a falak párhuzamosak az xy -síkkal, ezért a lokális részecskeszám sűrűség csak a z koordináta függvénye, vagyis (3.8) helyett az alábbi egyszerűsítéssel élhettünk:

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \rho(z, \omega) = \rho(z)\alpha(z, \omega), \quad \int d\omega \alpha(z, \omega) = 1. \quad (3.86)$$



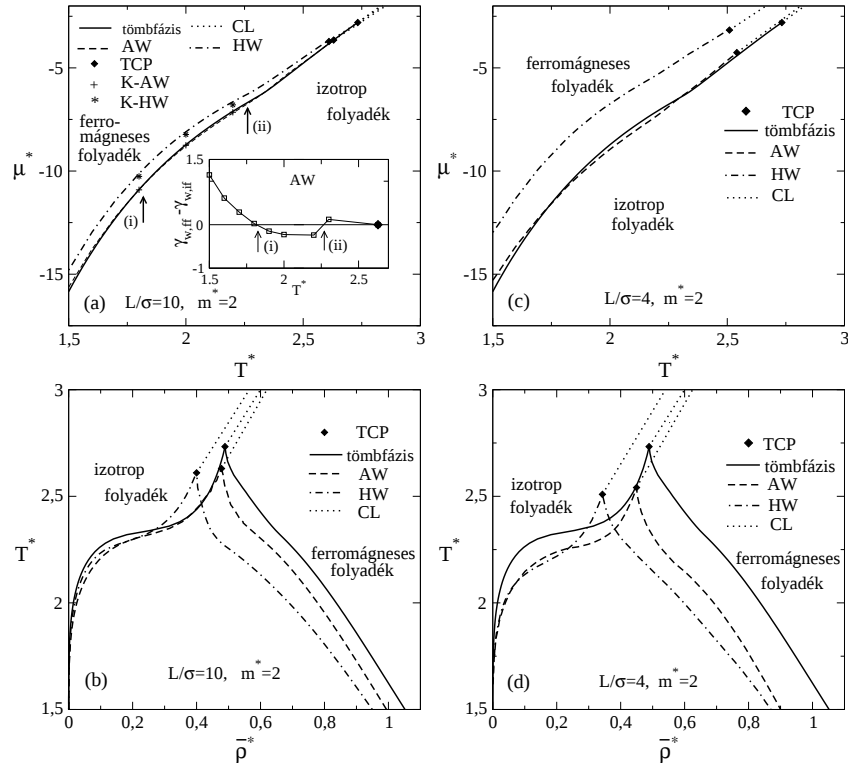
3.16. ábra. Két párhuzamos fal közé zárt (confined) és tömbfázisú mágneses fluidum fázisegyensúlyainak összehasonlítása $m^* = 1,5$ dipólusmomentumnál és $L/\sigma_{LJ} = 10$ (a,b) valamint $L/\sigma_{LJ} = 4$ (c,d) redukált faltávolságoknál. a) és c) Az egyensúlyi kémiai potenciál a hőmérséklet függvényében. b) és d) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében. (A folytonos vonalak a tömbfázisra, a szaggatott vonalak a vonzó falakra (AW) és a pont-vonalak a merev falakra (HW) vonatkoznak. A folyadék-gőz kritikus pontot (CP) tele-körök, a trikritikus pontot (TCP) tele-négyzetek, a hármaspontot (TP) tele-háromszögek jelölik. A plusz jelek (K-AW) és a csillagok (K-HW) a Kelvin-egyenlet alapján számolt pontokra utalnak. A másodrendű izotrop fluidum - mágneses fluidum fázisátalakulás kritikus vonalát (CL) pontozott vonal jelöli.)

A további számításokhoz az α orientációs eloszlásfüggvényt gömbfüggvények szerinti ortogonális sorba fejtettük

$$\alpha(z, \omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \alpha_{lm}(z) Y_{lm}(\omega). \quad (3.87)$$

A konkrét számítások esetén a sorfejtési tagokat $l = 2$ -ig vettük figyelembe. Modellünk keretében a (3.12) egyenletben szereplő ideális gáz szabadenergia-funkcionál az alábbi alakba írható:

$$F^{id} = \frac{A}{\beta} \int_{-L/2}^{L/2} dz \rho(z) [\ln(\rho(z) \Lambda^3) - 1] + \frac{A}{\beta} \int_{-L/2}^{L/2} dz \rho(z) \int d\omega \alpha(z, \omega) \ln[4\pi \alpha(z, \omega)], \quad (3.88)$$



3.17. ábra. Két párhuzamos fal közé zárt (confined) és tömbfázisú mágneses fluidum fázisegyensúlyainak összehasonlítása $m^* = 2$ dipólusmomentumnál és $L/\sigma_{LJ} = 10$ (a,b) valamint $L/\sigma_{LJ} = 4$ (c,d) redukált faltávolságoknál. a) és c) Az egyensúlyi kémiai potenciál a hőmérséklet függvényében. b) és d) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében. (A jelölések megegyeznek a 3.16 ábrán használtakkal.)

ahol Λ a de Broglie-féle termikus hullámhossz. A merevgömb referenciarendszer szabadenergia-funkcionálját az alábbiak szerint vettük:

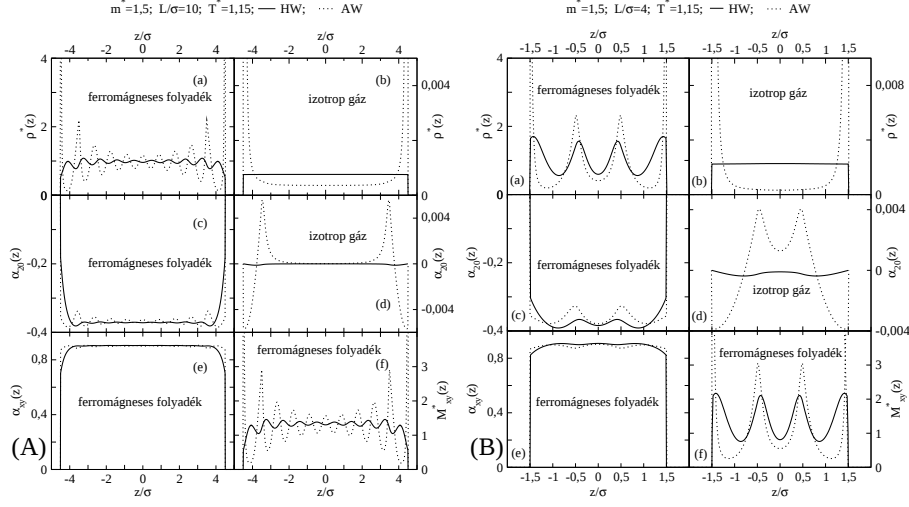
$$F^{ref} = \frac{A}{\beta} \int_{-L/2}^{L/2} dz \Phi(\{n_\alpha(z)\}), \quad (3.89)$$

ahol

$$\Phi = -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2}{1 - n_3} + (n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_2) \frac{n_3 + (1 - n_3)^2 \ln(1 - n_3)}{36\pi n_3^2 (1 - n_3)^2}. \quad (3.90)$$

a Rosenfeld (1989, 1990) által bevezetett FMT (fundamental measure theory) funkcionál Roth és mtsai (2002) által publikált módosítása. Az n_α funkcionálokat a két fal által meghatározott geometriában az alábbiak szerint számoljuk:

$$n_\alpha(z) = \int_{-\sigma/2}^{\sigma/2} dz' \rho(z + z') w^{(\alpha)}(z'), \quad (3.91)$$



3.18. ábra. Két párhuzamos fal közé zárt (confined) mágneses fluidum szerkezeti tulajdonságai egymással egyensúlyban lévő ferromágneses folyadék és izotrop gáz fázisokra, $m^* = 1,5$ redukált dipólusmomentumnál és $T^* = 1,15$ redukált hőmérsékleten. Az (A) ábrán $L/\sigma_{LJ} = 10$, a (B) ábrán $L/\sigma_{LJ} = 4$. (A folytonos vonalak taszító falakra (HW), a pontozott vonalak vonzó falakra (AW) vonatkoznak.)

ahol a $w^{(i)}$ súlyfüggvények konkrét alakja

$$w^{(0)} = \frac{1}{\sigma}, \quad w^{(1)} = \frac{1}{2}, \quad w^{(2)} = \pi\sigma, \quad w^{(3)} = \pi((\sigma/2)^2 - z^2),$$

$$\mathbf{w}^{(1)} = \frac{z\pi}{\sigma}\mathbf{e}_z, \quad \mathbf{w}^{(2)} = 2\pi z\mathbf{e}_z. \quad (3.92)$$

A dipólus-dipólus kölcsönhatást tartalmazó többlet szabadenergia-funkcionál némi átalakítás után az alábbi alakba írható:

$$\frac{F^{exc}}{A} = \int_{-L/2}^{L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{L/2} dz_2 \rho(z_1)\rho(z_2) \times$$

$$\sum_{l_1, m_1} \sum_{l_2, m_2} \alpha_{l_1 m_1}(z_1) \alpha_{l_2 m_2}(z_2) u_{l_1 m_1 l_2 m_2}(z_1 - z_2), \quad (3.93)$$

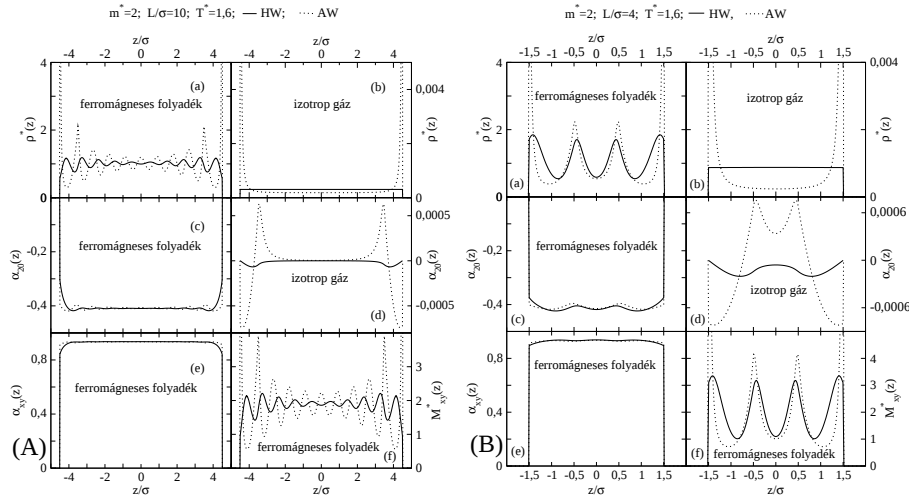
ahol

$$u_{l_1 m_1 l_2 m_2}(z_1 - z_2) = -\frac{1}{8\pi^2\beta} \int_0^\infty dR_{12} R_{12} \Theta(r_{12} - \sigma) \times$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi_{12} \int d\omega_1 \int d\omega_2 Y_{l_1 m_1}(\omega_1) f_M(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) Y_{l_2 m_2}(\omega_2). \quad (3.94)$$

A dipólus-dipólus kölcsönhatást tartalmazó Mayer-függvényt másodrendig sorba fejteve dipólusmomentum hatványai szerint írhatjuk, hogy

$$u_{l_1 m_1 l_2 m_2} = u_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{(0)} + u_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{(1)} \times (m^2)^1 + u_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{(2)} \times (m^2)^2 \dots, \quad (3.95)$$



3.19. ábra. Két párhuzamos fal közé zárt (confined) mágneses fluidum szerkezeti tulajdonságai egymással egyensúlyban lévő ferromágneses folyadék és izotrop gáz fázisokra, $m^* = 2$ redukált dipólusmomentumnál és $T^* = 1,6$ redukált hőmérsékleten. Az (A) ábrán $L/\sigma_{LJ} = 10$, a (B) ábrán $L/\sigma_{LJ} = 4$. (A folytonos vonalak taszító falakra (HW), a pontozott vonalak vonzó falakra (AW) vonatkoznak.)

ahol a megfelelő szorzótényezők

$$u_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{(i)}(z) = -\frac{\beta^{i-1}}{2i!} \int_0^\infty dR_{12} R_{12} \Theta(R_{12}^2 + z^2 - \sigma^2) \times \frac{\exp\left[-\beta w_{LJ}\left(\sqrt{R_{12}^2 + z^2}\right)\right] - \delta_{i0}}{(R_{12}^2 + z^2)^{3i/2}} A_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{(i)}\left(\frac{z}{\sqrt{R_{12}^2 + z^2}}\right). \quad (3.96)$$

A (3.96) egyenletben az $A_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{(i)}$ tényezők csak térszög szerinti integrálokat tartalmaznak

$$A_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{(i)}(\cos \theta_{12}) = \int_0^{2\pi} d\phi_{12} \int d\omega_1 \int d\omega_2 Y_{l_1 m_1}(\omega_1) [D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)]^i Y_{l_2 m_2}(\omega_2), \quad (3.97)$$

amelyeket analitikusan kiszámítottunk, a megfelelő formulák [18] közleményünk appendixében megtalálhatók. Az alkalmazott elmélet keretében a rendszerben spontán mágnesezettség is kialakulhat, amit az orientációs eloszlásfüggvény alapján határozhatunk meg

$$\mathbf{M}(z) = m\rho(z) \int d\omega \alpha(z, \omega) \hat{\mathbf{m}}(\omega), \quad (3.98)$$

ahol $\hat{\mathbf{m}}$ a dipólus irányába mutató egységvektor. Ezen formula alapján a mágnesezettség komponenseire azt kaptuk, hogy

$$\mathbf{M}(z) = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} m\rho(z) \begin{Bmatrix} -\sqrt{2} \text{Re}[\alpha_{11}(z)] \\ +\sqrt{2} \text{Im}[\alpha_{11}(z)] \\ \alpha_{10}(z) \end{Bmatrix}. \quad (3.99)$$

A mágnesezettség z -komponense zérus ($M_z = 0$), mivel $\alpha_{10}(z) = 0$. Az xy -síkból való rendezettség mérésére az α_{xy} paramétert vezettük be, ami

$$\alpha_{xy}(z) = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/2} ((\text{Re}[\alpha_{11}(z)])^2 + (\text{Im}[\alpha_{11}(z)])^2)^{1/2} = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/2} |\alpha_{11}(z)|. \quad (3.100)$$

Így az xy -síkból a mágnesezettség nagysága

$$M_{xy}(z) = m\rho(z)\alpha_{xy}(z). \quad (3.101)$$

Fontos még megemlítenünk az $\alpha_{20}(z)$ együtthatót, ami egy olyan rendparaméter szerepét játssza, amellyel a dipólus tengelyek z tengelyhez viszonyított rendezettségét mérhetjük. A szabadenergia-funkcionál ismeretében a (3.9) egyenlettel a nagykanonikus potenciál is adott, amelynek (3.10) egyenlet szerinti minimalizálása szolgáltatja az egyensúlyi $\rho(z)$ és $\alpha(z, \omega)$ függvényeket. (A konkrét számítások ennél valamivel bonyolultabbak voltak, az $\rho(z, \omega)$ szerinti minimalizálást $\rho(z)$ és $\alpha_{lm}(z)$ szerinti minimum keresésre vezettük vissza.) Az egyensúlyi eloszlások ismeretében a fázisegyensúlyokat a nagykanonikus potenciálfüggvény alapján határoztuk meg

$$\Omega[\{\rho^{(I)}(z; T, \mu), \alpha^{(I)}(z, \omega; T, \mu)\}, T, \mu] = \Omega[\{\rho^{(II)}(z; T, \mu), \alpha^{(II)}(z, \omega; T, \mu)\}, T, \mu], \quad (3.102)$$

ahol I az első (pl. izotrop folyadék), II pedig a második (pl. ferromágneses folyadék) fázisra utal. Fázisegyensúlyi eredményeink bemutatását a 3.16 ábrával kezdjük. A 3.16(a,c) ábrákon látható, hogy adott hőmérsékleten a tömbfázishoz képest a vonzó fal (AW) negatív, a merev fal (HW) pedig pozitív kémiai potenciállal tolja el a fázisdiagramokat. A falak távolságának csökkenésével az eltolódás mértéke egyre markánsabbá válik. A folyadék-gőz kritikus hőmérséklet és a trikritikus hőmérséklet, valamint a gáz - izotrop folyadék - ferromágneses folyadék hármaspont (TP) a falak megjelenésével csökkentek. A (μ^*, T^*) sík nagyobb részét az izotrop gőz (gáz) - ferromágneses folyadék elsőrendű fázisegyensúlyi görbék uralják, az izotrop gőz - izotrop folyadék egyensúlyi szakaszok a falak (confinement) hatására csökkennek. A 3.16(b,d) ábrákon az egyensúlyi hőmérséklet sűrűségfüggése látható. A vonzó falak hatására a fázisegyensúlyi görbék jobban összeszűkülnek, mint a merev falak esetében. A kritikus és trikritikus hőmérsékletek csökkenése ezeken az ábrákon figyelhető meg igazán. A bezártság hatására a másodrendű fázisátalakulást jelző kritikus vonalak (CL) a kisebb sűrűségek felé tolódnak el. A dipólusmomentumot $m^* = 1,5$ -ről $m^* = 2$ -re növelve a fázisdiagramok topológiája is megváltozik, az izotrop gőz - izotrop folyadék fázisegyensúly metastabillá válik, így a 3.17 ábrán láthatóan eltűnik. Ebben az esetben már csak izotrop gáz - ferromágneses fluidum elsőrendű és izotrop fluidum - mágneses fluidum másodrendű fázisátalakulásokról beszélhetünk. A trikritikus hőmérsékletek itt is csökkentek a falak általi bezártság megjelenésével. A kritikus vonalak csak taszító falak esetén tolódnak el a kisebb sűrűségek felé, vonzó falak esetén a nagyobb sűrűségek felé mozdulnak el. A bezárt rendszer fázisdiagramjainak a tömbfázishoz viszonyított kémiai potenciál eltolódását ($\Delta\mu$) a Kelvin-egyenlet általánosítása alapján is meg lehet becsülni

$$\Delta\mu = \mu(L) - \mu(\infty) = \frac{2}{L} \frac{\gamma_{w,i} - \gamma_{w,f}}{\rho_i - \rho_f}, \quad (3.103)$$

ahol $\gamma_{w,i}$ a fal-izotrop fluidum $\gamma_{w,f}$ pedig a fal-ferromágneses fluidum felületi feszültség, ρ_i és ρ_f pedig a megfelelő tömbfázisú sűrűségek. A felületi feszültségeket a nagykanonikus potenciál

alábbiak szerinti határértéke alapján számoltuk:

$$\gamma_{w,a} = \frac{1}{2} \lim_{L \rightarrow \infty} (Lp + \Omega_L[\rho(z), \alpha(z, \omega), T, \mu]), \quad \text{ahol } a = \{i, f\}. \quad (3.104)$$

A 3.16(a) és 3.17(a) ábrákon feltüntettünk néhány, az izotrop gáz - ferromágneses folyadék fázisegyensúlyi görbe eltolódására vonatkozó, a Kelvin-egyenlet alapján számolt pontot is $(K - AW, K - HW)$. Látható, hogy ezek jól egyeznek az egzakt fázisegyensúlyi számolás eredményeivel mindkét fal-típusra. Az egymással egyensúlyban lévő ferromágneses folyadék és gáz fázisok néhány szerkezeti jellemzőjét a 3.18 és 3.19 ábrákon mutatjuk be. Az $m^* = 1,5$ dipólusmomentumú részecskékre vonatkozó 3.18(A/a, B/a) ábrákon látható, hogy a falak közti ferromágneses folyadék sűrűségprofilja erős rendezettséget mutat. A vele egyensúlyban lévő izotrop gáz (3.18(A/b,B/b) ábrák) sűrűsége csak a vonzó falak mellett változik. Az α_{20} rendparaméter szerint folyadékfázisban a dipólusok tengelyei az (xy) -síkkal párhuzamosan rendeződnek (3.18(A/c,B/c) ábrák). Érdekes megfigyelni, hogy közvetlenül a falak mellett az izotrop gázfázisban is fellép némi rendeződés. Az α_{xy} rendparaméter szerint látható (3.18(A/e,B/e) ábrák), hogy folyadékfázisban amellet, hogy a dipólus tengelyek párhuzamosan rendeződnek az xy -síkkal, még az irányítottságuk is egybeesik egy, az xy -síkból lévő direktor irányítottságával, vagyis kialakul egy ferromágneses folyadékfázis. A ferromágneses folyadékfázis mágnesezettségének z koordináta függése a 3.18(A/f,B/f) ábrákon látható. A megfelelő 3.18(A) és 3.18(B) ábrák összehasonlításából látható, hogy a bezártság mértékének növelésével (L csökkentésével) a fázisok strukturáltsága növekszik. A dipólusmomentum $m^* = 1,5$ -ről $m^* = 2$ -re növelésével a fázisok strukturáltsága szintén növekszik (lásd 3.18 és 3.19 ábrák összehasonlítása). Eredményeinket összefoglaló [18] publikációnkban elsőként vizsgáltuk a falak közé zárt inhomogén ferromágneses folyadékfázis struktúráját.

3.4. Összefoglalás

- 1) A ferrofluidumokra vonatkozó, a mágnesezettség lineáris mágneses térerősség-függésén alapuló, és így csak a kis terek tartományában érvényes MSA elméletet sűrűségfukcionál-elméleti alapon kiterjesztettük a nagy mágneses terek tartományára. A dipoláris Yukawa-modell alapján könnyen kezelhető analitikus egyenleteket származtattunk a mágneses folyadékok termodinamikai tulajdonságainak és mágnesezettségének külső mágneses terekben történő leírására [11]. Elméleti eredményeinket saját Monte Carlo szimulációs adatokkal hasonlítottuk össze, és az elmélet és a szimulációk között nagyon jó egyezést találtunk.
- 2) A 2.4.3 fejezetben részletezett HF közelítést kiterjesztettük polidiszperz mágneses fluidumok térerősség-függő szabadenergiájának meghatározására. A szabadenergiából származtatott mágnesezettség vs. térerősség függvényt – a Weiss-féle effektív térerősség számításal kiegészítve – különböző polidiszperzitású rendszerekre Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva teszteltük, és jó egyezést találtunk [12]. A mágnesezettségből $O(\chi_L^3)$ rendben egzakt mágneses szuszeptibilitás összefüggést származtattunk a polidiszperz mágneses folyadékok leírására.
- 3) A perturbációelmélet elsőrendű HF közelítésén alapuló szabadenergia-függvényt származtattunk a kétdimenziós mono- és polidiszperz mágneses folyadék-filmek vizsgálatára. NVT sokaságon MC szimulációs adatokkal összehasonlítva, különböző termodinamikai állapotokban a térerősség függvényében vizsgáltuk a mágnesezettségre vonatkozó közelítés jóságát [13].

- 4) A HF perturbációelméleti közelítést kiterjesztettük Q2D (kvázi-kétdimenziós) mágneses fluidum-filmek vizsgálatára. A PT első rendjében meghatároztuk a mágneses tér szabadenergia-járulékának síkbeli és a síkra merőleges komponenseit. Polidiszperz rendszerre származtattuk a mágnesezettség, majd a mágneses szuszeptibilitás megfelelő komponenseit. A mágnesezettség komponenseire származtatott egyenleteket MC szimulációs adatokkal összehasonlítva teszteltük, és elfogadható egyezést találtunk. A 2D, Q2D és 3D mono- és polidiszperz mágneses szuszeptibilitásra nyert elméleti összefüggéseket MC szimulációs adatokkal összehasonlítva megállapítottuk, hogy adott skálázott dipóluserősségnél a mágneses szuszeptibilitás a részecskék szabadsági fokával és a polidiszperzitással egyaránt növekszik [14].
- 5) A ferromágneses részecskékre adszorbeált (kemisorbeált) stabilizáló rétegek részecskerészecske kölcsönhatást befolyásoló szerepének figyelembevételére új potenciálmodellt vezetünk be (főként) a folyadék-gőzszerű fázisátalakulások vizsgálatára. Gibbs-sokaságú Monte Carlo szimulációs adatok alapján beláttuk, hogy a polidiszperz fluidumok folyadék-gőzszerű fázisegyensúlyi görbéi adott hőmérsékleten a monodiszperz rendszeréhez képest lényegesen összeszűkülnek. Megállapítottuk, 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 eredményeinkkel [15]. Megállapítottuk, hogy a mágnesezettségi görbék a kétfázisú tartomány szomszédságában diszperzitás szempontjából a tömbfázishoz hasonló viselkedést mutatnak. Az izochor hőkapacitás diszperzitás függésére a fázisegyensúlyi görbe szomszédságában anomális viselkedést tapasztaltunk [16].
- 6) A Stockmayer-párpotenciált mágneses folyadékokra alkalmazva, sűrűségfunkcionál-elméleti alapon meghatároztuk a biner (bidiszperz) fluidum globális fázisdiagramjait [17]. A dipólusmomentumban, illetve méretben és dipólusmomentumban is bidiszperz rendszerek kétdimenziós fázisdiagramjai alapján háromdimenziós sematikus fázisdiagramokat szerkesztettünk. Megállapítottuk, hogy elsőrendű fázisátalakulások izotrop folyadék - izotrop gőz, izotrop folyadék - izotrop folyadék, ferromágneses folyadék - izotrop folyadék és ferromágneses folyadék - izotrop gáz fázisok között jöhet létre. Másodrendű fázisátalakulást izotrop fluidum és mágneses fluidum fázisok között találtunk. A másodrendű fázisátalakulásokra jellemző kritikus vonalat (kritikus sítot) a Landau-elmélet bidiszperz rendszerre történt adaptációja alapján határoztuk meg.
- 7) A mágneses részecskék Stockmayer-párpotenciál szerinti kölcsönhatását feltételezve sűrűségfunkcionál-elméleti módszerekkel meghatároztuk párhuzamos falak (merev és vonzó) közé zárt inhomogén mágneses folyadékok fázisegyensúlyát. Megmutattuk, hogy mindkét faltípus megjelenése a folyadék-gőz kritikus hőmérséklet és az izotrop folyadék - ferromágneses folyadék trikritikus hőmérséklet csökkenését eredményezi. Beláttuk, hogy a falak a folyadék-gőz fázisegyensúllyal szemben az izotrop folyadék - ferromágneses folyadék fázisegyensúlyt stabilizálják. Az egzakt numerikus eredményekkel összehasonlítva megmutattuk, hogy a Kelvin-egyenlet még kis faltávolságokra is jó közelítést nyújt az izotrop gáz - ferromágneses folyadék fázisegyensúlyok kémiai potenciál szerinti eltolódására. Megmutattuk, hogy az általunk javasolt DFT alapján számolt fázisdiagramok topológiája ugyan megegyezik a Gramzow és Klapp (2006) által számoltakkal, a fázisok struktúráját azonban a mi elméletünk sokkal realisabban adja vissza.

4. fejezet

Folyadékkristályok izotrop-nematikus fázisegyensúlya

4.1. Mezofázisok folyadékkristályokban

Gömbszimmetrikus részecskékre a diszperziós kölcsönhatások makroszkopikus szinten gőz, folyadék és szilárd fázisokat eredményeznek. Nem-szférikus részecskék esetén az előző tömbfázisok mellett különböző mezofázisok kialakulása is lehetséges. Nyújtott, pálcika alakú részecskék folyadék és szilárd fázisai között leggyakoribb mezofázis az ún. nematikus folyadékkristályos fázis. Nematikus fázisban a részecskék tömegközéppontjai izotrop, orientációjuk (hossztengelyeik) pedig anizotrop eloszlást mutat. Ennek következtében bizonyos tulajdonságaik a folyadék, míg mások a szilárd kristályos anyagok tulajdonságaihoz hasonlíthatók. A nematikus fázis mellett még számos folyadékkristályos fázis létezik, mint például a szmektikus fázisok, amelyekben az orientációs rend mellett egy bizonyos irányban térbeli rendezettség is fellép. A mezofázisok részletes osztályozása a szakirodalomban megtalálható (De Gennes (1998), Chandrasekhar (1994), Collings és Hird (1998)). A folyadékkristályos anyagokat két nagy csoportba lehet sorolni: az egyik a liotrop-, a másik a termotrop folyadékkristályok csoportja. Adott nyomáson a termotrop anyagok a hőmérséklet változtatásával (többnyire csökkentésével) kerülnek mezofázisba, míg a liotrop folyadékkristályok (oldószerben diszpergált, szolvatált nem-szférikus részecskék) az "oldott" anyag koncentrációjának változtatásával jutnak mezofázisba. (Ez utóbbi esetben az oldószermolekulák és a folyadékkristályos részecskék kölcsönhatásai jó közelítéssel csak egy konstans háttér szerepét játsszák, mivel a diszpergált folyadékkristályos részecskék mérete sokkal nagyobb az oldószer molekuláinál. Hasonló közelítéssel találkoztunk a ferromágneses kolloidok (3. fejezet) leírásánál.) Mikroszkopikus szempontból a folyadékkristályos fázisok részleges rendezettsége a részecskék, illetve kölcsönhatási energiáik anizotropiájának köszönhető. A kölcsönhatások anizotropiája egyaránt származhat a vonzó és a taszító erők aszimmetriájából. A kutatómunkánk szempontjaiból is fontos pálcika alakú részecskék nematikus fázisának kialakulását, statisztikus mechanikai alapon, először Onsager (1942, 1949) vizsgálta. A szabadenergia második viriálegyütthatóval lezárt sora alapján megmutatta, hogy csupán a részecskék egymást kizáró merev taszító kölcsönhatása elegendő a nematikus fázis létrejöttéhez. Emellett belátta, hogy abban az esetben, ha a diszpergált részecskék nyújtottsága végtelenhez tart, a második viriálegyütthatóval lezárt elmélet egzakt. Maier és Saupe (1958) a vonzó erők térbeli anizotropiáját feltételezve jutottak arra a következtetésre,

hogy olyan rendszerekben is kialakulhat a nematikus fázis, amelyekben a párpotenciálnak merev szférikus taszító törzse van. Az Onsager modell liotrop, a Maier-Saupe modell pedig termotrop folyadékkristályok fázisegyensúlyainak leírásában bizonyult sikeresnek. Nyilvánvaló, hogy a két modell bizonyos értelemben ideális határesetnek tekinthető, mivel a valóságos részecskék kölcsönhatási párpotenciáljainak mind a taszító, mind a vonzó része orientációfüggő. A különböző elméleti modellek jóságának, alkalmazhatóságának eldöntésében a számítógépes szimulációk (Monte Carlo és molekuláris dinamikai) is nagy segítséget jelentenek. Az első Monte Carlo szimulációkat kétdimenziós rendszerben ellipszisek izotrop-nematikus fázisegyensúlyának meghatározására Vieillard-Baron (1972) végezte. Az egyre bonyolultabb alakú merevtest-fluidumok számítógépes és elméleti kutatása a 80-as évek elejétől töretlenül fejlődik (Allen és mtsai (1993), Harnau és Dietrich (2006)). A továbbiakban ismertetjük dolgozatunkban a folyadékkristályos fázisátalakulások vizsgálatára alkalmazott elméletek statisztikus mechanikai alapjait.

Az inhomogén, anizotrop fluidumok leírására alkalmazott nagykanonikus sűrűségfunkciónál a homogén, anizotrop fluidumok leírására egyszerűbb alakba írható, mivel az egyrészecske-eloszlásfüggvényre igaz, hogy

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \rho \alpha(\omega), \quad (4.1)$$

vagyis $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ a részecskeszám sűrűség (ρ) állandósága mellett az $\alpha(\omega)$ orientációs eloszlás függvényen keresztül csak a részecskék orientációjának függvénye. Ekkor a nagykanonikus potenciálfüggvényre írhatjuk, hogy

$$\frac{\Omega}{V} = \rho k_B T \int d\omega \alpha(\omega) \ln[4\pi \alpha(\omega)] + \frac{F_{exc}[\rho, T, \alpha(\omega)]}{V} + \rho \int d\omega \alpha(\omega) (w_{ext}(\omega) - \mu), \quad (4.2)$$

ahol az első tag az ideális gáz szabadenergia-sűrűség, F_{exc} a többlet szabadenergia-funkcionál (a részecskék kölcsönhatása következtében fellépő tag), μ a kémiai potenciál, w_{ext} a külső potenciál.

4.2. Onsager-közelítés

A diagram-sorfejtési technikák segítségével (Hansen és McDonald (2006)) belátható, hogy egy $w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)$ párpotenciállal jellemezhető homogén anizotrop rendszer többlet szabadenergia-funkcionáljára harmadrendben igaz, hogy

$$F_{exc}[\rho, T, \alpha(\omega)] = -\frac{k_B T}{2} \rho^2 \int d^3 r_1 d^3 r_2 d\omega_1 d\omega_2 \alpha(\omega_1) f_M(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \alpha(\omega_2) \times \\ \left(1 + \frac{1}{3} \rho \int d^3 r_3 d\omega_3 f_M(\mathbf{r}_{13}, \omega_1, \omega_3) \alpha(\omega_3) f_M(\mathbf{r}_{32}, \omega_3, \omega_2) \right), \quad (4.3)$$

ahol

$$f_M(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j) = \exp(-\beta w(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j)) - 1, \quad (4.4)$$

a kölcsönhatási párpotenciál és a hőmérséklet által meghatározott, jól ismert Mayer-függvény. A viriálegyütthatók bevezetésével a (4.3) egyenlet alapján a

$$\frac{F_{exc}[\rho, T, \alpha(\omega)]}{N k_B T} = \rho B_2 + \rho^2 B_3/2 + \dots, \quad (4.5)$$

szabadenergia viriálsorfejtéséhez jutunk, ahol

$$B_i[T, \alpha(\omega)] = \int \dots \int d\omega_1 \dots d\omega_i \alpha(\omega_1) \dots \alpha(\omega_i) b_i(\omega_1, \dots, \omega_i) \quad (4.6)$$

az orientációk szerint átlagolt i -ik viriálegyüttható. A b_i integranduszok $i = 2, 3$ esetben a következő alakba írhatók:

$$b_2(\omega_1, \omega_2) = -\frac{1}{2} \int d^3 r_{12} f_M(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (4.7)$$

$$b_3(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = -\frac{1}{3} \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 f_M(\mathbf{r}_1, \omega_1, \omega_3) f_M(\mathbf{r}_2, \omega_2, \omega_3) f_M(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (4.8)$$

Figyelembe véve, hogy a merev test alakú részecskék párpotenciálja a $\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$ érintkezési távolsággal az

$$w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{12} < \sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \\ 0 & , \quad r_{12} \geq \sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \end{cases} \quad (4.9)$$

alábbi alakba írható, a Mayer-függvényre az kapjuk, hogy

$$f_M(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} -1 & , \quad \text{ha } V_1 \cap V_2 \neq 0 \\ 0 & , \quad \text{ha } V_1 \cap V_2 = 0 \end{cases}, \quad (4.10)$$

vagyis, ha van átlapolódás a két részecske között, akkor a Mayer-függvény értéke -1, ellenkező esetben 0. Így a (4.7) egyenlettel definiált második viriálegyüttható kétszerese azt a térfogatot adja, amely egy adott részecske jelenléte miatt egy másik számára elérhetetlen. Ez a térfogat az ún. kizárási (excluded) térfogat, ami a részecskék érintkezési távolságának ismeretében kiszámítható, és

$$v_{ex}(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{3} \int d\omega_{12} \sigma^3(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2). \quad (4.11)$$

A legegyszerűbb 3D testekre, a merevgömbökre a kizárási térfogat nyolcszorosa egy gömb térfogatának. Merev részecskékre a kizárási térfogat ismeretében az orientációs eloszlástól függő második viriálegyütthatóra a (4.6) egyenlet alapján azt kapjuk, hogy

$$B_2[\alpha(\omega)] = \frac{1}{2} \int d\omega_1 d\omega_2 \alpha(\omega_1) v_{ex}(\omega_1, \omega_2) \alpha(\omega_2). \quad (4.12)$$

Nem-szférikus merev testekre a kizárási térfogat kiszámolása sokszor nehézségekkel jár, és csak néhány esetben eredményez analitikus összefüggéseket. A két végükön félgömbbel lezárt hengerekre (szférikus hengerekre) Onsager (1949) az

$$v_{ex}(\omega_1, \omega_2) = 2L^2 D |\sin \gamma(\omega_1, \omega_2)| + 2\pi D^2 L + \frac{4\pi}{3} D^3 \quad (4.13)$$

összefüggést származtatta, ahol L és D a hengerek hossza, illetve keresztmetszete, γ pedig a két részecske orientációs egységvektorai által bezárt szög. Így a szférikus hengerek második viriálegyütthatóval lezárt szabadenergia-funkcionáljára (a $D^2 L$ és D^3 alacsonyabb rendű tagok elhanyagolásával) Onsager az alábbi analitikus összefüggést nyerte:

$$\frac{F[T, \alpha(\omega)]}{Nk_B T} = \ln(\Lambda^3 \rho) - 1 + \int d\omega \alpha(\omega) \ln(4\pi \alpha(\omega)) + L^2 D \rho \int d\omega_1 d\omega_2 \alpha(\omega_1) |\sin \gamma(\omega_1, \omega_2)| \alpha(\omega_2). \quad (4.14)$$

A harmadik és magasabb rendű viriálegyütthatókat tartalmazó tagokról Onsager belátta, hogy az $L/D \rightarrow \infty$ határesetben zérushoz tartanak. Az egyenlet $\alpha(\omega)$ szerinti formális minimalizálása egy nemlineáris integrálegyenlethez vezet

$$\ln(4\pi\alpha(\omega)) = \kappa - 2L^2 D\rho \int d\omega_1 |\sin \gamma(\omega, \omega_1)| \alpha(\omega_1), \quad (4.15)$$

ahol κ egy Lagrange-multiplikátor, amely biztosítja az orientációs eloszlásfüggvény egységre normáltságát

$$\int d\omega \alpha(\omega) = 1. \quad (4.16)$$

A hengerszimmetrikus részecskék orientációja egyetlen θ -polárszöggel jellemezhető, így $\alpha(\omega) = \alpha(\theta)$ és a (4.15) egyenlet is egyszerűsödik, ám analitikus megoldása továbbra sem lehetséges. Onsager a numerikus megoldás helyett egy normált próbafüggvény

$$\alpha_O(\theta) = \frac{\lambda \cosh(\lambda \cos(\theta))}{4\pi \sinh \lambda}, \quad (4.17)$$

segítségével minimalizálta a (4.14) szabadenergia-funkcionált. Ez a függvény nagy λ értékekre nematikus (anizotrop), viszont $\lambda = 0$ -ra izotrop eloszlást eredményez. A próbafüggvényt a (4.14) egyenletbe helyettesítve, és azt a λ variációs paraméterre minimalizálva azt kapjuk, hogy a rendszer szabadenergiája kis sűrűségek esetén izotrop eloszlásnál veszi fel minimumát, míg egy bizonyos sűrűségküszöb felett nematikus fázisban kisebb lesz a szabadenergia, mint az izotrop fázisban. Onsager nyomán ezt a (4.14) szabadenergia-funkcionál két, az alábbiakban adott tagjának "versengésével" magyarázhatjuk:

$$o[\alpha(\omega)] = \int d\omega \alpha(\omega) \ln(4\pi\alpha(\omega)), \quad (4.18)$$

$$h[\alpha(\omega)] = \frac{4}{\pi} \int d\omega_1 d\omega_2 \alpha(\omega_1) |\sin \gamma(\omega_1, \omega_2)| \alpha(\omega_2). \quad (4.19)$$

A (4.18) egyenlettel adott mennyiség arányos a részecskék orientációs entrópiájával, ami legkisebb értékét a legrendezetlenebb izotrop fázisban veszi fel. A (4.19) egyenlettel definiált mennyiség a térkitöltési entrópiával arányos, és nematikus fázisban kisebb, mint izotrop fázisban. Onsager nyomán a részecskeszám-sűrűség helyett, a $C = (L^2 D N \pi)/(4V)$ koncentrációt bevezetve, a konstans tagokat elhanyagolva, az alábbi szabadenergia-funkcionálhoz juthatunk:

$$\frac{F_O[\alpha(\omega)]}{N k_B T} = \ln(C) + o[\alpha(\omega)] + C \times h[\alpha(\omega)], \quad (4.20)$$

ami alapján érthető, hogy nematikus rendeződés a translációs és az orientációs entrópia "versengésének" eredménye. Az anizotrop fázis rendezettségét Onsager a második Legendre-polinom segítségével definiált rendparaméterrel jellemezte

$$S[\alpha(\omega)] = \int d\omega P_2(\cos \theta) \alpha(\omega). \quad (4.21)$$

Onsager a (4.17) próbafüggvény alkalmazásával azt találta, hogy a pálcika alakú részecskék rendszere a sűrűség növelésével elsőrendű fázisátalakuláson megy keresztül. A fázisátalakuláshoz tartozó izotrop i és anizotrop a fázisok egyensúlyi koncentrációi: $C_i = 3, 34$ és $C_a = 4, 488$.

Az egyensúlyi nematikus fázis esetén a (4.17) próbafüggvény paramétere $\lambda = 18,64$, a rendparaméter pedig $S = 0,848$. A későbbiekben az Onsager-féle próbafüggvényt számos más variációs függvény követte (Straley (1973), Odijk (1986)), de egyik függvénnyel származtatott eredmény sem közelítette meg kielégítő módon a Kayser és Raveché (1978) által bifurkációs analízissel, illetve Herzfield és mtsai (1984) által numerikusan számolt ($C_i = 3,29$, $C_n = 4,19$ és $S = 0,792$) egzakt eredményt. Mint azt már említettük, az Onsager-elmélet csak végtelen hosszú (vékony) rudakra érvényes egzakt módon, ezért többen is próbálkoztak véges L/D esetén az elmélet érvényességi határainak meghatározásával (Lekkerkerker és mtsai (1995), Allen és mtsai (1993)).

Az izotrop-nematikus fázisátalakulások termodinamikai paramétereinek közelítő meghatározására a bifurkációs analízist használhatjuk. Bifurkációs (elágazási) koncentrációnak nevezzük azt a koncentráció értéket, amelynél a (4.15) integrálegyenlet izotrop megoldásáról a megfelelő anizotrop megoldás leágazik. Ezen koncentráció meghatározásához az anizotrop megoldást az izotrop megoldás ($\alpha_i = 1/(4\pi)$) perturbációjaként keressük

$$\alpha(\theta) = \frac{1}{4\pi}(1 + \epsilon\delta(\theta)), \quad (4.22)$$

ahol $\delta(\theta)$ a normálási feltételt biztosító (lásd (4.16) egyenlet) az izotrop megoldásra ortogonális függvény, ϵ pedig egy infinitézimálisan kicsi perturbációs paraméter. A (4.22) egyenletet a (4.15) egyenletbe helyettesítve, majd ϵ -ban linearizálva az alábbi ún. bifurkációs integrálegyenlethez jutunk:

$$\delta(\theta) = -\frac{2C}{\pi^2} \int d\omega_1 |\sin(\gamma(\omega_1, \omega))| \delta(\theta_1). \quad (4.23)$$

Az integrálegyenlet legkisebb sajátértéke a bifurkációs koncentrációt adja. Az integrálegyenlet mag-függvényének Legendre-polinomok szerinti sorfejtése alapján az Onsager problémára belátható, hogy

$$\delta(\theta) = P_2(\cos \theta), \quad \text{illetve} \quad C_b = 4, \quad (4.24)$$

vagyis az alkalmazott közelítésben az anizotrop megoldás $C_b = 4$ koncentrációnál ágazik le az izotrop eloszlásfüggvényből. Az előző adatokkal összevetve megállapíthatjuk, hogy a bifurkációs koncentráció az egyensúlyi izotrop és nematikus fázisok koncentrációja közé esik. Ez az elsőrendű fázisegyensúlyok Maxwell-féle egyenlő területek elv alapján való értelmezésének egyenes következménye (lásd pl. Kayser és Raveché (1978)). Másodrendű fázisátmenetek esetén a bifurkációs koncentráció (sűrűség) megegyezik az átalakulási koncentrációval (sűrűséggel).

4.3. Parsons–Lee-közelítés

Lekkerkerker és mtsai (1995) megállapították, hogy véges hosszúságú rudakra az Onsager-elmélet csak a $200 \lesssim L/D$ tartományban nyújt megfelelő közelítést, rövidebb rúd-alakú részecskékből felépülő rendszerek esetén az elmélet módosításokra szorul. Rövidebb rudak leírására Lee (1987) egy, az Onsager-elméleten alapuló közelítést javasolt. A viriálsorfejtést nem zárta le a második tagnál, a magasabb rendű tagok járulékát a

$$B_n[\alpha(\omega)] = \frac{B_2[\alpha(\omega)]}{B_2^{HS}} B_n^{HS}, \quad (4.25)$$

közelítéssel vette figyelembe, ahol B_i^{HS} a merevgömb-fluidum i -ik viriálegyütthatója. Feltételezte továbbá, hogy a merevgömbök v_{HS} térfogata azonos a vizsgált részecskék v_0 térfogatával. Így a megfelelő merevgömb-fluidum kitöltési tényezője azonos a vizsgált rendszer kitöltési tényezőjével. A vizsgált fluidum (4.5) szabadenergia-funkcionáljának sorfejtésében a (4.25) közelítést figyelembe véve a

$$\frac{F_{exc}[\alpha(\omega)]}{Nk_B T} = \frac{B_2[\alpha(\omega)]}{B_2^{HS}} \frac{F_{exc}^{HS}}{Nk_B T}, \quad (4.26)$$

összefüggéshez juthatunk, ahol F_{exc}^{HS} a merevgömb-fluidum többlet szabadenergiája, ami a kitöltési tényező függvényében a Carnahan–Starling-egyenlet (1.58) alapján analitikusan megadható. Az $\eta = \rho v_{HS}$ egyenlet figyelembevételével a többlet szabadenergia-funkcionálra Lee közelítésében az alábbi egyenletet kapjuk:

$$\frac{F_{exc}[\alpha(\omega)]}{Nk_B T} = \frac{1}{8v_0} \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \int d\omega_1 d\omega_2 v_{ex}(\omega_1, \omega_2) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2). \quad (4.27)$$

Az (4.27) egyenlet az $L/D \rightarrow 0$ határesetben visszaadja a merevgömb-fluidumok Carnahan–Starling-féle többlet-szabadenergiáját, míg a $L/D \rightarrow \infty$ határesetben az Onsager közelítéssel azonos. A Lee (1987) elméletet ugyanazon rendszer izotrop eloszlásához skálázva Vega és Lago (1994) általánosították.

Az általánosított viriál-elmélet alapján egy ρ sűrűségű és T hőmérsékletű merevrészecske fluidum többlet szabadenergia-funkcionálja az

$$\begin{aligned} \frac{F_{exc}[\alpha(\omega)]}{Nk_B T} = \\ -\frac{1}{6k_B T} \int_0^\rho d\rho' \int d^3r_{12} d\omega_1 d\omega_2 \mathbf{r}_{12} \frac{\partial w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)}{\partial r_{12}} g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2, \rho') \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2), \end{aligned} \quad (4.28)$$

egyenlet szerint adható meg, ahol g a párkorrelációs függvényt jelöli. Parsons (1979) a (4.28) egyenlet alapján Leet megelőzve származtatta a (4.27) egyenlettel adott közelítést. A levezetés lényege az, hogy Parsonsnak sikerült a párpotenciál és a párkorrelációs függvény megfelelő skálázásával a (4.28) egyenletet egyszerűsíteni. A matematikai részletek mellőzésével, belátható, hogy a nem-szférus részecskék $\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$ kontakt-távolságának ismeretében a párkölcsönhatási potenciál egy effektív (szögfüggő) merevgömb párpotenciálra skálázható

$$w(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_{HS}(r_{12}/\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)) = w_{HS}(\xi), \quad (4.29)$$

ahol $\xi = r_{12}/\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$. A párkorrelációs függvényre a Pynn (1974) által javasolt

$$g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2, \rho) \simeq g_{HS}(r_{12}/\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2), \rho) \quad (4.30)$$

közelítést alkalmazva, illetve a (4.28) egyenletben szereplő differenciálhányadosra felhasználva, hogy

$$\frac{\partial w_{HS}(\xi)}{\partial \xi} = -k_B T \delta(\xi - 1), \quad (4.31)$$

a (4.28) egyenlet alapján a (4.27) egyenlethez juthatunk. Könnyen belátható, hogy a szférus hengerek alkotta fluidum ideális taggal is kiegészített Parsons–Lee szabadenergia-funkcionálja

$$\frac{F_{PL}[\alpha(\omega)]}{Nk_B T} = \ln \eta + o[\alpha(\omega)] + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \left(1 + \frac{3\pi\kappa}{8} h[\alpha(\omega)] \right), \quad (4.32)$$

ahol $\kappa = (L/D)^2/(\pi(1+3L/2D))$, $o[\alpha(\omega)]$, illetve $h[\alpha(\omega)]$ az Onsager-féle (4.20) szabadenergia-funkcionálban szereplő (4.18) és (4.19) funkcionálok. A Parsons–Lee-elmélet sajnos csak az izotrop-nematikus fázisátalakulások vizsgálatára alkalmas, és nem adja vissza a folyadékkristályok fázisdiagramjainak sokszínűségét, emiatt több általánosítása is született (Vega és Lago (1994), Samborski és mtsai (1994), Padilla és Velasco (1997)).

