

Egyszerű apoláris és dipoláris folyadékmodellek termodinamikai és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata szimulációs és elméleti módszerekkel

Doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Máté Zoltán

okleveles fizikus, programozó matematikus

Készült a Pannon Egyetem

Kémiai és Környezettudományok Doktori Iskolájának keretében

Témavezető: **Dr. Szalai István**

Pannon Egyetem Fizika Intézet

2010

Egyszerű apoláris és dipoláris folyadékmodellek termodinamikai és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata szimulációs és elméleti módszerekkel

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Máté Zoltán

Készült a Pannon Egyetem **Kémiai és Környezettudományok Doktori** iskolája keretében

Témavezető: Dr. **Szalai István**

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve:) igen /nem

.....
(aláírás)

***Bíráló neve:) igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém, 2010. ,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDHT elnöke

Megjegyzés: *** esetleges

Kivonat

Monte Carlo szimulációs és perturbációelméleti módszerekkel nyert eredményeken keresztül megmutattuk, hogyan függ a hőmérséklettől és a részecskék dipólusmomentumától a Stockmayer- és a dipoláris Yukawa folyadékmodellek izobár hőkapacitása kritikus nyomás alatt a fázis-egyensúlyi- és kritikus nyomás felett a kritikus hőmérséklet környezetében. Vizsgáltuk az említett modellek izochor hőkapacitását kis és nagy sűrűségű szuperkritikus állapotokban. A dipoláris Yukawa folyadékok esetében a „mean spherical approximation” (MSA) módszerrel is meghatároztuk a hőkapacitásokat. Ehhez kapcsolódóan hasonló módszerekkel megállapítottuk, hogy a ferrokolloidokat modellező polidiszperz Stockmayer folyadék már öt komponens esetén is közel a folytonos polidiszperzitásnak megfelelő izobár és izochor hőkapacitásokkal rendelkezik.

Molekuladinamikai szimulációval a ferrokolloidokra jellemző termodinamikai paraméterek mellett vizsgálva a Stockmayer modellt azt tapasztaltuk, hogy rögzített hőmérsékleten és sűrűsége és tömör gömbnek megfelelő (nagy) tehetetlenségi nyomatékú részecskék esetén a részecskék dipólusmomentumának növelésével az öndiffúzió mértéke a kölcsönhatás erősödésének megfelelően csökken. Kis tehetetlenségi nyomatékú részecskék és nagy sűrűség esetén ez a tendencia megfordul.

Külső elektromos tér hatása alatt álló polarizálható merevgömbök Monte Carlo szimulációjával elektroreológiai folyadékokat modelleztünk. Ellentétes polarizációjú komponens hozzáadása esetén az egyes komponensek egymással kölcsönható külön láncokba rendeződnek. A rendszer elegyedési belsőenergiájára negatív értéket kaptunk.

Egyszerű kémiai reakciókat modellezve merevgömbök párhuzamos merev falakkal határolt rendszerére végeztünk Monte Carlo szimulációkat. Nagy faltávolság esetén a rendszer falaktól távoli középső tartományában a tömbrendszerbelivel megegyező viszonyok uralkodtak, a teljes rendszerre nézve a kémiai reakciók egyensúlya a falak távolságának csökkenésével a tömbrendszeréhez képest egyre jobban eltolódott.

Abstract

The dipole strength dependence of the heat capacities of the Stockmayer and the dipolar Yukawa fluids was presented by Monte Carlo simulation and perturbation theory. The isobaric heat capacity was investigated at sub- and supercritical pressure near the critical temperature and the isochoric heat capacities were calculated at a lower and a higher density supercritical states. In the case of dipolar Yukawa fluids the mean spherical approximation (MSA) was also used to predict the corresponding thermodynamic properties. Additionally, using similar methods it was shown that the heat capacities of a continuously polydisperse ferrofluid can be well approximated by calculations on a system having not more than five components.

The self diffusion coefficient of Stockmayer fluids parametrized for modelling ferrocolloids was studied by molecular dynamics simulation varying the dipole strength. At fixed temperature and density decreasing self diffusion of particles having higher (solid sphere) moment of inertia was observed increasing the strength of dipolar interaction. Systems consisting of particles with lower moment of inertia showed reverse tendency at high density.

Polarizable hard sphere mixtures was examined in external field. Mixing particles with negative and positive polarizability chain formation occurs with mixture of chains of only one type of particles. The lower excess internal energy of the mixtures also marks the interaction between the two kinds of chains.

In confined geometry, between two parallel walls simple chemical reactions were modelled by Monte Carlo simulation of hard sphere mixtures. In the case of long distance walls almost the same properties than in bulk system were calculated, however, decreasing the distance of the walls the chemical equilibrium was shifted.