4.4. Kétdimenziós modellrendszerek

Egyes folyadékkristályos anyagok egyrétegű felületi adszorpciója során létrejövő orientációs rendeződés indokolja a kétdimenziós rendszerek vizsgálatának szükségszerűségét (Fisch, Rosenblatt (1994)). A kétdimenziós (2D) rendszerek vizsgálata mellett szól az is, hogy az elméletek teszteléséhez használt MC és MD szimulációs módszerek időigénye 2D-ban jóval kisebb, mint 3D-ban.

A részecskék orientációjának egyszerűbb kezelése miatt az előzőekben ismertetett Onsager- és Parsons–Lee-elméletek 2D-ban lényegesen egyszerűsödnek. Az orientáció rögzítéséhez csak egy $0 \leq \phi \leq 2\pi$ szög megadása szükséges. A v_{ex} kizárási térfogatot az a_{ex} kizárási terület váltja fel, így a 2D Onsager-féle szabadenergia-funkcionál az alábbi alakba írható:

$$\frac{F_O[\alpha(\phi)]}{Nk_B T} = \ln(\Lambda^2 \rho) - 1 + \int_0^{2\pi} d\phi \alpha(\phi) \ln(2\pi \alpha(\phi)) + \rho B_2[\alpha(\phi)], \quad (4.33)$$

ahol az anizotrop rendszer második viriálegyütthatója

$$B_2[\alpha(\phi)] = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_1 d\phi_2 \alpha(\phi_1) \alpha(\phi_2) a_{ex}(\phi_1, \phi_2). \quad (4.34)$$

Az eloszlásfüggvény természetesen 2D-ban is egységre normált. A (4.33) szabadenergia-funkcionál még végtelen nyújtottságú 2D részecskékre sem egzakt, mivel a másodiknál magasabbrendű viriálegyütthatók járuléka nem elhanyagolható (Kayser és Raveché (1978)), ennek ellenére sok esetben pontos eredményt szolgáltat. A több szerző által is tanulmányozott (Lakatos (1969), Frenkel és Eppega (1985), Straley(1971), Kayser és Raveché (1978)) l hosszúságú végtelenül vékony téglalapok (tűk) kizárási területe

$$a_{ex}(\phi_1, \phi_2) = l^2 |\sin(\phi_1 - \phi_2)|, \quad (4.35)$$

ahol ϕ_1 az 1-es ϕ_2 a 2-es részecske orientációját jellemző szögek. A (4.35) összefüggést a (4.34) és (4.33) egyenletekbe helyettesítve, majd a szabadenergia-funkcionált $\alpha(\phi)$ szerint minimalizálva, az egyensúlyi orientációs eloszlásfüggvényre vonatkozóan az alábbi integrálegyenlethez jutunk:

$$\ln(2\pi \alpha(\phi)) = \lambda - l^2 \rho \int_0^{2\pi} d\phi_1 \alpha(\phi_1) |\sin(\phi_1 - \phi)|. \quad (4.36)$$

Korrekt módon elsőként Straley (1971) mutatta meg, hogy a (4.36) integrálegyenletnek az izotrop mellett anizotrop megoldása is létezik. Kétdimenziós rudak rendszerére, Onsager közelítésben Straley (1971), Van Der Schoot (1997) és Chen (1993) munkái alapján bizonyítottnak tűnik, hogy kétdimenziós rendszerekben az izotrop-nematikus fázisátalakulás másodrendű. Ez az állítás merev ellipszisek tetszőleges nyújtottságú rendszerére is igaznak bizonyult (Cuesta és mtsai (1989, 1991)). Másodrendű fázisátalakulások esetén az átalakulás

termodinamikai paramétereinek meghatározása legegyszerűbben az előzőekben ismertetett bifurkációs analízissel lehetséges. Könnyen belátható, hogy a (4.36) egyenlet a

$$h(\phi) = -\frac{\rho l^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_1 |\sin(\phi - \phi_1)| h(\phi_1) \quad (4.37)$$

bifurkációs integrálegyenlethez vezet. A (4.37) egyenlet legkisebb sajátértékéhez tartozó sűrűség az ún. bifurkációs vagy elágazási sűrűség, ami azonos a másodrendű izotrop-nematikus fázisátmenet átalakulási sűrűségével (koncentrációjával). Ez a kétdimenziós l hosszúságú pálcikák rendszerére Onsager közelítésben: $\rho = \frac{3\pi}{2} l^{-2}$. A kétdimenziós rudak rendszerére a fluidum nyomása (állapotegyenlete) a szabadenergiából a szokásos módon származtatható, és a $\rho^* = \rho l^2$ redukált sűrűség segítségével az alábbi alakba írható:

$$p^* = \rho^* + \frac{\rho^{*2}}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_1 d\phi_2 |\sin(\phi_1 - \phi_2)| \alpha(\phi_1) \alpha(\phi_2), \quad (4.38)$$

ahol $p^* = pl^2/(k_B T)$ a redukált nyomás.

4.5. Saját eredmények

4.5.1. Külső terek hatása az izotrop-nematikus fázisátalakulásra

Ipari szempontból folyadékkristályos anyagokat leggyakrabban a különböző kijelzőkben és monitorokban alkalmaznak. A vizuális megjelenítés céljából ezekben az elektronikai eszközökben a folyadékkristályos fluidumokra külső elektromos teret kapcsolnak, ami befolyásolja annak optikai és dielektromos tulajdonságait. Többek között ezek a tények motiválták, hogy liotrop rendszerekben az izotrop-nematikus fázisátalakulás külső tér (elektromos, mágneses) -függését vizsgáljuk. A továbbiakban az izotrop-nematikus fázisátalakulás térfüggésére az Onsager- és Parsons–Lee-elméletek alapján nyert eredményeinket [19] közleményünk alapján ismertetjük. Számításaink során, szférikus hengerek rendszerére, a külső terek hatását a (4.20) és (4.32) egyenletekhez adódó

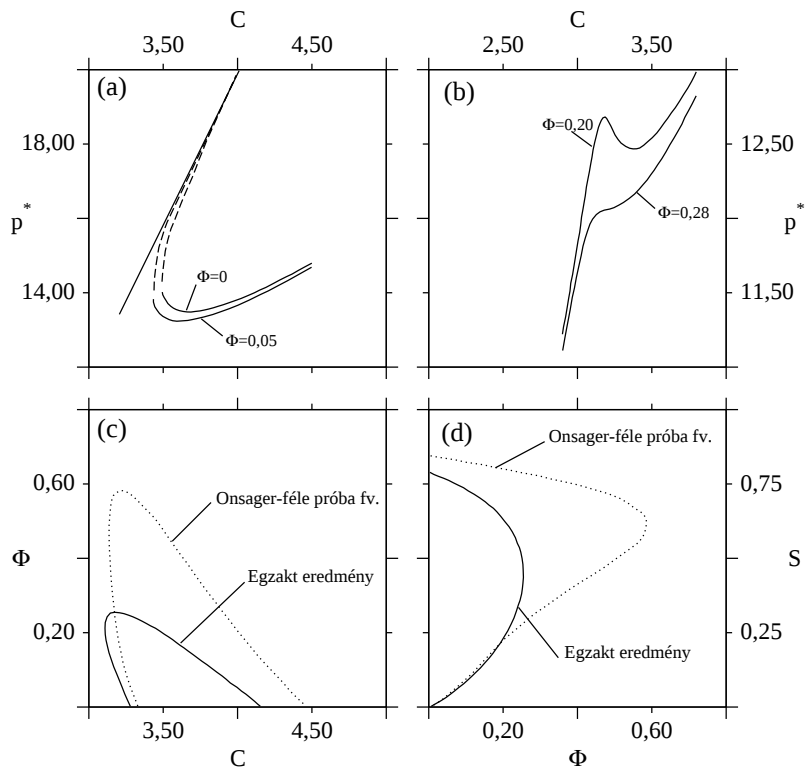
$$\frac{F_f[\alpha(\omega)]}{Nk_B T} = \Theta \Phi - \Phi \int d\omega \alpha(\omega) \cos^2 \theta \quad (4.39)$$

külső tér szabadenergia-járulékkal vettük figyelembe. A (4.39) egyenletben $\Theta = 0$ külső elektromos, illetve mágneses tér alkalmazásakor, és $\Theta = 1$ áramlási tér orientáló hatása esetén. (Thirumalai (1986) szerint az oldószermolekulák áramlási tere az elektromos, illetve mágneses terek hatásához hasonló orientációs effektust eredményez.) A Φ , általunk redukált térerősség-paraméternek nevezett mennyiséget az alábbiak szerint definiáljuk:

$$\Phi = \begin{cases} \frac{\Delta p E^2}{2k_B T} & , \text{ ha A) } \\ \frac{\Delta \chi H^2}{2k_B T} & , \text{ ha B) } \\ \frac{GM^3}{2} & , \text{ ha C) } \end{cases} \quad (4.40)$$

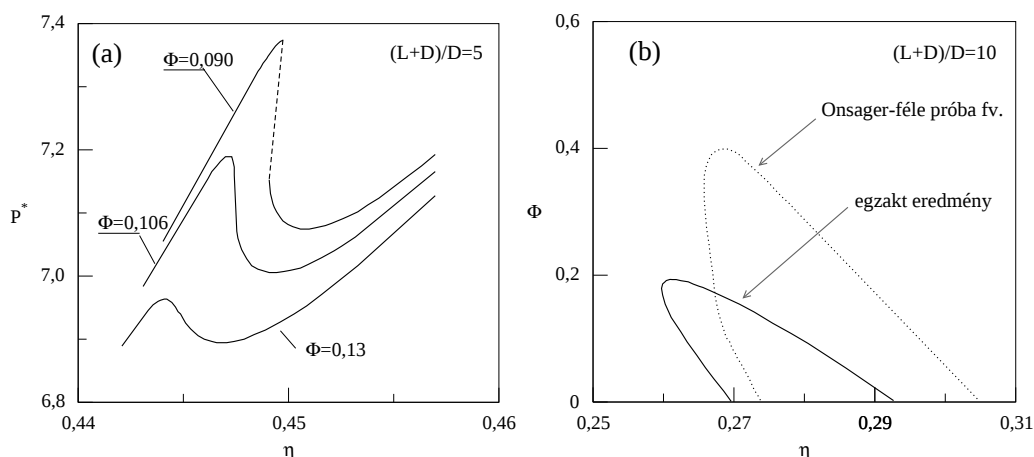
ahol A) elektromos tér alkalmazása esetén $\Delta p = p^{\parallel} - p^{\perp}$ az elektromos polarizálhatóság anizotropiája a szférikus hengerek hossz-, illetve kereszt-tengelyeinek irányában, B) mágneses tér alkalmazása esetén $\Delta \chi = \chi^{\parallel} - \chi^{\perp}$ a diamágneses szuszceptibilitás anizotropiája, C) áramlási térben G a Thirumalai (1986) által definiált dimenziómentes nyírási paraméter, M pedig az oldószermolekulák relatív méretparamétere. Számításaink során, adott térerősség

esetén, a teljes szabadenergia-funkcionál $\alpha(\omega) = \alpha(\theta)$ szerinti minimalizálása után a kémiai potenciálok és a nyomások egyenlősége alapján határoztuk meg a fázisegyensúlynak megfelelő izotrop- és nematikus-fázisbeli koncentrációkat. Az Onsager-funkcionál alapján nyert



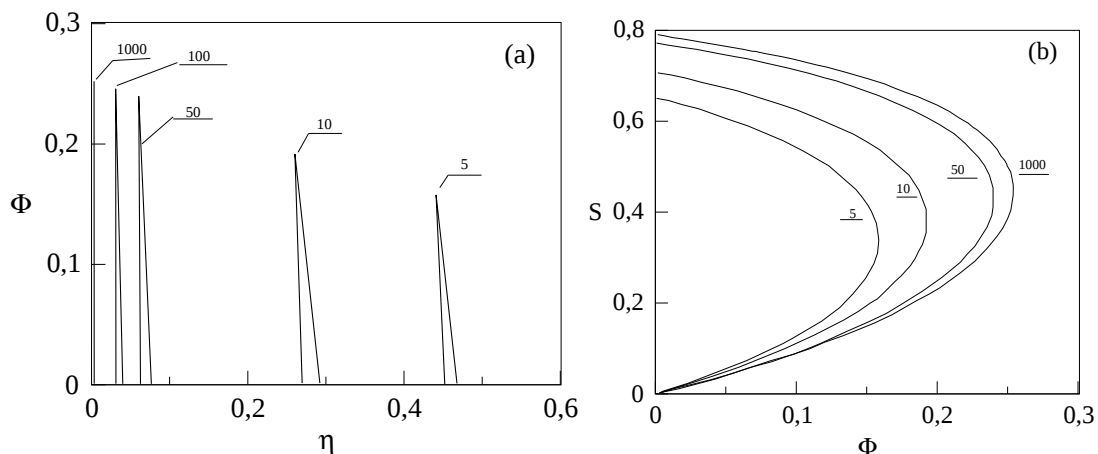
4.1. ábra. a,b) Az Onsager-elmélet alapján számolt nyomás koncentrációfüggése különböző térerősségek esetén. c) Az Onsager-elmélet alapján számolt paranematikus - nematikus fázisegyensúlyi görbék. d) A rendparaméter térerősség-függése. (A szaggatott vonalak a termodinamikailag instabil tartományt jelölik. $p^* = p\pi L^2 D / (4k_B T)$, $C = (L^2 D N \pi) / (4V)$.)

eredményeket a 4.1 ábrán foglaltuk össze. A 4.1(a) és (b) ábrák a nyomás koncentrációfüggését mutatják be. $\Phi = 0$ térerősség-paraméter esetén az izotrop nyomásgörbéről a nematikus nyomásgörbe $C = 4$ koncentrációnál ágazik le. A külső tér bekapcsolásával a korábbi izotrop fázis is anizotrop fázissá válik, ezért a nematikus fázistól megkülönböztetve a kevésbé anizotrop fázist helyesebb paranematikus fázisnak nevezni, és izotrop-nematikus fázisegyensúly helyett paranematikus-nematikus fázisegyensúlyról beszélni. A 4.1(a) ábrán látható, hogy adott koncentrációnál a tér bekapcsolása a nyomás csökkenését eredményezi. Itt nem részletezett bifurkációs analízis alapján megmutattuk, hogy kis terek estén a bifurkációs koncentráció a $C_B = 4 - \frac{8}{3}\Phi$ egyenlet alapján függ a térerősség-paramétertől. A térerősség növelésével a 4.1(b) ábrán látható módon megszűnik a bifurkációs pont. A paranematikus-nematikus fázisegyensúlyi görbéket a 4.1(c) ábrán mutatjuk be. A fázisegyensúly egy kritikus térerősség-paraméter értéknél megszűnik, ami az Onsager-féle próbafüggvénnyel (lásd (4.17) egyenlet) számolva jóval nagyobb, mint a megfelelő egzakt eredmény. A 4.1(d) ábrán látható, hogy a nematikus fázis rendezettségét az egzakt eredményekkel összehasonlítva az Onsager-féle próbafüggvényes számolási eredmények nagymértékben túlbecsülik. A véges hosszúságú szférikus hengerek rendszerére a Parsons-Lee elmélet alapján kapott eredményeinket a 4.2



4.2. ábra. a) Véges hosszúságú szférikus hengerek alkotta fluidum Parsons-Lee elmélet alapján számított nyomása különböző térerősségeknél. Szaggatott vonallal a termodinamikailag instabil tartományt jelöltük. b) Paranematikus-nematikus fázisegyensúlyi görbék a Parsons-Lee elmélet alapján a kitöltési tényező (η) függvényében.

és 4.3 ábrákon mutatjuk be. A 4.2(a) ábrán látható, hogy a nyomásgörbék lefutása nem



4.3. ábra. Szférikus hengerek paranematikus-nematikus fázisegyensúlyi adatai különböző $((L+D)/D)$ nyújtottságoknál. (a) Az egyensúlyi térerősség a kitöltési tényező függvényében. (b) A rendparaméter az egyensúlyi térerősség függvényében.

változik, csupán a numerikus értékek tolódnak el a szférikus hengerek véges mérete miatt. A térerősség növelésével, adott sűrűségnél (kitöltési tényezőnél) a nyomás csökken. A paranematikus-nematikus fázisegyensúlyi görbéket a 4.2(b) ábrán mutatjuk be. Az egzakt és az Onsager-féle próbafüggvénnyel számolt egyensúlyi görbék nagy eltérést mutatnak, ami a próbafüggvény hiányosságaira utal. A paranematikus-nematikus fázisegyensúlyi görbék részecske-nyújtottságtól való függését a 4.3(a) ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a nyújtottság növelésével a kritikus térerősség-paraméter növekszik és tart az Onsager-elméletnek megfelelő határértékhez. A nyújtottság csökkenésével a fázisegyensúlyi görbék kiszélesednek, majd ismét

összeszűkülnek. A 4.3(b) ábrán látható, hogy a nyújtottság növelésével a paranematikus és a nematikus fázisok rendezettsége egyaránt növekszik.

Korong alakú részecskék (oblát hengerek) esetén előfordulhat, hogy $\Delta\alpha < 0$, illetve $\Delta\chi < 0$, ami a (4.40) egyenletnek megfelelően negatív előjelű redukált térerősség-paramétert eredményez. Ilyen esetekben a nematikus direktor és a külső tér iránya nem szükségszerűen esnek egybe. Egy ilyen rendszert vizsgáltunk meg [20] publikációnkban, amelynek eredményeit tömören az alábbiak szerint foglaljuk össze. Az Onsager-elmélet végtelenül vékony, de véges átmérőjű (D) korongokra ekvivalens a hengerekre vonatkozó Onsager-elmélettel, csupán a redukált koncentráció definíciójában különböznek egymástól. Az oblát hengerek redukált koncentrációját a következőképpen definiáltuk: $C = (\pi/4)^2 D^3 N/V$. Az $\omega_\Phi = (\phi_\Phi, \theta_\Phi)$ irányú külső tér a szabadenergia-funkcionálhoz az alábbi járulékot adja:

$$\frac{F_{ext}[\alpha(\omega)]}{Nk_B T} = -\Phi \int \int d\phi d\theta \alpha(\phi, \theta) (\sin \theta_\Phi \sin \theta \cos(\phi_\Phi - \phi) + \cos \theta_\Phi \cos \theta)^2 \sin \theta. \quad (4.41)$$

Számításaink szerint a (4.41) egyenlettel kiegészített (4.20) Onsager-funkcionál a térerősségre merőleges direktorú nematikus rendeződést eredményez. Ebben az esetben a rendezettséget két rendparaméterrel írjuk le, S a részecskék orientációs egységvektorának ($\mathbf{e}(\omega)$) z -tengely irányú átlagos értékét

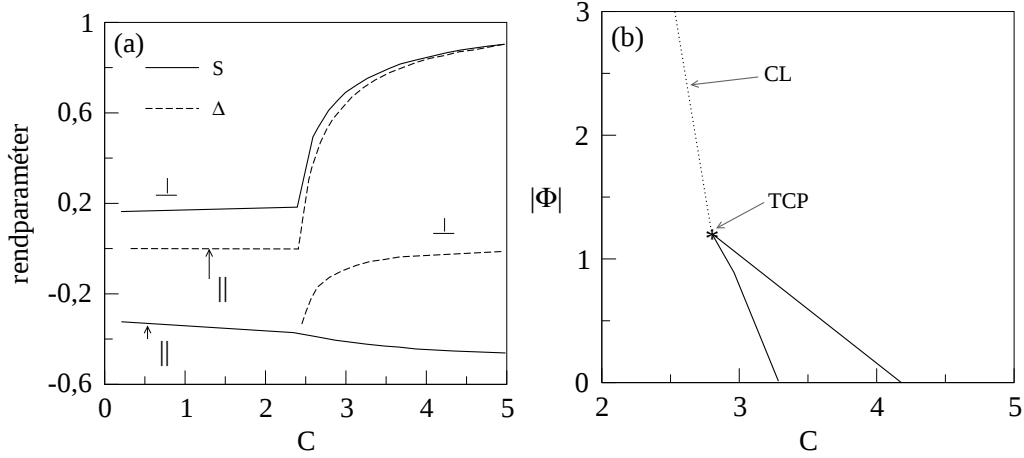
$$S = \frac{3}{2} \int d\omega \mathbf{e}_z^2(\omega) \alpha(\omega) - \frac{1}{2}, \quad (4.42)$$

míg Δ az xy síkbeli rendezettséget méri

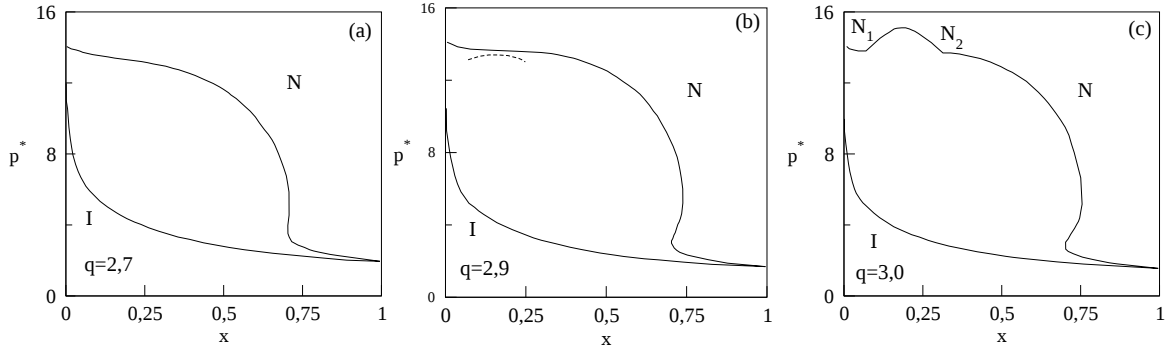
$$\Delta = \int d\omega (\mathbf{e}_x^2(\omega) - \mathbf{e}_y^2(\omega)) \alpha(\omega). \quad (4.43)$$

$\Phi = -4$ külső térerősség-paraméternél a rendparaméterek koncentrációfüggését a 4.4(a) ábrán mutatjuk be. Párhuzamos tériránynál ($\omega_\Phi = (0, 0)$) az S mindig negatív értékű, és a fázisátmeneti pontban is csak kis törése van, a Δ rendparaméter először zérus (nincs $x - y$ síkbeli rendeződés), majd a koncentráció egy bizonyos értékét meghaladva a részecskék x -tengely irányába rendeződését jelzi. Merőleges tériránynál ($\omega_\Phi = (0, \pi/2)$) az S kis koncentrációknál gyenge, majd erősen rendezett fázist jelez, a Δ görbéje kis koncentrációkra azonos az S párhuzamos térbeállásnál számolt értékeivel, az átalakulási pont felett növekszik, de értéke mindig negatív marad. A rendszer fázisdiagramja a 4.4(b) ábrán látható. Nagy térerősségeknél másodrendű izotrop-nematikus fázisátalakulást (CL) találtunk egészen a trikritikus térerősség Φ_{tcp} -értékéig, ahonnan a térerősség csökkenésével elsőrendű fázisátalakulás valósul meg egy gyengén rendezett és egy erősen rendezett nematikus fázis között. Az egyensúly egy, a z -tengely körül forgásszimmetrikus ún. planáris fázis és egy anizotrop nematikus fázis között lép fel. Összességében elmondhatjuk, hogy pozitív és negatív polarizációs anizotropiájú rendszerek fázisdiagramja alapjaiban különbözik egymástól. Míg $0 < \Phi$ esetén azonos szimmetriájú, de különböző rendezettségű fázisok közötti fázisegyensúlyról beszélünk, addig $\Phi < 0$ esetén két egymástól jelentősen eltérő tulajdonságú fázis között van egyensúly. Az utóbbi esetben kritikus térerősség helyett trikritikus (TCP) pontról beszélünk, amelyben találkoznak az első- és másodrendű fázisegyensúlyi görbék.

Az Onsager-elmélet egyszerűen kiterjeszthető két- és többkomponensű elegyekre. Kétkomponensű, szférikus hengerek alkotta rúdelegyek külső térben vett fázisegyensúlyi viselkedését [21] közleményünkben foglaltuk össze. Az elegy első komponense D átmérőjű és L_1 hosszúságú, míg a második komponens ugyancsak D átmérőjű, de L_2 hosszúságú ($L_2 > L_1$) rudakból



4.4. ábra. (a) Rendparaméterek koncentrációfüggése oblát szférikus hengerekre $\Phi = -4$ redukált térerősségnél. (b) Oblát szférikus hengerek fázisdiagramja külső tében.



4.5. ábra. Egyensúlyi nyomás az összetétel függvényében különböző henger hosszarányok (q) esetén. I az izotrop, N , N_1 , N_2 a nematikus fázisokat jelölik. x a hosszabb rudak móltörtjét, $p^* = p\pi L_1^2 D / (4k_B T)$ a redukált nyomást jelölik. A szaggatott vonal a metastabil $N_1 - N_2$ fázisegyensúlyt jelöli.

áll. A biner elegyek Onsager-féle szabadenergia-funkcionálja az orientációs és a kizárási effektusból származó szabadenergia-járulékok mellett a komponensek keveredésének megfelelő entropikus járulékot is tartalmazza

$$\frac{F[\alpha_1(\omega), \alpha_2(\omega)]}{Nk_B T} = \ln \rho - 1 + \sum_{i=1}^2 x_i \ln(\Lambda_i^3 x_i) + \sum_{i=1}^2 x_i o[\alpha_i(\omega)] + B_2[\alpha_1(\omega), \alpha_2(\omega)]\rho, \quad (4.44)$$

ahol $x_i = N_i/N$ az adott komponens móltörtje, N_i pedig az i -edik komponens részecskeszáma. Kétkomponensű rendszerre B_2 -t az alábbiak szerint definiáljuk:

$$B_2[\alpha_1, \alpha_2] = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j \int d\omega_1 d\omega_2 \alpha_i(\omega_1) \alpha_j(\omega_2) B_2^{ij}(\omega_1, \omega_2), \quad (4.45)$$

ahol

$$B_2^{ij}(\omega_1, \omega_2) = L_i L_j D |\sin \gamma(\omega_1, \omega_2)|. \quad (4.46)$$

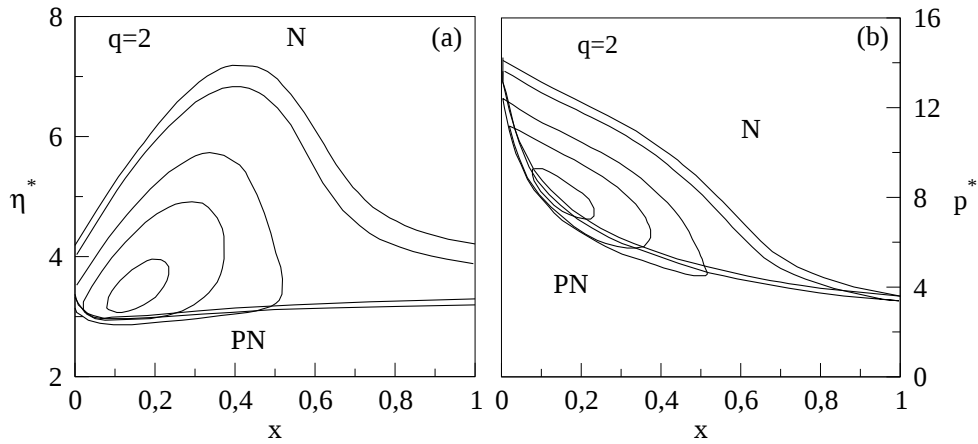
A (4.44), (4.45) egyenletekben szereplő orientációs eloszlásfüggvények egységre normáltak. A (4.44) egyenlettel adott szabadenergia-funkcionál eloszlásfüggvények szerinti formális minimalizálása egy integrálegyenlet-rendszerhez vezet. Továbbá beláttuk, hogy

$$\alpha_2(\theta) = \frac{\alpha_1^q(\theta)}{\int d\omega \alpha_1^q(\theta)}, \quad (4.47)$$

ami az integrálegyenlet-rendszer megoldását megkönnyíti. A (4.47) egyenletben $q = L_2/L_1$ a rudak hosszaránya. A fázisegyensúly számolásához szükséges kémiai potenciálokat és nyomást a szabadenergiából állítottuk elő. A fázisok nematikus rendeződést a (4.21) egyenlethez hasonlóan az

$$S_i = \int d\omega \alpha_i(\omega) P_2(\cos \theta) \quad i = 1, 2 \quad (4.48)$$

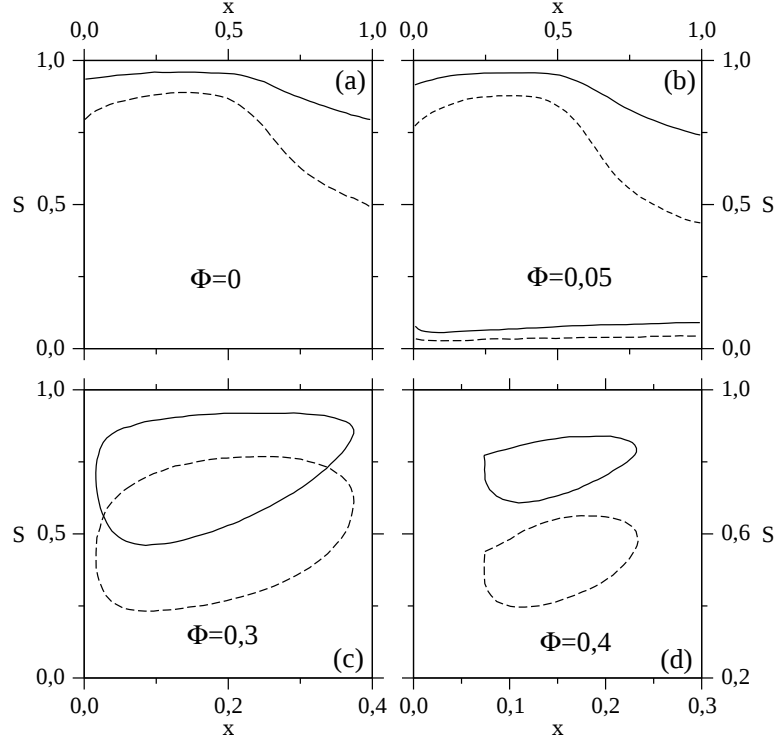
rendparaméterekkel mértük. A C koncentráció helyett a fázisokat a kitöltési tényezővel $\eta = (N_1 L_1 + N_2 L_2) D^2 \pi / (4V)$, illetve a súlyozott nyújtottsággal skálázott kitöltési tényezővel $\eta^* = \eta(N_1 L_1^2 + N_2 L_2^2) / ((N_1 L_1 + N_2 L_2) D)$ jellemeztük. A $\Phi = 0$ külső térerősség-paraméterre vonatkozó fázisegyensúlyi eredményeinket a 4.5 ábrán mutatjuk be. Míg az izotrop fázisban a



4.6. ábra. a) A súlyozott nyújtottsággal skálázott egyensúlyi kitöltési tényező az összetétel függvényében. b) Egyensúlyi nyomás az összetétel függvényében különböző nagyságú elektromos terek esetén. PN a paranematikus, N a nematikus fázist jelölik. A külső görbétől befelé haladva a megfelelő térerősségek: $\Phi = 0; 0,05; 0,2; 0,3$ és $0,4$.

hosszabb rudak alig jelennek meg, addig a nematikus fázisban az arányuk lényegesen nagyobb. Ez azt jelenti, hogy a hosszúság arány növelésével a rövidebb rudak az izotrop fázisba, a hosszabb rudak a nematikus fázisba kényszerülnek, azaz a két komponens szételegyedik. A 4.5(b) ábrán a még metastabil nematikus-nematikus egyensúly q növelésével a 4.5(c) ábrán látható módon stabilizálódik. Megjegyezzük, hogy hengerek biner rendszerében Odijk és Lekkerkerker (1985) valamint Vroege és Lekkerkerker (1993) is találtak nematikus-nematikus fázisszeparációt. Ők azonban csak próbafüggvényes módszerrel tudták meghatározni annak termodinamikai paramétereit. A nematikus-nematikus kritikus pont létezését mi mutattuk ki először. A 4.5(b) és (c) ábrákon a "reentrant phase phenomenon" jelenségét is megfigyelhetjük. Ha egy a $0,7 < x < 0,75$ intervallumba eső koncentrációt lerögzítünk, és az izotrop fázisból kiindulva fokozatosan növeljük a nyomást, akkor két alkalommal is kétfázisú tartományba kerülünk. A nyomás növelésével a következő fázisok sorozatán jutunk keresztül: stabil

izotrop fázis, izotrop-nematikus kétfázisú tartomány, stabil nematikus fázis, izotrop-nematikus kétfázisú tartomány és stabil nematikus fázis. A már idézett [21] publikációnkban a henger-



4.7. ábra. Egyensúlyi rendparaméterek az összetétel függvényében $q = 2$ hosszarányra. A szaggatott vonalak a rövidebb, míg a folytonos vonalak a hosszabb rudakra vonatkoznak.

elegyek vizsgálatának fő célja a külső tér fázisegyensúlyra gyakorolt hatásának tanulmányozása volt. Biner elegy esetén a külső tér szabadenergia-járuléka

$$\frac{F_{ext}[\alpha_1(\omega), \alpha_2(\omega)]}{Nk_B T} = -\Phi \sum_{i=1}^2 x_i \frac{L_i}{L_1} \int d\omega \alpha_i(\omega) \cos^2 \theta, \quad (4.49)$$

ahol Φ a redukált térerősség. A (4.49) egyenlet felírásánál feltételeztük, hogy a részecskék polarizálhatósága arányos azok hosszával, ezért a rövidebb hengerek térerősség-függő szabadenergia-járuléka kisebb, mint a hosszabb hengereké. A rúd-elegyek külső térben való viselkedését a (4.44) és (4.49) egyenletek összegéből származtatott szabadenergia-funkcionál minimalizálásával nyert integrálegyenlet-rendszer alapján vizsgáltuk. A rúd-elegyek külső térben való viselkedésére kapott eredményeinket a 4.6 és 4.7 ábrákon foglaltuk össze. Mint az a 4.6(a) és (b) ábrákon látható – az egykomponensű rendszerhez hasonlóan – a fázisegyensúly egy gyengén (PN) és egy erősebben rendezett nematikus (N) fázis között jön létre. A 4.6(a) ábrán látható, hogy Φ növelésével a kétfázisú tartomány egyre keskenyebb lesz, mivel a nematikus fázis egyensúlyi kitöltési tényezője nagyobb mértékben csökken, mint ahogy a paranematikus fázisé változik. $\Phi = 0,2$ térerősségnél az $0,52 < x$ tartományban megszűnik a fázisátmenet, mivel ez a térerősség a hosszabb rudakra vonatkoztatva jóval nagyobb, mint a megfelelő kritikus térerősség (lásd 4.1(c) ábra). $\Phi = 0,3$ térerősségnél az egykomponensű rövidebb rudak rendszerében nem létezne paranematikus-nematikus fázisegyensúly, az elegyben azonban

a 4.6(a) ábrán látható módon ez az egyensúly létezik. Ez az effektus a térkitöltési entrópia elsőrendű fázisátalakulást stabilizáló hatásával magyarázható. Az egyensúlyi nyomás összetétel függését a 4.6(b) ábrán mutatjuk be. Látható, hogy Φ növelésével az egyensúlyi fázisok móltörtjei egymáshoz közelítenek. A paranematikus-nematikus fázis egyensúly kritikus térerősség értéke $\Phi_c = 0,42$ a $q = 2$ -vel jellemzett rendszerre. A külső tér rendező hatását a rendparaméterek móltörtfüggésén keresztül 4.7 ábrán mutatjuk be. A külső tér bekapcsolásával, majd a térerősség növelésével az eredetileg izotrop fázisban lévő részecskék egyre inkább a tér irányába rendeződnek, az izotrop helyett a paranematikus fázis kerül egyensúlyba a nematikus fázissal. Külső tér nélkül (4.7(a) ábra) a nematikus fázisban a hosszabb rudak minden összetételnél rendezettebbek, mint a rövidek. Kis térerősségnél (4.7(b) ábra) a paranematikus fázis is hasonló struktúrát mutat. $\Phi = 0,3$ térerősség-paraméternél mindkét komponens rendparamétere zárt görbét alkot (4.7(c) ábra), mivel ekkora térerősség-paraméter esetén már egyik egykomponensű rendszerben sincs paranematikus-nematikus fázisátalakulás. $\Phi = 0,4$ térerősség-paraméternél (4.7(d) ábra) a két komponens rendparaméter görbéi nem metszik egymást, ami azt jelenti, hogy a hosszabb rudak rendezettebbek mindkét fázisban, mint a rövidebb rudak a nematikus fázisban.

Összességében elmondható, hogy a külső tér hatása a kétkomponensű elegyek fázis egyensúlyára az egykomponensűekhez hasonló, a lényeges különbség az, hogy elegyben a komponensek kritikus térerősségeit meghaladó térerősségek esetén is létrejöhet elsőrendű fázisátalakulás a paranematikus és nematikus fázisok között.

4.5.2. Kétdimenziós folyadékkristály-modellek fázisdiagramja

A 4.3 fejezetben összefoglaltuk a három dimenzióban érvényes Onsager-elmélet Parsons-Lee-féle kiterjesztését, ami alkalmas véges méretű konvex test alakú részecskék izotrop-nematikus fázisátalakulásának vizsgálatára. Kétdimenziós folyadékkristály modellekre a megfelelő kiterjesztést néhány kétdimenziós rendszer vizsgálatával együtt [22] és [23] publikációinkban foglaltuk össze. Megmutattuk, hogy a kétdimenziós konvex részecskékre (alakzatokra) a magasabb rendű viriálegyütthetők járulékait is tartalmazó szabadenergia-funkcionál az

$$\frac{F[\alpha(\phi)]}{Nk_B T} = \ln(\Lambda^2 \rho) - 1 + \int_0^{2\pi} d\phi \alpha(\phi) \ln(2\pi \alpha(\phi)) + \frac{B_2[\alpha(\phi)]}{B_2^{HD}} \frac{F_{exc}^{HD}}{Nk_B T} \quad (4.50)$$

alakba írható, ahol $B_2[\alpha]$ a konvex részecskék (4.34) egyenlettel adott anizotrop második viriálegyütthetője, B_2^{HD} és F_{exc}^{HD} pedig a kétdimenziós merev korongok (hard discs) második viriálegyütthetője, illetve többlet szabadenergiája. Ez utóbbit a Reiss és mtsai (1959) publikációja alapján javasolt merev korong állapotegyenlet alapján vettük figyelembe

$$\frac{F_{exc}^{HD}}{Nk_B T} = -\ln(1 - \eta) + \frac{\eta}{1 - \eta}, \quad (4.51)$$

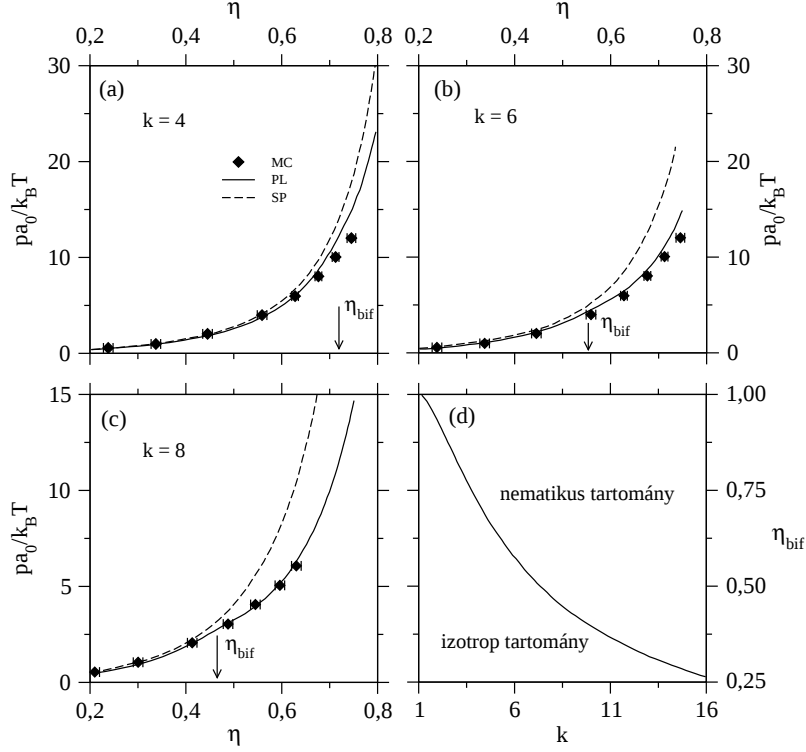
ahol $\eta = Na_0/A$ az A kétdimenziós térfogatban (területen) lévő a_0 területű körök kitöltési tényezője. A szabadenergia-funkcionál $\alpha(\phi)$ szerinti minimalizálása az orientációs eloszlásfüggvényre az alábbi integrálegyenletet eredményezi:

$$\ln(2\pi \alpha(\phi)) = \kappa - \frac{F_{exc}^{HD}}{2a_0 Nk_B T} \int_0^{2\pi} d\phi_1 \alpha(\phi_1) a_{ex}(\phi - \phi_1). \quad (4.52)$$

A szabadenergia-funkcionálból származtatott egyensúlyi állapotegyenlet:

$$\frac{pa_0}{k_B T} = \eta + \eta^2 \frac{B_2[\alpha]}{2a_0} \left(\frac{2}{1 - \eta} + \frac{\eta}{(1 - \eta)^2} \right), \quad (4.53)$$

ami a bifurkációs pontban találkozó mindkét fázisra érvényes. A kétdimenziós szférikus hengerek nyomásának kitöltési tényező függését a Parsons–Lee-elmélet és MC szimulációs adatok összehasonlításával [22] közleményünk alapján a 4.8 ábrán mutatjuk be. A 2D-ös



4.8. ábra. a-c) Kétdimenziós szférikus hengerek redukált nyomása a kitöltési tényező függvényében: a Parsons–Lee-elmélet és MC szimulációs eredmények összehasonlítása. d) A Parsons–Lee-elmélet alapján számolt izotrop-nematikus átalakulási sűrűség (kitöltési tényező) a részecskék nyújtottságának függvényében.

szférikus hengerek nyújtottsága definíció szerint a részecske főtengety irányú hosszának $(L+D)$ és keresztmetszetének D hányadosa, azaz $k = 1 + L/D$. A kizárási terület a nyújtottság és az átmérő függvényében

$$a_{ex}(\phi_1 - \phi_2) = D^2(\pi + 4(k-1) + (k-1)^2|\sin(\phi_1 - \phi_2)|). \quad (4.54)$$

A részecskék kétdimenziós térfogata (területe): $a_0 = D^2(\pi/4 + k - 1)$. A 4.8(a-c) ábrákon feltüntettük az izotrop fázisok nyomásának skálázott részecske elméletből (scaled particle, SP) származtatott állapotegyenletét is, amit Boublik (1975) nyomán a

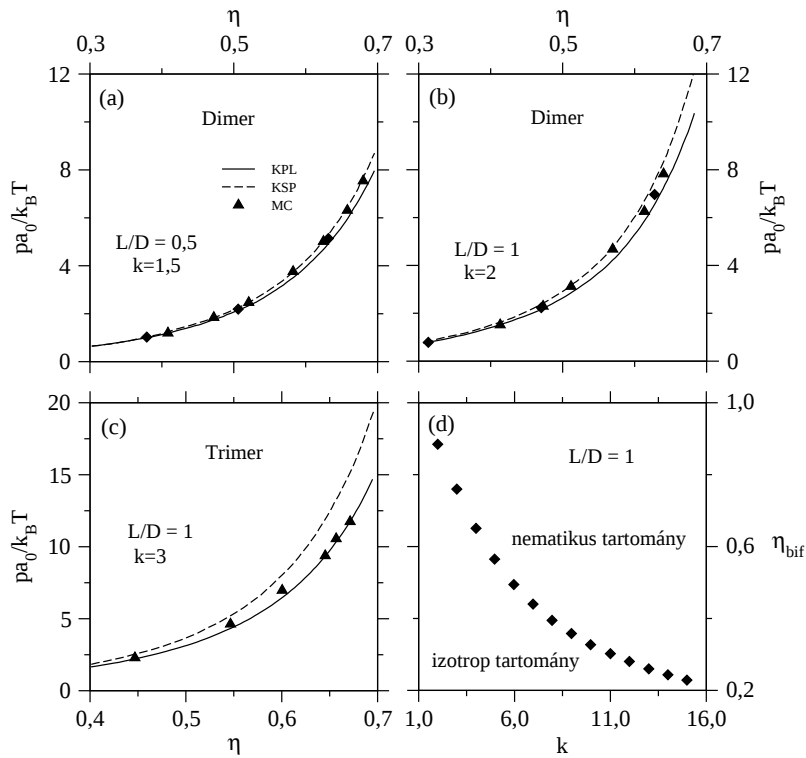
$$\frac{pa_0}{k_B T} = \frac{\eta + (s/2 - 1)\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (4.55)$$

egyenlettel adtuk meg, ahol $s = c_0^2/(2\pi a_0)$ az ún. alakí tényező, felhasználva, hogy c_0 a részecskék kerülete, a_0 pedig a területe. A 4.8(a-c) ábrákon látható, hogy a Parsons–Lee-elmélet még az izotrop fázisban ($\eta < \eta_{bif}$) is pontosabban megadja az egyensúlyi nyomást, mint a SP elmélet. A nyújtottság növekedésével PL elmélet pontossága egyre jobb lesz, a SP

elmélet nem alkalmas a nematikus fázis ($\eta > \eta_{bif}$) nyomásának számítására. Mivel szimulációs adataink alapján elég bizonytalan a másodrendű átalakulási kitöltési tényező meghatározása, ezért a 4.8(d) ábrán csak a PL elméletből származó adatokat tüntettük fel.

A merev ellipszisek rendszere a 2D szférikus hengerekhez hasonlóan másodrendű fázisátmenetet mutat, a 2D Parsons–Lee-elmélet ezen rendszerre történt alkalmazását [23] publikációnkban mutattuk be.

A 2D-ös konvex testekre (síkidomokra) kidolgozott PL elméletünk sikerén fellelkesülve azt kétdimenziós konkáv síkidomokra is kiterjesztettük. Ilyen típusú részecskék közül csak olyan, egymásba tolt korongokból álló síkidomokkal (fused hard discs, FHD) foglalkoztunk, amelyekben az összetevő korongok centrumai egymástól egyenlő távolságra vannak, és egy egyenesen helyezkednek el. Ezek közül csak a két (dimer), illetve három (trimer) korongból álló láncokra mutatunk be eredményeket.



4.9. ábra. a-c) Kétdimenziós dimer és trimer részecskék alkotta fluidum nyomása: a kiterjesztett Parsons–Lee (KPL) és a kiterjesztett skálázott részecske (KSP) elméletek MC szimulációs adatokkal való összehasonlítása. Az MC szimulációs adatokat Talbot és Tildesley (1985), valamint Goulding és Rigby (1992) munkáiból vettük. d) A másodrendű izotrop–nematikus fázisátmenet átalakulási (bifurkációs) kitöltési tényezője a $k = 1 + (m - 1)L/D$ nyújtottság függvényében m korongból (körből) álló láncok rendszerére.

Konkáv síkidomok alkotta kétdimenziós fluidumok esetén az egymással ütköző részecskék nagyobb területű részecskéknek érzékelik egymást, mint a tényleges területük. Ez azt eredményezi, hogy ezzel a nagyobb területtel lesz arányos a fluidum nyomása. Konkáv síkidomokra a PL elméletet az ún. effektív terület (a_{eff}) bevezetésével módosítottuk. A konkáv részecskék effektív területe alatt egy adott részecske körüli azon területet értjük, ami egy másik részecske tetszőleges pontja számára az átlapolódás tiltása miatt elérhetetlen. Ezen

új mennyiség bevezetésével az effektív kitöltési tényező

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{a_{\text{eff}}}{a_0} \eta. \quad (4.56)$$

Ennek megfelelően egy adott η kitöltési tényezőnél a PL elmélet formuláiban η helyett a nagyobb η_{eff} kitöltési tényezővel számolunk. Természetesen konkáv részecskékre az SP elméletből adódó (4.55) állapotegyenlet is skálázásra szorul (Boublik (1988)). A 4.9 ábrán a konvex dimer és trimer részecskék kiterjesztett Parsons-Lee (KPL) elmélet alapján számolt egyensúlyi nyomásait a megfelelő MC szimulációs eredményekkel hasonlítjuk össze. A részletekkel itt nem foglalkozunk, azok [22] publikációinkban megtalálhatók. A D átmérőjű korongok (körök) centrumainak távolságát L jelöli, így az $L/D \leq 1$ hányados a korongok egymásba nyomására jellemző. A 4.9(d) ábra alapján látható, hogy a másodrendű izotrop-nematikus fázisátalakulás még trimerek esetén is csak az $0,7 < \eta$ tartományban jön létre, így a 4.9(a-c) ábrákon csak az izotrop fázisok viselkedését hasonlíthattuk össze. Megfigyelhető, hogy a nyújtottság növekedésével a kiterjesztett Parsons-Lee-elmélet egyre jobb egyezést mutat a szimulációs adatokkal, és pontosabb a megfelelő KSP elméletnél.

4.5.3. Potenciálvölgyel körülvett ellipszisek fázisdiagramja

Ebben az alfejezetben [23] publikációnk alapján olyan 2D rendszert vizsgálunk, amelyben az ellipszisek között ható taszító erők mellett vonzó kölcsönhatások is megjelennek. A taszító kölcsönhatások szabadenergia-funkcionálját a PL közelítéssel vesszük figyelembe, felhasználva, hogy az ellipszisek rendszere az alábbi geometriai paraméterekkel jellemezhető:

$$a_0 = \frac{\pi}{4} \sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}, \quad a_{\text{excl}}(\phi_1, \phi_2) = \frac{\pi}{2} \sigma_{\parallel} \sigma_{\perp} (1 + K(\phi_1 - \phi_2)), \quad k = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}, \quad (4.57)$$

ahol $\sigma_{\parallel}$ az ellipszis nagytengelyét, $\sigma_{\perp}$ pedig kistengelyét jelöli. A kizárási terület kifejezését zárt alakban először Schlacken és mtsai (1998) adták meg

$$K(\phi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dt \sqrt{(\cos \phi \cos t - k \sin \phi \sin t)^2 + ((1/k) \sin \phi \cos t + \cos \phi \sin t)^2}. \quad (4.58)$$

A vonzó kölcsönhatást a derékszögű potenciálvölgy modellhez hasonlóan (lásd (1.32) egyenlet) definiáljuk, részecskéinket egy vonzó potenciálvölgyel vesszük körül:

$$w_{\text{att}}(\mathbf{r}_{12}, \phi_1, \phi_2) = \begin{cases} -\epsilon_{SW} & , \quad \sigma(\phi_{12}, \phi_1, \phi_2) \leq r_{12} \leq \sigma_{SW} \\ 0 & , \quad \sigma_{SW} < r_{12}, \end{cases} \quad (4.59)$$

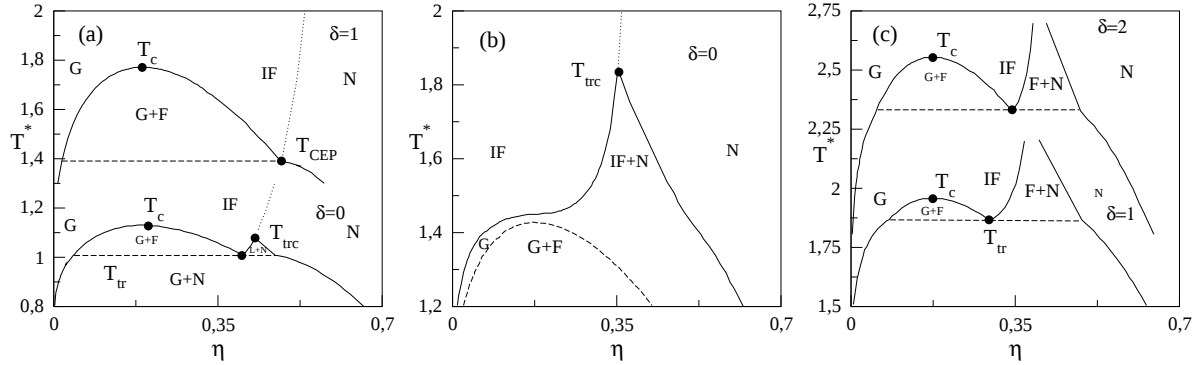
ahol ϕ_1 az 1-es, ϕ_2 a 2-es részecske orientációját jellemző szög, $\mathbf{r}_{12}$ a két részecske centrumát összekötő helyvektor, ϕ_{12} pedig annak irányszöge, $\sigma(\phi_{12}, \phi_1, \phi_2)$ a részecskék kétdimenziós érintkezési távolsága. Mivel a taszító kölcsönhatást a PL elmélet jól leírja, célszerű a merev ellipszisek rendszerét referenciarendszernek választani, a vonzó w_{att} kölcsönhatást pedig perturbációként kezelni. A perturbációs szabadenergia-funkcionál járulékát Moffat és Kozak (1971) nyomán a

$$\frac{F_{PT}[\alpha(\phi)]}{Nk_B T} = -\frac{1}{2}\rho \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int d\phi_1 d\phi_2 d^2 r_{12} \alpha(\phi_1) \alpha(\phi_2) g_0(\mathbf{r}_{12}, \phi_1, \phi_2) f_M(\mathbf{r}_{12}, \phi_1, \phi_2) \quad (4.60)$$

egyenlettel adtuk meg, ahol g_0 a referenciarendszerként használt merev ellipszisek párkorrelációs függvénye, amelyre a konkrét számításoknál a módosított átlagtér közelítést használtuk, azaz a párkorrelációs függvényt a megfelelő Boltzmann-faktorral helyettesítettük

$$g_0(\mathbf{r}_{12}, \phi_1, \phi_2) \simeq \exp(-\beta w_{ref}(\mathbf{r}_{12}, \phi_1, \phi_2)) = \Theta(r_{12} - \sigma(\phi_1, \phi_2)). \quad (4.61)$$

A (4.60) egyenletben f_M a perturbációs vonzó kölcsönhatással adott Mayer-függvényt jelöli. Az ellipszis referenciarendszer geometriai tulajdonságainak felhasználásával a (4.60)



4.10. ábra. Potenciálvölgyvel körülvett ellipszisek fázisdiagramja különböző k nyújtottságoknál és $\delta = (\sigma_{sw} - \sigma_{\parallel})/\sigma_{\perp}$ paramétereknél. a) $k = 4$, $\delta = 0$ és $\delta = 1$. b) $k = 6$, $\delta = 0$. c) $k = 6$, $\delta = 1$ és $\delta = 2$. (A fázishatár görbéket folytonos vonal, a kritikus vonalat (CL) pontozott vonal jelöli. A nematikus fázist N , a gőzfázist G , az izotrop folyadékfázist IF , a megfelelő kétfázisú tartományokat $IF + N$, illetve $G + F$ jelölik.)

egyenlettel adott perturbációs szabadenergia-funkcionál az alábbi alakba írható:

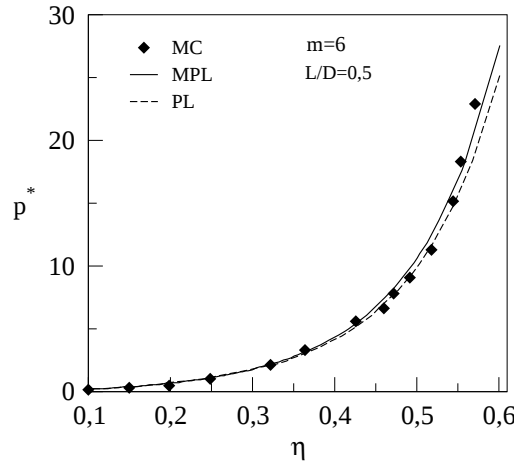
$$\frac{F_{PT}[\alpha(\phi)]}{Nk_B T} = 2\eta(1 - \exp(\epsilon_{SW}/k_B T)) \times \left(\frac{\sigma_{SW}^2}{\sigma_{\parallel}\sigma_{\perp}} - \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_1 d\phi_2 \alpha(\phi_1) \alpha(\phi_2) (1 + K(\phi_1 - \phi_2)) \right). \quad (4.62)$$

A referencia és perturbációs szabadenergia-funkcionálok összegét $\alpha(\phi)$ szerint minimalizálva juthatunk az egyensúlyi orientációs eloszlásfüggvényhez. A kémiai potenciál és nyomás származtatása után a fázisegyensúlyi görbéket a szokásos módon számoltuk. Eredményeinket [23] publikációnk alapján a 4.10 ábrán mutatjuk be. A vonzó potenciál fázisdiagramokra gyakorolt hatását a $\delta = (\sigma_{sw} - \sigma_{\parallel})/\sigma_{\perp}$ paraméter változtatásával tanulmányoztuk. A redukált hőmérsékletet a $T^* = k_B T / \epsilon_{SW}$ összefüggéssel definiáljuk. Véges δ (és ϵ_{SW}) esetén a $T \rightarrow \infty$ határesetben – függetlenül a vonzás hatótávolságától – visszanyerjük a merev ellipszisek rendszerét, mivel a (4.62) egyenlet járuléka ebben az esetben zérushoz tart. A 4.10(a) ábrán a $k = 4$ nyújtottságú ellipszisek fázisdiagramjait a $\delta = 0$ és $\delta = 1$ estre mutatjuk be. A $\delta = 0$ választással három elsőrendű és egy másodrendű fázisátmenettel találkozunk. Az ábra alsó részén látható, hogy kis vonzó kölcsönhatás esetén az izotrop - nematikus fázisátalakulás elsőrendűvé alakul, ami aztán a hőmérséklet növekedésével a trikritikus hőmérséklet (T_{trc}^*) felett ismét másodrendű lesz. Az ábrán szintén megfigyelhetők az elsőrendű izotrop folyadék-gőz és a nematikus folyadék - gőz egyensúlyok. A vonzó kölcsönhatás növelésével ($\delta = 1$, az ábra felső része) az izotrop folyadék-gőz egyensúly stabilizálódik, az elsőrendű izotrop

folyadék - nematikus fázisegyensúly egy kritikus végpont (T_{CEP}^*) kialakulásával megszűnik. Az ábrán jól megfigyelhető a folyadék-gőz egyensúly kritikus hőmérsékletének δ paraméterrel való növekedése. Az ellipszisek nyújtottságának növekedésével kis vonzó kölcsönhatás esetén a 4.10(b) ábrán látható módon a folyadék-gőz egyensúly metastabillá válik, az elsőrendű izotrop fluidum - nematikus fluidum átalakulás pedig tovább erősödik. Ha ilyen nyújtottság mellett a 4.10(c) ábrán látható módon növeljük a vonzóerők szerepét, akkor az ismét stabilizálja az izotrop folyadék-gőz egyensúlyt. Elmondhatjuk, hogy a vonzó kölcsönhatás megjelenése rendkívül változatossá teszi a 2D ellipszisek fázisdiagramjait, amelyek enélkül csak másodrendű izotrop-nematikus fázisátalakulást mutatnak. Megjegyezzük, hogy a potenciálvölgygel körülvett ellipszisek fázisdiagramjainak topológiája sok hasonlóságot mutat a dipoláris fluidumok fázisdiagramjaival.

4.5.4. Módosított Parsons–Lee-elmélet merevgömbökből álló láncokra

A parciálisan egymásba nyomott merevgömbökből álló láncok tulajdonságainak vizsgálata az utóbbi évek statisztikus termodinamikai kutatásainak egyik fontos területe. Ez annak köszönhető, hogy ezek a fluidumok referenciarendszer szerepét játszhatják a polimerek és más láncmolekulák alkotta rendszerek leírásában. Nagy nyújtottság esetén az ilyen fluidumok nematikus fázist is mutatnak (Williamson és Jackson (1998)). A kétdimenziós rendszerekre kapott eredményeink alapján (lásd 4.5.2 fejezet) célszerűnek látszott megvizsgálni, hogy vajon a módosított Parsons-Lee (MPL) elmélet alkalmas-e a háromdimenziós láncok leírására. Ide vonatkozó eredményeinket [24] publikációnk alapján foglaljuk össze. A PL -féle (4.32)



4.11. ábra. Lineáris merevgömb-lánc ($m = 6$) fluidum nyomása $L/D = 0,5$ redukált centrum távolságra, a kitöltési tényező függvényében. ($p^* = pv_0/(k_B T)$, a MC szimulációs adatokat Whittle és Masters (1991) munkájából vettük.)

szabadenergia-funkcionál kitöltési tényezőjében az $\eta = Nv_0/V$ kifejezésnek megfelelően a részecskék v_0 térfogata jelenik meg. Az m darab D átmérőjű L centrum távolságú merevgömb alkotta lineáris láncra ez a sajátterfogata

$$v_0 = \frac{\pi}{6} D^3 \left[1 + \frac{(m-1)}{2} \left(3 \frac{L}{D} - \left(\frac{L}{D} \right)^3 \right) \right]. \quad (4.63)$$

A kétdimenziós rendszereknél bevezetett effektív terület háromdimenziós megfelelője az effektív térfogat

$$v_{\text{eff}} = \frac{\pi}{6} D^3 \left[1 + (m-1) \left(3 \frac{L}{D} - \left(\frac{L}{D} \right)^3 - 3 \left(1 - \left(\frac{L}{2D} \right)^2 \right)^{1/2} \arcsin \left(\frac{L}{2D} \right) \right) \right]. \quad (4.64)$$

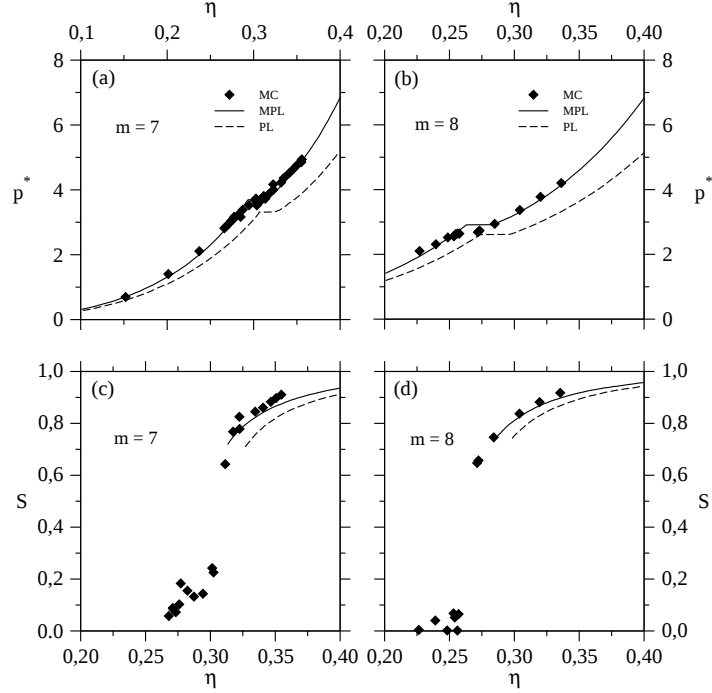
A módosított Parsons-Lee (MPL) elméletben a kitöltési tényezőt az $\eta = N v_{\text{eff}}/V$ összefüggés alapján számoljuk. A nyújtottságot a 2D esetnek megfelelően $k = 1 + (m-1)L/D$ összefüggés adja meg. A láncok kizárási térfogatára először Boublik (1981) adott meg egy közelítő formulát, ami csak z numerikus értékében különbözik a Williamson és Jackson (1995) által javasolt egzakt egyenlettől

$$v_{\text{exc}}(\omega_1, \omega_2) = \frac{v_0}{m} (11m - 3 + z(m-1)^2 |\sin \gamma(\omega_1, \omega_2)|). \quad (4.65)$$

Williamson és Jackson (1998) szimulációs eredményeivel összehasonlítva [24] publikációnkban megmutattuk, hogy $m = 6$, $L/D = 0,5$ lineáris láncokra a PL és a MPL elméletek a 4.11 ábrán látható módon egyaránt pontosak. Ez az eredmény nem meglepő, hiszen a gömbök ilyen nagymértékű egymásba tolása esetén a láncok saját és effektív térfogata alig különböznek egymástól, a láncok gyakorlatilag szférikus hengereknek tekinthetők. Ennél a nyújtottságnál ($k = 3, 5$) még nem jön létre izotrop-nematikus fázisátalakulás, így a 4.11 ábrán látható eredmények izotrop fázisra vonatkoznak. (Szférikus hengerek rendszerében Bolhuis és Frenkel (1998) szimulációs adatai szerint csak $4, 7 < k$ nyújtottság esetén alakul ki nematikus fázis.) Williamson és Jackson (1998) stabil izotrop-nematikus átalakulást $m = 7$ és $m = 8$ szegmensből álló láncnál $L/D = 1$ esetén találtak. Ezek a paraméterek $k = 7$ és $k = 8$ nyújtottságoknak felelnek meg. Ezekre a rendszerre vonatkozó elméleti eredményeinket a megfelelő MC szimulációs adatokkal összehasonlítva a 4.12 ábrán mutatjuk be. Az ábrák a nyomások mellett a megfelelő fázisok rendparamétereit (S) is szemléltetik. A 4.12(a,b) ábrán az elméleti görbéken a $p^* = \textit{konstans}$ szakaszok az elsőrendű izotrop-nematikus átalakulás következményei. Jól látható, hogy az általunk javasolt MPL elmélet sokkal jobb egyezést mutat a szimulációs adatokkal, mint a PL elmélet. A 4.12(c,d) ábrákon láthatóan az S rendparaméter kitöltési tényező függése szintén az MPL elméletet igazolja. Ide vonatkozó [24] publikációnkban megmutattuk, hogy a módosított Parsons-Lee-elmélet ezt a tulajdonságát $k = 20$ nyújtottságú láncokig megőrzi (Varga (2000)).

4.5.5. Derékszögű potenciálvölgyel körülvelt konvex testek

A 4.5.3 fejezetben láthattuk, hogy a kétdimenziós konvex alakzatok fázisdiagramjait alapjaiban megváltoztatja egy vonzó kölcsönhatás megjelenése. A továbbiakban [25] publikációnk alapján a Parsons-Lee-elmélet egy kiterjesztését mutatjuk be potenciálvölgyel körülvelt konvex testekre. Evans és mtsai (1990) nyomán a kölcsönhatási párpotenciált az (1.33) egyenlettel definiáltuk. A kölcsönhatási párpotenciál két paraméterének, a nyújtottságnak és a vonzó kölcsönhatás hatótávolságának változtatásával két jól ismert határesetet különböztetünk meg; a vonzó kölcsönhatás kikapcsolásával visszanyerjük a konvex merev test modellt, a nyújtottság egységnyinek választásával a merevgömb derékszögű potenciálvölgy modellhez jutunk. Az általánosított viriál-elmélet (4.28) egyenletéből kiindulva [25] publikációnkban megmutattuk, hogy a (1.33) párpotenciállal definiált rendszer többlet



4.12. ábra. a,b) Lineáris merevgömb-lánc fluidumok nyomása a kitöltési tényező függvényében. c,d) Lineáris merevgömb-lánc fluidumok rendparamétere a kitöltési tényező függvényében. (A redukált centrum távolság minden esetben $L/D = 1$ és $p^* = pv_0/(k_B T)$. Az $m = 7$ -tagú láncok esetén a MC szimulációs adatokat Whittle és Masters (1991), az $m = 8$ -tagú láncokra pedig Fynewever és Yethiraj (1998) munkáiból vettük.)

szabadenergia-funkcionálja az alábbiak szerint írható:

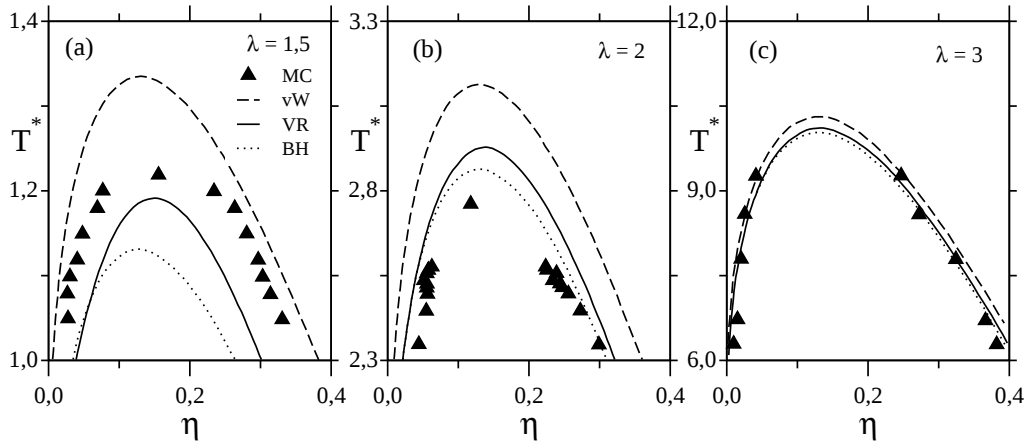
$$\frac{F_{exc}[\alpha(\omega)]}{Nk_B T} = \frac{1}{24v_0} \int \int \int d\omega_{12} d\omega_1 d\omega_2 f(\eta, T, [\sigma_{SW}/\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)]) \sigma^3(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) \quad (4.66)$$

felhasználva, hogy

$$f(\eta, T, [\sigma_{SW}/\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)]) = \frac{F_{exc}^{SW}}{Nk_B T} = 4 \int_0^\eta d\eta' (g(1, \eta') + (1 - \exp(\epsilon_{SW}/k_B T))) \times g(\sigma_{SW}/\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2), \eta') (\sigma_{SW}/\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2))^3 \quad (4.67)$$

a kontakt távolsággal átskálázott derékszögű potenciálvölgy fluidum redukált többlet szabadenergiája. A (4.66) és (4.67) egyenletek rendszere konvex test határesetben ($\epsilon_{SW} \rightarrow 0$) visszaadja a megfelelő PL egyenletet, míg szférikus merev test, azaz merevgömb határesetben ($\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \rightarrow \sigma_{HS}$) a derékszögű potenciálvölgy fluidum szabadenergiáját eredményezi. Az általános (a két határátmenet közötti) eset tárgyalásához a derékszögű potenciálvölgy fluidum szabadenergiájára van szükségünk, hogy azt a (4.67) egyenlethez hasonlóan σ_{SW} és $\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$ ismeretében átskálázhassuk. Az izotrop potenciálvölgy fluidum szabadenergiájára azonban csak különböző rendű közelítések ismertek a szakirodalomban. Ugyan elméletek tekintetében a bőség zavarával küszködünk, olyan elméletek, amelyek tetszőleges paraméterek választása mellett is jó eredményeket szolgáltatnának, nincsenek. Az átlagtér elméletek módosításával, analitikus eredmények terén del Rio és mtsai érték el jelentős eredményeket (Del Rio

és Lira (1987), Benavides és mtsai (1991), Gil-Villegas és Del Rio (1993), Gil-Villegas és mtsai (1996)). A derékszögű potenciálvölgy fluidum szabadenergiája függ az ún. völgy szélesség paraméterétől $\lambda = \sigma_{SW}/\sigma_{HS}$, ami a konvex testekre való átskalázás során $\lambda = \sigma_{SW}/\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$ alakban jelenik meg a (4.67)-ben alkalmazandó közelítésében. A közelítő elméletek alkalmazása során szükségünk van az érintkezési távolság ($\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$) ismeretére is, ami csak a merev gauss-testekre ismert egzakt módon (Schlacken és mtsai (1998)). Más testekre, mint pl. a szférikus hengerekre, ellipszoidokra az érintkezési távolság kiszámítására csak bonyolult algoritmusok léteznek (Allen és mtsai (1993)). Ezen matematikai nehézségeket kiküszöbölendő, a potenciálvölgy fluidum szabadenergiájára olyan egyenleteket kerestünk, amelyek λ -t csak nullad- és harmadrendben tartalmazzák. (Az (4.66) és (4.67) egyenletek alapján látható, hogy a λ^3 -el arányos tagokban kiesik a $\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$ függés, míg a λ -tól független tagok a kizárási térfogattal lesznek arányosak.) Ebbe a szabadenergia kategóriába tartoznak a már említett átlagtér elméletek, amelyek szerint a vonzó kölcsönhatási járulék $(\lambda^3 - 1)$ -el arányos. Bizonyos egyszerűsítő feltételek alkalmazása mellett ide sorolható a potenciálvölgy fluidumok Barker–Henderson-féle perturbációelmélet alapján származtatott szabadenergia kifejezése is (Ponce és Renon (1976), Aim és Nezbeda (1983)). A továbbiakban a részletek mellőzésével ismertetjük azt a három szabadenergia közelítést, amelyeket [25] publikációnkban a potenciálvölgy körülvevő ellipszoidok fázisegyensúlyának számítására alkalmaztunk. A 4.67 egyenlet



4.13. ábra. A derékszögű potenciálvölgy fluidum folyadék-gőz egyensúlyi görbéi különböző λ paramétereknél. (A háromszög alakú szimbólumok Vega és mtsai (1992) és Benavides és mtsai (1991) Monte Carlo szimulációs eredményeit mutatják. A redukált hőmérséklet definíciója: $T^* = k_B T / \epsilon_{SW}$.)

van der Waals (vW) közelítésben az alábbi alakba írható:

$$\frac{(F_{exc}^{SW})_{vW}}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + 4\eta(1 - \exp(\epsilon_{SW}/k_B T))(\lambda^3 - 1). \quad (4.68)$$

A (4.68) egyenletben a $\lambda = \sigma_{SW}/\sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$ helyettesítést elvégezve, majd azt (4.66), (4.67) egyenletekbe írva szabadenergia-funkcionálunk van der Waals (vW) közelítését kapjuk. A Barker–Henderson-féle perturbációelmélet felhasználásával nyert (BH) második szabadenergia kifejezésünk

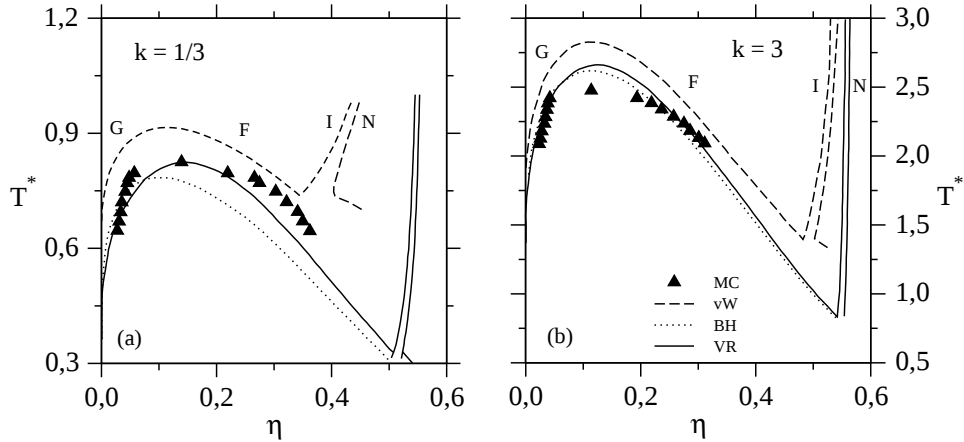
$$\frac{(F_{exc}^{SW})_{BH}}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} - \frac{\epsilon_{SW}\eta}{k_B T} \left[\frac{1 - c}{2c\eta} + 4\lambda^3 \right] - \frac{2\eta\epsilon_{SW}^2}{(k_B T)^2 c} \left[\lambda^3 - \frac{\eta + 2}{2} \left(\frac{1 - \eta}{2\eta + 1} \right)^3 \right], \quad (4.69)$$

ahol $c = k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ a merevgömb-fluidum dimenziómentes kompresszibilitási tényezője. Az általunk használt harmadik, egyben utolsó szabadenergia összefüggés a Gil-Villages és Del Rio (1993) szerzőpáros (VR) szintén analitikus formulája

$$\frac{(F_{exc}^{SW})_{VR}}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} - \frac{\epsilon_{SW}\eta}{k_B T} \left[\frac{1 - c}{2c\eta} + 4\lambda^3 \right] - \frac{2\eta\epsilon_{SW}^2}{(k_B T)^2 c^2} (\lambda^3 - 1) (\exp(\epsilon_{SW}/k_B T) - 1 - \epsilon_{SW}/k_B T). \quad (4.70)$$

Az (4.66) és (4.67) egyenletekből és a fenti három szabadenergia formulából az előzőekben ismertetett módon határoztuk meg az egyensúlyi orientációs eloszlásfüggvényt, majd a fázisegyensúlyok vizsgálatához szükséges nyomást és kémiai potenciált.

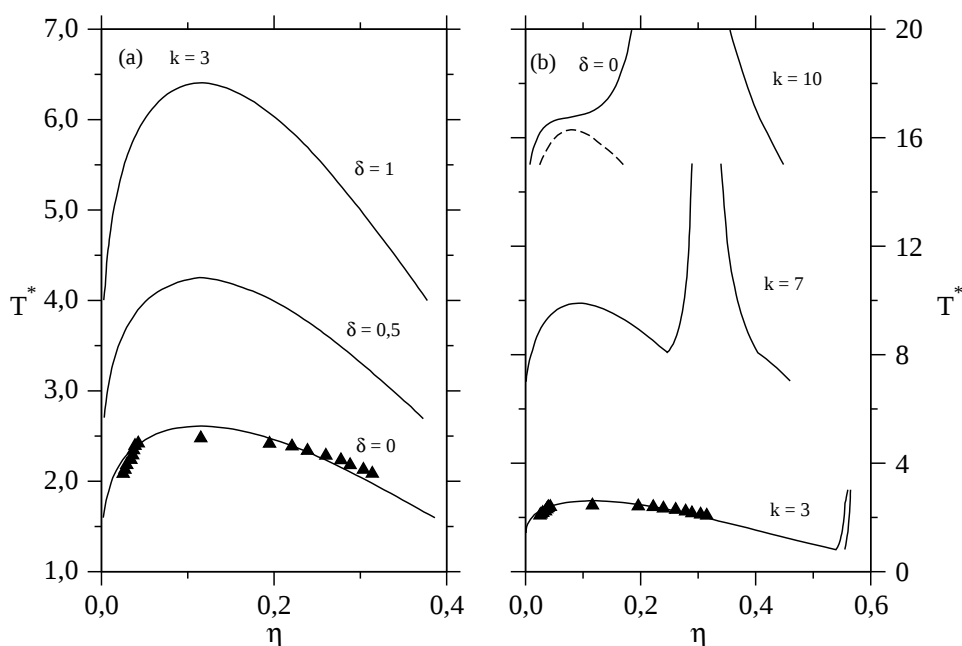
A továbbiakban az előzőekben ismertetett három közelítést alkalmazzuk potenciálvölgygel körbevett ellipszoidokra. Először bemutatjuk a $k = 1$ nyújtottságú merevgömb határesetet, majd a $k = 1/3$ és $k = 3$ oblát, illetve prolát forgási ellipszoidokra nyert eredményeket. A 4.13 ábrán a potenciálvölgygel körbevett merevgömbök folyadék-gőz egyensúlyi görbéit mutatjuk be. A legnagyobb ($\lambda = 3$) völgy szélesség esetén mindegyik elmélet jó közelítést ad, mivel nagy λ -nál a magasabb viriálegyütthetők járuléka elhanyagolható. Emiatt lesz egzakttá a van der Waals elmélet a végtelen hatótávolságú, de infinitézimálisan kicsi völgy mélységű potenciál-völgy fluidumra. Mint az a 4.13(b) ábrán látható $\lambda = 2$ esetre a vW-elmélet már nem ad jó közelítést, a kritikus pontot is jelentősen túlbecsüli. A másik két közelítés sem mondható túl jónak, bár a szimulációs pontokhoz közelebbi görbéket produkálnak. A legrövidebb ($\lambda = 1,5$) vonzó tartományú esetre a VR egyenlet adja a legjobb közelítést. A továbbiakban a SW ellipszoidokra vonatkozó eredményeinket mutatjuk be. A vonzó



4.14. ábra. Szférikus potenciálvölgygel körbevett a) oblát b) prolát ellipszoidok fázisdiagramja $\delta = 0$ paraméternél. (G a gőz, F a folyadék és N a nematikus fázist jelöli. I -vel az izotrop-nematikus egyensúly izotrop folyadékfázisát hangsúlyozzuk. A Monte Carlo szimulációs adatokat Miguel és Allen (1992) publikációjából vettük. A redukált hőmérséklet definíciója: $T^* = k_B T / \epsilon_{SW}$.)

kölcsönhatás hatótávolságának jellemzésére a potenciálvölgygel körbevett ellipsziseknél már definiált $\delta = (\sigma_{SW} - \sigma_{\parallel}) / \sigma_{\perp}$ paramétert használjuk. A $k = 1/3$ és $k = 3$ nyújtottságú ellipszoidok fázisdiagramjait $\delta = 0$ -nál a 4.14 ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a merev ellipszoidokra jellemző izotrop-nematikus fázisátalakulás mellett egy bizonyos hőmérsékleti tartományban a folyadék-gőz egyensúly is megtalálható. A $k = 3$ nyújtottságú prolát ellipszoidokra a folyadék-gőz egyensúlyi adatok a BH és a VR elméletek esetén is jól

egyeznek a szimulációs adatokkal. A vW elmélet ismét lényegesen túlbecsüli a kritikus hőmérsékletet. A három elméleti közelítés közötti különbség a 4.14(a) ábrán láthatóan a $k = 1/3$ nyújtottságú oblát ellipszoidoknál válik szembetűnővé. A kritikus pont körüli tartományban a VR elmélet tekinthető a legjobbnak. A folyadék-gőz egyensúlyi görbék közti leglényegesebb különbség az, hogy ugyanakkora vonzás tartományra ($\delta = 0$) a kritikus hőmérséklet a prolát rendszerre lényegesen nagyobb, mint az oblátra. Ez azzal magyarázható, hogy $\delta = 0$ esetén a prolát ellipszoidoknál nagyobb "vonzásért felelős térfogat" van a merev ellipszoid és a vonzás által bezárt tartomány között, mint oblát ellipszoidoknál, így az oblát részecskékre a vonzó kölcsönhatás kondenzáló hatása is kevésbé érvényesül. Mind a prolát, mind az oblát ellipszoidok vW elméletből származtatott izotrop-nematikus



4.15. ábra. a) Potenciálvölgyel körbevett $k = 3$ nyújtottságú ellipszoidok folyadék-gőz egyensúlyi görbéi a δ paraméter függvényében. b) Potenciálvölgyel körbevett ellipszoidok fázisdiagramja a nyújtottság függvényében $\delta = 0$ paraméterre. (Mindkét ábra a BH elmélet alapján készült. A szimbólumok Miguel és Allen (1992) MC szimulációs eredményeit mutatják. A redukált hőmérséklet definíciója: $T^* = k_B T / \epsilon_{SW}$.)

fázisegyensúlyi görbéi a hőmérséklet csökkenésével – szélesedő kétfázisú tartomány kíséretében – az alacsonyabb kitöltési tényezők felé tolnak el addig, amíg a hármaspontban össze nem érnek a folyadék-gőz egyensúlyi görbével. A BH és VR elméletből számolt izotrop-nematikus egyensúlyi görbék, amelyek egymással csaknem azonosak, azt mutatják, hogy a vonzó kölcsönhatás alig befolyásolja a merev ellipszoidok izotrop-nematikus átalakulási sűrűségeit, még a metastabil tartomány sem szélesedik ki számottevően. Miguel és Allen (1992) szimulációs adatai azt jelzik, hogy ezekre a rendszerekre az izotrop-nematikus átalakulás nagy kitöltési tényezőknél megy végbe, ami a BH és VR közelítések hatékonyságát valószínűsíti. Összességében elmondhatjuk, hogy az általunk javasolt három közelítés közül a VR elméleten alapuló bizonyult a leghatékonyabbnak. A 4.15(a) ábrán a $k = 3$ nyújtottságú ellipszoidok folyadék-gőz egyensúlyi görbéit mutatjuk be különböző δ értékekre. Az egyensúlyi adatokat

csak az a BH-közelítés alapján határoztuk meg, mivel hosszabb hatótávolságú vonzásokra mindegyik elmélet pontossága növekszik. Látható, hogy a vonzó kölcsönhatás kondenzáló hatása δ növekedésével erősödik, és magasabb hőmérsékleteken is létrejön fázisszeparáció. A 4.15(b) ábrán a vonzó kölcsönhatás relatív hatótávolságát rögzítve növeltük az ellipszoidok nyújtottságát. A $k = 3$ esethez viszonyítva $k = 7$ -nél a folyadék-gőz egyensúlyi tartomány a magasabb hőmérsékletek felé tolódik el, de az erősödő kizárási effektus az izotrop-nematikus átalakulást a kisebb sűrűségek felé tolja el. A $k = 10$ -es nyújtottságnál már a taszító kölcsönhatások dominálnak, a folyadék-gőz egyensúly metastabillá válik, és a rendszer csak izotrop-nematikus fázisátalakulást mutat.

4.5.6. A dipoláris Gay–Berne-fluidum fázisegyensúlya

A folyadékkristályos fázisokat is produkáló részecskék, molekulák nagy része esetén a részecskék alakja és a diszperziós kölcsönhatások mellett a részecskék permanens dipólusmomentumának köszönhetően a dipólus-dipólus kölcsönhatás is meghatározó szerepet játszik a fázisdiagramok kialakulásában. Az egyik legegyszerűbb molekuláris modell, amelyik mindkét kölcsönhatást figyelembe veszi, a dipoláris Gay–Berne-párpotenciál modell, amely értelmében

$$w_{DGB}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = w_{GB}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + w_{DD}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), \quad (4.71)$$

ahol w_{GB} a (1.38) egyenlettel definiált Gay–Berne (GB) párpotenciál, w_{DD} pedig az (1.44) dipólus-dipólus kölcsönhatási energia. Az apoláris GB fluidumok az izotrop gáz és folyadékfázisok mellett nematikus és szmektikus-A,B folyadékkristályos fázisokat is mutatnak (Miguel és mtsai (1990, 1991)). A témakör irodalmának részletes összefoglalását [26] munkánkban adtuk meg. A dipoláris Gay–Berne (DGB) fluidumra az első szimulációkat Satoh és mtsai (1996) végezték a Luckhurst és mtsai (1990) által nyújtott molekuláris paraméterek felhasználásával. Azt találták, hogy míg az izotrop-nematikus fázisegyensúlyt alig befolyásolja, addig a szmektikus A fázis stabilitását növeli a dipoláris kölcsönhatás. Berardi és mtsai (1997, 2000) átfogó szimulációs munkát végeztek longitudinális, illetve transzverzális dipólusokat tartalmazó GB molekulákra. Longitudinális centrális dipólusmomentummal bíró oblat részecskékre azt találták, hogy a nematikus fázis nem mutat polarizációt, de az ún. oszlopos (columnar) fázis gyenge ferroelektromos rendeződést ad. Ezen néhány irodalmi hivatkozással csak azt akartuk bemutatni, hogy a szimulációs eredmények alapján mennyire változatos a DGB fluidumok fázisdiagramja. A témakörre vonatkozó [26] publikációnk megjelenéséig a DGB fluidum fázisegyensúlyának elméleti vizsgálatával az irodalomban nem találkoztunk. (A fluidum modell elasztikus és szerkezeti tulajdonságait Zakharov és Romano (1998) és Zakharov és mtsai (1999). tanulmányozták.) A továbbiakban [26] publikációnk alapján bemutajuk a DBD fluidum fázisegyensúlyi viselkedésére nyert sűrűségfüggő elméleti eredményeinket. A térben is rendezett – szmektikus, illetve szilárd – fázisok vizsgálatával publikációnkban nem foglalkoztunk, így attól itt is eltekintünk. Elméleti számításaink – kétszeresen is alkalmazott – perturbációelméleti közelítésen alapulnak. A DGB fluidum szabadenergia-funkcionálját az (1.38) párpotenciálnak megfelelően az alábbiak szerint írhatjuk fel:

$$F_{DGB}[T, \eta, \alpha(\omega)] = F_{ID}[T, \eta, \alpha(\omega)] + F_{GB}[T, \eta, \alpha(\omega)] + F_{DD}[T, \eta, \alpha(\omega)]. \quad (4.72)$$

Eddig a kifejezés egzakt, de a jobboldali három tagból csak az ideális gáz F_{ID} szabadenergia-funkcionálja ismert, a másik két tag számításához további közelítéseket vezettünk be. A GB párpotenciált a Weeks–Chandler–Andersen-féle perturbációelméletnek megfelelően (lásd

1.3.3 fejezet), a LJ párpotenciálhoz hasonlóan, vonzó és taszító kölcsönhatások összegeként állítottuk elő

$$w_{rep}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} w_{GB}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + \epsilon(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2), & r_{12} < \sigma_m(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \\ 0, & r_{12} \geq \sigma_m(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \end{cases}, \quad (4.73)$$

$$w_{att}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} -\epsilon(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2), & r_{12} < \sigma_m(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \\ w_{GB}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2), & r_{12} \geq \sigma_m(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \end{cases}, \quad (4.74)$$

ahol $\sigma_m(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2)$ a GB párpotenciál orientáció függő minimuma. A (4.73) egyenlethez tartozó szabadenergia-funkcionált a Barker–Henderson módszerrel hőmérsékletfüggő érintkezési távolságú konvex testek szabadenergia-funkcionáljára lehetne leképezni, mi azonban nem ezt az utat választottuk, hanem egy újabb közelítéssel éltünk:

$$w_{rep}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \simeq w_{HGO}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{12} < \sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \\ 0 & , \quad r_{12} \geq \sigma(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \end{cases}, \quad (4.75)$$

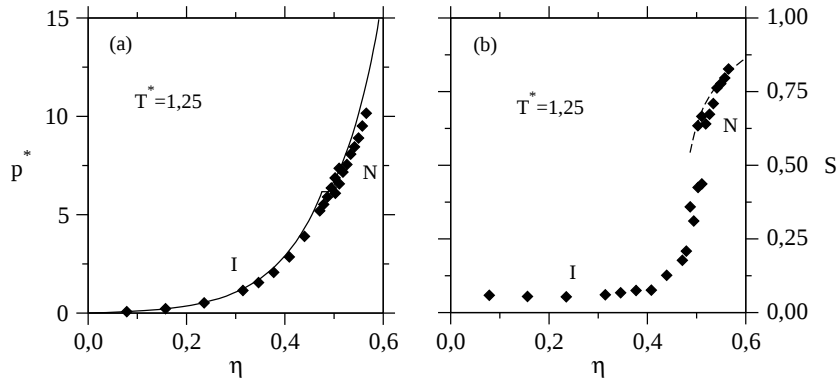
vagyis a w_{rep} párpotenciált a w_{HGO} az ún. "hard Gaussian overlap" (HGO) párpotenciállal közelítettük (Berne, Pechukas (1972)). A HGO párpotenciál nagyon jó közelítéssel írja le a merev ellipszoidok kölcsönhatását, azzal a kézenfekvő előnnyel, hogy a részecskék érintkezési távolsága az (1.40) egyenlettel analitikusan is adott. Ennek megfelelően a GB fluidum szabadenergia-funkcionáljára is igaz az alábbi közelítés:

$$F_{GB}[T, \eta, \alpha(\omega)] \simeq F_{HGO}[T, \eta, \alpha(\omega)] + F_{att}[T, \eta, \alpha(\omega)], \quad (4.76)$$

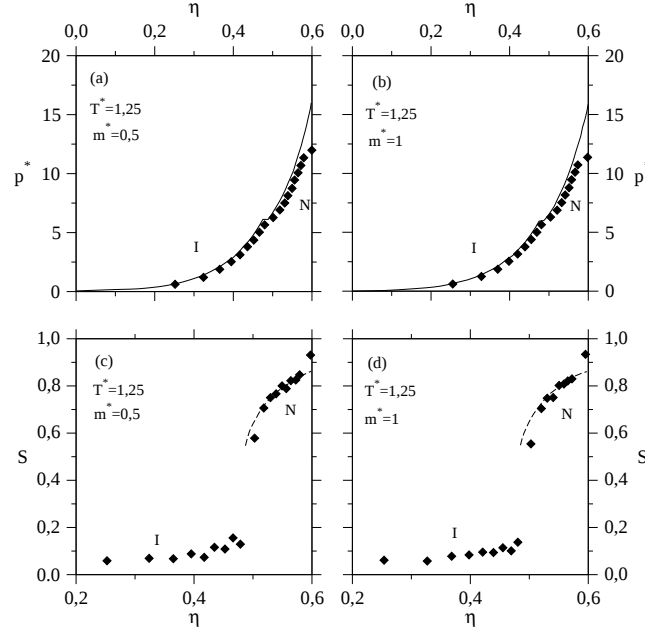
ahol F_{att} a vonzó párpotenciál (4.74) egyenlete által meghatározott perturbációs szabadenergia tag. A HGO többlet szabadenergia-funkcionál kiszámítására a a Parsons–Lee-elméletet használtuk

$$\frac{F_{HGO}[T, \eta, \alpha(\omega)]}{Nk_B T} = \frac{F_{HS}}{Nk_B T} \frac{(B_2)_{HGO}[T, \alpha(\omega)]}{(B_2)_{HS}}. \quad (4.77)$$

Megmutattuk, hogy a GB párpotenciál vonzó részét tartalmazó szabadenergia-funkcionál az



4.16. ábra. a) A Gay–Berne-fluidum egy izotrop-nematikus fázisátalakulást mutató nyomás izotermája a kitöltési tényező függvényében. b) Az izotermához tartozó rendparaméter a kitöltési tényező függvényében. (Ahol $T^* = k_B T / \epsilon_s$ a redukált hőmérséklet, $p^* = \beta p / v_0$ a redukált nyomás, $\eta = \rho v_0$ a kitöltési tényező, illetve v_0 egy részecske térfogata. A számításokat a $\kappa = 3$ és $\kappa' = 5$ GB paraméterekkel végeztük. A szimbólumok De Miguel és mtsai (1991) szimulációs eredményeit jelölik.)



4.17. ábra. A dipoláris Gay–Berne-fluidum nyomás izotermái és rendparaméterei a kitöltési tényező függvényében, különböző redukált dipólusmomentum értékeknél. a,c) $m^* = 0,5$, b,d) $m^* = 1$. ($m^* = m/(\epsilon_s \sigma_s^3)^{1/2}$, a többi paraméter értéke megegyezik a 4.16 ábránál mondottakkal. A szimbólumok Houssa és mtsai (1999a, 1999b) szimulációs eredményei.)

alábbi alakba írható:

$$\frac{F_{att}}{Nk_B T} = \frac{1}{2} \frac{\rho}{k_B T} \int \int d\omega_1 d\omega_2 \xi(\omega_1, \omega_2) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2), \quad (4.78)$$

ahol $\xi(\omega_1, \omega_2)$ egy a vonzó párpotenciál integrálját tartalmazó függvény. A dipólus-dipólus kölcsönhatást tartalmazó szabadenergia-funkcionált a másodrendű viriálegyüttható szintjén közelítettük

$$\frac{F_{DD}[T, \eta, \alpha(\omega)]}{Nk_B T} = \rho B_{DD}[T, \alpha(\omega)], \quad (4.79)$$

felhasználva, hogy

$$B_{DD}[T, \alpha(\omega)] = -\frac{1}{2} \int \int \int dr_{12}^3 d\omega_1 d\omega_2 f_M(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2), \quad (4.80)$$

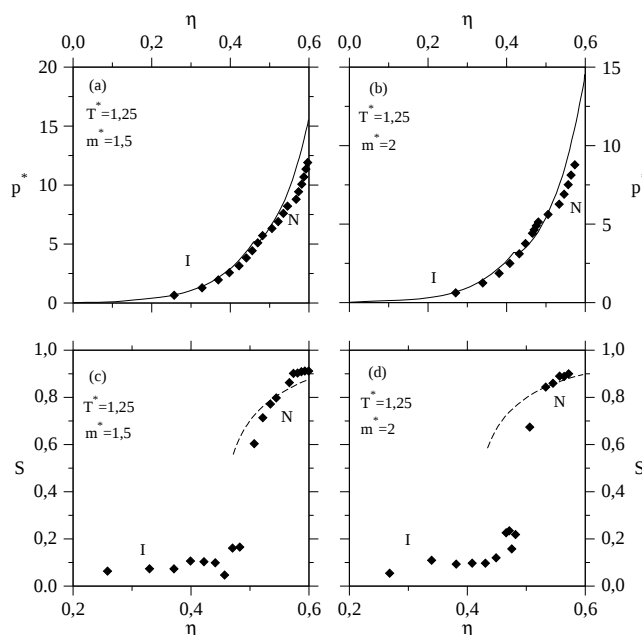
ahol f_M a dipólus-dipólus kölcsönhatással definiált Mayer-függvény. A dipólus-dipólus kölcsönhatás hosszútávú korrekciójának számítása során a 3.3.6 fejezetben ismertetett módon jártunk el. Végül a (4.72) DBG szabadenergia-funkcionál konkrét számítások során alkalmazott közelítése

$$\frac{F_{DGB}[T, \eta, \alpha(\omega)]}{Nk_B T} = \frac{F_{id}[T, \eta, \alpha(\omega)]}{Nk_B T} + \frac{F_{HGO}[T, \eta, \alpha(\omega)]}{Nk_B T} + \frac{F_{att}[T, \eta, \alpha(\omega)]}{Nk_B T} + \rho B_{DD}[T, \alpha(\omega)]. \quad (4.81)$$

A továbbiakban a (4.81) szabadenergia-funkcionál minimalizálása után, a korábbiakban már ismertetett módon nyert eredményeinket mutatjuk be. A 4.16(a) ábrán először a GB fluidum

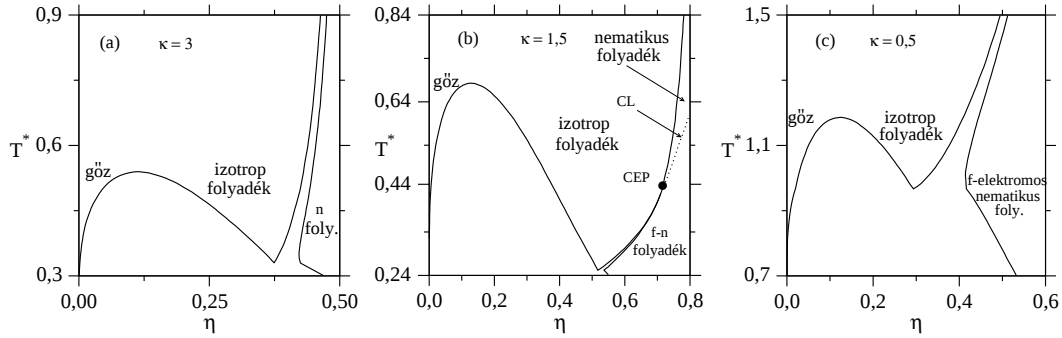
($m^* = 0$) egy nyomás izotermáját és a hozzá tartozó rendparamétert – a megfelelő szimulációs adatokkal összehasonlítva – mutatjuk be. A nyomás izotermán a $p^* = 6,17$ redukált nyomásnál jól látható az elsőrendű izotrop-nematikus fázisátalakulás, az elméleti számításból származó folytonos görbe jól egyezik a diszkrét szimulációs adatokkal, ami közelítéseink jóságát igazolja. Az elsőrendű fázisátmenetet legmarkánsabban a rendparaméter kitöltési tényező függése, vagyis a 4.16(b) ábra mutatja be. Látható, hogy a nematikus fázisban itt is jó az elmélet és a szimulációs adatok közti egyezés. Sajnos a szimulációs adatok az izotrop fázisban is mutatnak némi rendeződést, holott nyilvánvaló, hogy ott $S = 0$ a rendparaméter értéke. A 4.17 és 4.18 ábrákon a dipoláris Gay–Berne-fluidum izotermáira vonatkozó eredményeinket mutatjuk be különböző dipólusmomentumoknál. Az ábrákon jól követhető az izotrop-nematikus fázisátalakulás, ferroelektromos-nematikus fázisra utaló jeleket sem a szimulációs, sem az elméleti eredmények nem mutatnak. (Ferroelektromos-nematikus fázison olyan nematikus fázist értünk, amelyben nemcsak a molekuláris tengelyek, hanem a dipólusok is egy irányba rendeződnek. Az ilyen fázis polarizációja nem zérus.)