Sommaire

La capacité calorifique de Stockmayer et dipolaire Yukawa fluides en fonction de la température et de la force dipolaire a été présentée par Monte Carlo simulation et théorie des perturbations. La capacité calorifique à pression constante a été examinée sous et sus de pression critique et au voisinage de la température critique. La capacité calorifique à volume constante a été calculée à une moindre et à une plus grande densité de l'état supercritique. Pareil en cas de dipolaire Yukawa fluides l'approximation sphérique moyenne (MSA) a été utilisée pour prédire des propriétés thermodynamiques correspondantes. De plus, nous avons présenté que la capacité calorifique d'un ferrofluide polydispersé continue peut être approximé avec la capacité calorifique d'un système avec pas plus que cinq composants.

Le coefficient de diffusion de Stockmayer fluides avec des paramètres pour modeler ferrocolloïdes a été étudié par une simulation dynamique moléculaire changeant la force dipolaire. À une température et une densité fixée la réduction de diffusion des particules avec un plus grand (la boule) moment d'inertie a été observé par majorer la force dipolaire. Des systèmes denses composés des particules avec un moindre moment d'inertie ont montré une tendance contraire.

Des mélanges des sphères dures polarisables ont été examinés en champ externe. Par mélanger des particules avec des polarisabilités négative et positive on constate la formation des chaînes composés des particules seulement d'un ou d'autre composant. Aussi la régression de l'énergie interne 'excess' indique des interactions entre les deux sortes des chaînes.

En géométrie 'confined', entre deux parois parallèles simple réactions chimique a été modelé par Monte Carlo simulation des mélanges des sphères dures. En cas de longue distance des parois presque des mêmes propriétés que en système infini ont été calculés, mais par la réduction de distance des parois on constate le décalage de l'équilibre chimique.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok

témavezetőmnek, *Dr. Szalai Istvánnak*, akinek szakmai támogatása nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre, és aki mint a Fizika és Mechatronika Intézet igazgatója biztosította a munkám elvégzéséhez szükséges körülményeket,

Dr. Boda Dezsőnek és *Dr. Douglas Henderson* -nak, akik amellet, hogy sokat segítettek, a munkámhoz szükséges számítási kapacitást is biztosították,

Dr. Kristóf Tamásnak, *Dr. Varga Szabolcsnak*, *Dr. Gurin Péternek*, *Dr. Enrique Velasco Caravacának*, *Dr. Gaal Sándornak*, *Dr. Gábor Andrásnak* és a Fizika és Mechatronika Intézet többi munkatársának segítségükért és hasznos tanácsaikért,

Dr. Cserny Istvánnak és az ATOMKI Elektronspektroszkópia Osztály dolgozóinak, akik mellett elsajátíthattam a szakmai és a kutatói munka alapjait,

Dr. Somogyi Sándornak, aki példát mutatott a munkavégzés lelkiismeretességében, precizításban és fegyelemben,

és családomnak, barátaimnak, akik biztonságos és szeretettel teli háttérrel jelentenek nekem.

Tartalomjegyzék

Kivonat.....	5
Abstract.....	6
Sommaire.....	7
Köszönetnyilvánítás.....	8
Tartalomjegyzék.....	9
Bevezetés.....	11
Jelölések és rövidítések.....	13
1. Irodalmi áttekintés.....	14
1.1. Statisztikus fizikai alapok.....	14
1.2. Fontosabb sokaságátlagok.....	17
1.3. A Monte Carlo módszer.....	19
1.4. Kölcsönhatások az egyszerű folyadékmodellekben.....	22
1.5. Szimulációs módszerek.....	25
2. A Stockmayer folyadékok hőkapacitásának dipólus-dipólus kölcsönhatástól való függése.....	30
2.1. A hőkapacitások számítása.....	31
2.2. Perturbációelmélet a szabadenergia számításához.....	32
2.3. A szimuláció jellemzői.....	33
2.4. Eredmények.....	34
3. Ferrokolloidok polidiszperzitásának hatása a hőkapacitásra.....	40
3.1. A hőkapacitások számításának elmélete.....	42
3.2. A szimuláció jellemzői.....	43
3.3. Eredmények.....	44
4. Dipoláris Yukawa folyadékok hőkapacitása gőz-folyadék fázisegyensúly környezetében.....	48
4.1. A Yukawa paraméter hatása a gőz-folyadék fázisegyensúlyra.....	49
4.2. A SM-szerű D2YF és a SM folyadékmodell termodinamikai tulajdonságainak összehasonlítása.....	52
4.3. A paraméterű DYF izobár és izochor hőkapacitásának vizsgálata.....	54
4.3.1. A DYF szabadenergiájának meghatározása MSA elmélettel.....	54
4.3.2. A DYF szabadenergiájának meghatározása perturbációelmélettel.....	56
4.3.3. A számítások és a szimuláció részletei.....	57
4.4. A merev mag izobár hőkapacitás járuléka.....	62