Az elmélet és a szimulációs eredmények közti egyezés egészen a $m^* = 1$ redukált



4.18. ábra. A dipoláris Gay–Berne-fluidum nyomás izotermái és rendparaméterei a kitöltési tényező függvényében, különböző redukált dipólusmomentum értékeknél. a,c) $m^* = 1,5$. b,d) $m^* = 2$. ($m^* = m/(\epsilon_s \sigma_s^3)^{1/2}$, a többi paraméter értéke megegyezik a 4.16 ábránál mondottakkal. A szimbólumok Houssa és mtsai (1999a, 1999b) szimulációs eredményei.)

dipólusmomentumig jónak mondható. Nagyobb dipólusmomentumok esetén az elmélet a szimulációkénál lényegesen alacsonyabb sűrűségekre és nyomásokra jelzi az izotrop-nematikus fázisátalakulást. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy dipólus-dipólus kölcsönhatást csak a második viriálegyütthatóig vettük figyelembe. (Merev test kölcsönhatásokra a második viriálegyütthatóval lezárt szabadenergia-sorfejtés sokszor megfelelő közelítést nyújt, azonban a dipólusok kölcsönös orientációjától is függő dipólus-dipólus kölcsönhatásra a viriálsorfejtés magasabbrendű tagjai is meghatározóak.) Nagy dipólusmomentumoknál ($m^* \simeq 2$) a dipólus-dipólus dimerizáció is ronthatja az elmélet és a szimulációk közti egyezést, mivel elméleti



4.19. ábra. A részecske-nyújtottság hatása a dipoláris Gay–Berne-fluidum fázisegyensúlyára $\kappa' = 5$ és $m^* = 0,5$ rögzített paramétereknél. a) $\kappa = 3$, b) $\kappa = 1,5$, c) $\kappa = 0,5$.

modellünkben ennek lehetőségét nem vettük figyelembe. A már idézett [26] közleményünkben azt is megvizsgáltuk, hogy a részecskék nyújtottsága, egyéb DGB paraméterek rögzítése mellett, milyen hatással van a fluidum fázisegyensúlyi görbéire. Eredményeinket különböző κ paramétereknél a 4.19(a-c) ábrákon mutatjuk be. Nagy nyújtottságú prolát részecskék esetén a 4.19(a) ábrán látható módon a DBG fluidum az izotrop-nematikus egyensúly mellett termodinamikailag stabil folyadék-gőz egyensúlyt is mutat. A nyújtottság csökkenésével alacsony hőmérsékleten (4.19(b) ábra) kialakul egy ferroelektromos-nematikus fázis, amelyben a molekuláris tengelyek mellett a dipólusok is rendeződnek irányítottságuk szerint is. A hőmérséklet növekedésével a ferroelektromos-nematikus fázishatár görbéből a CEP-pontban leágazik egy másodrendű ferroelektromos-nematikus - nematikus folyadék fázisátmenetet eredményező kritikus vonal (CL). A T_{CEP}^* feletti hőmérsékleteken izotrop folyadék - nematikus folyadék elsőrendű fázisegyensúly is lehetséges. (Magasabb hőmérsékleteken az izotrop és ferroelektromos-nematikus, illetve az izotrop és nematikus fázishatár görbék az ábra felbontásában nem különböztethetők meg egymástól.) A nyújtottság további csökkentésével a 4.19(c) ábrán látható módon az izotrop fluidum fázis mellett a ferroelektromos-nematikus fázis válik uralkodóvá. A nematikus fázis stabilitási tartománya még inkább a magasabb hőmérsékletek felé tolódik el (ez az ábrán nem látható). Alacsony hőmérsékleteken az izotrop - ferroelektromos-nematikus fázisegyensúlyi görbe kiszélesedik. A $\kappa = 0,5$ kis nyújtottság kedvez a dipólusok "nose to tail" konfigurációjának kialakulásában, ami a ferroelektromos-nematikus fázisnak kedvez.

4.6. Összefoglalás

1) Az Onsager- és a Parsons–Lee-elméletek keretében vizsgáltuk a liotrop folyadékkristályok izotrop-nematikus fázisátalakulásának elektromos (mágneses) térerősség-függését. Megállapítottuk, 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]. Megmutattuk, 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 vizsgáltuk a biner prolát (azonos

átmérőjű, de különböző hosszúságú) hengerek alkotta fluidum izotrop-nematikus fázisátalakulásának elektromos (mágneses) térerősség-függését. Megállapítottuk, 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].

2) A Parsons–Lee-elmélet általunk javasolt kétdimenziós kiterjesztésével vizsgáltuk a 2D folyadékkristályok másodrendű izotrop-nematikus fázisátalakulását. Kétdimenziós szférikus hengerekre, saját MC szimulációs adatokkal összehasonlítva, megállapítottuk, 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 kiterjesztettük konkáv alakzatok alkotta 2D fluidumok fázisegyensúlyainak leírására. Elméletünk alkalmazásaként, MC szimulációs adatokkal összehasonlítva, megmutattuk, hogy a kétdimenziós dimer és trimer gömbökre a kiterjesztett PL elmélet izotrop fázisban pontosabb a Boublik (1988) által származtatott skálázott részecske állapotegyenletnél. A diszperziós erők fázisegyensúlyi görbékre való hatásának vizsgálatára bevezettük a "potenciálvölgyel körülvett ellipszisek" párpotenciál-modelljét, és a PL elméletet a vonzó kölcsönhatás figyelembevételére egy perturbatív taggal egészítettük ki. Megállapítottuk, 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) A kétdimenziós konkáv részecskékre kiterjesztett PL elmélet sikeréből kiindulva állapotegyenletet származtattunk lineáris merevgömb-láncok izotrop és nematikus fázisainak leírására. Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva megmutattuk, hogy az effektív térfogat alkalmazásával módosított PL elméletből származtatott állapotegyenlet a (p^*, η) síkon pontos leírást eredményez a lineáris merevgömb-láncok elsőrendű izotrop-nematikus fázisátalakulási pontjaiban és azok környezetében [24].

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

5) A dipoláris Gay–Berne-párpotenciálon alapuló DFT leírást javasoltunk folyadékkristályok mezofázisainak vizsgálatára [26]. Más szerzők szimulációs eredményeivel összehasonlítva bizonyítottuk, hogy elméletünk $m^* \lesssim 2$ redukált dipólusmomentumokig megfelelő pontossággal írja le az elsőrendű izotrop-nematikus fázisegyensúlyt. Megmutattuk, hogy modellünk alapján nagy sűrűségeken a nematikus fázis másodrendű fázisátalakulás során ferroelektromos-nematikus fázissá alakulhat.

5. fejezet

Számítógépes szimulációs módszerek fejlesztése fázisegyensúlyok vizsgálatára

Fluidumok, rendezetlen rendszerek számítógépes szimulációjának két alapvetően különböző változata ismeretes: a molekuláris dinamikai (MD) és a Monte Carlo (MC) módszer (Allen és Tildesley (1987)). MD szimuláció során a fázistér mintavételezése a rendszer trajektóriája mentén történik, amit a mozgásegyenletek megoldása révén származtatunk. Az MD módszer elvileg teljesen determinisztikus, a fizikai mennyiségek átlagát a trajektória mentén számított időbeli átlagok adják. A MC szimulációs módszer ezzel szemben sztochasztikus, a fázistérből véletlenszerű mintavételezéssel állítja elő az ún. mikroállapotú rendszerek sokaságát. A fizikai mennyiségek átlagát a sokaságokon képzett átlag adja. A MD módszerrel ellentétben a klasszikus MC módszer nem alkalmas időbeli folyamatok, illetve nemegyensúlyi rendszerek szimulációjára, segítségével csak egyensúlyi rendszerek statikus tulajdonságai számíthatók. Ennek megfelelően az MC szimulációk során a fázistér helyett csak a konfigurációs térből történik mintavételezés.

5.1. Monte Carlo szimuláció kanonikus sokaságon

Egy hőtartállyal termikus egyensúlyban lévő rendszerhez tartozó statisztikus sokaságot kanonikus sokaságnak nevezzük. A kanonikus sokaságot a térfogat (V) és a részecskeszám (N) mint extenzív állapotjelzők, és a hőmérséklet T mint intenzív állapotjelző állandósága jellemzi. A termikus egyensúlynak megfelelően a rendszer energiájának várható értéke a statisztikus sokaságon vett átlagként értelmezhető. A Monte Carlo módszert folyadékok szimulációjára először Metropolis és mtsai (1953) alkalmazták 108 merev korongból álló rendszer vizsgálatára. A szimulációkat Los Alamosban, koruk legyorsabb, MANIAC nevű számítógépén végezték. Napjainkban több millió részecskét tartalmazó rendszerek vizsgálata is elvégezhető néhány napot igénybevevő MC szimulációkkal. A továbbiakban az MC szimulációs módszer lényegét kanonikus (NVT) sokaságon ismertetjük. A mikroállapotok $6N$ dimenziós konfigurációs térén értelmezett valószínűségi sűrűségfüggvényére az (1.6) és (1.7) egyenletek alapján írhatjuk, hogy

$$P(\mathbf{r}^N, \omega^N) = \frac{1}{N! \Omega^N} \frac{\exp(-\beta U(\mathbf{r}^N, \omega^N))}{Q_N^c}, \quad (5.1)$$

ahol U a rendszer konfigurációs energiája, Q_N^c pedig az (1.10) egyenlettel definiált konfigurációs állapotösszeg. Egy, a konfigurációs téren értelmezett $B(\mathbf{r}^N, \omega^N)$ fizikai mennyiség sokaságátlaga P segítségével az alábbiak szerint írható:

$$\langle B \rangle = \int \int d^3r^N d\omega^N P(\mathbf{r}^N, \omega^N) B(\mathbf{r}^N, \omega^N). \quad (5.2)$$

Az (5.2) és (5.1) egyenletek alapján ez a várható érték a

$$\langle B \rangle = \frac{\int \int d^3r^N d\omega^N B(\mathbf{r}^N, \omega^N) \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N, \omega^N))}{\int \int d^3r^N d\omega^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N, \omega^N))} \quad (5.3)$$

egyenlet alapján számítható. Az integrálokat a megfelelő közelítő összegekkel helyettesítve azt kapjuk, hogy

$$\langle B \rangle \simeq \frac{\sum_{i=1}^k B(\Gamma_i) \exp(-\beta U(\Gamma_i))}{\sum_{i=1}^k \exp(-\beta U(\Gamma_i))}, \quad (5.4)$$

ahol $\Gamma_i = (\mathbf{r}_i^N, \omega_i^N)$, és k a minták száma. Az (5.4) egyenletben szereplő összegek kiszámításához az egész konfigurációs térből kell egyenletes eloszlásban mintát venni. Mivel a valószínűségi sűrűségfüggvény U növekedésével exponenciálisan csökken, így a fenti összefüggéshez csak a legalacsonyabb energiájú konfigurációk adnak lényeges járulékot. Ha a konfigurációs tér mintáit a $\zeta(\Gamma) = \exp(-\beta U(\Gamma))$ Boltzmann-eloszlás szerint generáljuk, akkor a fenti egyenlet az alábbi formulává egyszerűsödik:

$$\langle B \rangle \simeq \frac{\sum_{i=1}^k B(\Gamma_i)}{k}. \quad (5.5)$$

Vagyis a konfigurációs tér egyenletes mintavételezése, majd Boltzmann-faktorral súlyozott átlag számítása helyett, Boltzmann-eloszlás szerinti valószínűséggel választjuk ki a mintapontokat, amelyeket aztán az átlagolásnál egyforma súllyal veszünk figyelembe. Ha egy konkrét MC szimuláció során egy kezdeti konfigurációból kiindulva egymás után Markov-láncot alkotó konfigurációkat képezünk, a fizikai mennyiségek várható értékét a konfiguráción felvett értékek átlaga adja. A Metropolis-féle algoritmus szerint N db részecskét véletlenszerűen egy L -élhosszúságú ($V = L^3$) kockában helyezünk el, majd mindig egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét próbálunk meg elmozdítani. Az i -ik részecske elmozdítását véletlen számok generálásával végezzük

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + (2\mathbf{p} - 1)\Delta r_{max} \quad (5.6)$$

ahol $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ a $(0,1)$ intervallumban generált véletlen számok vektora, Δr_{max} pedig a részecskék maximális elmozdulása. (A részecskék forgatása, amennyiben nem gömbszimmetrikusak, hasonlóan történik.) A megkísérelt elmozdítást

$$P = \min[1, \exp(-\beta(U(\Gamma'_i) - U(\Gamma_i)))] = \min[1, \exp(-\beta(\Delta U))] \quad (5.7)$$

valószínűséggel fogadjuk el. Vagyis, ha a rendszer energiája csökkent az elmozdítás során, akkor az új konfigurációt mindenképpen elfogadjuk, ha viszont az energia nőtt, akkor csak $P = \exp(-\beta(U(\Gamma'_i) - U(\Gamma_i)))$ valószínűséggel fogadjuk el. Ha az elmozdítást elfogadtuk, akkor az új konfigurációt tekintjük kezdetinek, és így ismételjük meg az egész eljárást. Egy MC cikluson belül minden részecskét megpróbálunk elmozdítani, illetve nem gömbszimmetrikus részecskék esetén elforgatni. A határfelületi jelenségekből adódó hibákat periodikus határfeltételek

alkalmazásával küszöböljük ki. A szimulációk során szférikus levágást szokás alkalmazni, vagyis egy kiszemelt részecske energiáját csak egy $r_c \leq L/2$ sugarú gömbön belül lévő részecskék kölcsönhatásából kell kiszámítani. A gömbön kívül lévő részecskék hatását pedig valamilyen, a hosszútávú korrekciók kezelésére alkalmas eljárással kell figyelembe venni. A kölcsönhatási párpotenciál gömbszimmetrikus részének hosszútávú korrekcióját a $(g(r_{12}) = 1$ ha $r_c \leq r_{12})$ feltétel alapján lehet kiszámítani, és a legtöbb párpotenciálra a megfelelő integrálok analitikusan integrálhatók. Problémát a hosszú hatótávú kölcsönhatások, mint pl. a dipólus-dipólus kölcsönhatás, $r_c \leq r_{12} < \infty$ intervallumra számított energia korrekciójának meghatározása jelent. A két legelterjedtebb eljárás a dipólus-dipólus kölcsönhatás hosszútávú korrekciójának meghatározására a reakciótér (Neumann (1983), Neumann és mtsai (1984)) és az Ewald-Kronfeld összegzési (de Leeuw és mtsi (1980a, 1980b, 1983)) módszerek. A reakciótér korrekció során egy adott részecske $r_c \leq r_{12} < \infty$ környezetét dielektromos kontinuumnak tekintjük, és a központi dipólus és a kontinuum polarizációs kölcsönhatási energiájával korrigáljuk a megfelelő dipólus-dipólus kölcsönhatási energiát. Az Ewald-Kronfeld hosszútávú korrekció számításánál egy adott, a központi szimulációs cellában lévő részecske és annak periodikusan elhelyezkedő „szellemrészecskéi” közti kölcsönhatási energiát számoljuk ki. (Ez egyrészt valós térben, illetve a megfelelő reciprok rácson Fourier-térben történik.) Izotrop fázisokra a két módszer egyenértékűségét Neumann és mtsi (1984) igazolták.

NVT sokaságon a rendszer konfigurációs energiáját az (5.5) egyenlet szerinti egyszerű sokaságátlagként lehet meghatározni. Fluidumok $p = p(\rho, T)$ állapotegyenletének konstrukciójához a nyomás számolására van szükségünk. A fluidum teljes nyomását adott (T, V) mellett a megfelelő ideális gáz nyomás és a konfigurációs nyomás összege adja

$$p = p_{id} + p_{con} = \rho k_B T + \rho \langle W \rangle, \quad (5.8)$$

ahol $\langle W \rangle$ a mechanikai viriál sokaságátlagát jelöli. Fázisegyensúlyok vizsgálatához nélkülözhetetlen a kémiai potenciál ismerete. A kémiai potenciált (μ) Boltzmann-mintavételezéssel nem lehet egyszerű sokaságátlagként meghatározni, számítására a szakirodalomban a Widom (1963) által javasolt tesztrészecske módszer a legelterjedtebb. Termodinamikai függvények differenciálhányadosai az ún. fluktuációs formulák alapján számíthatók, pl. az (5.3) egyenlet reciprok hőmérséklet szerinti formális differenciálásával az alábbi egyenlethez juthatunk:

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} = \left\langle \frac{\partial B}{\partial \beta} \right\rangle - (\langle BU \rangle - \langle B \rangle \langle U \rangle). \quad (5.9)$$

A részecskeszám-sűrűség szerinti differenciálhányadosára pedig belátható, hogy

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \rho} = \left\langle \frac{\partial B}{\partial \rho} \right\rangle - \frac{\beta}{\rho} (\langle BW \rangle - \langle B \rangle \langle W \rangle). \quad (5.10)$$

Az állandó térfogaton vett hőkapacitás konfigurációs részére az (5.9) egyenlet alapján azt kapjuk, hogy

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{N k_B T^2} (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2). \quad (5.11)$$

A fluid fázisok szerkezeti vizsgálatának talán leghatékonyabb eszköze a párkorrelációs függvény $g(r_{12}, \rho, T)$, ami NVT sokaságon, gömbszimmetrikus párpotenciálokra, egy-egy központi részecskét gömbhéjakon körülvevő részecskék konfigurációnként történő összeszámlálása alapján határozható meg. Anizotrop kölcsönhatási párpotenciálok esetén a párkorrelációs függvény a részecskék kölcsönös orientációjától is függ, kiszámítása csak rögzített orientációkra

gazdaságos. Egyszerű rendszerek pl. merevgömb-, illetve Lennard–Jones-fluidumok (referenciarendszerek) párkorrelációs függvényeinek meghatározása a statisztikus termodinamikai perturbációelméletek szempontjából is hasznos, mivel ezen függvények ismeretében egy összetettebb rendszer termodinamikai tulajdonságai is meghatározhatók. Dipoláris fluidumok fontos szerkezeti tulajdonsága a dielektromos permittivitás (ϵ , dielektromos permittivitás), ami a Kirkwood (1939) egyenlet segítségével határozható meg

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon_{RF} + 1)}{3(2\epsilon_{RF} + \epsilon)} = yG_K, \quad (5.12)$$

ahol ϵ_{RF} a szimulációs cellát körülvevő kontinuum dielektromos permittivitása, G_K pedig az ún. Kirkwood-faktor. Ez utóbbi a rendszer teljes dipólusmomentumának ($\mathcal{M}$) fluktuációjából határozható meg

$$G_K = \frac{\langle \mathcal{M}^2 \rangle - \langle \mathcal{M} \rangle^2}{Nm^2}. \quad (5.13)$$

Izotrop fluidumokra $\langle \mathcal{M} \rangle = 0$, ezért legtöbbször elegendő az $\langle \mathcal{M}^2 \rangle$ sokaságátlag meghatározása.

5.2. Monte Carlo szimuláció izobár-izoterm sokaságon

Az izobár-izoterm vagy NpT-sokaság elsősorban fázisegyensúlyok tanulmányozására alkalmas. Elsőként ezen a sokaságon is a merev korongok alkotta fluidum termodinamikai tulajdonságait vizsgálták MC szimulációk alkalmazásával (Wood (1968, 1970)). Később a módszert McDonald (1969, 1972) Lennard–Jones-fluidum vizsgálatára alkalmazta. A sokaság konfigurációs állapotösszegét az alábbi alakba írhatjuk:

$$Q_{NpT} = \frac{1}{N!\Omega^N} \int_0^\infty \int \int dV d^3r^N d\omega^N \exp(-\beta(U(\mathbf{r}^N, \omega^N) + pV)). \quad (5.14)$$

A sokaságon értelmezett valószínűségi sűrűség és a várható érték az (5.1) és (5.2) egyenletek mintájára írhatók fel. Könnyen belátható, hogy ezen a sokaságon egy fizikai mennyiség konfigurációs részének átlaga az (5.3) egyenlethez hasonlóan az

$$\langle B \rangle = \frac{\int \int d^3r^N d\omega^N B(\mathbf{r}^N, \omega^N) \exp(-\beta(U(\mathbf{r}^N, \omega^N) + pV))}{\int \int d^3r^N d\omega^N \exp(-\beta(U(\mathbf{r}^N, \omega^N) + pV))} \quad (5.15)$$

egyenlet alapján határozható meg. Az előző fejezetben ismertetett gondolatmenet szerint, ha a kiterjesztett konfigurációs tér mintáit a $\zeta(\Gamma, V) = \exp(-\beta(U(\Gamma) + pV))$ Boltzmann-faktor szerint generáljuk, úgy a várható érték számítása az (5.5) egyenletnek megfelelően történhet. Az NVT sokaságú MC ciklusok az NpT sokaság esetén egy, a szimulációs cella térfogatát változtató lépéssel egészülnek ki. Az entalpia $H = U + pV$ definícióját felhasználva azt mondhatjuk, hogy NpT sokaságon a rendszer legvalószínűbb konfigurációinak előállítását az energia helyett az entalpia vezérli. A termodinamikai függvények differenciálhányadosai ezen a sokaságon is fluktuációs formulák alapján számíthatók, pl. az (5.15) egyenlet reciprokhőmérséklet szerinti formális differenciálásával a

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} = \left\langle \frac{\partial B}{\partial \beta} \right\rangle - (\langle BH \rangle - \langle B \rangle \langle H \rangle), \quad (5.16)$$

egyenlethez jutunk. A nyomás szerinti differenciálhányadosára pedig belátható, hogy

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial p} = \left\langle \frac{\partial B}{\partial p} \right\rangle - \beta (\langle BV \rangle - \langle B \rangle \langle V \rangle). \quad (5.17)$$

Az állandó nyomáson vett hőkapacitás konfigurációs részére az (5.16) egyenlet alapján

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{Nk_B T^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2), \quad (5.18)$$

vagyis az izobár hőkapacitást az entalpia fluktuációja adja.

5.3. Monte Carlo szimuláció nagykanonikus sokaságon

Egy anyag- (részecske-) és egy hőtartállyal kémiai és termikus egyensúlyban lévő rendszerhez tartozó statisztikus sokaságot nagykanonikus (GC) sokaságnak nevezzük. A nagykanonikus sokaságot a térfogat mint extenzív állapotjelző, a hőmérséklet és a kémiai potenciál (μ) mint intenzív állapotjelzők állandósága jellemzik. Egy nagykanonikus egyensúlyi rendszer környezetével nemcsak energiát, hanem részecskéket is cserélhet. A kémiai és termikus egyensúlynak megfelelően a rendszer részecskeszámának és energiájának várható értéke a statisztikus sokaságon vett átlagokként állnak elő. A nagykanonikus sokaságon elsőként Norman és Filinov (1969), illetve Adams (1974, 1975) dolgoztak ki Monte Carlo szimulációs módszert. A V térfogatú, T hőmérsékletű és μ kémiai potenciállal jellemzett rendszer nagykanonikus állapotösszege

$$\Xi = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N! \Omega^N} \int d^3 r^N d\omega^N \exp(-\beta(U(\mathbf{r}^N, \omega^N) - N\mu)). \quad (5.19)$$

Egy N részecskés mikroállapot konfigurációs térben értelmezett valószínűségi sűrűségfüggvénye

$$P_N(\mathbf{r}^N, \omega^N) = \frac{1}{N! \Omega^N} \frac{\exp(-\beta(U(\mathbf{r}^N, \omega^N) - N\mu))}{\Xi} = \frac{\exp(\beta\mu N) Q_{NVT}}{\Xi}, \quad (5.20)$$

és ennek felhasználásával egy $B_N(\mathbf{r}^N, \omega^N)$ fizikai tulajdonság sokaságra vett átlaga:

$$\langle B \rangle = \sum_{N=1}^{\infty} \int d^3 r^N d\omega^N B_N(\mathbf{r}^N, \omega^N) P_N(\mathbf{r}^N, \omega^N). \quad (5.21)$$

A GC szimulációk során a kanonikus sokaságon végzett MC szimulációknál alkalmazott részecskemozgatási lépések mellett a részecskék számát is véletlenszerűen meg kell változtatni. A gyakorlatban a részecskék számát egy lépésben célszerű $\Delta N = \pm 1$ értékkel megváltoztatni. Részecskehozzáadás során a rendszer egy véletlenszerűen kiválasztott pontjába kell elhelyeznünk egy új részecskét, és az (5.20) egyenlet alapján be lehet látni, hogy a részecskehozzáadás elfogadási valószínűsége:

$$P = \min[1, \exp(-\ln(N+1) - \beta(\Delta U) + \beta\mu)]. \quad (5.22)$$

Ha a rendszerből egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét eltávolítunk, akkor a "mozgatást"

$$P = \min[1, \exp(-\ln(N) - \beta(\Delta U) - \beta\mu)], \quad (5.23)$$

valószínűséggel fogadjuk el. Nagy sűrűségű rendszerek GC sokaságú szimulációja során a legnagyobb technikai nehézséget a részecske behelyezések jelentik (a véletlenszerűen behelyezett részecske átfedésbe kerül a rendszerben lévő részecskékkel). Ezt a nehézséget a behelyezések üregek szerinti irányításával lehet megoldani (Mezei (1980)). Amennyiben a sokaságokat az előzőekben leírtak szerint hozzuk létre, úgy a fizikai mennyiségek várható értékei egyszerű sokaságátlagokként adódnak. Nagykanonikus sokaságon a nyomás

$$p = \langle p \rangle = \frac{\langle N \rangle}{\beta V} + \frac{\langle W \rangle}{V}, \quad (5.24)$$

ahol W az ún. mechanikai viriál, ami a részecske kölcsönhatási energiák alapján számítható

$$W = V \frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{1}{3} \sum_{i < j} r_{ij} \frac{dw(r_{ij})}{dr_{ij}}. \quad (5.25)$$

Az (5.21) egyenlet alapján belátható, hogy egy konfigurációs mennyiség sokaságátlagának nagykanonikus állapotjelzők szerinti differenciálhányadosai az alábbiak szerint állíthatók elő:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} &= \mu(\langle BN \rangle - \langle B \rangle \langle N \rangle) - (\langle BU \rangle - \langle B \rangle \langle U \rangle), \\ \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \mu} &= \frac{\beta}{V} (\langle BN \rangle - \langle B \rangle \langle N \rangle), \\ \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial V} &= \left\langle \frac{\partial B}{\partial V} \right\rangle + \frac{1}{V} (\langle BN \rangle - \langle B \rangle \langle N \rangle) + \frac{\beta}{V} (\langle BW \rangle - \langle B \rangle \langle W \rangle). \end{aligned} \quad (5.26)$$

5.4. Folyadék-gőz fázisegyensúlyok számítógépes szimulációja

A Gibbs-féle fázisszabálynak megfelelően az egykomponensű rendszer két fázisa (pl. folyadék és gőz) egy egyváltozós $p = p(T)$ függvénnyel adott termodinamikai állapotokban lehet egyensúlyban. A hőmérséklet növekedésével a (T_c, p_c) kritikus pontban a folyadék- és gőzfázisok közti különbség megszűnik. A fázisegyensúlyok számítógépes szimulációja során biztosítani kell, hogy a vizsgált két fázis intenzív termodinamikai állapotjelzői egymással egyenlők legyenek, azaz

$$\mu_f = \mu_g, \quad p_f = p_g, \quad T_f = T_g. \quad (5.27)$$

A hőmérsékletet és a nyomást független változóknak tekintve az (5.27) egyenletrendszer a

$$\mu_f(p, T) = \mu_g(p, T) \quad (5.28)$$

függvénykapcsolatot eredményezi, amelynek explicit megoldása a $p_\sigma = p(T)$ gőznyomásgörbét definiálja. A fázisegyensúlyok MC szimulációja terén a 80-90-es években Panagiotopoulos (1987, 1992) ért el lényeges eredményeket. Az (5.27) egyenleteknek megfelelően két, egymással egyensúlyban lévő szimulációs cella segítségével modellezte a Lennard–Jones-fluidum folyadék-gőz fázisegyensúlyát. Az általa Gibbs-sokaságnak nevezett rendszer alrendszerei, azaz az egyes fázisok -az (5.27) egyenletek érvényessége mellett- egymással részecskét cserélhetnek, továbbá térfogatukat is változtathatják. A módszert Panagiotopoulos és mtsai (1988) és többek között Smit és Frenkel (1989) is továbbfejlesztették. A molekuláris dinamikai szimulációkra való adaptációt Palmer és Lo (1994) valamint Baranyai és Cummings (1996) dolgozták ki. A

Gibbs-sokaságú MC technika könnyen programozható célravezető módszer; hátránya, hogy sok esetben meglehetősen nagy statisztikus hibával dolgozik. Fischer és munkatársai (Möller, Fischer (1990, 1992), Lotfi és mtsai (1992)) NpT sokaságon dolgoztak ki a folyadék-gőz egyensúlyok számítására alkalmas molekuláris dinamikai szimulációs módszert. Eljárásuk lényege, hogy folyadékfázisban egy alkalmasan választott (T_0, p_0) pontban a kémiai potenciált annak nyomás szerinti másodrendű Taylor-sorával közelítették. A Taylor-sor sorfejtési együtthatóit NpT sokaságon vett MD szimulációs módszerrel határozták meg. A gőzfázis kémiai potenciálját egy elméletileg alátámasztott állapotegyenletből véve a T hőmérsékleten az egyensúlyi nyomást az (5.28) egyenlet megoldásával kapták. Eljárásuk Lennard–Jones-fluidumra, a Gibbs-sokaságú szimulációknál kisebb statisztikus hibát eredményezett. A módszer továbbfejlesztését, majd más sokaságokra való kidolgozását dolgozatunk 5.5.1 fejezetében ismertetjük. A jelentősebb szimulációs fejlesztések közé tartozik még a Kofke (1993a,b) által kidolgozott Gibbs–Duhem integráláson alapuló szimulációs módszer. Ez utóbbi a

$$d(\beta\mu) = h d\beta + \beta v dp \quad (5.29)$$

Gibbs–Duhem-egyenlet alapján származtatott, a folyadék-gőz egyensúlyi görbe mentén érvényes

$$\left(\frac{dp}{d\beta}\right)_\sigma = -\frac{\Delta h}{\beta \Delta v} \quad (5.30)$$

Clapeyron-egyenlet szimuláció során történő integrálásán alapul, ahol Δh és Δv az elsőrendű fázisátalakulás fajlagos entalpia- és térfogatváltozásai. A módszer hátránya, hogy feltételezi egy pontosan meghatározott fázisegyensúlyi állapot előzetes ismeretét. Előnye, hogy más típusú, pl. szilárd-folyadék (Lísal, Vacek (1997)) fázisátalakulások vagy pl. folyadékkristályok izotrop-nematikus (Camp és mtsai (1996)) fázisegyensúlyainak szimulációs vizsgálatára is alkalmazható.

5.5. Saját eredmények

5.5.1. A kiterjesztett NpT plusz tesztrészecske módszer

Vegyünk T hőmérsékleten és p nyomáson két egymással egyensúlyban lévő folyadék- és gőzfázist. Termodinamikai egyensúly esetén a fázisok hőmérsékletének és nyomásának egyenlősége mellett a megfelelő kémiai potenciálok egyenlőségének is teljesülnie kell, azaz

$$\mu_f(T, p) = \mu_g(T, p). \quad (5.31)$$

A témakörre vonatkozó [27] publikációknban az egyensúlyi fázisok kémiai potenciáljait (pontosabban azok β -szorosát) egy (β_0, p_0) körüli harmadrendű Taylor-sorral közelítettük

$$\beta\mu(\beta, p) = \beta\mu(\beta, p)|_{\beta_0, p_0} + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{i!} \left((\beta - \beta_0) \frac{\partial}{\partial \beta} + (p - p_0) \frac{\partial}{\partial p} \right)^i \beta\mu(\beta, p)|_{\beta_0, p_0}, \quad (5.32)$$

ahol (p_0, β_0) egy, a fázisegyensúlyi görbéhez közeli állapot-pont koordinátái a (β, p) síkon. (Természetesen igaz, hogy $\beta_0 = 1/(k_B T_0)$, ahol T_0 egy a fázisegyensúlyi görbéhez közeli (p_0, T_0) pont második koordinátáját jelöli a (p, T) síkon.)

A sorfejtés nulladrendű tagját, a $\beta\mu(\beta, p)|_{\beta_0, p_0}$ kémiai potenciált a teszrészecke módszerrel végzett NpT sokaságú MC szimulációval lehet meghatározni az (p_0, β_0) alappontban. Az (5.32) egyenlet elsőrendű parciális deriváltjait NpT sokaságátlagokkal lehet kifejezni

$$\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial\beta} = \langle h \rangle, \quad \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial p} = \beta \langle v \rangle, \quad (5.33)$$

ahol $h = H/N$ és $v = V/N$ az egyrészecke entalpia és térfogat függvények. (A sokaságátlagokat nyilvánvalóan a (p_0, β_0) állapotpontban kell kiszámítani, de a formalizmus egyszerűsítése végett ezt nem jelöljük.) Mivel az entalpia és a térfogat egy NpT szimuláció során sokaságátlagként állnak elő, ezekre a továbbiakban így is hivatkozunk. Az (5.16) és (5.17) egyenletek alapján a második deriváltakra belátható, hogy

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2(\beta\mu)}{\partial\beta^2} &= \frac{\partial\langle h \rangle}{\partial\beta} = N(\langle h \rangle^2 - \langle h^2 \rangle), \\ \frac{\partial^2(\beta\mu)}{\partial\beta\partial p} &= \frac{\partial\langle h \rangle}{\partial p} = \langle v \rangle + \beta \frac{\partial\langle v \rangle}{\partial\beta} = \langle v \rangle + N\beta(\langle h \rangle\langle v \rangle - \langle hv \rangle), \\ \frac{\partial^2(\beta\mu)}{\partial p^2} &= \beta \frac{\partial\langle v \rangle}{\partial p} = N\beta(\langle v \rangle^2 - \langle v^2 \rangle). \end{aligned} \quad (5.34)$$

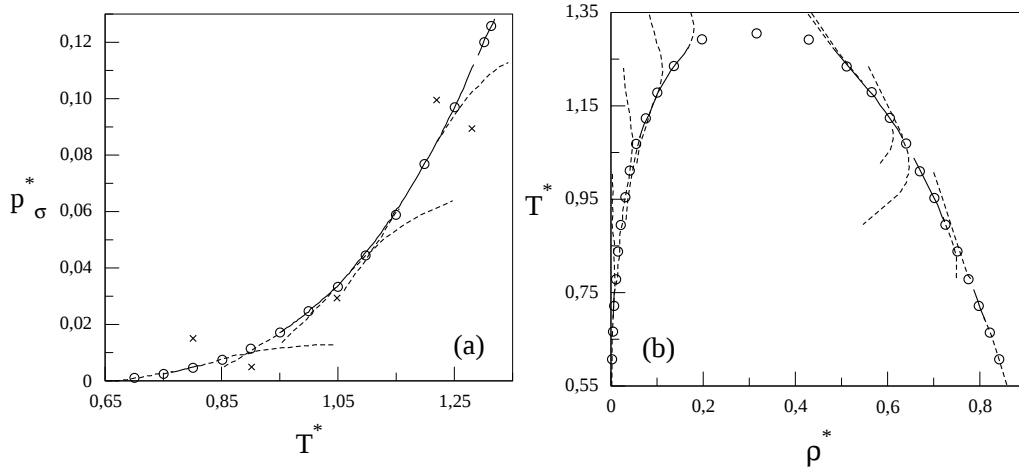
A kémiai potenciál harmadik deriváltjaira pedig a

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3(\beta\mu)}{\partial\beta^3} &= \frac{\partial^3\langle h \rangle}{\partial\beta^2} = N^2(\langle h^3 \rangle - 3\langle h^2 \rangle\langle h \rangle + 2\langle h \rangle^3), \\ \frac{\partial^3(\beta\mu)}{\partial\beta^2\partial p} &= \frac{\partial^2\langle h \rangle}{\partial\beta\partial p} = 2\frac{\partial\langle v \rangle}{\partial\beta} + \beta \frac{\partial^2\langle v \rangle}{\partial\beta^2} = 2N(\langle h \rangle\langle v \rangle - \langle hv \rangle) + \\ &\quad \beta N^2(2\langle h^2 \rangle\langle v \rangle - \langle h^2 \rangle\langle v \rangle - 2\langle h \rangle\langle hv \rangle) + \langle h^2 v \rangle, \\ \frac{\partial^3(\beta\mu)}{\partial\beta\partial p^2} &= \frac{\partial^2\langle h \rangle}{\partial p^2} = \frac{\partial\langle v \rangle}{\partial p} + \beta \frac{\partial^2\langle v \rangle}{\partial\beta\partial p} = N\beta(\langle v \rangle^2 - \langle v^2 \rangle) + \\ &\quad \beta N^2(\langle v \rangle^2 - \langle v^2 \rangle) + \beta^2 N^2(\langle hv^2 \rangle - 2\langle hv \rangle\langle v \rangle - \langle h \rangle\langle v^2 \rangle + 2\langle h \rangle\langle v \rangle^2), \\ \frac{\partial^3(\beta\mu)}{\partial p^3} &= \beta \frac{\partial^2\langle v \rangle}{\partial p^2} = \beta^3 N^2(\langle v^3 \rangle - 3\langle v \rangle\langle v^2 \rangle + 2\langle v \rangle^3) \end{aligned} \quad (5.35)$$

egyenleteket kaptuk. Így az (5.32) egyenletben szereplő összes együtttható szimulációs sokaságátlagok alapján meghatározható, vagyis a kémiai potenciált az (β_0, p_0) alappont egy környezetében (β, p) függvényeként elő tudjuk állítani. (Azzal, hogy ez a harmadrendű Taylor-sor a (β_0, p_0) milyen környezetében nyújt megfelelő közelítést, egyelőre nem foglalkozunk.) A folyadék-gőz egyensúlyi nyomás függvény $p_\sigma = p(T)$ meghatározására [27] közleményünkben az alábbi módszert javasoltuk:

- 1) Egy, a folyadék állapotnak megfelelő (β_f, p_f) alappont környezetében NpT sokaságú Monte Carlo szimulációval állítsuk elő a folyadékfázis (5.32) egyenlettel kifejezett $\mu_f(\beta, p)$ kémiai potenciálját.
- 2) Egy, a gőz (gáz) állapotnak megfelelő (β_g, p_g) alappont környezetében NpT sokaságú Monte Carlo szimulációval állítsuk elő a gőzfázis (5.32) egyenlettel adott $\mu_g(\beta, p)$ kémiai potenciálját.
- 3) Az (5.31) egyenlet megoldásával határozzuk meg a $p_\sigma = p(T)$ fázisegyensúlyi görbe egy szakaszát.

A folyadék-, illetve gőzfázisoknak megfelelő alappontok kiválasztásában elméleti ismereteink

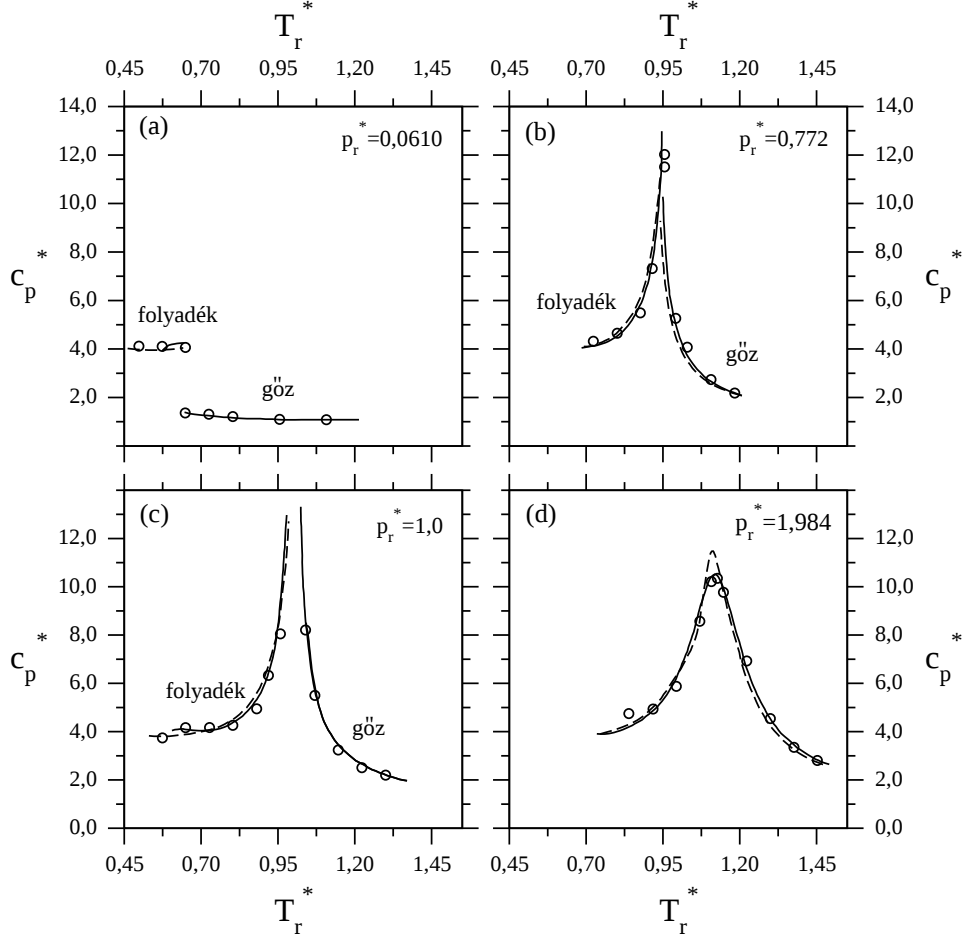


5.1. ábra. NpT + teszt részecske MC szimulációs eredmények Lennard–Jones-fluidum folyadék-gőz fázisegyensúlyára. a) Egyensúlyi gőznyomás a hőmérséklet függvényében. b) Egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében. (A körök Lotfi és mtsai (1992) szimulációs eredményei, a szimulációk statisztikus hibája kisebb a szimbólumok méreténél. A szaggatott vonalak azokat a tartományokat jelölik, amelyekben a Clapeyron-egyenlet alapján már nem fogadtuk el a Taylor-sorok konvergenciáját. A folytonos vonalak az elfogadott tartományokat jelölik. A szimulációk paraméterei [27] közleményünkben megtalálhatók, a konvergencia-intervallumok meghatározásához a Clapeyron-egyenlet teljesítését 1% -ban írtuk elő. A redukált változók jelentése: $p^* = p\sigma_{LJ}^3/\epsilon_{LJ}$, $T^* = k_B T/\epsilon_{LJ}$, $\rho^* = N\sigma_{LJ}^3/V$.)

vagy "találgatások" segíthetnek. Nagy tévedési lehetőségek nincsenek, mert rossz alappontok választása esetén az (5.31) egyenletnek nincs fizikai tartalommal bíró megoldása. A teljes folyadék-gőz egyensúlyi görbe általában több folyadék-gőz alappont-párban végrehajtott szimulációk alapján határozható meg. Az (5.34) és (5.35) egyenleteket tekintve látható, hogy azok tartalmazzák a $\langle v \rangle = v(\beta, p)$ függvény deriváltjait is, így a (β_0, p_0) alappont környezetében egy másodrendű Taylor-sor segítségével ezt a függvényt is elő lehet állítani

$$v(\beta, p) = v(\beta, p)|_{\beta_0, p_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{i!} \left((\beta - \beta_0) \frac{\partial}{\partial \beta} + (p - p_0) \frac{\partial}{\partial p} \right)^i v(\beta, p)|_{\beta_0, p_0}, \quad (5.36)$$

amely segítségével $p_\sigma = p(T)$ ismeretében, az egyensúlyi fázisok részecskeszám-sűrűsége ($\rho = 1/v$) is meghatározható. Hasonlóan, másodrendű Taylor-sorral közelíthető a folyadék-, illetve gőzfázisok $\langle h \rangle = h(\beta, p)$ entalpiája. A Taylor-sorok konvergenciájára visszatérve, az egy alappont-párból számított $p_\sigma = p(T)$ egyensúlyi görbét olyan ΔT hőmérséklet intervallumban fogadtuk el, amelyben a (5.30) Clapeyron-egyenlet egy előírt pontossággal teljesült. Ehhez a számításhoz a Clapeyron-egyenletben szereplő $\Delta h = h_g - h_f$ párolgási entalpiát és a $\Delta v = v_g - v_f$ egyensúlyi térfogatkülönbséget a megfelelő Taylor-sorokkal közelítettük. Elméleti eredményeinket a Lennard–Jones-fluidum folyadék-gőz egyensúlyi görbéinek meghatározásával teszteltük, és azokat Lotfi és mtsai (1992) adataival összehasonlítva az 5.1 ábrán mutatjuk be. Az 5.1(a) ábrán jól látható, hogy gyakorlatilag 3 alappont-párból a teljes folyadék-gőz egyensúlyi tartományban meg tudtuk határozni az irodalmi adatokkal jól egyező egyensúlyi gőznyomásgörbét. (Ennek természetesen ára is van: sokkal hosszabb szimulációs futtatásokra van szükség, hogy a sorfejtési együtthatók is stabilan beálljanak a megfelelő egyensúlyi



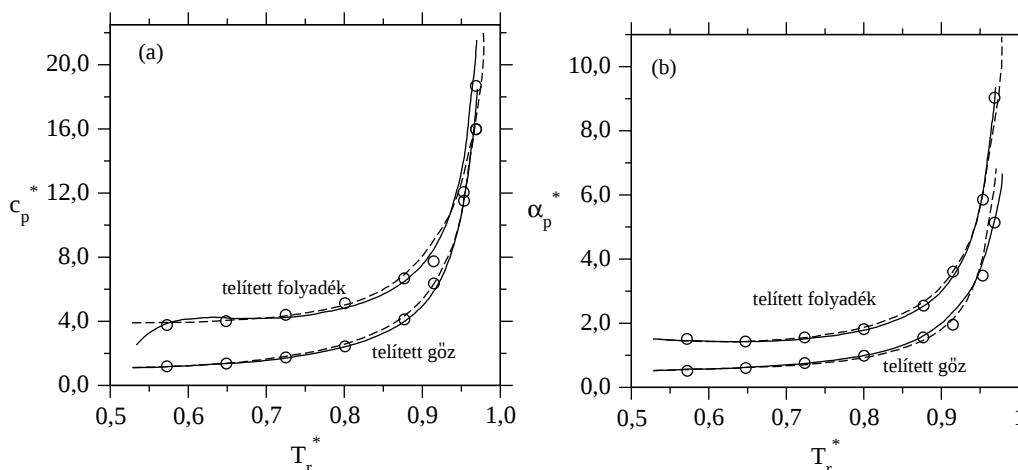
5.2. ábra. A Lennard-Jones-fluidum konfigurációs izobár hőkapacitásai különböző redukált nyomásoknál a redukált hőmérséklet függvényében. A folytonos vonalak a Johnson és mtsai (1993), a szaggatott vonalak pedig a Mecke és mtsai (1995) által javasolt állapotegyenletek alapján számolt eredményeket reprezentálják. A körök saját NpT MC szimulációs eredményeinket mutatják. (A $p_r^* = p^*/p_c^*$ és $T_r^* = T^*/T_c^*$ a kritikus állapotjelzőkkel redukált nyomás, illetve hőmérséklet.)

értékekre.) Módszerünkkel a folyadék-gőz egyensúlyi kritikus pont is jól megközelíthető, de néhány derivált divergenciája miatt abszolút nem érhető el. (Véges rendszerre a kritikus pont, szimulációs adatokból, csak skálázási módszerekkel határozható meg.) Az 5.1(b) ábrán az egyensúlyi hőmérséklet sűrűségfüggését mutatjuk be. Jól látható, hogy a kritikus pontot közelítve a konvergencia egyre rosszabb lesz. (Természetesen az ábrán látható irodalmi kritikus pont sem közvetlenül szimulációból lett meghatározva.)

A kémiai potenciál (5.32) egyenlettel adott sorfejtésének legtöbb együtthatója termodinamikai alkalmazások szempontjából is fontos. Ilyen pl. az állandó nyomáson számolt hőkapacitás (lásd az (5.18) egyenletet) és az izobár hőtágulási tényező

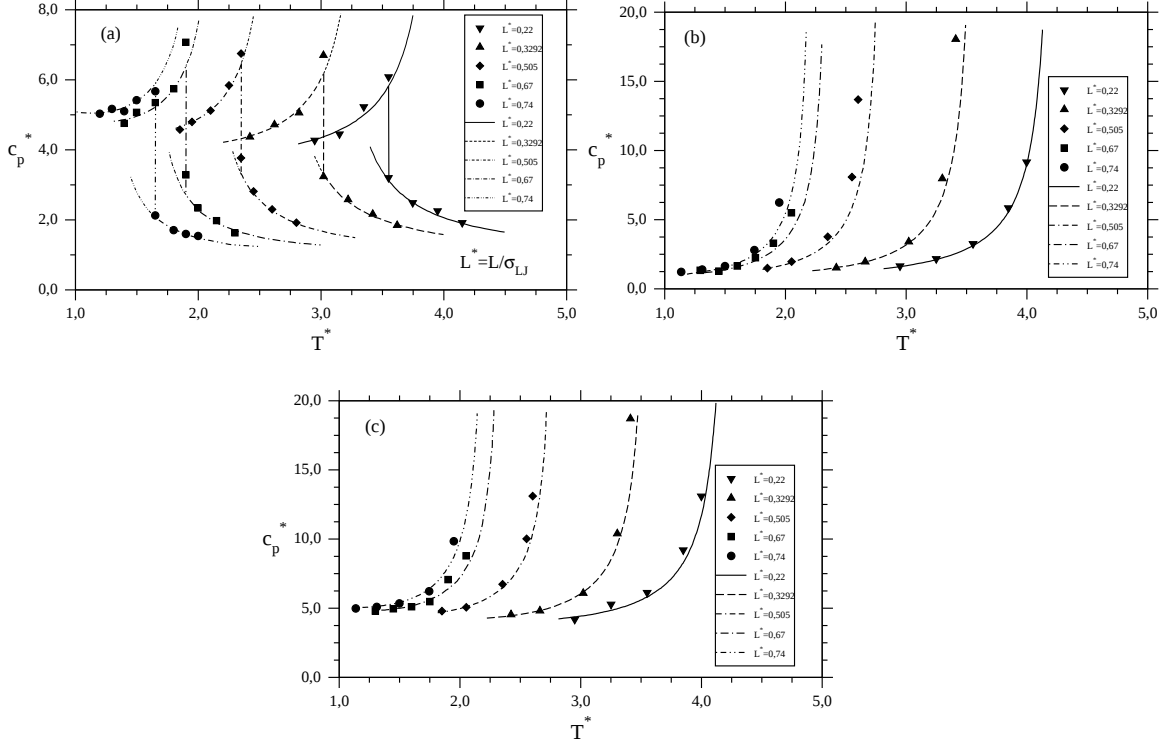
$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p. \quad (5.37)$$

Ezek a mennyiségek, mint láttuk, NpT sokaságon az entalpia, illetve a térfogat fluktuációjából



5.3. ábra. a) A Lennard–Jones-fluidum konfigurációs izobár hőkapacitása a folyadék-gőz fázisegyensúlyi görbe mentén a redukált hőmérséklet függvényében. b) A LJ fluidum izobár hőtágulási tényezője a folyadék-gőz fázisegyensúlyi görbe mentén a redukált hőmérséklet függvényében. (A jelölésekhez lásd a 5.2 ábrát.)

határozhatók meg, és a Lennard–Jones-fluidum szakirodalomban található állapotegyenleteiből (Nicolas és mtsai (1979), Johnson és mtsai (1993), Mecke és mtsai (1995)) is kiszámíthatók. (Az első és a második ún. módosított Benedict–Webb–Rubin-féle állapotegyenletek, amelyek nagy számú megbízható MD és MC szimulációs nyomás és belső energia adatokra lettek illesztve, és a $0,7 \leq k_B T / \epsilon_{LJ} \leq 5$ hőmérséklet és $0 \leq \rho \sigma_{LJ}^3 \leq 0,9$ sűrűség intervallumban nagy pontossággal adják vissza a LJ fluidum termodinamikai tulajdonságait.) Így a deriváltak NpT szimulációs számításának ellenőrzésére kézenfekvő megoldásnak tűnt, hogy azokat az analitikus állapotegyenletekből nyert eredményekkel hasonlítsuk össze. Ezeket a vizsgálatokat először a LJ fluidumra [28], majd a Mecke és mtsai (1997) által javasolt állapotegyenlet alapján a két-centrumú LJ fluidumra [29] is elvégeztük. A továbbiakban ezekből az eredményekből mutatunk be néhányat. Az 5.2(a-d) ábrákon a Lennard–Jones-fluidum konfigurációs izobár hőkapacitásaira nyert szimulációs adatokat, állapotegyenletekből számolt eredményekkel összehasonlítva, a redukált hőmérséklet függvényében mutatjuk be. Látható, hogy a szubkritikus (5.2(a,b) ábra), a kritikus (5.2(c) ábra) és a szupercritikus (5.2(d)) nyomásokon egyaránt jó a fluktuációs formulából és az analitikus állapotegyenletből nyert differenciálhányadosok közti egyezés. Az 5.3(a,b) ábrákon az izobár hőkapacitás és az izobár hőtágulási tényező folyadék-gőz egyensúlyi görbe mentén való változását mutatjuk be LJ fluidumra a redukált hőmérséklet függvényében. Az állapotegyenletekből számolt görbék és a szimulációs adatok közti egyezés nagyon jó, bár a kritikus hőmérséklethez közelítve ($(T_r^*)_c = 1$) az egyezés – érthető módon – egy kicsit romlik. A fluktuációs formulák hatékonyságát bonyolultabb rendszeren, a két-centrumú LJ fluidumon is teszteltük, különböző molekuláris nyújtottságok esetén. (A fluidum modell kölcsönhatási párpotenciálja a (1.37) egyenlettel adott.) A szubkritikus nyomásokon nyert szimulációs adatokat, Mecke és mtsai (1997) állapotegyenletéből számolt görbékkel összehasonlítva, az 5.4(a) ábrán mutatjuk be. Az ábra magáért beszél, a szimulációs adatok jól egyeznek az állapotegyenletből számolt görbékkel. Az 5.4(b,c) ábrákon a fázisegyensúlyi görbék mentén szimulált c_p^* adatokat hasonlítjuk össze az állapotegyenletből nyert görbékkel. A kritikus pontot közelítve az egyezés romlik, de alacsonyabb hőmérsékleteken az elfogadható.

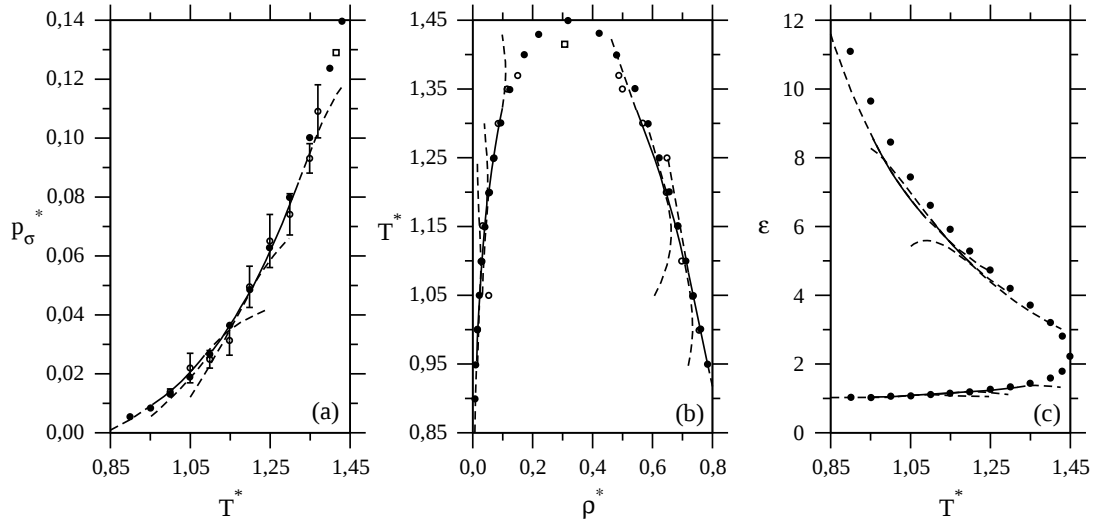


5.4. ábra. Kétcentrumú LJ fluidumok konfigurációs izobár hőkapacitásai különböző molekuláris nyújtottságoknál. a) Hőkapacitások szubkritikus izobárok mentén a hőmérséklet függvényében: $L^* = 0,22$ esetén $p^* = 0,1321$, $L^* = 0,3292$ esetén $p^* = 0,1038$, $L^* = 0,505$ esetén $p^* = 0,0652$, $L^* = 0,67$ esetén $p^* = 0,0363$ és $L^* = 0,74$ esetén $p^* = 0,01903$. b) A telített gőz izobár hőkapacitása a folyadék-gőz egyensúlyi görbe mentén. c) A telített folyadék izobár hőkapacitása a folyadék-gőz egyensúlyi görbe mentén. (Az elméleti számítások Mecke és mtsai (1997) állapotegyenlete alapján készültek, a szimbólumok saját MC szimulációs eredményeinket jelölik.)

Fontos még egyszer hangsúlyoznunk, hogy az általunk tesztelésre használt állapotegyenletek konstrukciója során a szerzők csak belső energia és nyomás adatokat használtak fel az állapotegyenletek paramétereinek illesztésére.

Az NpT plusz tesztreszcse módszer kifejlesztése során vetődött fel az a gondolat, hogy a dipoláris fluidumok dielektromos permittivitását közvetlen szimulációval a folyadék-gőz fázisegyensúlyi görbe mentén kellene meghatározni. (Ilyen jellegű adatokra pl. a külső elektromos térben működő fázisszeparációs eljárások tervezéséhez is szükség lehet.) A Stockmayer-fluidumra ezen a területen elért eredményeinket [30] közleményünkben foglaltuk össze. A dielektromos permittivitást (ϵ) MC és MD szimulációk során legtöbbször a Kirkwood-egyenlet (lásd (5.12) és (5.13) egyenleteket) alapján határozzuk meg. A témakörrel kapcsolatos [30] publikációnkban a G_K Kirkwood-faktor nyomás- és hőmérsékletfüggését az (5.13) és (5.15) egyenletek alapján elsőrendű Taylor-sorral közelítettük

$$G_K(\beta, p) = G_K(\beta_0, p_0) + \left(\frac{\partial G_K}{\partial \beta} \right)_0 (\beta - \beta_0) + \left(\frac{\partial G_K}{\partial p} \right)_0 (p - p_0), \quad (5.38)$$

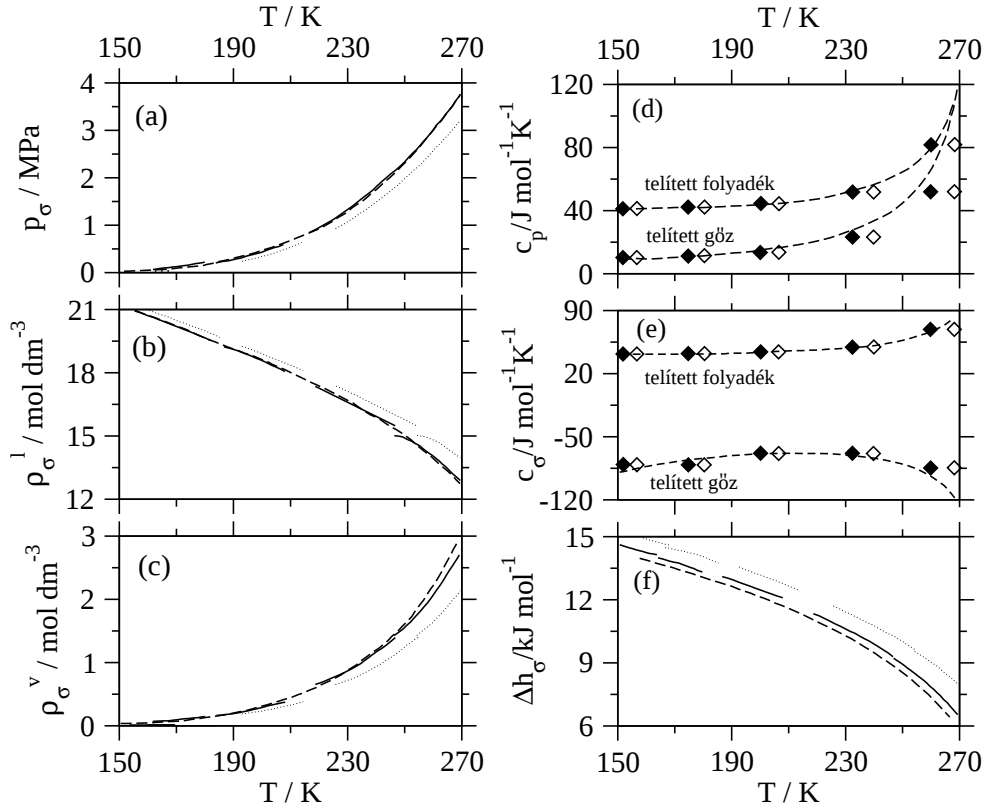


5.5. ábra. NpT + tesztrészecske MC szimulációs eredmények Stockmayer fluidum folyadék-gőz egyensúlyára $m^{*2} = m^2/(\epsilon_{LJ}\sigma_{LJ}^3) = 1$ redukált dipólusmomentumnál. a) Egyensúlyi gőznyomás a hőmérséklet függvényében, b) Egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében. (Az üres körök Smit és mtsai (1989) Gibbs-sokaságon vett szimulációs eredményeit mutatják. Pontokkal saját perturbációelméleti eredményeinket jelöljük, az egyéb jelölések megegyeznek az 5.1 ábránál használtakkal.) c) A dielektromos permittivitás változása a folyadék-gőz egyensúlyi görbe mentén. (A pontok perturbációelméleti eredményeket jelölnek.)

és beláttuk az elsőrendű deriváltakra, hogy

$$\begin{aligned}\frac{\partial G_K}{\partial \beta} &= \frac{1}{m^2} (\langle \mathcal{M}^2 \rangle \langle h \rangle - \langle \mathcal{M}^2 h \rangle), \\ \frac{\partial G_K}{\partial p} &= \frac{\beta}{m^2} (\langle \mathcal{M}^2 \rangle \langle v \rangle - \langle \mathcal{M}^2 v \rangle).\end{aligned}\quad (5.39)$$

Az $m^* = 1$ dipólusmomentumú Stockmayer-fluidum dielektromos permittivitásának folyadék-gőz fázisegyensúlyi görbe mentén történő számításához a megfelelő alappont-párokban NpT sokaságátlagok számításával meghatároztuk a kémiai potenciálok és a Kirkwood-faktor sorfejtési együtthatóit, majd az előzőek alapján számítottuk a fázisegyensúlyi görbéket és a dielektromos permittivitást ezen görbék mentén. A szimulációkat $\epsilon_{RF} = \infty$ határfeltétel mellett végeztük. Az 5.5 ábra a folyadék-gőz fázisegyensúlyra nyert eredményeinket Smit és mtsai (1989) Gibbs-sokaságú MC szimulációs adataival és saját perturbációelméleti számításaink eredményeivel összehasonlítva mutatja be. Látható, hogy az NpT plusz tesztrészecske módszer statisztikus hibája kisebb, mint a Gibbs-sokaságú szimulációké. Az általunk alkalmazott perturbációelméleti közelítés is viszonylag pontosan írja le a folyadék-gőz fázisegyensúlyt. A folyadék-gőz fázisegyensúlyi görbe mentén a dielektromos permittivitásra nyert eredményeinket a 5.5(c) ábrán mutatjuk be. Az ábrán látható szimulációs adatokat 3 alappont-párból számoltuk ki, és azt találtuk, hogy viszonylag széles hőmérséklet intervallumban jól leírják ϵ hőmérsékletfüggését. Eredményeinket csak saját perturbációelméleti adatainkkal tudtuk összehasonlítani. Értelemszerűen egy rögzített hőmérsékleten a nagyobb ϵ a telített folyadékhoz, a kisebb pedig a telített gőzhöz tartozik. A perturbációelmélet szerinti kritikus hőmérséklet $(T_c)_{PT} = 1,45$, ez túlbecsüli a szimulációkból



5.6. ábra. Az etilén folyadék-gőz egyensúlyára és kalorikus tulajdonságaira nyert MC szimulációs eredmények. a) Az egyensúlyi gőznyomás a hőmérséklet függvényében. b) Az egyensúlyi folyadékfázis sűrűsége a hőmérséklet függvényében. c) Az egyensúlyi gőzfázis sűrűsége a hőmérséklet függvényében. d) A konfigurációs izobár hőkapacitás a fázisegyensúlyi görbe mentén. e) A konfigurációs telítési hőkapacitás a hőmérséklet függvényében. f) A párolgási entalpia a hőmérséklet függvényében. (A szaggatott vonalak az összes ábrán a kísérleti adatokra vonatkoznak. A folytonos vonalak és a teleszimbólumok az általunk illesztett új paraméterekkel nyert szimulációs eredmények. A pontozott vonalak és az üres-szimbólumok az etilén korábbi (Bohn és mtsai (1986)) paramétereivel nyert szimulációs adatokra vonatkoznak.)

(Van Leeuwen (1994b)) számolt $(T_c)_{MC} = 1,356$ értéket.

Már az NpT plusz teszt részecske szimulációs módszer kifejlesztésénél célul tűztük ki, hogy az majd alkalmazható legyen összetettebb rendszerek, molekuláris fluidumok vizsgálatára is (Boda (1996), Kronome (1998)). Az ipari alkalmazások során sokszor egyszerűbb számítógépes szimulációkkal meghatározni a folyadék-gőz fázisegyensúlyi adatokat, mint költséges kísérletekkel. Ehhez persze nagyon pontos párpotenciál-modellek szükségesek. A továbbiakban folytatjuk módszerünk alkalmazásainak bemutatását, és [31] publikációnk alapján tömören ismertetjük az etilén folyadék-gőz fázisegyensúlyára és kalorikus tulajdonságaira nyert szimulációs eredményeinket. Az etilén molekuláinak kölcsönhatását az (1.37) egyenlet szerinti kétcentrumú Lennard-Jones-párpotenciállal modelleztük. Az alkalmazott párpotenciál paramétereket az 5.1 táblázatban foglaltuk össze. Az etilén modellezése során Bohn és mtsai (1986) paramétereivel kezdtük a szimulációkat, de ezek nem bizonyultak elég pontosnak, ezért újraillesztettük a σ_{LJ} és ϵ_{LJ} paramétereket. A fázisegyensúlyi és kalorikus mennyiségekre

Anyag	σ_{LJ}	ϵ_{LJ}/k_B	L/σ_{LJ}
Etilén (Bohn és mtsai (1986))	$3,3268 \times 10^{-10}$ m	137,73 K	0,74
Etilén (Saját illesztés [31])	$3,3243 \times 10^{-10}$ m	133,48 K	0,74

5.1. táblázat. Az etilén 2CLJ paraméterei.

Anyag	σ_{LJ}	ϵ_{LJ}/k_B	L/σ_{LJ}
Etán (Vrabec (1996))	$3,5 \times 10^{-10}$ m	135,57 K	0,67
Nitrogén (Kriebel és mtsai (1996))	$3,2973 \times 10^{-10}$ m	36,32013 K	0,3292

5.2. táblázat. Az etán és a nitrogén 2CLJ paraméterei.

nyert eredményeinket a 5.6 ábrán mutatjuk be. Látható, hogy az általunk javasolt új paraméterekkel az egyensúlyi gőznyomás (5.6(a) ábra), az egyensúlyi folyadék- és gőzfázisok sűrűsége (5.6(b,c) ábrák) és a párolgási entalpia (5.6(f) ábra) egyaránt pontosabban leírhatók, mint a Bohn és mtsai (1986) által adott paraméterekkel. Az folyadék-gőz egyensúlyi görbe mentén szimulációval meghatározott izobár és telítési hőkapacitások (5.6(d,e) ábrák) is jól egyeznek a kísérleti adatokkal. Összegzésül elmondhatjuk, hogy az NpT plusz tesztrészecske módszer molekuláris fluidumok fázisegyensúlyi adataira is megfelelő eredményeket szolgáltat.

Számos probléma során többkomponensű fluidumok fázisegyensúlyi tulajdonságait kell meghatározni (pl. elegymodellek vizsgálata vagy ipari fázisszeeparációs eljárások tervezése). NpT plusz tesztrészecske módszerünk kétkomponensű fluidumok fázisegyensúlyi szimulációjára való kiterjesztését [32] publikációnk eredményei alapján ismertetjük. A Taylor-sorfejtést nem részletezzük, de felhívjuk a figyelmet a móltört szerinti parciális derivált számításánál jelentkező nehézségekre. A fázisegyensúly feltételét kielégítendő, az elegy mindkét komponensének kémiai potenciálját sorba kell fejteni, mégpedig három változó (β, p, x) szerint, ahol x az egyik komponens móltörtje (koncentrációja). A szimulációs alappontban (amely körül a sorfejtés történik) a komponensek kémiai potenciálját a Widom-módszer elegyekre is érvényes alakja segítségével lehet kiszámítani

$$\beta\mu_i(\beta, p, x) = \ln x_i - \ln \langle V \exp(\beta\psi_i) / N \rangle, \quad i = 1, 2, \quad (5.40)$$

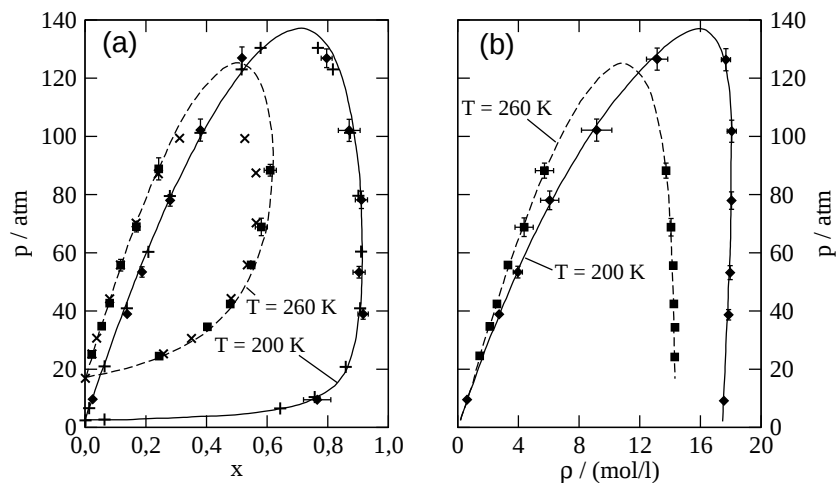
ahol ψ_i az i -ik komponensű véletlenszerűen behelyezett tesztrészecske energiája. A β és p szerinti parciális deriváltak kiszámításával nincs probléma, hiszen azok adott koncentrációnál a megfelelő parciális moláris mennyiségeket adják

$$\left(\frac{\partial(\beta\mu_i)}{\partial\beta} \right) = h_i, \quad \left(\frac{\partial(\beta\mu_i)}{\partial p} \right) = \beta v_i. \quad (5.41)$$

Ezek a deriváltak az alábbi fluktuációs formulák alapján számíthatók:

$$\begin{aligned} h_i^k &\equiv \left(\frac{\partial(\beta\mu_i^k)}{\partial\beta} \right)_{p,x} = \frac{\langle V(U + pV + \psi_i) \exp(-\beta\psi_i) \rangle}{\langle V \exp(-\beta\psi_i) \rangle} - \langle U + pV \rangle, \\ \beta v_i &\equiv \left(\frac{\partial(\beta\mu_i^k)}{\partial p} \right)_{\beta,x} = \beta \frac{\langle V^2 \exp(-\beta\psi_i) \rangle}{\langle V \exp(-\beta\psi_i) \rangle} - \beta \langle V \rangle. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Az x móltört szerinti parciális deriváltra nem sikerült egyszerűen kezelhető formulát származtatnunk, ezért azt a megfelelő differencia hányadosokkal helyettesítettük, amelyeket



5.7. ábra. A nitrogén+etán elegy folyadék-gőz egyensúlyára nyert szimulációs eredmények (tele szimbólumok) összehasonlítása kísérleti (+, ×) és állapotegyenlet (folytonos és szaggatott vonalak) alapján számolt adatokkal. a) Az egyensúlyi nyomás a móltört függvényében különböző hőmérsékleteken. b) Az egyensúlyi nyomás a sűrűség függvényében különböző hőmérsékleteken.

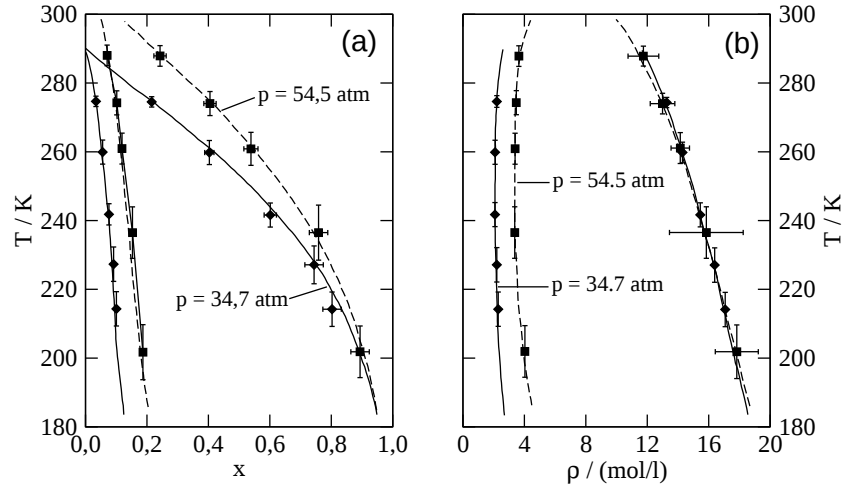
Vrabec és mtsai (1995) módszerével határoztunk meg. Kutatásaink során beláttuk, hogy a többkomponensű rendszerekre történő kiterjesztés szempontjából az NpT sokaság nem a legjobb választás, ezért a későbbiek során sem törekedtünk a megfelelő x -szerinti derivált előállítására. Az 5.5.5 fejezetben majd látjuk, hogy nagykanonikus sokaságon a megfelelő móltört szerinti differenciálhányados nagyon egyszerűen származtatható.

A továbbiakban a nitrogén+etán elegy folyadék-gőz egyensúlyára nyert szimulációs eredményeinket mutatjuk be. A tiszta komponensek általunk használt molekuláris paramétereit a 5.2 táblázatban foglaltuk össze.

A vegyes kölcsönhatási paramétereket az alábbi egyenletek alapján határoztuk meg:

$$\epsilon_{AB} = \xi \sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}}, \quad \sigma_{AB} = (\sigma_{AA} + \sigma_{BB})/2. \quad (5.43)$$

A ξ kölcsönhatási paraméter számítását [32] munkánkban részletezzük; Megjegyezzük, hogy $\xi = 1$ esetben az (5.43) egyenlet a Lorentz-Berthelot szabályt adja vissza. Esetünkben erre a paraméterre $\xi = 0,9841$ érték adódott. A nitrogén-etán elegy folyadék-gőz egyensúlyára számolt eredményeinket a megfelelő kísérleti adatokkal összehasonlítva az 5.7 és 5.8 ábrákon mutatjuk be. Az 5.7(a,b) ábrákon látható, hogy a szimulációs adatok jól egyeznek a kísérleti (Grausø és mtsai (1977)) és a BACKONE állapotegyenlet (Müller és mtsai (1996)) alapján számolt eredményekkel. Az egyensúlyi hőmérséklet móltört-, illetve sűrűségfüggését a 5.8(a,b) ábrák mutatják be. A megfelelő kísérleti adatok hiányában itt csak a BACKONE állapotegyenletből számolt adatokkal hasonlítottuk össze szimulációs eredményeinket, és, látható módon, nagyon jó egyezést kaptunk. Összességében elmondhatjuk, hogy kétkomponensű rendszerek fázisegyensúlyi vizsgálatára még elsőrendű sorfejtés esetén is alkalmas az NpT plusz tesztreszcse szimulációs módszer, igaz, ekkor intervallumok helyett gyakorlatilag csak diszkrét pontokban határoztuk meg a fázisegyensúlyi adatokat.



5.8. ábra. A nitrogén+etán elegy folyadék-gőz egyensúlyára nyert szimulációs eredmények (tele-szimbólumok) összehasonlítása állapotegyenlet (folytonos és szaggatott vonalak) alapján számolt adatokkal. a) Az egyensúlyi hőmérséklet a móltört függvényében különböző nyomásokon. b) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében különböző nyomásokon.

5.5.2. Az NpTE plusz tesztrészecske módszer

Kutatásaink egyik legfontosabb területe a külső terek (elektromos, mágneses) fluidumok fázisegyensúlyi tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálata. Bár ezeket a vizsgálatokat a legtöbbször elméleti módszerekkel végeztük, mégis szükségesnek láttuk egy, a meglévő szimulációs módszereknél számunkra hatékonyabb technika kifejlesztését. Az ilyen irányú munkánk eredményeit [33] publikációnk alapján ismertetjük. A dipoláris fluidumok folyadék-gőz egyensúlyának külső elektromos térerősség (E_{ext}) függésének tanulmányozására bevezettük az NpTE plusz tesztrészecske módszert. A z irányú elektromos térerősséget egy további intenzív paraméternek tekintve a hozzá tartozó konjugált mennyiség a P_z polarizáció. Az így definiált sokaságon egy B fizikai mennyiség átlaga:

$$\langle B \rangle = \frac{\int \int d^3r^N d\omega^N B(\mathbf{r}^N, \omega^N) \exp(-\beta(U(\mathbf{r}^N, \omega^N) + pV - P_z E))}{\int \int d^3r^N d\omega^N \exp(-\beta(U(\mathbf{r}^N, \omega^N) + pV - P_z E))}. \quad (5.44)$$

Kiindulásként ebben az esetben tekintsük a kémiai potenciál teljes differenciálját

$$Nd\mu = -SdT + Vdp + E_z dP_z. \quad (5.45)$$

Mivel a fázisegyensúly leírása során az elektromos térerősséget szeretnénk független változóként kezelni, így a kémiai potenciál sorfejtése nem felel meg céljainknak (az (5.45) egyenletben P_z a független változó). Ezért a μ kémiai potenciál P_z szerinti Legendre-transzformációjával bevezettünk egy új állapotfüggvényt

$$\nu = \beta(N\mu - P_z E_z), \quad (5.46)$$

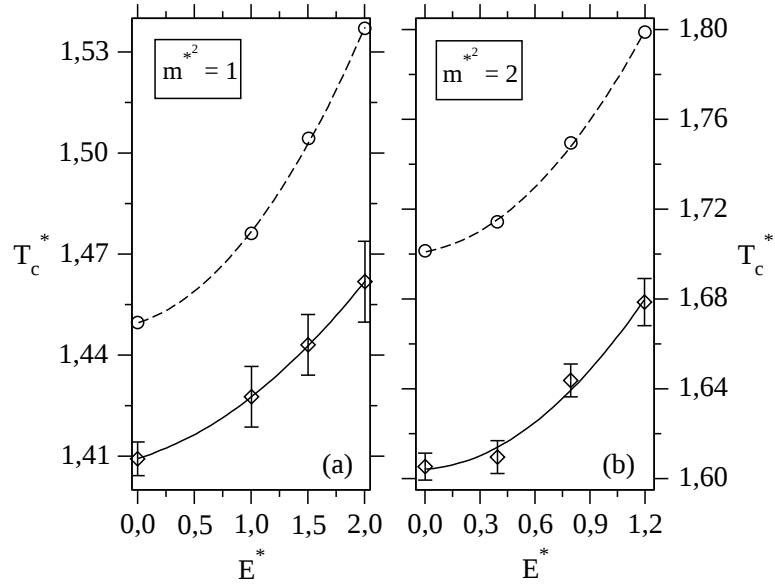
amelynek teljes differenciálja

$$d\nu = (H - P_z E_z)d\beta + \beta V dp - \beta P_z dE_z \quad (5.47)$$

már jelzi az elsőrendű parciális deriváltak sokaságon való egyszerű számítását:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \nu}{\partial \beta} &= H - P_z E_z, \\ \frac{\partial \nu}{\partial p} &= \beta V, \\ \frac{\partial \nu}{\partial E_z} &= -\beta P_z.\end{aligned}\tag{5.48}$$

A folyadék-gőz fázisegyensúly feltétele ezen a sokaságon



5.9. ábra. A Stockmayer-fluidum kritikus hőmérséklete az elektromos térerősség függvényében különböző redukált dipólusmomentumoknál. a) $m^{*2} = 1$. b) $m^{*2} = 2$. (A perturbációelméleti eredményeket szaggatott vonallal, az NpTE plusz tesztreszcse módszerrel nyert szimulációs eredményeket négyzet alakú szimbólumokkal jelöltük. A folytonos vonal a szimulációs eredményekre illesztett másodfokú polinomot jelöli.)

$$T_f = T_g, \quad p_f = p_g, \quad (E_z)_f = (E_z)_g, \quad \nu_f = \nu_g.\tag{5.49}$$

A $\nu = \nu(\beta, p, E_z)$ függvényt harmadrendű Taylor-sora segítségével állítottuk elő egy-egy alappontban, a megfelelő parciális deriváltakat az (5.44) egyenlet alapján származtattuk

$$\begin{aligned}\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} &= \left\langle \frac{\partial B}{\partial \beta} \right\rangle + (\langle B \rangle \langle H \rangle - \langle BH \rangle) - (\langle B \rangle \langle P_z \rangle - \langle BP_z \rangle) E_z, \\ \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial p} &= \left\langle \frac{\partial B}{\partial p} \right\rangle + \beta (\langle B \rangle \langle V \rangle - \langle BV \rangle), \\ \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial E_z} &= \left\langle \frac{\partial B}{\partial E_z} \right\rangle + \beta (\langle BP_z \rangle - \langle B \rangle \langle P_z \rangle),\end{aligned}\tag{5.50}$$

amelyekből $E_z = 0$ esetben a (5.16) és (5.17) egyenletek adódnak. A sorfejtési együtthatókra kapott konkrét eredményeket itt nem részletezzük, azok [33] közleményünkben megtalálhatók.

Fontos részeredmények még a dielektromos permittivitásokra nyert összefüggések. A külső tér hatására adott polarizációs válasz nagyságából a térirányban $\epsilon_{\parallel}$, az erre merőleges síkban $\epsilon_{\perp}$ is meghatározhatók, és az $\epsilon_{RF} = \infty$ peremfeltétel mellett azt kaptuk, hogy

$$\begin{aligned}\epsilon_{\parallel} &= 1 + \frac{4\pi}{\langle V \rangle} \frac{\partial \langle P_{\parallel} \rangle}{\partial E_z} = 1 + \frac{4\pi\beta}{\langle V \rangle} (\langle P_z^2 \rangle - \langle P_z \rangle^2), \\ \epsilon_{\perp} &= 1 + \frac{4\pi}{\langle V \rangle} \frac{\partial \langle P_{\perp} \rangle}{\partial E_z} = 1 + \frac{4\pi\beta}{2\langle V \rangle} (\langle P_x^2 \rangle + \langle P_y^2 \rangle),\end{aligned}\quad (5.51)$$

ahol felhasználtuk, hogy z irányú E_z térerősség esetén $\langle P_x \rangle = \langle P_y \rangle = 0$. A [33] publikációnk eredményei közül itt csak a folyadék-gőz fázisátalakulási kritikus hőmérséklet és a dielektromos permittivitás elektromos térerősség-függéséről számolunk be. A folyadék-gőz fázisegyensúly kritikus hőmérsékletének térerősség-függését az 5.9 ábrán mutatjuk be. Elméleti eredményeinkkel összhangban a kritikus hőmérséklet a térerősséggel növekszik, a perturbációelmélet néhány százalékkal felülbecsüli a szimulációs adatokat. A dielektromos permittivitásra a [33] publikációban megmutattuk, hogy az a térerősség növekedésével csökken, azaz a Stockmayer-fluidumok normális telítési effektust mutatnak. Publikációnk fontos eredménye, hogy szimulációs adatokkal is alátámasztottuk a 2.4.7 fejezetben alkalmazott Piekara–Kielich-féle szemempirikus közelítés érvényességét (lásd az (2.121) egyenletet).

5.5.3. Az NVT plusz tesztrészecske módszer

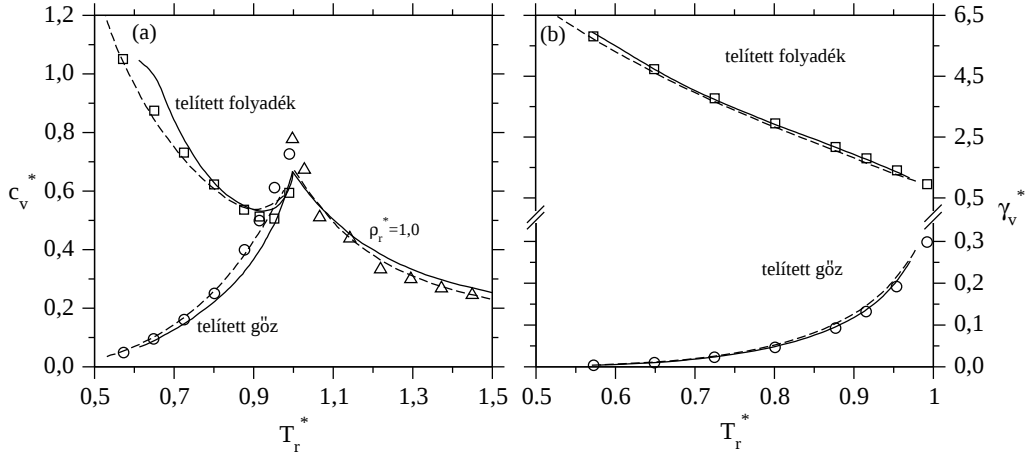
A folyadékok szerkezetével kapcsolatos mennyiségek (párkorrelációs függvények, dielektromos permittivitás stb.) meghatározása legtöbbször kanonikus sokaságon történik. Sokszor ezen mennyiségek mellett a fázisegyensúlyi adatokra is szükség lenne, ezért célszerűnek látszott egy olyan módszer kidolgozása, amelynek alkalmazásával NVT sokaságon is meghatározhatók folyadék-gőz egyensúlyi görbék. A tárgykörre vonatkozó eredményeinket [34] publikációnk alapján foglaljuk össze. Ezen a sokaságon a fizikai mennyiségek a ρ sűrűség és a hőmérséklet függvényeként állíthatók elő. Az (5.27) egyenletnek megfelelően a fázisegyensúly feltétele:

$$\begin{aligned}\mu(\beta_f, \rho_f) &= \mu(\beta_g, \rho_g), \\ p(\beta_f, \rho_f) &= p(\beta_g, \rho_g).\end{aligned}\quad (5.52)$$

A hőmérsékletet rögzítve az (5.52) egyenletrendszer megoldásával az egyensúlyi folyadék- és gőzfázisok sűrűségeit lehet meghatározni. A fázisegyensúly egy hőmérséklet intervallumban történő meghatározásához, az NpT plusz tesztrészecske módszerhez hasonlóan, itt is Taylor-sorokkal közelítjük a megfelelő termodinamikai függvényeket egy folyadék- és egy gőzoldali alappont környezetében. A nyomás helyett a viriál (lásd az (5.8) egyenletet) és a kémiai potenciál (β_0, ρ_0) pont körüli másodrendű Taylor-soraira írhatjuk, hogy

$$\beta\mu(\beta, \rho) = \beta\mu(\beta, \rho)|_{\beta_0, \rho_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{i!} \left((\beta - \beta_0) \frac{\partial}{\partial \beta} + (\rho - \rho_0) \frac{\partial}{\partial \rho} \right)^i \beta\mu(\beta, \rho)|_{\beta_0, \rho_0}, \quad (5.53)$$

$$W(\beta, \rho) = W(\beta, \rho)|_{\beta_0, \rho_0} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{i!} \left((\beta - \beta_0) \frac{\partial}{\partial \beta} + (\rho - \rho_0) \frac{\partial}{\partial \rho} \right)^i W(\beta, \rho)|_{\beta_0, \rho_0}. \quad (5.54)$$



5.10. ábra. Fluktuációs formulákból kanonikus MC szimulációval nyert és állapotegyenletekből számolt eredmények összehasonlítása. a) Izochor konfigurációs hőkapacitás a redukált hőmérséklet ($T_r^* = T/T_c$) függvényében. b) A nyomás izochor hőmérsékleti tényezője a redukált hőmérséklet függvényében. (A szimbólumok mindkét ábrán saját MC szimulációs eredményeket jelölnek. A szaggatott vonalak Mecke és mtsai (1995), a folytonos vonalak Johnson és mtsai (1993) állapotegyenletek alapján számolt eredményeit mutatják.)

Az elsőrendű deriváltak az alábbi alakba írhatók:

$$\begin{aligned} N \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial\beta} &= \langle U \rangle + \langle W \rangle + \beta \frac{\partial\langle W \rangle}{\partial\beta}, \\ N \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial\rho} &= \frac{\beta}{\rho} \langle W \rangle + \beta \frac{\partial\langle W \rangle}{\partial\rho}. \end{aligned} \quad (5.55)$$

A másodrendű deriváltakra azt kaptuk, hogy

$$\begin{aligned} N \frac{\partial^2(\beta\mu)}{\partial\beta^2} &= \frac{\partial\langle U \rangle}{\partial\beta} + 2 \frac{\partial\langle W \rangle}{\partial\beta} + \beta \frac{\partial^2\langle W \rangle}{\partial\beta^2}, \\ N \frac{\partial^2(\beta\mu)}{\partial\beta\partial\rho} &= \frac{\langle W \rangle}{\rho} + \frac{\beta}{\rho} \frac{\partial\langle W \rangle}{\partial\beta} + \frac{\partial\langle W \rangle}{\partial\rho} + \beta \frac{\partial^2\langle W \rangle}{\partial\beta\partial\rho}, \\ N \frac{\partial^2(\beta\mu)}{\partial\rho^2} &= -\frac{\beta}{\rho^2} \langle W \rangle + \frac{\beta}{\rho} \frac{\partial\langle W \rangle}{\partial\rho} + \beta \frac{\partial^2\langle W \rangle}{\partial\rho^2}. \end{aligned} \quad (5.56)$$

A (5.9) és (5.10) egyenletek alapján csak néhány fontosabb deriváltra ismertetjük a megfelelő fluktuációs formulát (a többi reláció [34] közleményünkben megtalálható):

$$\begin{aligned} \frac{\partial\langle U \rangle}{\partial\beta} &= (\langle U \rangle^2 - \langle U^2 \rangle), \\ \frac{\partial\langle U \rangle}{\partial\rho} &= -\frac{\beta}{\rho} (\langle UW \rangle - \langle U \rangle \langle W \rangle) + \frac{1}{\rho} \langle W \rangle, \\ \frac{\partial\langle W \rangle}{\partial\beta} &= (\langle U \rangle \langle W \rangle - \langle UW \rangle), \\ \frac{\partial\langle W \rangle}{\partial\rho} &= \frac{1}{\rho} \langle X \rangle - \frac{\beta}{\rho} (\langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2). \end{aligned} \quad (5.57)$$

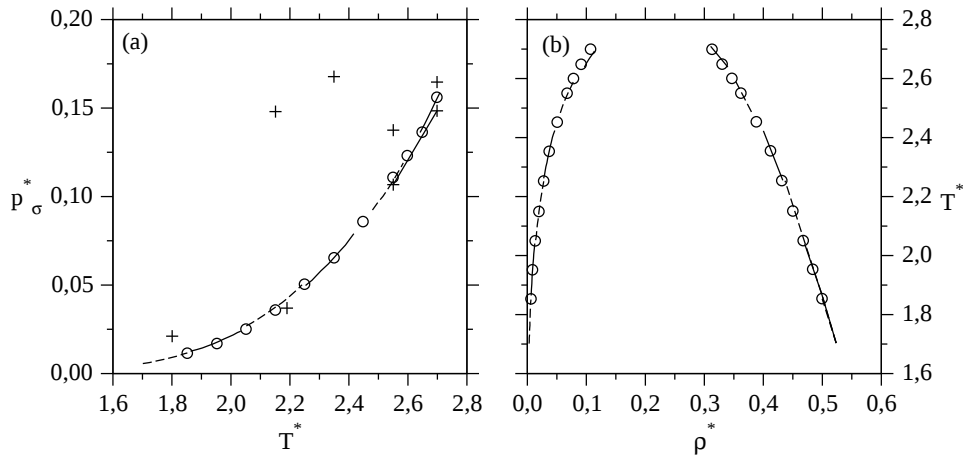
A fenti egyenletben X az ún. első hiperviriál

$$X = \frac{1}{9} \sum_{i < j} r_{ij} \frac{dw(r_{ij})}{dr_{ij}}, \quad (5.58)$$

ahol w az ún. kétrészecske viriál, az intermolekuláris párpotenciállal kifejezve

$$w(r_{ij}) = r_{ij} \frac{dw(r_{ij})}{dr_{ij}}. \quad (5.59)$$

A Taylor-sorok nulladrendű tagjai sokaságátlagból (W), illetve a tesztrészecske módszer



5.11. ábra. A kétcentrumú Lennard–Jones-fluidum ($L/\sigma_{LJ} = 0,505$) NVT plusz tesztrészecske MC szimulációs módszerrel meghatározott folyadék-gőz egyensúlyi adatai. a) Az egyensúlyi gőznyomás a hőmérséklet függvényében. b) Az egyensúlyi hőmérséklet a telített-folyadék, illetve -gőz sűrűségének függvényében. Mindkét ábrán a vonalak az NVT plusz tesztrészecske módszerrel nyert eredményeket, a körök pedig Kriebel és mtsai (1995) molekuláris dinamikai eredményeit jelölik. + jelekkel a sorfejtési alappontokat jelöltük.

(μ) segítségével határozhatók meg. Végrehajtva egy folyadék- és egy gőzfázisú NVT sokaságú szimulációt a $(\beta_0, \rho_0)_f$ és $(\beta_0, \rho_0)_g$ alappontokban, az (5.53) és (5.54) egyenletekkel adott Taylor-sorok az alappontok egy bizonyos környezetében jól közelítik a megfelelő függvényeket. Ezek ismeretében a fázisegyensúlyi tulajdonságok egy, a Clapeyron-egyenlet felhasználásával (lásd (5.30) egyenlet) definiálható intervallumban meghatározhatók. Mielőtt rátérnénk a fázisegyensúlyi szimulációs eredmények ismertetésére, két, parciális deriváltakkal definiált fizikai mennyiségre összehasonlítjuk az NVT sokaságon fluktuációs formulákból számolt és az analitikus állapotegyenletből nyert adatokat [28]. A Lennard–Jones-fluidum izochor hőkapacitására (c_v) és a nyomás hőmérsékleti koefficiensére ($\gamma_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$) nyert eredményeinket az 5.10 ábra mutatja be. Jól látható, hogy a fluktuációs formulákból számolt deriváltak Mecke és mtsai (1995) állapotegyenlete alapján számolt adatokkal egyeznek jobban. Megjegyezzük, hogy későbbi összehasonlító elemzések során (Boltachev, Baidakov (2003)) a Mecke és mtsai (1995) által javasolt LJ állapotegyenlet pontosabbnak bizonyult, mint a Johnson és mtsai (1993) által javasolt állapotegyenlet.

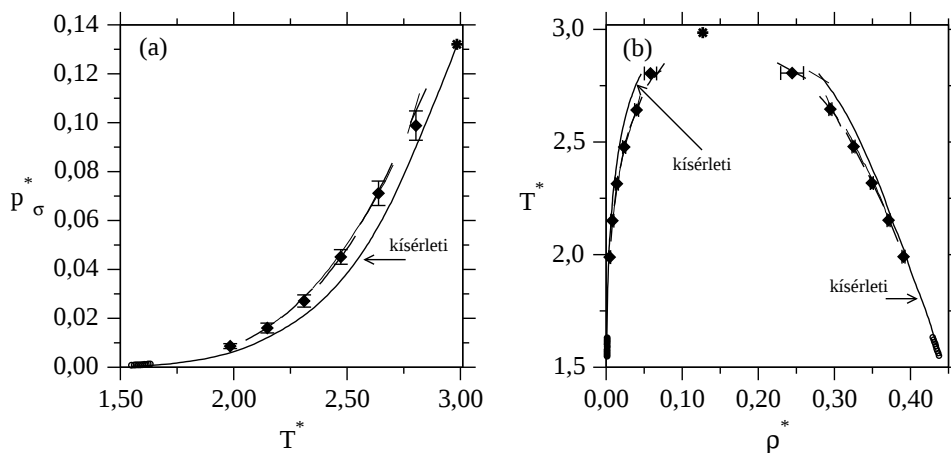
Az NVT plusz tesztrészecske módszer alapján a kétcentrumú Lennard–Jones-fluidumra ($L/\sigma_{LJ} = 0,505$) meghatározott fázisegyensúlyi adatokat [35] közleményünk alapján az 5.11

Anyag	σ_{SS}	σ_{CC}	L_{CS}	ϵ_{SS}/k_B	ϵ_{CC}/k_B
szén-diszulfid	0,352 nm	0,335 nm	0,157 nm	183,0 K	51,2 K

5.3. táblázat. A szén-diszulfid molekula háromcentrumú LJ paraméterei (σ_{SS} a kén-kén, σ_{CC} a szén-szén kölcsönhatási méretparaméter, L_{CS} a kén-szén centrum távolság, ϵ_{SS} a kén-kén, ϵ_{CC} a szén-szén kölcsönhatási energia-paraméter). A vegyes kölcsönhatási paramétereket a Lorentz-Berthelot szabály alapján számoltuk.

ábrán mutatjuk be. Az áttekinthetőség végett mindkét egyensúlyi görbén csak azokat az intervallumokat tüntettük fel, amelyeket a Clapeyron-egyenlet alapján 2%-os bizonytalanságon belül elfogadtunk. Az ábrán látható, hogy NVT plusz tesztrészecske szimulációs eredményeink nagyon jól egyeznek Kriebel és mtsai (1995) molekuláris dinamikai NpT plusz tesztrészecske nyomás sorfejtéses módszerrel meghatározott adataival. Megjegyezzük, hogy többcentrumú kölcsönhatások esetén a hiperviriál számításánál egy molekuláris belső járulékot is figyelembe kell venni a szimulációk során [35].

Az NVT és NpT plusz tesztrészecske módszereket együtt, a szén-diszulfid folyadék-gőz egyensúlyi adatainak meghatározására is alkalmaztuk, a részleteket [36] publikációnk tartalmazza. Molekuláris modellként a lineáris háromcentrumú Tildesley-Madden párpotenciált alkalmaztuk (Tildesley, Madden (1981) és (1983)), a megfelelő paramétereket az 5.3 táblázatban foglaltuk össze. A szimulációs eredményeket az 5.12 ábrán mutatjuk be. Az 5.12(a)



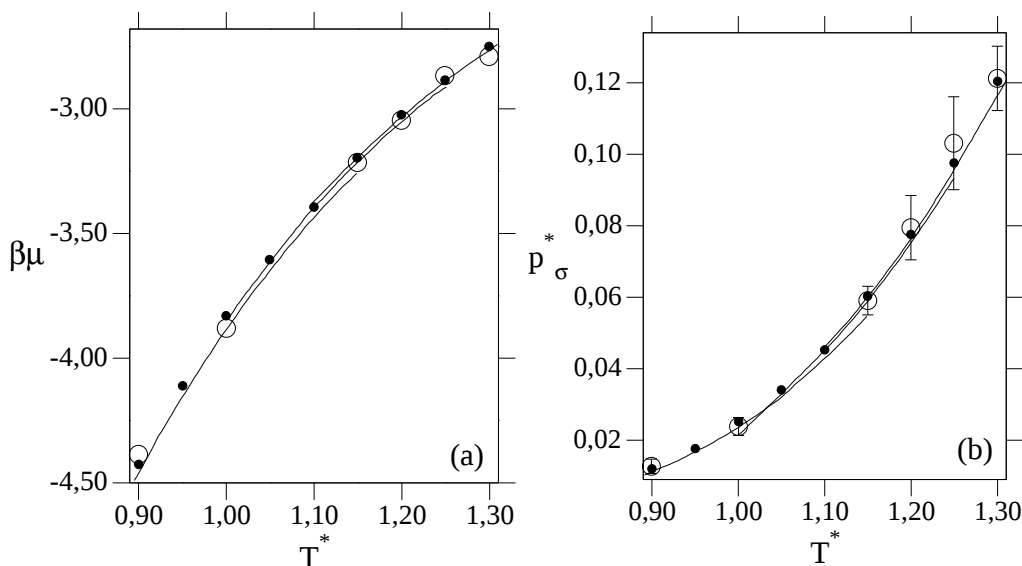
5.12. ábra. A szén-diszulfid háromcentrumú Tildesley-Madden párpotenciál alapján meghatározott folyadék-gőz egyensúlyi adatai kísérleti eredményekkel összehasonlítva. a) Egyensúlyi gőznyomás a hőmérséklet függvényében. b) Egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében. (A vonalak mindkét ábrán az NVT és NpT plusz tesztrészecske módszerrel nyert eredményeket, illetve a szimbólumok a Gibbs-sokaságon vett szimulációs adatokat jelölik. A kísérleti adatokat (Gallant (1970), Brebach, Thodos (1958)) szintén vonalakkal, illetve a kritikus pontot *-al jelöltük.)

ábrán látható, hogy az NVT és NpT plusz tesztrészecske módszerekkel szimulált egyensúlyi gőznyomások jól egyeznek a Gibbs-sokaságon meghatározott értékekkel. A kísérleti és a szimulációs adatok közti lényeges különbség a modell-paraméterek nem megfelelő voltára utal. Az 5.12(b) ábrán az egyensúlyi hőmérséklet sűrűségfüggését mutatjuk be. A különböző szimulációs módszerekkel számolt fázisegyensúlyi adatok egymással jól egyeznek, a kísérleti adatoktól

való eltérés azonban a kritikus ponthoz közelítve egyre nagyobb lesz. A gőz-folyadék egyensúlyi szimulációs és kísérleti adatok eltérése a modell-paraméterek illesztésével magyarázható. Tildesley és Madden a szén-diszulfid molekuláris paramétereit dinamikai és szerkezeti tulajdonságok folyadék és szilárd fázisokban felvett értékeihez illesztették, ezért a folyadék-gőz fázisegyensúly pontos leírására nem alkalmasak. A paraméterek folyadék-gőz egyensúlyi adatokra történő újraillesztésével az egyezés javítható lenne, ez azonban nem képezte vizsgálataink tárgyát. Végül az NVT plusz tesztreszcse módszer egy előnyére hívjuk fel a figyelmet: az NpT plusz tesztreszcse módszerrel szemben egy rögzített állapotból a szimuláció nem "megy át" egy másik állapotpontba, ezért a kritikus pont is jobban megközelíthetővé válik (Okumura és Yonezawa (2001, 2002)). Az NpT szimulációk során a kritikus ponthoz közeli folyadékfázisú szimulációk gyakran "átcsapnak" az ugyanahhoz a nyomáshoz tartozó gőzfázisú állapotba, és így a szimuláció kiértékelhetetlen lesz.

5.5.4. A sorfejtéses módszer nagykanonikus sokaságon

Az intenzív állapotjelzők sorfejtésén alapuló, fázisegyensúlyok meghatározására kidolgozott módszerünket μVT sokaságon is megvalósítottuk. A továbbiakban [37] közleményünk alapján az egykomponensű rendszerre kidolgozott módszert ismertetjük. A sokaság rögzített intenzív állapotjelzői a μ kémiai potenciál és a T hőmérséklet, ezért a fázisegyensúly feltételeinek biztosításához csak a p nyomást kell sorfejtéssel közelítenünk. A nyomást a kémiai potenciál és a reciprok hőmérséklet függvényeként állítjuk elő, amelynek harmadrendű Taylor-sora



5.13. ábra. A Lennard–Jones-fluidum μVT sokaságon sorfejtéses MC módszerrel meghatározott folyadék-gőz fázisegyensúlyi tulajdonságai. a) Az egyensúlyi kémiai potenciál a hőmérséklet függvényében. b) Az egyensúlyi nyomás a hőmérséklet függvényében. (A folytonos vonalak a nagykanonikus sokaságon nyert szimulációs eredmények, az üres-szimbólumok Panagiotopoulos (1987) és Panagiotopoulos és mtsai (1988) Gibbs-sokaságú, a tele-szimbólumok Lotfi és mtsai (1992) NpT plusz tesztreszcse MD szimulációs eredményei.)

$$p(\beta, \mu) = p(\beta, \mu)|_{\beta_0, \mu_0} + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{i!} \left((\beta - \beta_0) \frac{\partial}{\partial \beta} + (\mu - \mu_0) \frac{\partial}{\partial \mu} \right)^i p(\beta, \mu)|_{\beta_0, \mu_0}. \quad (5.60)$$

Az $\Omega(\mu, V, T) = -pV$ nagykanonikus potenciálfüggvény teljes differenciálja az alábbi összefüggést eredményezi:

$$d(\beta pV) = \beta p dV + (N\mu - U) d\beta + \beta N d\mu. \quad (5.61)$$

Az (5.61) egyenlet alapján a nyomás elsőrendű parciális deriváltjaira a

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial \beta} &= \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} \left(\mu \frac{\langle N \rangle}{V} - \frac{\langle U \rangle}{V} - \langle p \rangle \right), \\ \frac{\partial p}{\partial \mu} &= \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \mu} = \frac{\langle N \rangle}{V}, \end{aligned} \quad (5.62)$$

összefüggéseket kaptuk. A megfelelő másodrendű parciális differenciálhányadosok az előző egyenletek felhasználásával számíthatók ki:

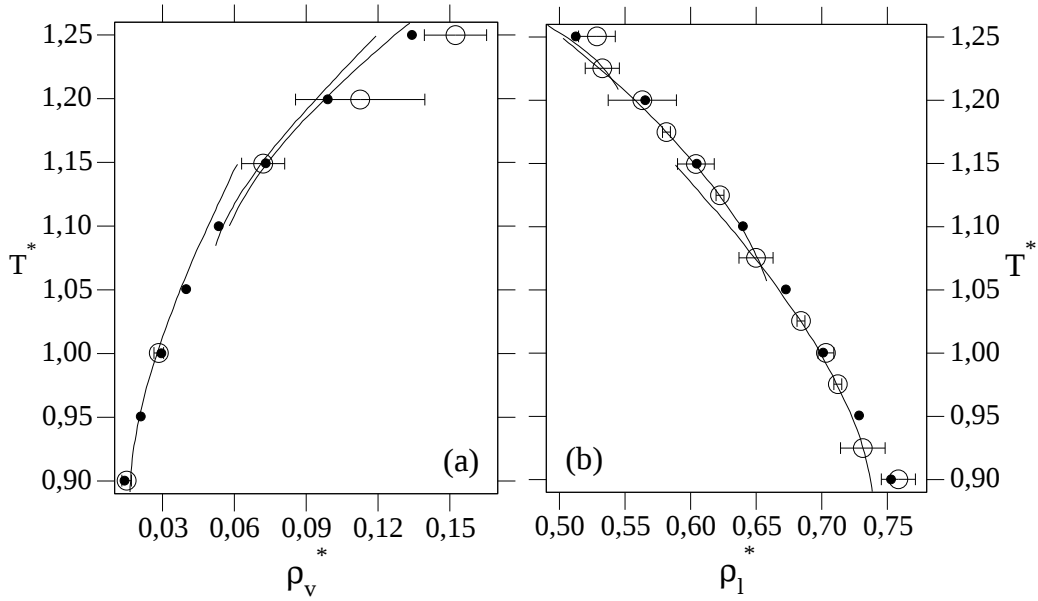
$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 p}{\partial \beta^2} &= \frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial \beta^2} = \frac{1}{\beta} \left(-2 \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \beta} + \frac{\mu}{V} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} - \frac{1}{V} \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} \right), \\ \frac{\partial^2 p}{\partial \beta \partial \mu} &= \frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial \beta \partial \mu} = \frac{1}{V} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta V} \left(\mu \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} - \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \mu} \right), \\ \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2} &= \frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial \mu^2} = \frac{1}{V} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \end{aligned} \quad (5.63)$$

A harmadrendű parciális differenciálhányadosokat itt nem részletezzük, azok [37] munkánkban megtalálhatók.

A sokaságátlagok elsőrendű parciális deriváltjai, az irodalomban is ismert fluktuációs formulák alapján egy nagykanonikus szimuláció során viszonylag egyszerűen kiszámíthatók (lásd (5.26) egyenletek). A második deriváltak számolására az alábbi formulákat származtattuk:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \langle B \rangle}{\partial \beta^2} &= \mu \left(\frac{\partial \langle BN \rangle}{\partial \beta} - \langle B \rangle \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} - \langle N \rangle \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} \right) - \left(\frac{\partial \langle BU \rangle}{\partial \beta} - \langle B \rangle \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} - \langle U \rangle \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} \right), \\ \frac{\partial^2 \langle B \rangle}{\partial \beta \partial \mu} &= \langle BN \rangle - \langle B \rangle \langle N \rangle + \beta \left(\frac{\partial \langle BN \rangle}{\partial \beta} - \langle B \rangle \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} - \langle N \rangle \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} \right), \\ \frac{\partial^2 \langle B \rangle}{\partial \mu^2} &= \beta \left(\frac{\partial \langle BN \rangle}{\partial \mu} - \langle B \rangle \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} - \langle N \rangle \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \mu} \right). \end{aligned} \quad (5.64)$$

Az egyenletek jobb oldalain szereplő elsőrendű parciális deriváltak az (5.26) egyenletek alapján számíthatók ki. Az (5.62)-(5.63) egyenletekből látható, hogy a nyomás mellett a részecskeszám és a konfigurációs energia parciális deriváltjai szükségesek az (5.60) Taylor-sorfejtés együtthatóinak meghatározásához. Ez egyben azt is jelenti, hogy egy nagykanonikus szimuláció során a nyomás harmadrendű Taylor-sorának együtthatói mellett az $N(\beta, \mu)$ és $U(\beta, \mu)$ függvények másodrendű Taylor-sorának együtthatóit is megkaphatjuk. Ezen mennyiségekre a folyadék-gőz fázisegyensúlyi adatok konvergencia-intervallumainak Clapeyron-egyenlet alapján történő meghatározásakor van szükségünk. A folyadék-gőz fázisegyensúly számításához a feltételezett egyensúlyi görbéhez minél közelebbi folyadék $(\beta_0, \mu_0)_f$ és gőz $(\beta_0, \mu_0)_g$ alappontokban, a fluktuációs formulákban szereplő sokaságátlagok



5.14. ábra. A Lennard–Jones-fluidum μ VT sokaságon sorfejtéses MC módszerrel meghatározott folyadék-gőz fázisegyensúlyi tulajdonságai. a) Az egyensúlyi hőmérséklet a gőzfázis sűrűségének függvényében. b) Az egyensúlyi hőmérséklet a folyadékfázis sűrűségének függvényében. A jelölések megegyeznek az 5.13 ábránál használtakkal.

gyűjtése mellett, μ VT szimulációkat kell végrehajtani, majd a Taylor-sorokkal közelített $p_f(\beta, \mu)$ és $p_g(\beta, \mu)$ nyomásokra meg kell oldani a fázisegyensúly feltételét jelentő

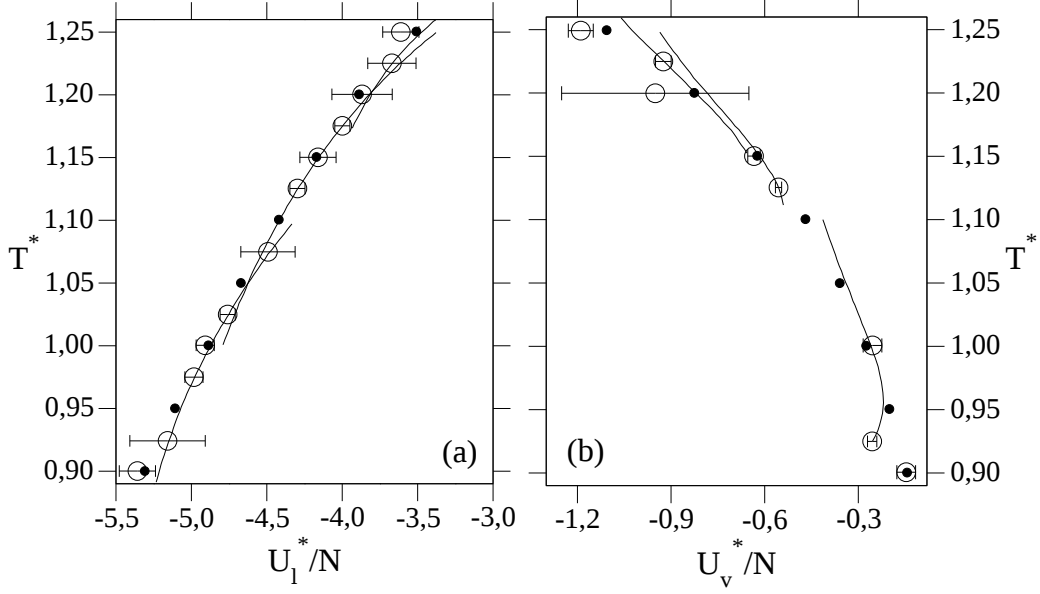
$$p_f(\beta, \mu) = p_g(\beta, \mu) \quad (5.65)$$

egyenletet. Az így származtatott $\mu(T)$ függvény konvergencia-intervallumát a Clapeyron-egyenlet alapján határozzuk meg, ami μ VT sokaságon az alábbi alakba írható:

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{U_g/N_g - U_f/N_f}{T(V_g/N_g - V_f/N_f)} - \frac{p(T)}{T}. \quad (5.66)$$

Mint azt már említettük az U és N mennyiségek is Taylor-sorokként állíthatók elő. A szimulációk kiértékelésének, a fázisegyensúlyi görbék meghatározásának részletei [37] közleményünkben találhatók.

Módszerünk tesztelését LJ fluidum folyadék-gőz egyensúlyi adatainak meghatározásával végeztük, az eredményeket az 5.13 - 5.15 ábrákon mutatjuk be. Az egyensúlyi kémiai potenciál hőmérsékletfüggését az 5.13(a) ábra mutatja be. Látható, hogy nagykanonikus sokaságon a sorfejtéses módszerrel nyert szimulációs eredmények (folytonos vonal) nagyon jól egyeznek az irodalmi Gibbs és NpT sokaságokon nyert adatokkal. Az egyensúlyi nyomás hőmérsékletfüggését az 5.13(b) ábra szemlélteti. Az egyezés itt is jónak mondható, azonban szimulációs eredményeink az NpT plusz teszt részecske eredményekhez képest (a statisztikus hibán belül) eltolódtak. (A nagykanonikus sokaságon számolt egyensúlyi nyomás alulbecsli az NpT plusz teszt részecske módszerrel számoltat.) Mint azt [37] közleményünkben tárgyaltuk, ez a nyomásszámolás μ VT sokaságon való lassú konvergenciája miatt van, ami főleg nagyobb sűrűségű folyadékfázisokban jelentkezik. Ezt a problémát az ún. "cavity-biased" módszer



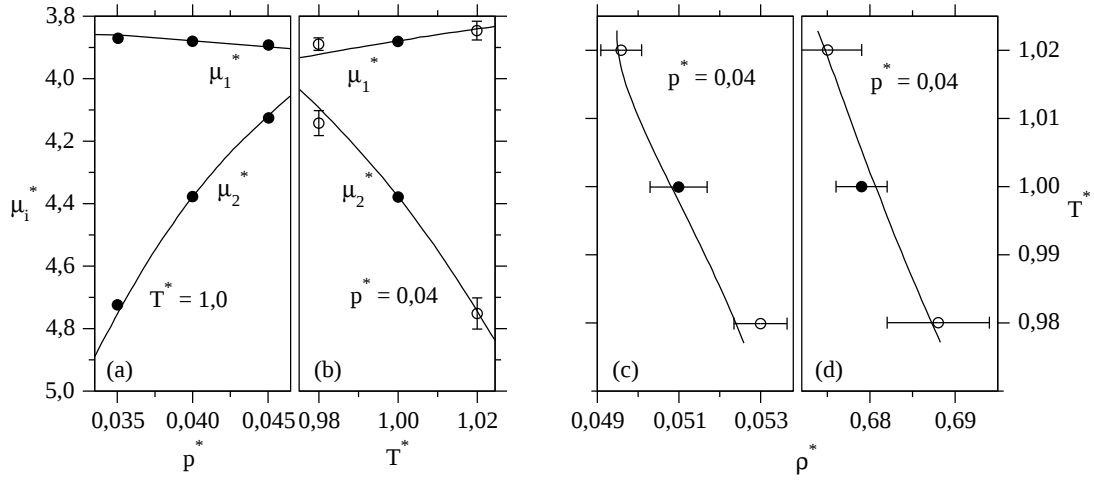
5.15. ábra. A Lennard–Jones-fluidum μVT sokaságon sorfejtéses MC módszerrel meghatározott konfigurációs belső energiája a fázisegyensúlyi görbe mentén. a) Az egyensúlyi hőmérséklet a folyadékfázis konfigurációs energiája függvényében. b) Az egyensúlyi hőmérséklet a gőzfázis konfigurációs energiája függvényében. (A jelölések megegyeznek az 5.13 ábránál használtakkal.)

(Mezei (1980, 1987, 1989)) adaptálásával oldottuk meg, és a megfelelő eredményeket [38] publikációnkban ismertettük. Az egyensúlyi hőmérséklet sűrűségfüggését az 5.14 ábrán mutatjuk be. Mivel az $N(T, \mu)$ függvényt csak másodrendű Taylor-sorral közelítettük, a redukált sűrűség $\rho^* = N\sigma_{LJ}^3/V$ már rosszabb konvergenciát mutat, de a statisztikus hibán belül megegyezik a Gibbs-sokaságú szimulációs eredményekkel. A belső energia fázisegyensúlyi görbék mentén való változását, implicit módon, az 5.15 ábra mutatja be. A telített folyadékfázisra (5.15(a) ábra) viszonylag jó, a telített gőzfázisra (5.15(b) ábra) gyengébb egyezést kaptunk más szerzők szimulációs adataival.

5.5.5. Sorfejtéses módszer többkomponensű fluidumokra GC sokaságon

Az NpT plusz tesztreszcse módszer többkomponensű rendszerekre való kiterjesztésénél, mint láttuk, a koncentráció szerinti differenciálhányados számítása nehézségekbe ütközött. Már a 5.5.1 fejezetben utaltunk rá, hogy többkomponensű rendszerekre a sorfejtéses módszer a legegyszerűbben nagykanonikus sokaságon valósítható meg. A továbbiakban [39] publikációnk alapján tömören ismertetjük a nagykanonikus módszer elegyekre vonatkozó kiterjesztését és a tesztelése során nyert eredményeket. Egy K -komponensű rendszerben az i -ik komponens kémiai potenciálja:

$$\mu_i^{tot} = k_B T \ln(\Lambda_i^3) + \mu_i, \quad (5.67)$$



5.16. ábra. A kétkomponensű Lennard–Jones-fluidum folyadék-gőz egyensúlyi görbéi. a) A komponensek kémiai potenciáljai a nyomás függvényében, rögzített hőmérsékleten. b) A komponensek kémiai potenciáljai a hőmérséklet függvényében, rögzített nyomáson. c) Az egyensúlyi hőmérséklet a gőzfázis sűrűségének függvényében. d) Az egyensúlyi hőmérséklet a folyadékfázis sűrűségének függvényében. (A görbék nagykanonikus sokaságú MC szimulációs eredmények, a szimbólumok Tsangaris és McMahon (1992) Gibbs-sokaságon nyert szimulációs adatai.)

ahol Λ_i , illetve μ_i az i -ik komponens termikus hullámhossza, illetve konfigurációs kémiai potenciálja. Egy B konfigurációs fizikai mennyiség sokaságtalaga

$$\langle B \rangle = \frac{\sum_N \left(\prod_{i=1}^K \frac{\exp(\beta \mu_i N_i)}{N_i!} \right) \int d^3 r^N d\omega^N B(\mathbf{r}^N, \omega^N) \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N, \omega^N))}{\sum_N \left(\prod_{i=1}^K \frac{\exp(\beta \mu_i N_i)}{N_i!} \right) \int d^3 r^N d\omega^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N, \omega^N))}. \quad (5.68)$$

A fázisegyensúlyok meghatározásához a rendszer $p(\beta, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_K)$ nyomását egy alkalmasan választott referenciapont $(\beta^0, \mu_1^0, \mu_2^0, \dots, \mu_K^0)$ körüli harmadrendű Taylor-sorával közelítettük

$$p(\beta, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_K) = p(\beta^0, \mu_1^0, \mu_2^0, \dots, \mu_K^0) + \sum_n \frac{1}{n!} \left[(\beta - \beta^0) \frac{\partial}{\partial \beta} + \sum_{i=1}^K (\mu_i - \mu_i^0) \frac{\partial}{\partial \mu_i} \right]^n p(\beta, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_K) \Big|_{(\beta^0, \mu_1^0, \mu_2^0, \dots, \mu_K^0)}. \quad (5.69)$$

Megjegyezzük, hogy hasonló Taylor-sorok írhatók fel az egyes N_i részecskeszámokra és az U belső energiára is. A sorfejtés nulladrendű tagja a referenciapontban számolt sokaságtalagok alapján meghatározható

$$p(\beta^0, \mu_1^0, \mu_2^0, \dots, \mu_K^0) = \langle p \rangle = \frac{\langle W \rangle}{V} + \sum_{i=1}^K \frac{\langle N_i \rangle}{\beta V}, \quad (5.70)$$

ahol W itt is a mechanikai viriált jelöli. Az elsőrendű parciális deriváltakat ismét a nagykanonikus potenciálfüggvény teljes differenciálja alapján lehet a legegyszerűbben származtatni

$$d(\beta \langle p \rangle V) = \beta \langle p \rangle dV + \left(\sum_{i=1}^K \langle N_i \rangle - \langle U \rangle \right) d\beta + \beta \sum_{i=1}^K \langle N_i \rangle d\mu_i, \quad (5.71)$$

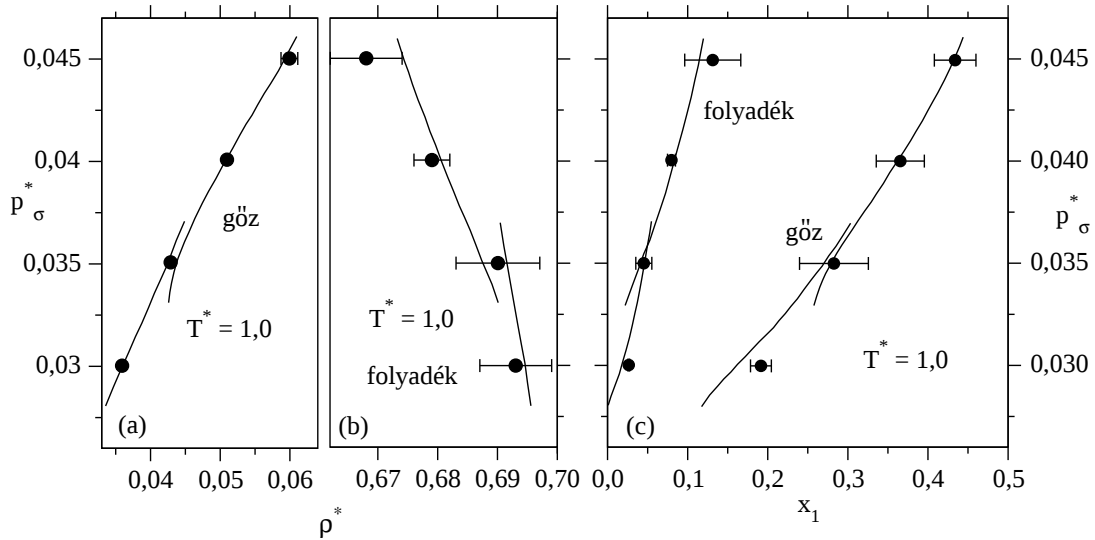
vagyis

$$\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} \left[\sum_{i=1}^K \mu_i \frac{\langle N_i \rangle}{V} - \frac{\langle U \rangle}{V} - \langle p \rangle \right] = \frac{1}{\beta} \left[\sum_{i=1}^K \left(\mu_i - \frac{1}{\beta} \right) \frac{\langle N_i \rangle}{V} - \frac{\langle U \rangle}{V} - \frac{\langle W \rangle}{V} \right], \quad (5.72)$$

és

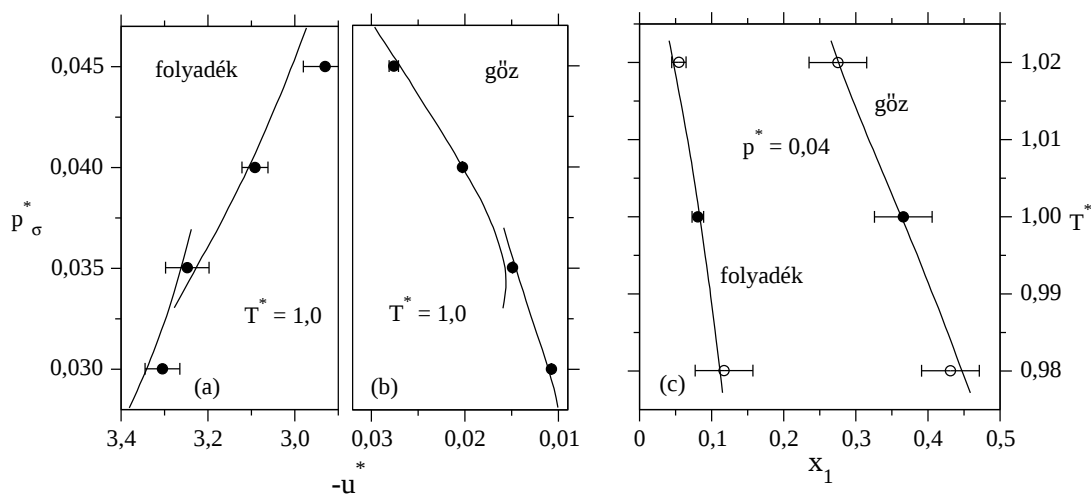
$$\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \mu_i} = \frac{\langle N_i \rangle}{V}. \quad (5.73)$$

Látható, hogy az első parciális deriváltak is sokaságátlagokból számíthatók. A magasabbrendű differenciálhányadosokat itt nem származtatjuk, azok [39] publikációnkban megtalálhatók. A



5.17. ábra. A kétkomponensű Lennard–Jones-fluidum folyadék–gőz egyensúlyi görbéi. a) Az egyensúlyi nyomás a gőzfázis sűrűségének függvényében, rögzített hőmérsékleten. b) Az egyensúlyi nyomás a folyadékfázis sűrűségének függvényében, rögzített hőmérsékleten. c) A folyadék-, illetve gőzfázisok egyensúlyi nyomása a koncentráció (móltört) függvényében állandó hőmérsékleten. (A jelölések azonosak a 5.16 ábrán használtakkal.)

továbbiakban eredményeinket egy olyan kétkomponensű Lennard–Jones-fluidumra mutatjuk be, amelynek párpotenciál paraméterei: $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{12}$ és $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$, $\epsilon_{12} = 0,75\epsilon_{11}$. Az eredmények bemutatásánál a következő dimenziómentes mennyiségeket használjuk: $T^* = k_B T / \epsilon_{11}$ a redukált hőmérséklet, $p^* = p \sigma_{11}^3 / \epsilon_{11}$ a redukált nyomás, $\mu_i^* = \mu_i / \epsilon_{11}$ az i -ik komponens redukált konfigurációs kémiai potenciálja, $\rho^* = N \sigma_{11}^3 / V$ a redukált sűrűség, $u^* = U / (N \epsilon_{11})$ az egy részecskére jutó redukált belső energia és $x_i = N_i / (N_1 + N_2)$ az i -ik komponens móltörtje. Az 5.16(a,b) ábrákon a folyadék–gőz egyensúlyi rendszerben a komponensek kémiai potenciáljainak nyomás-, illetve hőmérsékletfüggését mutatjuk be. Látható, hogy a GC MC sorfejtéses módszer eredményei nagyon jól egyeznek más szerzők Gibbs-sokaságú MC szimulációs eredményeivel. Az ábrákon egy-egy referenciaállapot körüli sorfejtés eredményei láthatók. Az 5.16(c,d) ábrákon az egyensúlyi hőmérsékletet a fázisok sűrűségeinek függvényében mutatjuk be, az egyezés a csupán egy-egy referenciaállapot használata ellenére is kiváló. Az 5.17(a,b) ábrákon az egyensúlyi nyomások sűrűségfüggését mutatjuk be állandó hőmérsékleten, két-két referenciaállapot körüli sorfejtést használva. A GC MC sorfejtéses módszerrel nyert eredmények mindkét esetben a Gibbs-sokaságú szimulációk hibahatárain belül esnek. Az 5.17(c)



5.18. ábra. A kétkomponensű Lennard-Jones-fluidum folyadék-gőz egyensúlyi görbéi. a) Az egyensúlyi nyomás a folyadék egyrészecske belső energia függvényében, rögzített hőmérsékleten. b) Az egyensúlyi nyomás a gőz egyrészecske belső energia függvényében, rögzített hőmérsékleten. c) Az folyadék-, illetve gőzfázisok egyensúlyi hőmérséklete a koncentráció (móltört) függvényében állandó nyomáson. (A jelölések azonosak a 5.16 ábrán használtakkal.)

ábrán az egyensúlyi hőmérséklet móltörtfüggése látható mindkét fázisra. Az eredményeket szintén két-két referenciaállapot körüli sorfejtés alapján számoltuk. A diszkrét Gibbs-sokaságú szimulációkkal való egyezés továbbra is jónak mondható. Végül az 5.18(a,b) ábrákon az egyensúlyi nyomást a megfelelő fázisok egyrészecske belső energiájának függvényében mutatjuk be állandó hőmérsékleten. A számításokhoz két-két állapot körüli sorfejtést használtunk. Ebben az esetben a Taylor-sorok konvergenciája már gyengébb, de az eredmények itt is elfogadhatók. Az 5.18(c) ábra az egyensúlyi hőmérséklet koncentrációfüggését mutatja be állandó nyomáson, egy-egy referenciaállapot körüli sorfejtést használva. A sorfejtéses módszer alapján nyert eredmények jól egyeznek a Gibbs-sokaságú szimulációk eredményeivel.

Összességében elmondhatjuk, hogy a sorfejtéses módszer megbízható eredményeket szolgáltat GC sokaságon, és rendkívül egyszerűen kiterjeszthető többkomponensű elegyek fázisegyensúlyának vizsgálatára.

5.6. Összefoglalás

1) Fischer és munkatársai módszerét (Möller, Fischer (1990,1992), Lotfi és mtsai (1992)) 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 fejlesztettünk ki [27]. Megmutattuk, hogy a sorfejtési együtthatók (a kémiai potenciálok megfelelő differenciálhányadosai) sokaságtalagok formájában állíthatók elő. A két fázis kémiai potenciáljainak egyenlőségéből a Taylor-sorok Clapeyron-egyenlet alapján származtatott konvergencia-intervallumaiban meghatároztuk a fázisegyensúlyi görbéket. A fluktuációs formulák alapján MC szimulációkkal LJ [28] és kétcentrumú LJ [29] modellekre meghatározott termodinamikai differenciálhányado-

sok (izobár hőkapacitás és hőtágulási tényező) numerikus értékeit LJ állapotegyenletek alapján származtatott adatokkal összehasonlítva ellenőriztük, és megfelelőnek találtuk. Megmutattuk, hogy dipoláris fluidumok esetén a sorfejtéses módszer alkalmas a dielektromos permittivitás folyadék-gőz fázisegyensúlyi görbe mentén történő MC szimulációs meghatározására [30]. Az NpT plusz tesztreszcse módszerünket etilén folyadék-gőz egyensúlyának és kalorikus tulajdonságainak leírására alkalmaztuk [31], és a kísérleti adatokkal összehasonlítva pontos eredményeket kaptunk. Az NpT plusz tesztreszcse módszert kiterjesztettük kétkomponensű rendszerek leírására, majd azt az etán-nitrogén rendszer folyadék-gőz egyensúlyára vonatkozó kísérleti adatokkal történő összehasonlításával teszteltük [32].

2) Fázisegyensúlyok külső (elektromos, mágneses) terekben történő MC szimulációs vizsgálatára bevezettük az NpTE plusz tesztreszcse módszert [33]. A Stockmayer-fluidum folyadék-gőz fázisegyensúlyának vizsgálata során megmutattuk, 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, igazoltuk a Piekara–Kielich-féle szemempirikus közelítés dipoláris fluidumokra való teljesülését.

3) Fázisegyensúlyok kanonikus sokaságon történő vizsgálatára kifejlesztettük a nyomás és a kémiai potenciál sűrűség és hőmérséklet szerinti Taylor-sorfejtésén alapuló NVT plusz tesztreszcse 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 ellenőriztük, és megfelelőnek találtuk. A nyomás és kémiai potenciál függvények egyenlőségéből a Taylor-sorok Clapeyron-egyenlet alapján származtatott konvergencia-intervallumaiban meghatároztuk a fázisegyensúlyi görbéket. Az NVT plusz tesztreszcse módszert két- és háromcentrumú LJ párpotenciálokkal modellezhető fluidumok folyadék-gőz fázisegyensúlyainak leírására alkalmaztuk, és megállapítottuk, hogy módszerünk más szimulációs technikák eredményeivel összehasonlítva pontos adatokat szolgáltat [35, 36].

4) Nagykanonikus sokaságon a fázisok nyomásainak egy-egy alappont körüli hőmérséklet és kémiai potenciál szerinti Taylor-sorfejtésével MC szimulációs módszert dolgoztunk ki elsősorban folyadék-gőz fázisegyensúlyok számítására [37]. A nyomás sorfejtési együtthatóit az alappontokban végzett GC MC szimulációkkal határoztuk meg. A két fázis nyomásainak egyenlőségéből a Taylor-sorok Clapeyron-egyenlet alapján származtatott konvergencia-intervallumaiban meghatároztuk a fázisegyensúlyi görbéket. A szimulációk folyadékoldali konvergenciáját a "cavity-biased" módszer adaptálásával javítottuk [38]. A GC sokaságon bevezetett sorfejtéses MC szimulációs módszerünket kiterjesztettük többkomponensű, elsősorban folyadék-gőz fázisegyensúlyok vizsgálatára [39]. Egy- és többkomponensű módszerünket LJ fluidumokra más szerzők MC szimulációs eredményeivel összehasonlítva teszteltük, és a fázisegyensúlyi adatokra nagyon jó egyezést találtunk.

6. fejezet

Elektrolitoldatok nanopórusokban

A membránok, porózus elektródok, ioncsatornák működésének mélyebb megértése lehetetlen a megfelelő elméleti és számítógépes modellezés nélkül. Az említett pórusok geometriai határoeltságát leggyakrabban hosszú hengerrel (cylindrical pore), illetve síklapokkal határolt térrésszel (slit pore) modellezik. Az elektrolitoldatok ilyen határolt térrészekben való egyensúlyi viselkedését a Poisson–Boltzmann-egyenlet (Levive és mtsai (1975), Olivares és mtsai (1980)), illetve integrálegyenletek (Vlachy és McQuarrie (1986), Yeomans és mtsai (1993)) megoldásával is tanulmányozták az ún. "restricted primitive" (RP) elektrolit modell alapján. Az RP modell az ionok részecske jellege mellett az oldószert kontinuumként kezeli, és azt dielekromos permittivitásával veszi figyelembe a kölcsönhatási energiák számításánál. Rivera és Sorenson (1994) nagykanonikus Monte Carlo szimulációs módszert alkalmazva szférikus pórusokban meghatározták az RP elektrolit modell keretében az ionaktivitást, a többlet belső energiát és a Donnan potenciált. Valamivel realisabb leírást ad a "solvent primitive" (SP) modell, ami már figyelembe veszi az oldószer korpuszkuláris jellegét, de az oldószermolekulák apoláris jellege miatt továbbra is megtartja a dielekromos permittivitással jellemzett "háttér kontinuumot". Többek között ezen modell alapján vizsgálták Lee és mtsai (1999) nagykanonikus MC szimulációs módszerrel a nanopórusok elektroneutralitását. Az oldószer leírására egy kifinomultabb modell az "extended simple point charge" (SPC/E) modell, amely a gömb alakú oldószermolekulák diszperziós és puhagömbi taszító kölcsönhatását a LJ párpotenciállal, a molekulák poláris jellegét pedig a LJ-gömbökben elhelyezett parciális töltésekkel jellemzi. Lynden-Bell és Rasaiah (1996) ezen oldószer-modell alapján vizsgálták az ionmozgékonytságot hengeres pórusokban, végtelen hígítást feltételezve.

A továbbiakban az RP, SP és SPC/E modellek alapján, henger alakú pórusokba zárt elektrolitoldatok ionjainak diffúzióját és elektromos vezetését vizsgáljuk egyensúlyi és nem-egyensúlyi molekuláris dinamikai szimulációs módszerekkel.

6.1. Egyensúlyi molekuláris dinamika

Tekintsünk egy V térfogatú, N részecskéből álló rendszert. Egy klasszikus, egyensúlyi molekuláris dinamikai (EMD) szimuláció során a kölcsönhatásban lévő részecskékre a Hamilton-féle (1.2) dinamikai egyenleteket oldjuk meg. A mozgásegyenletek numerikus megoldása időlépések sorozatán át történik. Az időlépésenként egymást követő konfigurációk

egy mikrokanonikus eloszlást valószínűsítanak meg, amelyen az (1.3) integrálás helyett a

$$\langle B \rangle \simeq \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} B(\mathbf{r}^N(k\Delta t), \mathbf{p}^N(k\Delta t)) \quad (6.1)$$

összegzéssel számítható ki az illető fizikai mennyiség időátlaga, ahol N_t az időlépések számát jelöli. Ennek megfelelően egy statikus tulajdonság meghatározására irányuló molekuláris dinamikai szimuláció során az alábbi főbb lépéseket kell megvalósítani:

- a) a fázistérbeli trajektóriák meghatározása,
- b) a kérdéses fizikai mennyiségek számítása a trajektóriák mentén,
- c) az átlagok számítása a szimulációs intervallumokra,
- d) a termodinamikai átlag származtatása az intervallum átlagokból.

Az egyes pontokhoz kapcsolódóan számos probléma merül fel, amelyek közül a fontosabbakat részletezzük, a többivel kapcsolatban a szakirodalmat ajánljuk (Allen, Tildesley (1987), Hoover (1991), Haile (1997)). A trajektóriák meghatározása a mozgásegyenletek numerikus megoldásával történik. Erre a molekuláris dinamikai szimulációk megvalósítása során a szerzők több eljárást is adaptáltak a differenciálegyenletek véges-differencia megoldási módszereiből. Az egyik legegyszerűbb, de mégis hatékony módszer, a Verlet (1967) által bevezetett harmadrendű Störmer algoritmus. Későbbiekben idézendő munkáink egy részében mi is ennek az algoritmusnak Heyes (1988) által javasolt módosítását alkalmaztuk. Nagyobb pontosság érhető el a magasabb rendű "prediktor-korrektor" módszerek alkalmazásával (Fincham, Heyes (1982)). A nem-szférikus molekulák forgó mozgásának számításához célszerű az Evans (1977) által bevezetett negyedrendű kvaternió-módszer alkalmazása.

A Monte Carlo szimulációknál említettek szerint a molekuláris dinamikában is periodikus határfeltételeket alkalmazunk, és a központi szimulációs cellán kívüli részecskék hatását a "minimum-image" kritérium alapján vesszük figyelembe. A hosszútávú korrekciókat is az MC szimulációknál megismert módon kell kezelni. A "minimum-image" kritérium miatt a rövidtávú kölcsönhatások "farkát" is le kell vágni. Ez a levágás a kölcsönhatási erők számolásánál differenciálási problémákat okoz, és pontatlanságokhoz vezethet. Ezen problémák kiküszöbölésére vezették be az ún. "shifted-force"-potenciált, ami azt jelenti, hogy egy csonkolt $u(r_{12})$ kölcsönhatási párpotenciált úgy kell eltolni, hogy annak differenciálhányadosa is folytonos maradjon a levágási pontban (Haile (1997)).

Az eddigiekben említett mikrokanonikus (N,V,E) sokaság nem a legkényelmesebb az MD szimulációk szempontjából. Termodinamikai függvények, transzportegyütthatók számításánál sokszor praktikusabb, ha a rendszer " E összen energiája" helyett inkább a rendszer hőmérsékletét rögzítjük, azaz (N,V,T) sokaságon végezzük az MD szimulációt. Mivel a hőmérsékletet a kinetikus energia átlaga definiálja, ezért T állandó értéken tartásához a kinetikus energiát kell rögzíteni. Ez a legegyszerűbb módon a sebesség újraskálázásával történhet, ami azt jelenti, hogy minden időlépés után a pillanatnyi sebességeket egy olyan faktorral skálázzák, ami biztosítja, hogy az előírt hőmérséklet megegyezzen a kinetikai hőmérséklettel (Berendsen és mtsai (1984)). Ez a termosztálási módszer bizonyítottan nem eredményez kanonikus eloszlást. Kifinomultabb termosztálást eredményez egy olyan Lagrange-multiplikátor alkalmazása a mozgásegyenletben, amely biztosítja a kinetikus energia állandóságát (Hoover (1983)). Ezt a módszert a Gauss-féle legkisebb kényszer elvén működő termosztálásnak, a megfelelő sokaságot pedig izokinetikus sokaságnak nevezzük. Megjegyezzük, hogy a legkisebb kényszer elvének alkalmazásával állandó nyomású MD módszert is be lehet vezetni (Evans, Morriss (1983)). Az izokinetikus sokaság sem tekinthető kanonikus sokaságnak. Nosé (1984) és Hoover (1985)

javasoltak először egy kiterjesztett Hamilton-függvényen alapuló termosztálási módszert, amely a konfigurációs- és az impulzustérben egyaránt kanonikus eloszlást eredményez. Sajnos a Nosé-Hoover dinamika nem ergodikus kis rendszerekre, ezt a problémát Martyna és mtsai (1992) oldották meg a Nosé-Hoover láncok bevezetésével.

A statikus tulajdonságok mellett az egyensúlyi molekuláris dinamikai szimulációk lehetőséget nyújtanak a dinamikai tulajdonságok (transzportegyütthatók és időkorrelációs függvények) számítására is. A diffúziós tényező (D) számítására Einstein híres egyenletét említjük

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle}{6t}, \quad (6.2)$$

ahol $\mathbf{r}_i(t)$ az i -ik részecske helyvektora, $\langle \dots \rangle$ pedig a sokaságra történő átlagolást jelöli. Molekuláris dinamikai szimulációk során ezt az egyenletet használják leggyakrabban a diffúziós tényező meghatározására (Haile (1997), Rapaport (2004)). Az időkorrelációs függvények azt mérik, hogy egy $A(t)$ dinamikai változó milyen kapcsolatban van egy másik $B(t)$ dinamikai változóval, azaz

$$C(t) = \lim_{t_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} d\tau A(\tau) B(t + \tau). \quad (6.3)$$

A $C(t)$ korrelációs függvény függ a t késleltetéstől, és, mivel egyensúlyi tulajdonság, független az idő-origótól. Amennyiben $A(t)$ és $B(t)$ különböző dinamikai mennyiségek, úgy $C(t)$ -t keresztkorrelációs függvénynek nevezzük. Ha $A(t)$ és $B(t)$ azonos dinamikai tulajdonságot írnak le, úgy $C(t)$ -t autokorrelációs függvénynek nevezzük. A (6.2) egyenletben is szereplő négyzetes eltérést tetszőleges dinamikai mennyiségre általánosítva a megfelelő autokorrelációs függvényekre Green (1954) és Kubo (1957) az alábbi ún. Green–Kubo-egyenletet származtatták:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle}{2t} = \int_0^\infty d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle, \quad (6.4)$$

ahol $\dot{A}(t) = dA(t)/dt$. Speciálisan a diffúziós együtthatóra azt kapjuk, hogy

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{v}_i(\tau) \mathbf{v}_i(0) \rangle, \quad (6.5)$$

ami természetesen ekvivalens Einstein (6.2) egyenletével. A továbbiak szempontjából fontos Green–Kubo-féle összefüggés írható fel egy ionokat tartalmazó elektrolit fajlagos elektromos vezetése (κ_0) és az ionok elektromos áramsűrűsége ($\mathbf{J}(t)$) között:

$$\kappa_0 = \frac{1}{3Vk_B T} \int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{J}(\tau) \mathbf{J}(0) \rangle. \quad (6.6)$$

Hangsúlyozzuk, hogy mind az Einstein-, mind pedig a Green–Kubo-féle összefüggések egyensúlyi sokaságokon alkalmasak a megfelelő transzportegyütthatók meghatározására.

6.2. Nemegyensúlyi molekuláris dinamika

A továbbiakban a lineáris válasz elmélet keretében transzportegyütthatók nemegyensúlyi molekuláris dinamikai (NEMD) szimulációjával foglalkozunk, a NEMD tárgykör alaposabb tanulmányozásához azonban a szakirodalmat (Evans, Morriss (2008)) ajánljuk. A diffúziós

együtthető NEMD szimulációján keresztül bemutatjuk annak az algoritmusnak a lényegét, amely a tárgykörhöz tartozó kutatásaink szimulációs módszerének alapjait szolgáltatja. Evans és mtsai (1983) az (1.1) egyenlettel bevezetett sokrészecske Hamilton-függvényben a külső erőter kölcsönhatási energia részét az alábbiak szerint írta fel:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \sum_{i=1}^N c_i z_i F(t), \quad (6.7)$$

ahol a c_i -k az ún. színtöltések "color charges" olyan címkék, amelyet az egyes részecskék viselnek, $F(t)$ a színtöltésekre az z -tengely irányában ható erő (télerősség). (A színtöltés bevezetésével a szerzők hangsúlyozni kívánták, hogy az így felírt perturbációs tag független a $\mathcal{H}_0$ sokrészecske Hamilton-függvénytől.) A részecskék színtöltése $c_i = (-1)^i$, feltételezve, hogy az N részecskeszám páros szám. A színtöltésekre (részecskékre) ható $F(t)$ erő J_z áramot generál:

$$J_z = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N c_i \dot{z}_i. \quad (6.8)$$

Evans és Morriss (2008) a lineáris válasz elmélet keretében megmutatták, hogy egy $B(t)$ extenzív mennyiség egyensúlyi (E) és nemegyensúlyi (NE) sokaságokra vett átlagai között az alábbi összefüggés érvényes:

$$\langle B(t) \rangle_{NE} = \frac{V}{k_B T} \int_0^t d\tau \langle B(t-\tau) J_z(0) \rangle_E F(\tau). \quad (6.9)$$

Ha speciálisan a (6.9) egyenletet a színtöltések áramára alkalmazzuk, akkor azt kapjuk, hogy

$$\langle J_z(t') \rangle_{NE} = \frac{V}{k_B T} \int_0^{t'} d\tau \langle J_z(t'-\tau) J_z(0) \rangle_E F(\tau). \quad (6.10)$$

Áttérve a $t = t' - \tau$ integrációs változóra, és az egyszerűség kedvéért feltételezve, hogy F nem függ az időtől, $t \rightarrow \infty$ határátmenetben az alábbi egyenlethez jutunk:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{V} \frac{\langle J_z(t) \rangle_{NE}}{F} = \int_0^\infty dt \langle J_z(t) J_z(0) \rangle_E. \quad (6.11)$$

A színtöltés-áramsűrűség autokorrelációs függvényére a (6.8) egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$\langle J_z(t) J_z(0) \rangle_E = \frac{1}{V^2} \sum_{i,j} c_i c_j \langle v_{zi}(t) v_{zj}(0) \rangle_E = \frac{N}{V^2} \langle v_z(t) v_z(0) \rangle_E = \frac{N}{3V^2} \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle_E. \quad (6.12)$$

Ezt a (6.12) egyenletet a (6.11) egyenletbe helyettesítve és a (6.2) Einstein-egyenletet is figyelembe véve megkapjuk az NE sokaságon a diffúziós állandó számítására érvényes összefüggést:

$$D = \frac{k_B T}{\rho} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle J_z(t) \rangle_{NE}}{F}. \quad (6.13)$$

Tehát, ha az egyensúlyi MD rendszerünket egy a színtöltésekre ható erővel perturbáljuk, akkor az erre adott színtöltés áramsűrűség-válaszból (és a gerjesztő erőből) a diffúziós együttható meghatározható. Fontos megemlíteni, hogy az egyensúlyi rendszerre alkalmazott perturbáció

energiadisszipációt eredményez, ezért, hogy a rendszer hőmérsékletét állandó értéken tudjuk tartani, a mozgásegyenletek rendszerét termosztáló algoritmussal kell kiegészíteni. A kinetikus hőmérséklet állandóságát az alábbi Gauss-féle kényszer előírásával biztosíthatjuk:

$$\frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{p}_i - c_i \frac{J_z}{\rho} \mathbf{e}_z \right)^2 = 3Nk_B T. \quad (6.14)$$

A kényszerfeltételt is figyelembe véve a (6.7) Hamilton-függvény alapján származtatott dinamikai egyenletekre azt kapjuk, hogy

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i + c_i F(t) \mathbf{e}_z - \alpha \left(\mathbf{p}_i - c_i \frac{J_z}{\rho} \mathbf{e}_z \right), \quad (6.15)$$

ahol az α Gauss-féle multiplikátor az alábbi egyenlettel fejezhető ki:

$$\alpha = \frac{m \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i (\mathbf{p}_i - c_i m J_z \mathbf{e}_z / \rho)}{\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i (\mathbf{p}_i - c_i m J_z \mathbf{e}_z / \rho)}. \quad (6.16)$$

Természetesen a színtöltések valóságos elektrosztatikus töltésekkel is helyettesíthetők, és ahogy azt Evans és Morriss (2008) is megmutatták, a Green–Kubo-féle egyenleteknek megfelelően ebben az esetben a gerjesztő elektromos térerősségre adott elektromos áramsűrűség válaszból a fajlagos elektromos vezetést lehet meghatározni. A nemegyensúlyi molekuláris dinamikai szimulációk során a dinamikai egyenletek megoldására az EMD szimulációknál jelzett módszereket szokás alkalmazni. A periodikus határfeltételek és a "minimum-image" kritérium biztosítása szintén elengedhetetlen a szimulációk során. Az RP modell alapján tömbfázisú elektrolitoldatok fajlagos elektromos vezetését NEMD szimulációs módszerrel Svishchev és Kusalik (1994) vizsgálták elsőként. Megállapították, hogy a módszer nem csak az egyenáramú, hanem a váltakozó áramú elektromos vezetés meghatározására is alkalmas. Széles frekvencia spektrumban jó egyezést találtak a NEMD eredmények és az áramsűrűség fluktuációjából nyert EMD adatok között.

6.3. Saját eredmények

6.3.1. Az RP elektrolit modell vizsgálata

Elektrolitoldatok ionjainak pórusokban történő diffúzióját és elektromos vezetését L hosszúságú és R sugarú hengeralakú pórusban vizsgáltuk [40]. A henger z -hossztengelyének irányában E_z külső elektromos teret és periodikus határfeltételeket alkalmaztunk, vagyis z irányban a pórust végtelen hosszúnak tekintettük. Az egyértékű kationokból és anionokból álló elektrolitoldatban a részecskék kölcsönhatási energiáját az alábbi párpotenciállal modelleztük:

$$w(r_{12}) = w_{WCA}(r_{12}) + w_C(r_{12}), \quad (6.17)$$

ahol w_{WCA} a (1.36) egyenlettel definiált Weeks–Chandler–Andersen-féle puhagömbi párpotenciál többkomponensű megfelelője, w_C pedig az elektrosztatikus kölcsönhatást leíró (1.43) Coulomb-párpotenciál. Az oldószer (víz) szerepét a Coulomb-párpotenciálban a dielektromos permittivitás $\epsilon = 78,3$ értékűre választásával vettük figyelembe ($T = 316,2K$ hőmérsékleten). Az ion-pórusfal kölcsönhatást Tjatjopoulos és mtsai (1988) módszerével, egy puha

T	ϵ	σ_{LJ}	ϵ_{LJ}/k_B	d_w	ϵ_w/k_B	$m = m_+ = m_-$
298,15 K	78,3	3×10^{-10} m	316,2 K	3×10^{-10} m	316,2 K	23 au

6.1. táblázat. Az EMD és NEMD szimulációk során alkalmazott RP modell és fal-potenciál paraméterek.

Δt^*	$t_{sim}^*/\Delta t^*$	L/σ_{LJ}	N	c
0,00113	25×10^6	90	106	0,1 mol/l

6.2. táblázat. Az egyenáramú EMD és NEMD szimulációk néhány paramétere. (A táblázat fejrésében adott mennyiségek: redukált időlépés, szimuláció során alkalmazott időlépések száma, szimulációs henger redukált hossza, a részecskeszám, koncentráció.)

fal-potenciállal írtuk le

$$w_W(r) = \begin{cases} w_{LJW}(r) + w_{LJW}(r_{\min}) & , \quad r \geq r_{\min} \\ 0 & , \quad r < r_{\min} \end{cases} \quad (6.18)$$

ahol $r_{\min}$ a fal-potenciál minimumának helye, és

$$w_{LJW}(r) = \epsilon_w \pi^2 \left(\frac{63}{32} \frac{1}{(R/d_w - r/d_w)^{10} (1 + r/R)^{10}} F \left[-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}, 1, (r/R)^2 \right] - 3 \frac{1}{(R/d_w - r/d_w)^4 (1 + r/R)^4} F \left[-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 1, (r/R)^2 \right] \right). \quad (6.19)$$

A (6.19) egyenletben ϵ_w és d_w a fal LJ paraméterei, $F[a, b, c, x]$ pedig a megfelelő hipergeometrikus függvényt jelöli.

A henger z tengelyének irányában mért diffúziós állandót EMD szimulációval az Einstein-egyenlet alapján határoztuk meg (lásd a (6.2) egyenletet)

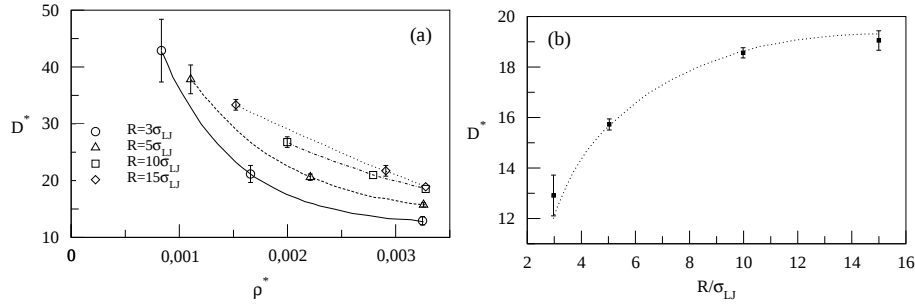
$$D = \frac{1}{2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |z_i(t) - z_i(0)|^2 \rangle}{t}. \quad (6.20)$$

A (6.20) egyenletben az $1/2$ -es szorzótényezőt a (6.2) egyenlet $1/6$ -os tényezőjével szemben a dimenziószám csökkenés indokolja. A NEMD szimulációk során az ionok mozgását a (6.15) egyenletek mintájára a felírt mozgásegyenletek alapján határoztuk meg, amelyekbe c_i helyébe az elektrosztatikus töltésmennyiséget, F helyébe pedig az E_z a pórus hossz tengelye irányába mutató elektromos térerősséget írtuk. A szimulációk során a rendszer hőmérsékletét az egyes időlépések után a

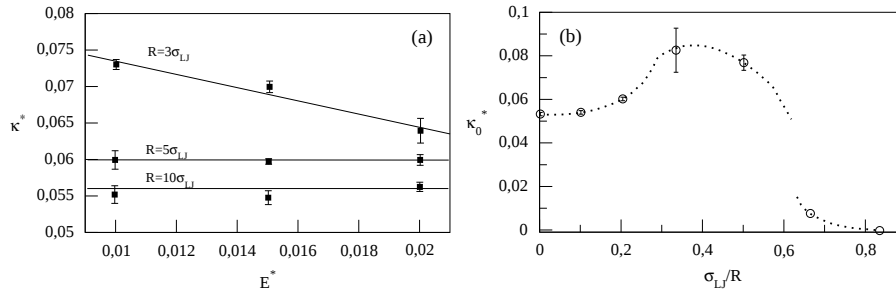
$$T = \frac{1}{3Nk_B m} \sum_{i=1}^N (\mathbf{p}_i - (mq_i J_z / \rho) \mathbf{e}_z)^2 \quad (6.21)$$

egyenlet alapján ellenőriztük. Az áramsűrűség térerősség-függéséből – az előző fejezetben leírtaknak megfelelően – Ohm törvénye alapján határoztuk meg a fajlagos vezetést

$$\kappa_0 = \lim_{E_z \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle J_z(t) \rangle}{E_z}. \quad (6.22)$$



6.1. ábra. EMD szimulációs eredmények. a) A diffúziós együttható sűrűségfüggése különböző pórus sugarak esetén, b) A diffúziós együttható pórus sugar függése $\rho^* = 0,00325$ redukált sűrűségnél. (Ez a sűrűség $c = 0,1$ M elektrolit koncentrációnak felel meg.)



6.2. ábra. NEMD szimulációs eredmények. a) A $c = 0,1$ M koncentrációjú elektrolitoldat fajlagos vezetésének elektromos térerősség-függése, különböző pórus sugaraknál. b) A zérus-térerősségre extrapolált fajlagos vezetés a pórus sugar reciprokának függvényében $c = 0,1$ M koncentrációnál.

A szimulációs eredményeket az $E_z^* = (e\sigma_{LJ}/\epsilon_{LJ})E_z$ redukált elektromos térerősség, a $J_z^* = ((m\sigma_{LJ}^6)/(e^2\epsilon_{LJ}))^{1/2}J_z$ redukált áramsűrűség, a $\kappa^* = ((\sigma_{LJ}^4 m \epsilon_{LJ})^{1/2}/e^2)\kappa$ redukált fajlagos vezetés és a $\rho^* = \rho\sigma_{LJ}^3$ redukált sűrűség bevezetésével mutatjuk be. Az alkalmazott modell és a szimuláció paramétereit a 6.1 és 6.2 táblázatokban foglaltuk össze. A 6.1(a) ábrán jól látható, hogy a diffúziós együttható – pórusmérettől függetlenül – csökken a sűrűség (koncentráció) növekedésével. A csökkenés mértéke a legkisebb sugarú pórusnál a legnagyobb. A 6.1(b) ábra az előzőekkel összhangban a diffúziós együttható pórus sugar függését mutatja be $c = 0,1$ M koncentrációnál. A 6.2(a) ábra a fajlagos elektromos vezetés térerősség-függését mutatja be; látható, hogy az alkalmazott térerősségek az áramsűrűséget lineáris válasz tartományban tartják.

A 6.2(b) ábrán a zérus térerősségre extrapolált fajlagos vezetés értékeket (lásd a 6.22 egyenletet) a reciprok pórus sugar függvényében mutatjuk be. A $\sigma_{LJ}/R = 0$ értékhez a tömbfázis elektromos vezetése tartozik, mivel $R \rightarrow \infty$ esetén a hengerrel határolt elektrolitoldat tulajdonságai a megfelelő tömbfázisú elektrolitoldat tulajdonságait adja vissza. NEMD szimulációink azt mutatják, hogy κ_0 -nak $\sigma_{LJ}/R \simeq 0,4$ körüli értéknél maximuma van. Az elektromos vezetés maximumának kialakulását a Coulomb-kölcsönhatás és a pórus okozta geometriai kényszer hatásának egymással való versengésével magyaráztuk. Adott koncentrációnál a pórus sugarának csökkenése az ionok átlagos távolságának növekedését eredményezi. Az átlagos távolság növekedésével a Coulomb-

kölcsönhatás csökken, ami a külső térben a z tengely menti mozgást könnyíti, és ezáltal növeli a megfelelő elektromos áramsűrűséget. A pórusugarának csökkenésével az ellentétes töltések egyre nehezebben tudják "kikerülni" egymást, ez pedig a fajlagos vezetés csökkenését eredményezi. Tapasztalataink szerint ez utóbbi effektus eredményeként $R \simeq 1,2\sigma_{LJ}$ esetén a vezetés gyakorlatilag zérusra csökken. Megjegyezzük, hogy a kis koncentrációk miatt a pórusokban a radiális sűrűségeloszlás egyenletes volt, lokális sűrűségváltozást a fal szomszédságában sem találtunk. Összegzőként elmondhatjuk, hogy nanopórusokban az elektrolitoldatok fajlagos vezetése anomális tulajdonságokat mutat, bár kérdés, hogy ez reális viselkedés, vagy a végletekig egyszerűsített modell "terméke".

6.3.2. Az RP elektrolit modell váltakozó áramú vezetése

A 6.3.1 paragrafusban ismertetett vizsgálatainkat [41] publikációnkban az elektrolitoldatok váltakozó áramú elektromos vezetésének tanulmányozására is kiterjesztettük. Szimulációink során koszinuszosan váltakozó elektromos teret kapcsoltunk a pórusban lévő rendszerre

$$E_z = E_{z0} \cos(\omega t), \quad (6.23)$$

ami a lineáris-válasz tartományban

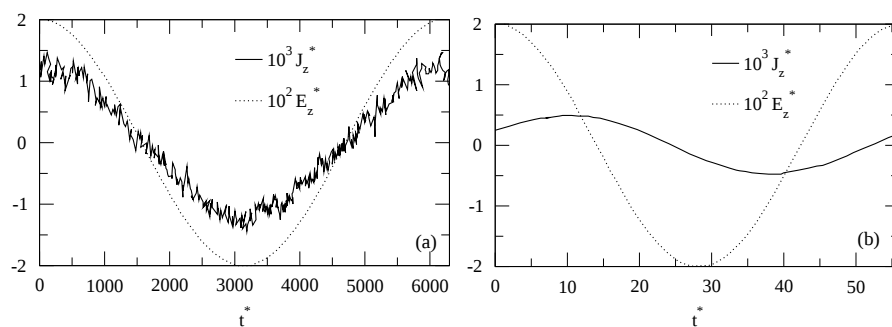
$$J_z = J_{z0} \cos(\omega t + \phi) \quad (6.24)$$

áramsűrűséget eredményezett. A fajlagos elektromos vezetés zérus térerősségre vonatkozó értékét a

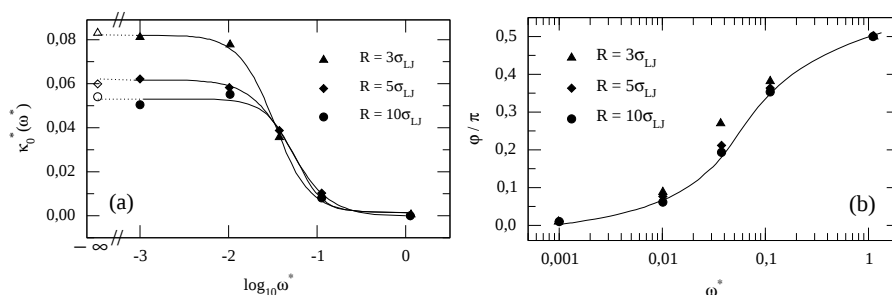
$$\kappa_0(\omega) = \lim_{E_{z0} \rightarrow 0} \frac{J_{z0}}{E_{z0}} \cos \phi \quad (6.25)$$

összefüggés alapján határoztuk meg. A szimulációs eredmények bemutatásához további dimenziómentes változókat: a redukált időt $t^* = (\epsilon_{LJ}/(m\sigma_{LJ}^2))^{1/2}t$ és a redukált körfrekvenciát $\omega^* = (m\sigma_{LJ}^2/\epsilon_{LJ})^{1/2}\omega$ vezettük be.

A 6.3 ábrán tipikusnak tekinthető gerjesztő elektromos tereket és a rájuk adott válasz áramsűrűségeket mutatunk be. A 6.3(a) ábrán az alacsonyabb körfrekvenciás jelet 5, míg a 6.3(b) ábrán bemutatott nagyobb körfrekvenciás válaszjelet 100 periódus átlagából határoztuk meg, ennek megfelelően a második jel statisztikus ingadozása jóval kisebb. Jól látható, hogy az alacsonyabb frekvenciákon az áramsűrűség azonos fázisban változik a gerjesztő térrel, míg a magasabb frekvenciákon jelentős a fáziskülönbség. A fajlagos elektromos vezetés és a megfelelő fázisszög frekvenciafüggését – különböző pórusugaraknál – a 6.4 ábrán mutatjuk be. A 6.4(a) ábrán láthatjuk, hogy a pórusugárnak csak kis frekvenciákon van lényeges hatása a fajlagos vezetésre. A kisfrekvenciás fajlagos vezetés értékek jól egyeznek a megfelelő egyenáramú adatokkal. A kisebb sugarú pórusokban a kisfrekvenciás fajlagos vezetés értéke nagyobb, mint nagy pórusugár esetén, amit a fajlagos Coulomb-kölcsönhatás csökkenésével magyaráztunk [41]. Az $(0,01 < \omega^* < 0,5)$ intervallumban a fajlagos vezetés – pórusugártól függetlenül – hirtelen csökken és gyakorlatilag $\kappa_0 \simeq 0$ értékre áll be. Mivel ez a viselkedés független a pórusugártól, és ezáltal a fal okozta bezártságtól, ezért ezt az effektust az ionok relaxációs mozgásával magyaráztuk. Az ionok tehetetlenségük miatt nem képesek a nagyobb frekvenciás elektromos teret mozgásukban követni, így az elektromos vezetés zérusra csökken. Megjegyezzük, hogy Svishchev és Kusalik (1994) az RP elektrolit modell tömbfázisú vizsgálatánál hasonló relaxációs viselkedést tapasztalt. A 6.4(b) ábrán az elektromos térerősség és a válasz áramsűrűség közti fázisszöget mutatjuk be. Látható,



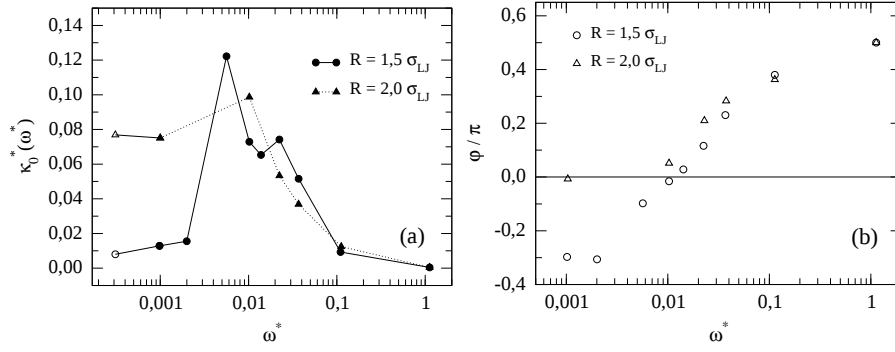
6.3. ábra. NEMD szimulációs eredmények $R/\sigma_{LJ} = 5$ sugarú nanopórusban. Koszinuszosan váltakozó elektromos térre adott áramsűrűség válaszok: a) $\omega^* = 0,001$ körfrekvencián. b) $\omega^* = 0,112$ körfrekvencián. (A szimulációs eredmények $c = 0,1$ mol/l koncentrációjú 1:1 modell elektrolitoldatra vonatkoznak.)



6.4. ábra. NEMD szimulációs eredmények. a) A fajlagos elektromos vezetés reális része a frekvencia függvényében. Az üres szimbólumok a megfelelő egyenáramú vezetéseket jelölik. b) A fajlagos elektromos vezetés fázisszöge a frekvencia függvényében.

hogy a pórusméret alig befolyásolja a fázisszöget, ami igazolja, hogy ebben a pórusméret tartományban a vezetési mechanizmus változatlan.

Az egyenáramú vezetés vizsgálatánál láttuk, hogy a szigorú korlátozás (severe confinement), $R/\sigma_{LJ} \simeq 2,5$ érték környezetében maximális vezetést eredményezett (lásd 6.2(b) ábra), ezért kis pórusugárnál a váltakozó áramú vezetést is külön vizsgáltuk. Az eredményeket $R/\sigma_{LJ} = 1,5$ és $R/\sigma_{LJ} = 2$ pórusugarakra a 6.5 ábrán mutatjuk be. A nagyfrekvenciás viselkedés hasonló a 6.4 ábrán látottakhoz. A $(0,001 < \omega^* < 0,1)$ frekvencia intervallumban a fajlagos vezetésnek maximuma van, ami különösen az $R/\sigma_{LJ} = 1,5$ esetben szignifikáns. A frekvencia csökkenésével az ionok egyre gyakoribb ütközése határozza meg a vezetést. Az ionok axiális ütközése ugyanis gátolja az elektromos térerősségre megfelelő fázisban adott válasz áramsűrűség kialakulását. A pórusugár csökkenésével az ütközések szerepe egyre kritikusabb, az ellentétes irányba mozgó ionok nem tudják "kikerülni" egymást, így a frekvencia csökkenésével végül a vezetés zérusra csökken. A gyakori axiális ütközések kis frekvenciákon negatív fáziskülönbséget eredményeznek a gerjesztő elektromos tér és a válasz áramsűrűség között. Összegezve elmondhatjuk, hogy a néhány részecskeátmérőnek megfelelő átmérőjű nanocsövekbe zárt elektrolitok az elektromos vezetés szempontjából kapacitív jelleget mutatnak. Meg kell azonban említenünk, hogy modellünkben az oldószert kontinuumként kezeltük, a valóságos elektrolitok esetén az oldószerezszecskek hatása is lényeges, és erősen befolyásol-



6.5. ábra. Az RP elektrolit modell váltakozóáramú elektromos vezetésének frekvenciafüggése kis pórus sugarak esetén. a) A fajlagos elektromos vezetés frekvenciafüggése. b) Az elektromos térerősség és a válasz áramsűrűség fázisszögének frekvenciafüggése.

hatja a modell-rendszerben talált effektust. Makroionos elektrolitoldatok pórusokban történő elektromos vezetése során ez az effektus kísérletileg is igazolható lehet.

6.3.3. Az SP elektrolit modell vizsgálata

A "solvent primitive" SP modell az ionokat és az apoláris oldószermolekulákat is részecskékként kezeli, de továbbra is feltételezi, hogy ezek egy ϵ dielektromos szuszceptibilitású folytonos közegben mozognak. Az egyértékű kationokból, anionokból és oldószermolekulákból álló elektrolitoldatban a részecskék kölcsönhatási energiáját a

$$w(r_{12}) = w_{WCA}(r_{12}) + w_C(r_{12}) \quad (6.26)$$

párpotenciállal modelleztük, ahol w_{WCA} a (1.36) egyenlettel definiált Weeks–Chandler–Andersen-féle puhagömbi párpotenciál háromkomponensű megfelelője, w_C pedig az elektrosztatikus kölcsönhatást leíró (1.43) Coulomb-párpotenciál. Ez utóbbi kölcsönhatási energiában a dielektromos permittivitást az előzőeknek megfelelően választottuk. A Coulomb-kölcsönhatás számításánál természetesen figyelembe kell venni, hogy az oldószer részecskéinek nincs elektrosztatikus töltése. A részecskék és a fal kölcsönhatását a (6.18) és (6.19) egyenletek szerint számítottuk. A SP modell és a fal-potenciál paramétereit a 6.3 táblázatban mutatjuk be. Az EMD és NEMD szimulációk paramétereit a 6.4 táblázatban foglaltuk össze. A tárgykörben elért eredményeinket [42] publikációnkban mutattuk be. Azzal, hogy az oldószerre

Típus	Szimbólum	q/e	ϵ_{LJ}/k_B	σ_{LJ}	m
Kation	+	+1	316,35 K	3×10^{-10} m	23 au
Anion	-	-1	316,35 K	3×10^{-10} m	23 au
Oldószer	s	0	78,20 K	3×10^{-10} m	18 au
Fal	w	0	316,36 K	3×10^{-10} m	∞

6.3. táblázat. Az SP modell és a fal-potenciál paramétereit. (A táblázat fejrészében szereplő feliratok: típus, szimbólum, elektrosztatikus töltés az elemi töltéssel redukálva, LJ energia-paraméter a Boltzmann-állandóval redukálva, LJ átmérő paraméter, tehetetlen tömeg.)

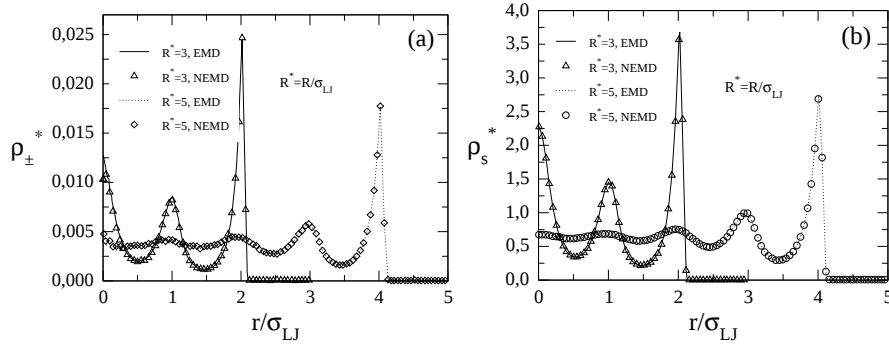
is korpuszkuláris modellt alkalmaztunk, a pórusban többszörösére nőtt a részecskék kitöltési

Pórus sugár R/σ_{LJ}	Pórus hossz L/σ_{LJ}	Oldószer kitöltési tényező, η_s	N_s	N_+	N_-	Időlépés EMD	Időlépés NEMD
3	322	0,2	2817	12	12	10^7	10^7
3	322	0,3	4225	12	12	10^7	10^7
4	172	0,2	2826	12	12	10^7	10^7
5	106	0,2	2810	12	12	10^7	10^7
5	106	0,3	4213	12	12	10^7	10^7
7,5	91	0,2	5661	24	24	10^7	10^7
7,5	91	0,3	8491	24	24	10^7	10^7
10	79	0,2	8920	38	38	10^7	10^7
10	79	0,3	13380	38	38	10^7	10^7
15	102	0,2	26810	114	114	5×10^6	2×10^6
15	102	0,3	40216	114	114	5×10^6	2×10^6

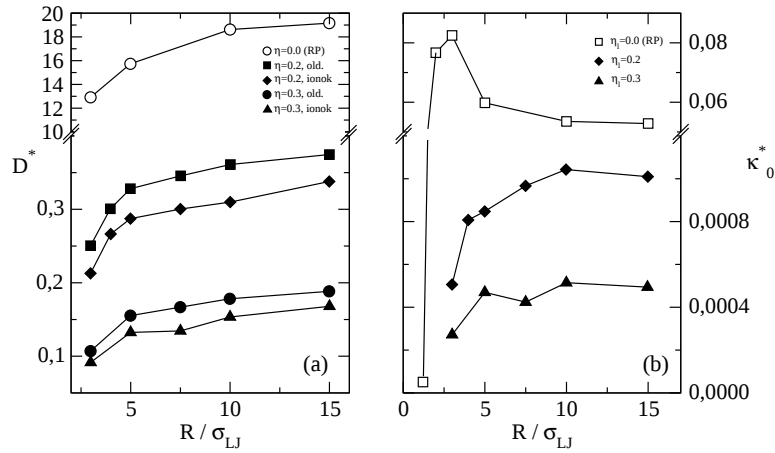
6.4. táblázat. Az EMD és NEMD szimulációk paraméterei

tényezője, s így a fal-hatás következtében inhomogén sűrűségeloszlás alakult ki. A részecskék radiális sűrűségeloszlását egyensúlyi (külső tér nélküli) és nemegyensúlyi "steady-state" (külső tér jelenlétében) állapotban is megvizsgáltuk. Az első esetben az EMD, az utóbbiban pedig a NEMD szimulációs technikát alkalmaztuk. Eredményül azt kaptuk, hogy a szimulációs hibák határain belül a két radiális sűrűségeloszlás függvény – minden komponensre nézve – megegyezik, vagyis a NEMD szimulációk esetén a pórus hossz tengelyével párhuzamos elektrosztatikus tér nem változtatja meg a sugárirányú sűrűségeloszlás-függvényeket. Az eredményeket a 6.6 ábrán mutatjuk be. A 6.6(a), illetve 6.6(b) ábrákon jól látható, hogy a pórusok falánál a részecskék lokális sűrűsége jóval nagyobb, mint a pórusok közepén. Az $R/\sigma_{LJ} = 3$ pórusban a sűrűség inhomogenitása minden részecskére vonatkozóan jóval nagyobb mint az $R/\sigma_{LJ} = 5$ pórusban. A jó statisztikájú sima sűrűségeloszlás-függvények többek között a szimulációk során használt nagy részecskeszámnak tulajdoníthatók (lásd 6.4 táblázat). Bár az ionok száma a kis koncentrációk miatt jóval kisebb az oldószer molekulák számánál, a szimulációs görbék ebben az esetben is simák, amit a nagy konfiguráció (időlépés) számnak köszönhetünk. Megbízható szimulációs sűrűségeloszlás adataink a jövőben lehetőséget nyújtanak az adott modellen alapuló sűrűségfüggvény-elméletek tesztelésére. Az SP modell keretében, EMD szimulációkkal számolt diffúziós tényezők értékeit a korábbi RP modell adatokkal összehasonlítva a pórus sugár függvényében a 6.7(a) ábrán mutatjuk be. Szembetűnő, hogy a SP modell alapján számolt diffúziós tényezők durván két nagyságrenddel kisebbek az RP modell megfelelő tényezőinél. (Nyilvánvaló, hogy ez csak az ionok diffúziós állandóira értendő.) Mivel az SP modellben az RP modellel szemben az oldószer molekulák is akadályozzák az ionok mozgását, ez az eltérés érthető. Az ábrán látható, hogy az SP modell keretében számolt oldószer molekulák diffúziós tényezők mindig nagyobbak, mint a megfelelő ion diffúziós tényezők. Ez elsősorban az oldószer molekulák kisebb tömegével magyarázható (lásd a 6.3 táblázatot). Megjegyezzük, hogy a $R/\sigma_{LJ} = 15$ pórus sugárhoz tartozó diffúziós tényezők gyakorlatilag tömbfázisbeli diffúziós tényezőknek tekinthetők.

A fajlagos elektromos vezetés eredmények két modell közti összehasonlítását a 6.7(b) ábrán mutatjuk be. Az RP modell alapján számolt fajlagos vezetés értékek ebben az esetben is két nagyságrenddel nagyobbak a megfelelő SP modell eredményeinél. Az eltérés megint csak



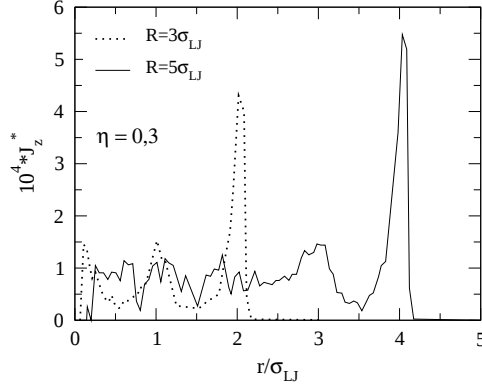
6.6. ábra. EMD és NEMD szimulációs módszerekkel meghatározott radiális sűrűség-eloszlásfüggvények összehasonlítása ($\eta_s = 0,3$, $c = 0,1$ mol/l). a) Az ionok sűrűség-eloszlásfüggvényeinek összehasonlítása különböző pórussugarak esetén. b) Az oldószermolekulák sűrűség-eloszlásfüggvényeinek összehasonlítása különböző pórussugarak esetén.



6.7. ábra. Az SP és RP modellek keretében számolt diffúziós állandók és fajlagos elektromos vezetés értékek összehasonlítása: a) EMD szimulációs eredmények diffúziós együtthatókra. b) NEMD szimulációs eredmények fajlagos elektromos vezetésre.

az ionok szabadabb mozgásával magyarázható. Kis pórussugaraknál az SP modell esetén nem találtunk egyértelmű lokális maximumot a fajlagos vezetésben, ami arra utal, hogy ez a viselkedés csak az RP modell leegyszerűsített voltának köszönhető. Az mindenesetre megfigyelhető, hogy a kis sugarak tartományában a fajlagos vezetés "gyorsabban" változik a sugárral, mint a nagyobb pórussugarak tartományában. Az elektromos áramsűrűség radiális eloszlásának vizsgálatára nyert eredményeinket a 6.8 ábrán mutatjuk be. (Látható, hogy a függvény elég zajos, ami a kisszámú ion oldószermolekulákkal történő folytonos ütközésével magyarázható.) Mivel az ionok lokális sűrűsége a fal szomszédságában nagyobb, mint a pórus közepén, így nem meglepő, hogy a lokális áramsűrűség is a fal közelében lesz nagyobb. Mint látható, kis pórussugár esetében a geometriai kényszer a pórus közepén is eredményezhet viszonylag nagy áramsűrűséget.

A gyenge elektrolitok híg oldatainak transzportelméletében jól ismert tény, hogy az elektrolitoldatokban az ionok diffúziós tényezője és fajlagos vezetése nem függetlenek



6.8. ábra. Radiális áramsűrűség-eloszlás NEMD szimulációkból különböző pórus sugaraknál. (Az elektrolitoldat koncentrációja 0,1 M, $\eta = 0,3$ oldószer kitöltési tényezőnél.)

egymástól (Bockris (1998)). Tömbfázisú elektrolitoldatokra a Nernst–Einstein-egyenlet ad összefüggést ezen mennyiségek között, azaz

$$\kappa_0 = \frac{N_A e^2}{k_B T} \sum_{\alpha} z_{\alpha}^2 c_{\alpha} D_{\alpha}, \quad (6.27)$$

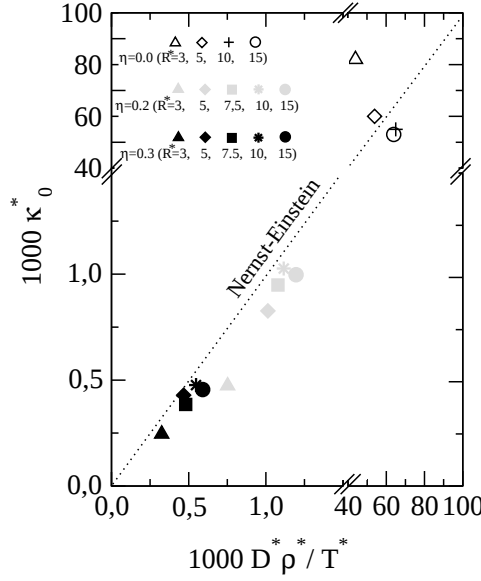
ahol az összegzés az iontípusokra történik, N_A az Avogadro-féle szám, z_{α} az ion típusok töltésszámát jelöli. A Nernst–Einstein-egyenletet tömbfázisban rengeteg kísérleti eredmény támasztja alá, ugyanakkor egyes kísérleti eredmények szerint porózus membránokban az egyenlet sérül (Gottlieb, Sollner (1968)), amit kvalitatíve az elektrooszmózis jelenségével magyaráztak. Szimulációs adataink megmutatták, hogy pórusokban a diffúziós tényezők és az elektromos vezetés értékek is lényegesen eltérhetnek a tömbfázisra jellemző értékektől. Ezek az eredmények megfelelő motivációt nyújtottak arra, hogy megvizsgáljuk a Nernst–Einstein-egyenlet érvényességét az általunk tanulmányozott nanopórusokban. Redukált változókkal a Nernst–Einstein-egyenletet 1:1 elektrolitokra az alábbi alakban fejezhetjük ki:

$$\kappa_0^* = \frac{D_+^* \rho_+^*}{T^*} + \frac{D_-^* \rho_-^*}{T^*} = \frac{D^* \rho^*}{T^*}, \quad (6.28)$$

ahol $\rho^* = (N_+ + N_-) \sigma_{LJ}^3 / V$. Az RP és SP modellek alapján EMD és NEMD szimulációkkal nyert eredményeket a (6.28) egyenlettel összehasonlítva a 6.9 ábrán mutatjuk be. Látható, hogy még kis pórus sugarak esetében is jól korrelálnak a szimulációs eredmények a Nernst–Einstein-egyenlettel (Az $R \lesssim 2\sigma_{LJ}$ pórus sugarakra vonatkozó eredményeket nem vontuk be a vizsgálatba, hiszen ebben a tartományban már geometriai kényszer akadályozza a diffúziót és a vezetést.) Elmondhatjuk tehát, hogy a Nernst–Einstein-egyenlet a néhány ionátmérőnél nagyobb sugarú nanopórusokban is jól adja meg a diffúziós tényező és a fajlagos elektromos vezetés közti kapcsolatot. Ez nincs ellentmondásban Gottlieb és Sollner (1968) kísérleti eredményeivel, hiszen egy membrán sokkal összetettebb szerkezetet képvisel, mint egy nanopórus.

6.3.4. Az SP elektrolit modell váltakozó áramú vezetése

Az RP modell vizsgálata során megállapítottuk, hogy kis pórus sugar esetén a nanopórus alacsony frekvenciás kapacitív vezetése miatt a fajlagos elektromos vezetésnek a frekvencia

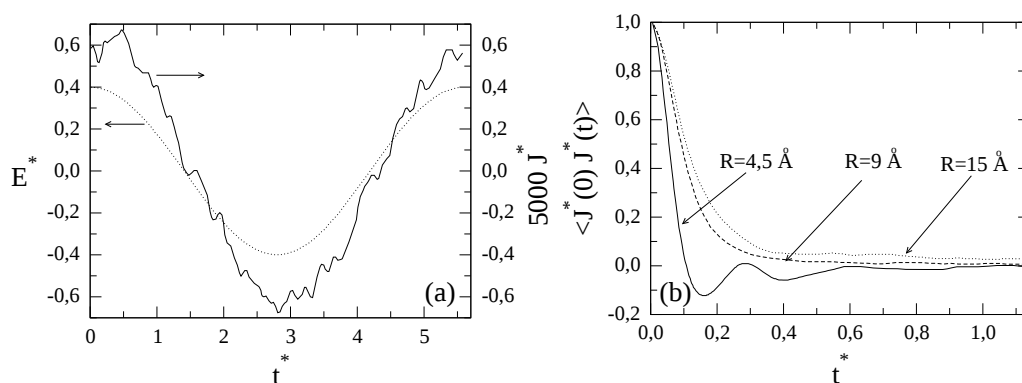


6.9. ábra. A Nernst–Einstein-egyenlet összehasonlítása molekuláris dinamikai szimulációs eredményekkel, különböző pórusugarak és kitöltési tényezők esetén. ($R^* = R/\sigma_{LJ}$, Az $\eta = 0$ eredmények az RP modellre vonatkoznak.)

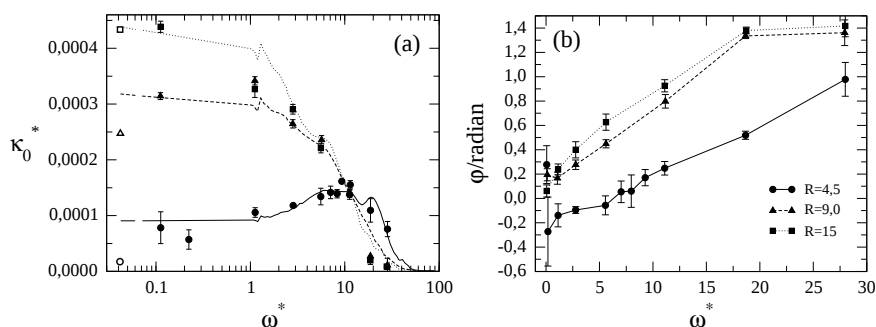
függvényében maximuma van. Kíváncsiak voltunk, hogy reális viselkedést találtunk, vagy csak a túlzottan leegyszerűsített modell eredményezi ezt a viselkedést. A témakörre vonatkozó eredményeinket [43] publikációnk alapján ismertetjük. Néhány, a fajlagos elektromos vezetés számításához szükséges részeredményt a 6.10 ábrán mutatunk be. A 6.10(a) ábrán egy, a pórusban alkalmazott térerősség és a megfelelő válasz áramsűrűség jel időbeli lefutását mutatjuk be. Az áramsűrűség jelben látható fluktuációk az ionok kis számának tulajdoníthatók (a szimulációs cella 24 iont és 4228 oldószer-részecskét tartalmazott). A 6.10(b) ábra az áramsűrűség autokorrelációs függvény lefutását mutatja be, amelyből a komplex fajlagos vezetést az alábbi Fourier transzformációs összefüggéssel számoltuk

$$\kappa_0(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle J_z(t) J_z(0) \rangle \exp(i\omega t). \quad (6.29)$$

A fajlagos vezetés valós részének frekvenciafüggését a 6.11(a) ábrán mutatjuk be. Látható, hogy az EMD autokorrelációs függvény alapján nyert görbék és a szimbólumokkal reprezentált NEMD eredmények viszonylag jól egyeznek. Kis pórusugárnál ($R=4,5\text{\AA}$) az SP modell alapján számolt vezetési adatok is szélsőértéket mutatnak a frekvencia függvényében. Ezzel kis sugarú pórusokban az SP modellre is igazoltuk az elektrolitoldatok vezetésének "egydimenziós kondenzátor"-szerű viselkedését [43, 44]. Ahogy azt a 6.11(a) ábra is mutatja, nagyobb pórusugár esetén a vezetés nem mutat ilyen anomális viselkedést. A 6.11(b) ábrán bemutatott fázisszögek is ezt a viselkedést igazolják, mivel $R=4,5\text{\AA}$ pórusugárnál kis ω^* -ra negatív fázisszöget eredményeztek a NEMD szimulációk. Végül a 6.12 ábrán a komplex impedancia valós és képzetes részét egyaránt megjelenítő Cole-Cole diagramon mutatjuk be a nanopórusba zárt elektrolitoldat vezetését. Ezen az ábrán is jól látható a legkisebb pórusugárnál az elektrolitoldat anomális viselkedése. A fajlagos elektromos vezetés frekvenciafüggését szokásos helyettesítő áramköri elemekkel, leggyakrabban ellenállások (R) és kondenzátorok (C) soros



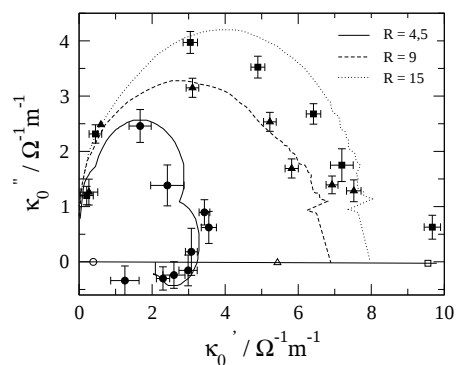
6.10. ábra. Az SP elektrolit modell váltakozó áramú elektromos vezetésének vizsgálata $R=9 \text{ \AA}$ sugarú nanopórusban, $\eta_s = 0,3$ oldószer kitöltési tényezőnél és $c = 0,1 \text{ mol/l}$ koncentrációnál. a) A koszinuszosan váltakozó elektromos térerősség és a válasz áramsűrűség NEMD szimulációból. b) Áramsűrűség autokorrelációs függvények különböző pórus sugaraknál EMD szimulációból.



6.11. ábra. Az SP modellre számolt fajlagos vezetés és fázisszög eredmények különböző pórus sugaraknál, $\eta_s = 0,3$ oldószer kitöltési tényezőnél és $c = 0,1 \text{ mol/l}$ koncentrációnál. a) Fajlagos elektromos vezetés: EMD és NEMD szimulációs eredmények összehasonlítása. (A szimbólumok a NEMD szimulációk, a vonalak az EMD szimulációs autokorrelációs függvény alapján nyert eredményeket mutatják.) b) A térerősség és az áramsűrűség közti fázisszög. (NEMD szimulációs eredmények, a vonalak csak összekötő törtvonalak.)

és párhuzamos kapcsolásával is jellemezni (Ambrus és mtsai (1972)). A nagyfrekvenciás viselkedést sokszor egyszerűbb egy induktivitás (L) segítségével leírni (Bardos és mtsai (2005)), anélkül persze, hogy a vezetés mechanizmusában indukciós hatásokat keressünk. Így, esetünkben a kis sugarú pórusokba zárt elektrolitok váltakozó áramú szempontból egy soros RLC körrel helyettesíthetők [43, 44]. A C kapacitás a kis frekvenciákon, a geometriai kényszer miatt csökkenő (megszűnő) vezetést jellemzi, és egyben utal a pórusban kialakuló ioncsoportok "egydimenziós" kondenzátor jellegére. Az RLC kör rezonanciafrekvenciája a vezetésben kialakuló szélsőérték (lásd 6.11(a) ábra) jellemzésére szolgál.

A nanopórusokba foglalt ionos rendszerek transzporttulajdonságait elsőként vizsgáltuk, így eredményeinket kvantitatív módon nem tudtuk más szerzők elméleti, illetve kísérleti adataival összehasonlítani. Azt azonban megállapíthatjuk, hogy nagy pórus sugar esetén eredményeink összhangban vannak a tömbfázisú elektrolitoldatok transzporttulajdonságainak szakirodalmi eredményeivel. Ismert, hogy az elektrolitoldatok fajlagos vezetése alacsony

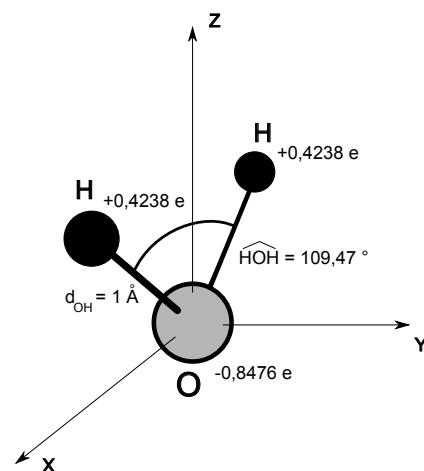


6.12. ábra. A nanopórusba zárt elektrolitoldat komplex impedanciája Cole-Cole diagramon. (A jelölések megegyeznek a 6.11 ábrán használtakkal.)

frekvenciákon a Debey-Falkenhagen effektusnak megfelelően növekszik, majd nagyobb frekvenciákon – mivel az ionok oszcillációja már nem képes követni a tér frekvenciáját – ismét csökken. Dipoláris oldószermolekulák és ionok rendszerére Caillol és mtsai (1986) ezt egyensúlyi molekuláris dinamikai szimulációkkal is alátámasztották. Viszonylag egyszerű modelljeink alapján a Debye-Falkenhagen effektust nanopórusokban nem sikerült kimutatnunk.

6.3.5. Az SPC/E oldószeres elektrolit modell

Az egyszerű oldószer-modellek nem alkalmasak a reális elektrolitoldatokban az ionok transzportegyütthatóinak kvantitatív meghatározására. A továbbiakban az oldószert az SPC/E (extended simple point charge) vízmolekula-modell alapján írjuk le. Az ionokat töltött Lennard–Jones-gömbökként modellezzük. Miután az oldószert nevesítettük, nem láttunk értelmét az oldott anyag, vagyis az ionok általános tárgyalásának. Számításainkat KCl oldatra végeztük, Linden-Bell és Rasaiah (1996), illetve Lee és Rasaiah (1996) részecskeparamétereit felhasználva. Az SPC/E modell a vízmolekulákat LJ plusz Coulomb-kölcsönhatással írja le, feltételezve, hogy a LJ kölcsönhatási centrum az oxigén atom közepén helyezkedik el. A hidrogén atomok nem képeznek LJ kölcsönhatási centrumokat, de a 6.13 ábrán láthatóan pozitív parciális töltéssel bírnak. A vegyes kölcsönhatási paramétereket a Lorentz-Berthelot szabály alapján számoltuk. Az oxigén atom centrumában összpontosult parciális töltés negatív. Az általunk használt párpotenciál paramétereket a 6.5 táblázatban foglaltuk össze. A nanopórus fal-potenciálját a (6.18) és a (6.19) egyenletekkel vettük figyelembe. Ez egy hidrofób fal leírását eredményezi. Lynden-Bell és Rasaiah (1996) már sikeresen alkalmazták az SPC/E vízmolekula modellt végtelenül híg elektrolitoldatokban az ionok transzporttulajdonságainak vizsgálatára. A továbbiakban [45] publikációnk alapján ismertetjük az SPC/E elektrolitoldatok nanopórusokban kialakuló szerkezetére és részecskéik transzporttulajdonságaira nyert eredményeinket. Vizsgálati módszerünk az előzőekben megismert EMD és NEMD szimulációs módszereken alapult. A molekuláris modell összetettebb jellege miatt nem volt elegendő a részecskék translációs mozgásegyenlet-rendszerét megoldani, hanem egyidejűleg a hozzá csatolt, a vízmolekulák forgását leíró mozgásegyenlet-rendszert is meg kellett oldani. A vízmolekulák forgásának leírására az ún. kvaternion módszert (Allen, Tildesley (1987)) alkalmaztuk. A sokaság termosztálá-



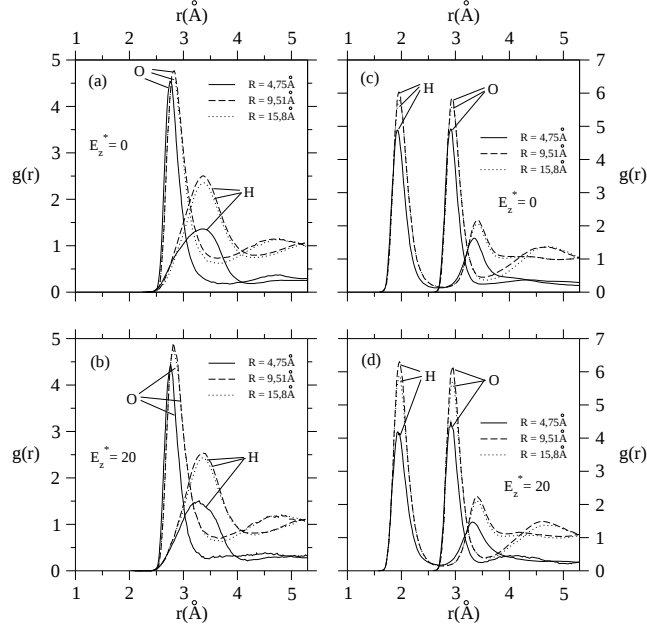
6.13. ábra. Az SPC/E vízmolekula modell.

Típus	q/e	ϵ_{LJ}/k_B	σ_{LJ}	m
K^+	+1	62,74 K	$3,250 \times 10^{-10}$ m	39,1 au
Cl^-	-1	62,74 K	$3,785 \times 10^{-10}$ m	35,5 au
O(H_2O)	-0,8476	78,21 K	$3,169 \times 10^{-10}$ m	18,0 au
H(H_2O)	+0,4238	-	-	-
Fal	0	78,21 K	$3,169 \times 10^{-10}$ m	∞

6.5. táblázat. SPC/E víz + KCl oldat részecske és fal-potenciál paraméterek. (A táblázat fejrésében szereplő feliratok: típus, elektrosztatikus töltés az elemi töltéssel redukálva, LJ energia-paraméter a Boltzmann-állandóval redukálva, LJ átmérő paraméter, tehetetlen tömeg.)

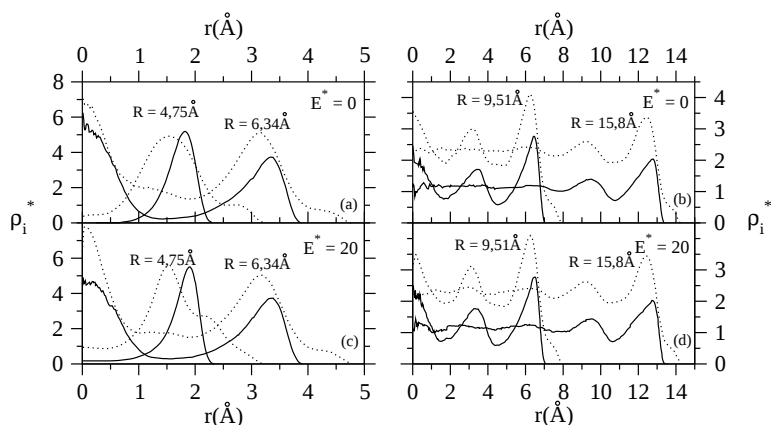
sát az előzőekben ismertetett Gauss termosztáttal oldottuk meg. Szimulációs eredményeink $T=298$ K hőmérsékletre, $c=0,5$ M KCl koncentrációra és $\eta = 0,555$ oldószer kitöltési tényezővel jellemzett állapotra vonatkoznak. A diffúziós tényezők és a fajlagos elektromos vezetés számítását a (6.20) és (6.22) egyenletek alapján végeztük. A [45] publikációnkban összefoglalt

eredmények bemutatását a 6.14 ábrával, a radiális eloszlásfüggvények diszkussziójával kezdjük. A 6.14(a) ábrán látható, hogy a K^+ ionok körül nagy valószínűséggel a vízmolekula negatív-

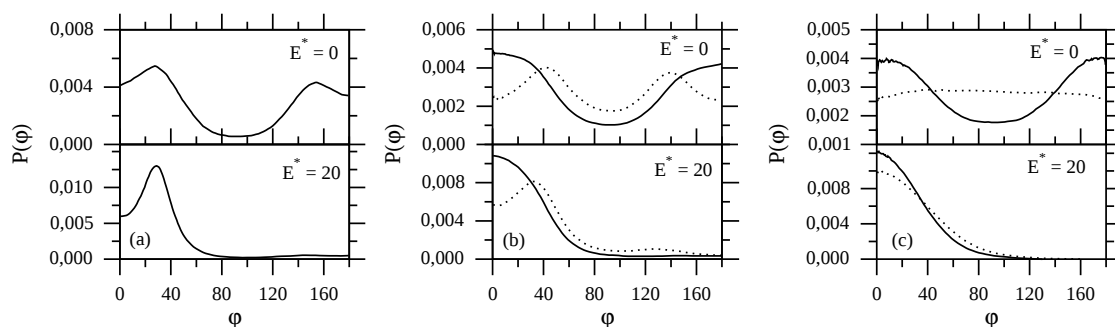


6.14. ábra. Párkorrelációs függvények a részecskék radiális távolsága függvényében különböző sugarú nanopórusokban. a) Az O, illetve H atomok eloszlása egy K^+ kation körül, EMD szimulációkból. b) Az O, illetve H atomok eloszlása egy K^+ kation körül, NEMD szimulációkból. c) Az O, illetve H atomok eloszlása egy Cl^- anion körül EMD szimulációkból. d) Az O, illetve H atomok eloszlása egy Cl^- anion körül NEMD szimulációkból.

van töltött O atomjai (a tömbfázishoz hasonlóan, Lee és Rasaiah (1996)) helyezkednek el. A 6.14(b) ábrán láthatóan ez az eloszlás z -tengely irányú elektromos tér hatására lényegesen nem változik. Látható, hogy a sokkal diffúzabb második hidratációs burok csak nagy pórus-sugarak mellett tud kialakulni a kation körül. A Cl^- anion hidratációs burkában, a 6.14(c) ábrán láthatóan, a vízmolekulák ellentétes orientációval rendelkeznek mint azt a K^+ kationnál láttuk. Külső elektromos térben – különösen kis pórus sugaraknál – a hidrat burok diffúzabb, mint a tér nélküli esetben. Ezt az effektust ilyen erősen a kationnál nem tapasztaltuk, ami a kationok nagyobb lokális elektromos terével magyarázható. (Bár töltéseik abszolút értéke azonos, az anionok sugara nagyobb, mint a kationoké.) A 6.15 ábrán a vízmolekulákat alkotó H és O atomok radiális sűrűségeloszlását mutatjuk be különböző pórus sugarak mellett. A 6.15(a) ábrán az $R = 4,75 \text{ Å}$ sugarú pórusnál a fizikai pórus sugar megegyezik a vízmolekulák átmérőjével, ezért az ábrán látható módon csak a fal közelében alakul ki egy lokális oxigén csúcs, ami azt jelenti, hogy két vízmolekula helyezkedik el a pórus keresztmetszetében. A hidrogén csúcs csak kismértékű eltolódásából arra következtethetünk, hogy a fal melletti vízmolekulák igyekeznek úgy orientálódni, hogy a molekula dipólusmomentuma minél inkább párhuzamos legyen a fallal. A külső tér bekapcsolásakor az $R = 4,75 \text{ Å}$ sugarú pórusnál a vízmolekulák további orientálódása figyelhető meg a 6.15(c) ábrán. Az $R = 6,34 \text{ Å}$ sugarú pórus teljes keresztmetszetében már három vízmolekula elhelyezkedésére van lehetőség. Ezt a 6.15(a) ábrán a pórus közepén $r = 0$ -nál megjelenő többlet O és H csúcsok is jelzik. A külső tér bekapcsolásakor különösebb eloszlás változás nem történik. Az $R = 9,51 \text{ Å}$, de még inkább

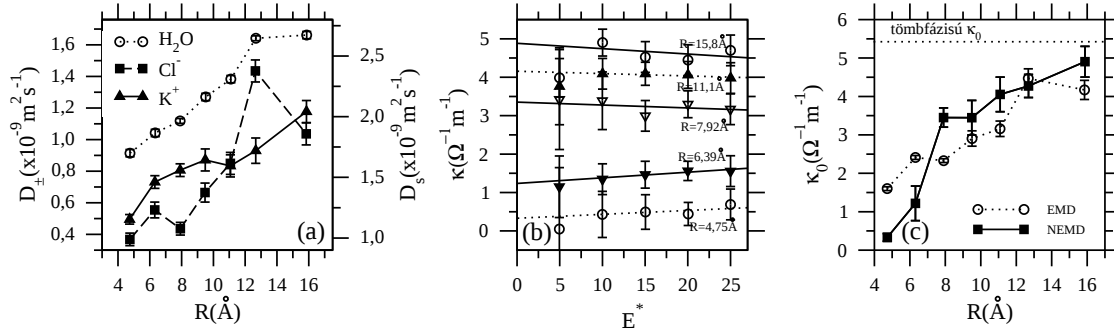


6.15. ábra. A vízmolekulákat alkotó H és O atomok sűrűség-profilja EMD (felső ábrák) és NEMD (alsó ábrák) szimulációk alapján különböző sugarú pórusokban. (A pontozott vonalak a H, a folytonos vonalak az O atomokra vonatkoznak.)



6.16. ábra. A vízmolekulák dipólusmomentumának pórustengellyel bezárt szögének eloszlása a fallal szomszédos első és második molekularétegekben. a) $R = 4,75 \text{ Å}$ sugarú pórus. b) $R = 6,34 \text{ Å}$ sugarú pórus. c) $R = 15,8 \text{ Å}$ sugarú pórus. (A folytonos vonalak az első, a pontozott vonalak a második molekularétegre vonatkoznak. Az $E^* = 0$ jelölés EMD az $E^* = 20$ a megfelelő térerősség mellett végzett NEMD molekuláris dinamikai szimulációra utal.)

az $R = 15,8 \text{ Å}$ pórus sugarakhoz tartozó 6.15(b,d) ábrák már csak a pórusfal mellett mutatnak struktúráltságot, a pórus közepe felé haladva a lokális sűrűségek egyre kevésbé változnak, tartanak a tömbfázisnak megfelelő eloszláshoz. A fallal szomszédos rétegben a vízmolekulák orientációját pontosabban követhetjük a dipólusmomentum és a pórustengely (z -tengely) által bezárt φ szög-eloszlásának vizsgálatával. A fallal szomszédos első és második rétegekben a φ szög-eloszlást a 6.16 ábrán mutatjuk be. A 6.16(a) ábrán látható, hogy a legkeskenyebb pórusban (amelyben csak egy vízmolekula réteg tud kialakulni) az eloszlás maximumai a $\varphi \approx 30^\circ$ és $\varphi \approx 150^\circ$ -os szögeknél találhatók, ami megerősíti a dipólusok parallel és anti-parallel falmelletti orientációjára vonatkozó tényeket. A külső tér bekapcsolásával ($E^* = 20$) a $\varphi \approx 150^\circ$ -nál lévő maximum megszűnik, a $\varphi \approx 30^\circ$ -nál lévő pedig nagyobb lesz, jelezve, hogy az anti-parallel orientáció energetikailag kedvezőtlen. A 6.16(b) ábrán a $R = 6,34 \text{ Å}$ sugarú pórusban mért $P(\varphi)$ szögeeloszlást mutatjuk be a fallal szomszédos első és második rétegekben. Látható, hogy az első rétegben még inkább a fallal parallel és anti-parallel konfigurációk a legvalószínűbbek. A második rétegben a $\varphi \approx 45^\circ$ és $\varphi \approx 135^\circ$ -os orientációk a legkedvezőbbek, ami érthető,



6.17. ábra. a) Az ionok ($D_{\pm}$) és az oldószer (D_S) diffúziós tényezői a pórusugár függvényében. b) A fajlagos elektromos vezetés térerősség-függése különböző pórusugarak mellett. c) A fajlagos elektromos vezetés pórusugár függése EMD és NEMD szimulációkból.

hiszen az első réteg molekuláival parallel konfiguráció energetikailag kedvezőtlen lenne. A külső tér bekapcsolásával az anti-parallel elrendeződés megszűnik. A pórusugár növelésével (6.16(c) ábra) rendezettség már csak a fal mellett tapasztalható, a második réteg is egyre rendezetlenebb lesz, ez annak tulajdonítható, hogy a pórus centrumában tömbfázisnak megfelelő szerkezet alakul ki. Megjegyezzük, hogy ez nem egy tökéletesen rendezetlen szerkezet, mivel a vízmolekulák között hidrogénhíd kötések alakulnak ki. A témakörre vonatkozó [45] publikációnkban megmutattuk, hogy elég nagy pórusugár és kis ionkoncentrációk esetén, a pórusban kialakuló hidrogénhidas szerkezet azonos a tömbfázisban kialakuló szerkezettel. A hidrogénhidas szerkezettel dolgozatunkban nem foglalkozunk.

Az Einstein-formula alapján számolt diffúziós tényezőket a pórusugár függvényében a 6.17(a) ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a pórusugár növekedésével mindhárom komponens diffúziós tényezője növekszik, tart a tömbfázisnak megfelelő értékhez. A diffúziós tényezők fordítottan arányosak a részecskék méretével, ennek megfelelően a vízmolekulák diffúziós tényezője mutatkozott a legnagyobb. Anomális viselkedést nem tapasztaltunk, a Cl^- anion $R \approx 13 \text{\AA}$ pórusugár körüli kiugró diffúziós együtthatóját szimulációs hiba okozhatta. A 6.17(b) ábrán a NEMD szimulációs módszerrel meghatározott fajlagos elektromos vezetés értékeket mutatjuk be különböző pórusugaraknál az elektromos térerősség függvényében. Látható, hogy az alkalmazott térerősségek a lineáris-válasz tartományon belül maradtak, a zérus térerősségre extrapolált fajlagos elektromos vezetések egyértelműen meghatározhatók. A 6.17(c) ábrán a NEMD és az EMD szimulációkból nyert fajlagos elektromos vezetéseket hasonlítjuk össze a pórusugár függvényében. Az EMD szimulációk során a fajlagos elektromos vezetést a (6.6) egyenlet alapján határoztuk meg. Az ábrán látható, hogy a két módszer azonos tendenciájú eredményeket szolgáltat. A fajlagos vezetések pórusugár függése nem mutat anomáliát, az $R = 16 \text{\AA}$ pórusugár esetén származtatott eredmények jól közelítik az adott koncentrációjú KCl oldat tömbfázisbeli kísérletileg meghatározott fajlagos vezetését.

6.4. Összefoglalás

1) A henger alakú pórusokba zárt elektrolitoldatokra az RP modell alapján egyensúlyi molekuláris dinamikai (EMD) és nemegyensúlyi molekuláris dinamikai (NEMD) szimulációs módszerekkel a pórusugár függvényében meghatároztuk az ionok diffúziós tényezőjét és egyenáramú fajlagos elektromos vezetését [40]. Megmutattuk, 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" magyaráztuk. NEMD szimulációs módszerrel vizsgáltuk az RP elektrolitoldat változó áramú vezetését, és megmutattuk, hogy $R \simeq 1,5\sigma$ sugarú pórusokban a vezetés frekvenciafüggésének maximuma van [41]. A szélsőértéket a vékony nanocsövek elektromos vezetésének kapacitív jellegével magyaráztuk.

2) Henger alakú nanopórusban, az SP elektrolitoldat modell alapján EMD és NEMD szimulációs módszerekkel vizsgáltuk az ionok és az oldószer-részecskék diffúziós tényezőjét és az elektrolit fajlagos elektromos vezetését. Szimulációs módszerekkel igazoltuk, hogy a diffúziós tényező és az elektromos vezetés erős pórusugár-függése ellenére a tömbfázisú elektrolitokra származtatott Nernst–Einstein-egyenlet nanopórusokban is érvényes marad [42]. Az SP elektrolit modell EMD és NEMD szimulációs módszerekkel történt vizsgálata során megmutattuk, hogy a fajlagos elektromos vezetés frekvenciafüggésének kis pórusugarak esetén maximuma van [43, 44]. Igazoltuk, hogy az EMD szimulációk során az autokorrelációs függvényből számolt fajlagos elektromos vezetés jó közelítéssel megegyezik a NEMD szimulációkból nyert direkt szimulációs eredményekkel [43, 44].

3) Az oldószer-részecskékre a vízmolekulák SPC/E modelljét, a KCl ionjaira töltött Lennard–Jones-párpotenciál modellt alkalmazva EMD és NEMD szimulációs módszerekkel – különböző pórusugarak mellett – vizsgáltuk a részecskék diffúziós tényezőjét, az oldat fajlagos vezetését és a pórusban kialakuló folyadékszerkezetet [45]. Megmutattuk, 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. Megmutattuk, hogy az $1,5\sigma \lesssim R \lesssim 5\sigma$ pórusugarakra az elektromos vezetés monoton növekvő függvénye a pórusugárnak. Beláttuk, hogy a $5\sigma \lesssim R$ pórusugarakra a szimulációs eredmények gyakorlatilag visszaadják a megfelelő vizes KCl oldatok kísérletileg mért tömbfázisú fajlagos vezetését.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Liszi Jánost, Siegfried Dietrich, Doug Henderson és Kwong-Yu Chan professzoroknak kutatásaim segítségéért 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 háttérrel.

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.

Irodalomjegyzék

- Adams D. J., 1974, *Molec. Phys.* **28**, 1241.
- Adams D. J., 1975, *Molec. Phys.* **29**, 307.
- Adams D. J., 1976, *Molec. Phys.* **32**, 647.
- Adams D. J., 1979, *Molec. Phys.* **37**, 211.
- Adams D. J., 1980, *Molec. Phys.* **40**, 1261.
- Adams D. J., Adams E. M., 1981, *Molec. Phys.* **42**, 907.
- Adelman S. A., Deutch J. M., 1973, *J. Chem. Phys.* **59**, 3971.
- Aim K., Nezbeda I., 1983, *Fluid Phase Equilib.* **12**, 235.
- Allen M. P., Evans G. T., Frenkel D., Mulder B. M., 1993, *Adv. Chem. Phys.* **86**, 1.
- Allen M. P., Tildesley D. J., 1987, *The computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford.
- Alper H. E., Levy R. M., 1989, *J. Chem. Phys.* **91**, 1242.
- Ambrus J. H., Moynihan C. T., Macedo P. B., 1972, *J. Phys. Chem.* **76**, 3287.
- Bacri J. C., Perzynski R., Salin D., Cabuil V., Massart R., 1989, *J. Colloid Interface Sci.* **132** 43.
- Baranyai A., Ruff I., 1986, *J. Chem. Phys.* **85**, 365.
- Baranyai A., Cummings P. T., 1996, *Mol. Simul.* **17**, 21.
- Bardos A., Zare R. N., Markides K., 2005, *Chem. Phys. Lett.* **402**, 274.
- Barker J., Henderson D., 1967a, *J. Chem. Phys.* **47**, 2856.
- Barker J., Henderson D., 1967b, *J. Chem. Phys.* **47**, 4714.
- Barker J., Henderson D., 1972, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 587.
- Barrio C., Solana J. R., 1998, *Molec. Phys.* **94**, 809.
- Baxter R. J., 1968, *Aust. J. Phys.* **21**, 563.
- Benavides, A. L., Alejandre J., Del Rio F., 1981, *Molec. Phys.* **74**, 321.
- Berardi R., Orlandi S., Zannoni C., 1997, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 1493.
- Berardi R., Orlandi S., Zannoni C., 2000, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2933.
- Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., Van Gunsteren W. F., Di Napolá A., Haak J. R., 1984, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684.
- Berne B. J., Pechukas P., 1972, *J. Chem. Phys.* **56**, 4213.
- Blums E., Cebers A., Maiorov M. M., 1997, *Magnetic Fluids*, Walter de Gruyter, Berlin.
- Bockris J., 1998, *Modern Electrochemistry: Ionics*, Plenum Press, New York.
- Boda D., 1996, *Molekuláris fluidumok fázisegyensúlyi viselkedésének tanulmányozása*, PhD dolgozat, Veszprémi Egyetem, Veszprém.
- Bohn M., Lustig R., Fischer J., 1986, *Fluid Phase Equilibria* **25**, 251.
- Bolhuis P., Frenkel D., 1997, *J. Chem. Phys.* **106**, 666.

- Boltachev G. S., Baidakov V. G., 2003, *Fluid Phase Equilibria* **41**, 270.
- Booth F., 1951, *J. Chem. Phys.* **19**, 391.
- Boublik T., 1975, *Molec. Phys.* **29**, 421.
- Boublik T., 1981, *Molec. Phys.* **44**, 1369.
- Boublik T., 1988, *Molec. Phys.* **63**, 685.
- Böttcher C., Bordewijk P., 1993, Theory of electric polarization. vol. 1, Elsevier, Amsterdam.
- Brebach W. J., Thodos G., 1958, Chemical and Engineering Data Series 3, 338.
- Buyevich Y. A. and Ivanov A. O., 1992, *Physica A* **190**, 276.
- Caillol J. M., 1993, *J. Chem. Phys.* **98**, 9835.
- Caillol J. M., Levesque D., Weis J. J., 1986, *J. Chem. Phys.* **85**, 6645.
- Camp P. J., Mason C. P., Allen M. P., 1996, *J. Chem. Phys.* **105**, 2837.
- Cape J. N., Woodcock L. V., 1980, *J. Chem. Phys.* **72**, 976.
- Carnahan N. F., Starling K. E., 1969, *J. Chem. Phys.* **51**, 635.
- Chandrasekhar S., 1994, Liquid crystals, Cambridge University Press, New York.
- Chen Z. Y., 1993, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 93.
- Collings P. J., Hird M., 1998, Introduction to liquid crystals; Chemistry and physics, Taylor and Francis, London.
- Cuesta J. A., Tejero C. F., Baus M., 1989, *Phys. Rev. A* **39**, 6498.
- Cuesta J. A., Tejero C. F., Xu H., Baus M., 1991, *Phys. Rev. A* **44**, 5306.
- Da Silva M. F., Tourinho F. A., Liebert L., Figueiredo Neto A. M., 1993, *J. Magn. Magn. Mater.* **122**, 57.
- Debye P., 1935a, *Z. Phys.* **36**, 100.
- Debye P., 1935b, *Z. Phys.* **36**, 193.
- De Gennes P. G., 1998, The physics of liquid crystals, Clarendon Press, Oxford.
- De Leeuw S. W., Perram J. W., Smith E. R., 1980a, *Proc. R. Soc. London A* **373**, 27.
- De Leeuw S. W., Perram J. W., Smith E. R., 1980b, *Proc. R. Soc. London A* **373**, 56.
- De Leeuw S. W., Perram J. W., Smith E. R., 1983, *Proc. R. Soc. London A* **388**, 177.
- De Leeuw S. W., Perram J. W., Smith E. R., 1986, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **37**, 245.
- De Miguel E., Rull L. F., Chalam M. K., Gubbins K. E., 1990, *Molec. Phys.* **71**, 1223.
- De Miguel E., Rull L. F., Chalam M. K., Gubbins K. E., van Swol F., 1990, *Molec. Phys.* **72**, 593.
- Del Rio F., Lira L., 1987, *J. Chem. Phys.* **87**, 7179.
- Drozd-Rzoska A., 1996, *Phys. Rev. E* **54**, 6452.
- Evans D. J., 1977, *Molec. Phys.* **34**, 317.
- Evans D. J., Morriss G. P., 1983, *Cem. Phys.* **77**, 63.
- Evans D. J., Hoover W. G., Falior B. H., Moran B., Ladd A. J. C., 1983, *Phys. Rev. A* **28**, 1016.

- Evans D. J., Morriss G. P., 2008, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Evans D. R., Evans G. T., Hoffman D. K., 1990, *J. Chem. Phys.* **93**, 8816.
- Evans R., 1979, *Adv. Phys.* **28**, 143.
- Fincham D., Heyes D. M., 1982, *CCP5 Quarterly* **6**, 4.
- Fisch M. R., Rosenblatt C., 1994, *J. Phys. II France* **4**, 103.
- Fischer J., Bohn M., 1986, *Molec. Phys.* **58**, 395.
- Frenkel D., Eppega R., 1985, *Phys. Rev. A* **31**, 1776.
- Frodl P., Dietrich S., 1992, *Phys. Rev. A* **45**, 7330.
- Frodl P., Dietrich S., 1993, *Phys. Rev. E* **48**, 3741.
- Fulton R. L., 2009, *J. Chem. Phys.* **130**, 204503.
- Fyneweever H., Yethiraj A., 1998, *J. Chem. Phys.* **108**, 1636.
- Gallant R. W., 1970, *Hydrocarbon Processing* **4**, 132.
- Gay J. G., Berne B. J., 1981, *J. Chem. Phys.* **74**, 3316.
- Gibbons R. M., 1970, *Molec. Phys.* **18**, 809.
- Gil-Villegas A., Del Rio F., 1993, *Rev. Mex. Fis.* **39**, 526.
- Gil-Villegas A., Del Rio F., Benavides A. L., 1996, *Fluid Phase Equilib.* **119**, 97.
- Gillan M. J., 1979, *Molec. Phys.* **38**, 1781.
- Ginoza M., 1990, *Molec. Phys.* **71**, 145.
- Goldman S., 1990, *Molec. Phys.* **71**, 491.
- Gottlieb M. H., Sollner K., 1968, *Biophysical J.* **8**, 515.
- Goulding C. W., Rigby M., 1992, *Molec. Phys.* **75**, 623.
- Grausø L., Fredenslund A., Møllerup J., 1977, *Fluid Phase Equilibria* **1**, 13.
- Gray C. G., Gubbins K. E., 1984, *Theory of molecular fluids, Fundamentals*, Clarendon Press, Oxford.
- Green M. S., 1954, *J. Chem. Phys.* **22**, 398.
- Groh B. and Dietrich S., 1994a, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2422.
- Groh B. and Dietrich S., 1994b, *Phys. Rev. E* **50**, 3814.
- Groh B. and Dietrich S., 1996, *Phys. Rev. E* **53**, 2509.
- Groh B. and Dietrich S., 1997, *Phys. Rev. E* **55**, 2892.
- Haar L., Shenker S. H., 1971, *J. Chem. Phys.* **55**, 4951.
- Haile J. M., 1997, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, Wiley Professional, New York.
- Hansen J. P., 1970, *Phys. Rev. A* **2**, 221.
- Hansen J. P., Weis J. J., 1972, *Molec. Phys.* **48**, 853.
- Hansen J. P., McDonald I. R., 2006, *Theory of simple liquids*, Academic Press (Third Edition), London.

- Harnau L., Dietrich S., 2006, in Gompper G., Schick M. (editors); *Soft Matter*, Wiley-VCH, Berlin.
- Hausleitner C. and Hafner J., 1988, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 1013.
- Hellemans L., de Maeyer M., 1982, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **78**, 401.
- Henderson D., Waisman E., Lebowitz J. L., Blum L., 1978, *Molec. Phys.* **35**, 241.
- Henderson D., Barojas J., Blum L., 1984, *Rev. Mex. Fis.* **30**, 139.
- Henderson D., Blum L., Noworyta J. P., 1995, *J. Chem. Phys.* **102**, 4973.
- Henderson D., Schmickler W., 1996, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 3839.
- Herweg J., 1920, *Z. Phys.* **3**, 36.
- Herzfield J., Berger A. E., Wingate J. W., 1984, *Macromolecules* **17**, 1718.
- Heyes D. M., 1988, *Phys. Rev. B* **37**, 5677.
- Holm C., Weis J. J., 2005, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **10**, 133.
- Hoover W. G., 1985, *Phys. Rev. A* **31**, 1695.
- Hoover W. G., 1991, *Computational Statistical Mechanics*, Elsevier, Amsterdam.
- Houssa M., Rull L. F., McGrother S. C., 1999a, *J. Chem. Phys.* **109**, 9529.
- Houssa M., Rull L. F., McGrother S. C., 1999b, *Int. J. Mod. Phys. C* **10**, 391.
- Høye J. S., Stell G., 1976 *Molec. Phys.* **32**, 195.
- Høye J. S., Stell G., 1981 *J. Chem. Phys.* **75**, 3559.
- Huke B., Lücke M., 2003, *Phys. Rev. E* **67**, 051403.
- Huke B., Lücke M., 2004, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1731.
- Ivanov A. O., Kuznetsova O. B., 2001, *Phys. Rev. E* **64**, 041405.
- Ivanov A. O., Kantarovich S. S., Reznikov E. N., Holm C., Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V., Chremos A., Camp P. J., 2007, *Phys. Rev. E* **75**, 061405.
- Jepsen D. W., 1966a, *J. Chem. Phys.* **44**, 774.
- Jepsen D. W., 1966b, *J. Chem. Phys.* **45**, 709.
- Jia R., Hentschke R., 2009, *Phys. Rev. E* **80**, 051502.
- Jiang S., Gubbins K. E., 1995, *Molec. Phys.* **86**, 599.
- Johnson J. K., Zollweg J. A., Gubbins K. E., 1993 *Molec. Phys.* **78**, 591.
- Jones P., Krupkowski T., 1974, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **70**, 862.
- Kalikmanov V. I., 1992, *Physica A* **183**, 25.
- Kalikmanov V. I., 1999, *Phys. Rev. E* **59**, 4085.
- Kalikmanov V. I., 2001, *Statistical Physics of Fluids; Basic Concepts and Applications*, Springer-Verlag, New-York.
- Kayser R. F., Raveché H. J., 1978, *Phys. Rev. A* **17**, 2067.
- Kirkwood J. G., 1939, *J. Chem. Phys.* **7**, 911.
- Kirkwood J. G., Oppenheim I., 1961, *Chemical Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York.
- Klapp S. H. L., Forstmann F., 1997, *J. Chem. Phys.* **106**, 9742.

- Klapp S. H. L., 2005, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R525.
- Kofke D. A., 1993a, *Molec. Phys.* **78**, 1331.
- Kofke D. A., 1993b, *J. Chem. Phys.* **98**, 4149.
- Kohler F., Quirke N., Perram J. W., 1979, *J. Chem. Phys.* **71**, 4128.
- Kohler F., Haar L., 1981, *J. Chem. Phys.* **75**, 388.
- Kolafa J., Nezbeda I., 1994, *Fluid Phase Equilib.* **100**, 1.
- Kolodziej H. A., Parry-Jones G., 1975, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **71**, 269.
- Kriebel C., Müller A., Winkelmann J., Fischer J., 1995, *Mol. Phys.* **84**, 381.
- Kriebel C., Müller A., Mecke M., Winkelmann J., Fischer J., 1996, *Int. J. Thermophys.* **17**, 1349.
- Kriebel C., Winkelmann J., 1996, *Molec. Phys.* **88**, 559.
- Kriebel C., Winkelmann J., 1997, *Molec. Phys.* **90**, 297.
- Kronome G., 1998, Molekuláris fluidumok termodinamikai tulajdonságainak vizsgálata elméleti és szimulációs módszerekkel, PhD dolgozat, Veszprémi Egyetem, Veszprém.
- Kubo R., 1957, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570.
- Kuni F. M., 1968 *Phys. Lett. A* **26**, 305.
- Kusalik P. G., 1989, *Molec. Phys.* **67**, 67.
- Kusalik P. G., 1990, *J. Chem. Phys.* **93**, 3520.
- Kusalik P. G., 1994, *Molec. Phys.* **81**, 199.
- Kuznetsova O., Ivanov A., 2005, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 226.
- Lakatos K., 1969, *J. Chem. Phys.* **50**, 3822.
- Larsen B., Rasaiah J. C., Stell G., 1977, *Molec. Phys.* **33**, 987.
- Lebedev A. V., 1989, *Magnetohydrodynamics* **25**, 520.
- Lee M., Chan K-Y., Nicholson D., Zara S., 1999, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 89.
- Lee S-D., 1987, *J. Chem. Phys.* **87**, 4972.
- Lee S. H., Rasaiah J. C., 1996, *J. Phys. Chem.* **100**, 1420.
- Lekkerkerker H. N. W., Buining P., Buitenhuis J., Vroege G. J., Stroobants A., 1995, in Observation, predication and simulation of the phase transition in complex fluids, Edited by Baus M., Rull L. F., Rychaert J-P., Kluwer, Amsterdam.
- Levesque D., Weis J. J., 1994, *Phys. Rev. E* **49**, 5131.
- Levine S., Marriot J. R., Neale G., Epstein N., 1975, *J. Colloid Interface Sci.* **52**, 136.
- Lísál M., Vacek V., 1997, *Mol. Simul.* **19**, 43.
- Lotfi A., Vrabec J., Fischer J., 1992, *Molec. Phys.* **76**, 1319.
- Lovett R., Mou C. Y., Buff F. P., 1976, *J. Chem. Phys.* **65**, 570.
- Luckas M., Lucas K., Deiters U., Gubbins K. E., 1986, *Molec. Phys.* **57**, 241.
- Luckhurst G. R., Stephens R. A., Phippen R. W., 1990, *Liq. Cryst.* **8**, 451 (1990).
- Lynden-Bell R. M., Rasaiah J. C., 1996, *J. Chem. Phys.* **105**, 9266.
- Maier W., Saupe A., 1958, *Z. Naturforsch.* **13a**, 564.

- Malecki J., Balanicka S., and Nowak J., 1980, *J. Chem. Soc., Faraday Trans II.* **76**, 42.
- Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E., Leland T. W., 1971, *J. Chem. Phys.* **54**, 1523.
- Martina E., Stell G., 1981, *Phys. Rev. A* **24**, 2765.
- Martyna G. J., Klein M. L., Tuckerman M., 1992, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635.
- McDonald I. R., 1969, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 241.
- McDonald I. R., 1972, *Molec. Phys.* **23**, 41.
- McGrother S. C., Jackson G., 1996, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4183.
- McQuarrie D. A., 1981, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York.
- Mecke M., Müller A., Winkelmann J., Fischer J., 1997, *Int. J. Thermophys.* **18**, 683.
- Mehta M., Kofke D. A., 1995, *Molec. Phys.* **86**, 139.
- Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E., 1953, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087.
- Mezei M., 1980, *Molec. Phys.* **40**, 901.
- Mezei M., 1987, *Molec. Phys.* **61**, 562.
- Mezei M., 1989, *Molec. Phys.* **67**, 1207.
- Moffat M. J., Kozak J. J., 1971, *J. Chem. Phys.* **55**, 3794.
- Morozov K. I., Pshenichnikov A. F., Raikher Y. L., Shliomis M. I., 1987, *J. Magn. Magn. Mater.* **65**, 269.
- Morozov K. I., Lebedev A. V., 1990, *J. Magn. Magn. Mater.* **85** 51.
- Möller D., Fischer J., 1990, *Molec. Phys.* **69**, 463.
- Möller D., Fischer J., 1992, *Molec. Phys.* **75**, 1461.
- Müller A., Winkelmann J., Fischer J., 1996, *AIChE J.* **42**, 1116.
- Neumann M., 1983, *Molec. Phys.* **50**, 841.
- Neumann M., Steinhauser O., Pawley G. S., 1984, *Molec. Phys.* **52**, 97.
- Nezbeda I., 1973, *Czec. J. Phys.* **24**, 55.
- Ng K-C., Valleau J. P., Torrie G. M., 1979, *Molec. Phys.* **38**, 781.
- Nicolas J. J., Gubbins K. E., Streett W. B., Tildesley D. J. 1979, *Molec. Phys.* **37**, 1429.
- Nienhuis G., Deutch J. M., 1971 *J. Chem. Phys.* **55**, 4213
- Norman G. E., Filinov V. S., 1969, *High Temp. USSR* **7**, 216.
- Nosé S., 1984, *J. Chem. Phys.* **81**, 511.
- Nowak J., Malecki J., 1985, *Chem. Phys. Lett.* **116**, 55.
- Odijk T., 1986, *Macromolecules* **19**, 2313.
- Odijk T., Lekkerkerker H.N.W., 1985, *J. Chem. Phys.* **89**, 2090.
- Okumura H., Yonezawa F., 2001, *J. Phys. Soc. Japan* **70**, 1990.
- Okumura H., Yonezawa F., 2002, *J. Noncryst. Sol.* **312**, 256.
- Olivares W., Croxton T. L., McQuarrie D. A., 1980, *J. Phys. Chem.* **84**, 867.

- Onsager L., 1936, *J. Am. Chem. Soc.* **58** 1486.
- Onsager L., 1942, *Phys. Rev.* **62** 558.
- Onsager L., 1949, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627.
- Ornstein L. S., Zernike F., 1914, *Proc. Akad. Sci. Amsterdam* **18**, 1520.
- Padilla P., Velasco E., 1997, *J. Chem. Phys.* **106**, 10299.
- Palmer B. J., Lo C., 1994, *J. Chem. Phys.* **101**, 10899.
- Panagiotopoulos A. Z., 1987, *Molec. Phys.* **61**, 813.
- Panagiotopoulos A. Z., Quirke N., Stapleton M., Tildesley D. J., 1988, *Molec. Phys.* **63**, 527.
- Panagiotopoulos A. Z., 1992, *Mol. Sim.* **9**, 1.
- Parsons J. D., 1979, *Phys. Rev. A* **19**, 1225.
- Pathria R. K., 1980, *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford.
- Percus J. K. and Yevick G. J., 1956, *Phys. Rev.* **110**, 1.
- Piekara A., 1950, *Acta Phys. Polon* **10**, 107.
- Ponce L., Renon H., 1976, *J. Chem. Phys.* **64**, 638.
- Pynn R., 1974, *J. Chem. Phys.* **60**, 4579.
- Range G. M. and Klapp S. H. L., 2004a, *Phys. Rev. E* **69**, 041201.
- Range G. M. and Klapp S. H. L., 2004b, *Phys. Rev. E* **70**, 031201.
- Range G. M. and Klapp S. H. L., 2004c, *Phys. Rev. E* **70**, 061407.
- Rapaport D. C., 2004, *The art of molecular dynamics simulation*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Rasaiah J. C., Ibister D. J., Stell G., 1981, *J. Chem. Phys.* **75**, 4707.
- Reiss H., Frisch H. L., Lebowitz J. L., 1959, *J. Chem. Phys.* **31**, 369.
- Rosenfeld Y., 1989, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 980.
- Rosenfeld Y., 1990, *Phys. Rev. A* **42**, 5978.
- Rosensweig R. E., 1985, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Roth R., Dietrich S., 2000, *Phys. Rev. E* **62**, 6926.
- Roth R., Evans R., Lang A., Kahl G., 2002, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 12063.
- Ruelle D., 1999, *Statistical Mechanics: Rigorous Results*, World Scientific, London.
- Ruff I., Baranyai A., Pálinkás G., Heinzinger K., 1986, *J. Chem. Phys.* **85**, 2169.
- Rushbrooke G. S., 1979, *Molec. Phys.* **37**, 761.
- Rushbrooke G. S., 1981, *Molec. Phys.* **43**, 975.
- Rushbrooke G. S., Stell G., Hoyer J. S., 1973, *Molec. Phys.* **26**, 1199.
- Russier V. and Douzi M., 1994, *Colloid Interface Sci.* **162**, 356.
- Rzoska S. J., Chrapek J., and Ziolo J., 1990, *Int. J. Thermophys.* **11**, 1087.
- Rzoska S. J., 1993, *Phys. Rev. E* **48**, 1136.

- Rzoska S. J., Zhelezny V. P., 2004, Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry Vol. 157, Kluwer Academic Publishers, London.
- Saager B., Lotfi A., Bohn M., Nguyen V. N., Fischer J., 1990, *Fluid Phase Equilib.* **54**, 237.
- Samborski A., Evans G. T., Mason C. P., Allen M. P., 1994, *Molec. Phys.* **81**, 263.
- Sano K., Dio M., 1983, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 2810.
- Scaife B. K. P., 1998, Principles of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford.
- Schlacken H., Mögel H. J., Schiller P., 1998, *Molec. Phys.* **93**, 777.
- Shing K. S., Azadipour S. R., 1992, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 386.
- Shliomis M. I., Pshenichnikov A. F., Morozov K. I., Shurubor I. Yu., 1990, *J. Magn. Magn. Mater.* **85**, 40.
- Smit B., Frenkel D., 1989, *Molec. Phys.* **68**, 951.
- Smit B., Williams C. P., Hendriks E. M., De Leeuw S. W., 1989, *Molec. Phys.* **68**, 765.
- Stell G., Rasaiah J. C., Narang H., 1972, *Molec. Phys.* **23**, 393.
- Stell G., Rasaiah J. C., Narang H., 1974, *Molec. Phys.* **27**, 1393.
- Stell G., Patey G. N., Hoyer J. S., 1981, *Adv. Chem. Phys.* **48**, 183.
- Stevens M. J., Grest G. S., 1994, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3686.
- Stevens M. J., Grest G. S., 1995, *Phys. Rev. E* **51**, 5976.
- Straley J. P., 1971, *Phys. Rev. A* **4**, 675.
- Straley J. P., 1973, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24**, 7.
- Svishchev I. M., Kusalik P. G., 1994, *Phys. Chem. Liq.* **26**, 237.
- Talbot J., Tildesley D. J., 1985, *J. Chem. Phys.* **83**, 6419.
- Tang Y., 2003, *J. Chem. Phys.* **118**, 4151.
- Tang Y., Wu J., 2003, *J. Chem. Phys.* **119**, 7388.
- Tani A., Henderson D., Barker J., Hecht C. E., 1983, *Molec. Phys.* **48**, 863.
- Tavares J. M., Telo da Gama M. M., Osipov M. A., 1997, *Phys. Rev. E* **56**, 6252.
- Tavares J. M., Telo da Gama M. M., Osipov M. A., 1998, *Phys. Rev. E* **57**, 7367.
- Teixeira P. I., Telo da Gama M. M., 1991, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 111.
- Thirumalai D., 1986, *J. Chem. Phys.* **84**, 5869.
- Tildesley D. J., Madden P. A., 1981, *Molec. Phys.* **42**, 1137.
- Tildesley D. J., Madden P. A., 1983, *Molec. Phys.* **48**, 129.
- Tjatjopoulos G. J., Foke D. L., Mann J. A., 1988, *J. Phys. Chem.* **92**, 4006.
- Torrie G. M., Valleau J. P., 1977a, *J. Comput. Phys.* **23**, 187.
- Torrie G. M., Valleau J. P., 1977b, *J. Chem. Phys.* **66**, 1402.
- Tsangaris D. M., McMahon P. D., 1992, *Molec. Simulation* **9**, 223.
- Valleau J. P., 1991, *Comput. Phys.* **96**, 193.
- Valleau J. P., 1993, *J. Chem. Phys.* **99**, 4718.

- Van Der Schoot P., 1997, *J. Chem. Phys.* **106**, 2355.
- Van Leeuwen M. E., Smit B., Hendriks E. M., 1993, *Molec. Phys* **78**, 271.
- Van Leeuwen M. E., Smit B., 1993, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3991.
- Van Leeuwen M. E., 1994a, *Fluid Phase Equilibria* **99**, 1.
- Van Leeuwen M. E., 1994b, *Molec. Phys.* **82**, 383.
- Varga Sz., 2000, Modell-folyadékkristályok izotrop és nematikus fázisainak elméleti vizsgálata, PhD dolgozat, Veszprémi Egyetem, Veszprém.
- Vega C., Lago S., 1994, *J. Chem. Phys.* **100**, 6727.
- Verlet L., 1967, *Phys. Rev.* **159**, 98.
- Vieillard-Baron J., 1972, *J. Chem. Phys.* **56**, 4729.
- Vlachy V., McQuarrie D. A., 1986, *J. Phys. Chem.* **90**, 3248.
- Vrabec J., 1996, Vorhersage thermodynamischer Stoffdaten durch molekuläre Simulation (thesis, Ruhr-Universität, Bochum), Fortsch.-Ber., Reihe 3, Nr. 455, VDI Verlag, Düsseldorf.
- Vrabec J., Lotfi A., Fischer J., 1995, *Fluid Phase Equilib.* **112**, 173.
- Vroege G.J., Lekkerkerker H.N.W., 1993, *J. Chem. Phys.* **97**, 3601.
- Waisman E., 1973, *Molec. Phys.* **25**, 45.
- Wang S. S., Egelstaff P. A., Gubbins K. E., 1973, *Molec. Phys.* **25**, 461.
- Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C., 1971, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237.
- Wegner F. J., 1972, *Phys. Rev. B* **5**, 4529.
- Wei D., Patey G. N., 1992a, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2043.
- Wei D., Patey G. N., 1992b, *Phys. Rev. A* **46**, 7783.
- Weis J. J., Levesque D., 1993, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2729.
- Weiss P., 1907, *J. Physique* **6**, 661.
- Wertheim M. S., 1963, *Phys. Rev. Lett* **10**, 321.
- Wertheim M. S., 1964, *J. Math. Phys.* **5**, 643.
- Wertheim M. S., 1971, *J. Chem. Phys.* **55**, 4291.
- Whittle M., Masters A. J., 1991, *Molec. Phys.* **72**, 247.
- Widom B., 1963, *J. Chem. Phys.* **39**, 2808.
- Williamson D. C., Jackson G., 1995, *Molec. Phys.* **86**, 819.
- Williamson D. C., Jackson G., 1998, *J. Chem. Phys.* **108**, 10294.
- Wood W. W., 1968, *J. Chem. Phys.* **48**, 451.
- Wood W. W., 1970, *J. Chem. Phys.* **52**, 729.
- Yeh I. C., Berkowitz M. L., 1999, *J. Chem. Phys.* **110**, 7935.
- Yeomans L., Feller S. E., Sanchez E., Lozada-Cassou M., 1993, *J. Chem. Phys.* **98**, 1436.
- Zakharov A. V., Romano S., 1998, *Phys. Rev. E* **58**, 7428.
- Zakharov A. V., Romano S., Maliniak A., 1999, *Phys. Rev. E* **60**, R1142.