4.4.1. Eredmények.....	63
5. Stockmayer folyadékok diffúziós együtthatójának dipólusmomentum függése.....	66
5.1. A konstans kinetikus hőmérsékletű dinamika állapotegyenleteinek megoldása „leap frog” módszerrel.....	66
5.2. Eredmények.....	70
6. Pozitív és negatív polarizálhatóságú merevgömb-elegyek külső tér hatására történő láncosodásának vizsgálata MC szimulációval.....	73
6.1.Eredmények.....	74
7. Kémiai egyensúly „confined” rendszerekben.....	78
7.1. A szimulációs módszer.....	80
7.2. Eredmények.....	81
Összefoglalás.....	83
Hivatkozások.....	85
Függelék.....	90

Bevezetés

Az alakjukat kis hatásra is könnyen változtató, de térfogatukat rögzített nyomáson és hőmérsékleten megtartó, azaz folyékony anyagokat nevezzük folyadékoknak. A folyadékokat nem helyhez kötött, szomszédjaitól közel állandó távolságra levő, erősen kölcsönható részecskék együtteseként képzelhetjük el. A dolgozatban vizsgált klasszikus modellek részecskéi közötti kölcsönhatás párkölcsönhatások szuperpozíciójaként állíthatók elő. A legegyszerűbb folyadékmodellek tulajdonságai sem számíthatók ki emberi erővel, a mozgásegyenleteket számítógéppel megoldó molekuladinamikai (MD) szimulációval vagy a statisztikus fizika módszereivel jutunk eredményhez.

A statisztikus módszer a rendszer mikroállapot valószínűségi eloszlásfüggvényével, a fázis-sűrűséggel vett várhatóérték integrálokként állítja elő a rendszer makroszkopikus, additív fizikai mennyiségeit. Minden additív mennyiséghez tartozik egy a rendszer egészére vonatkozó intenzív mennyiség. A rendszer makroállapotát meghatározó intenzív és additív mennyiségek közötti összefüggés felderítésével (praktikusan a szabadenergiára, nyomásra vagy kompresszibilitásra vonatkozó) állapotegyenletekhez jutunk, amelyekből az összes termodinamikai mennyiség származtatható. A nem triviális integrálás elvégzéséhez számítógépet használó Monte Carlo (MC) szimulációs-, és egyszerűsítéseken alapuló algebrai közelítő-, úgynevezett elméleti módszereket dolgoztak ki. A MD és MC szimulációs módszerek nagy és elvileg tetszőleges pontossággal meg tudják határozni a vizsgált modell termodinamikai tulajdonságait, az elméleti közelítések jóságát az elmélettel és szimulációval kapott eredmények összehasonlításával kell ellenőrizni.

A perturbációelméletek (PT), a korrelációs függvényekre vonatkozó Ornstein-Zernike (OZ) integrálegyenletből kiinduló elméletek és a sűrűség-funkcionál elméletek jelentik a fő elméleti megközelítéseket.

A perturbációelméletek egy már meghatározott állapotegyenletű és eloszlásfüggvényű referencia rendszer felhasználásával valamelyik állapothatározó (pl. szabadenergia) kölcsönhatási energián értelmezett funkcionáljának referencia kölcsönhatási energia körüli sorának részletösszegével közelíti a vizsgált rendszer állapothatározóját. Az elmélet pontosságát a vizsgált kölcsönhatás körülbírási körülmények között végzett referencia- és perturbációs kölcsönhatásra osztásával befolyásolhatjuk.

Az OZ egyenlet a teljes korrelációs függvénnyel egy úgynevezett direkt korrelációs függvényre ad implicit definíciót, a direkt korrelációs függvény közelítésének módjától függően különböző elméleteket alkottak, a dolgozatban ezek közül az MSA (Mean Spherical Approximation) alapján végzünk számításokat.

Az inhomogén rendszerek leírására is alkalmas sűrűség-funkcionál elmélet szerint a részecs-

kesőrűség eloszláson értelmezett termodinamikai potenciálok (pl szabadenergia) funkcionáljai szélsőértékének keresése jelenti a feladatot.

Dolgozatunk tárgya a legegyszerűbb, egy gömbszimmetrikus-, és egy forgásszimmetrikus dipólus-dipólus kölcsönhatás szuperpozíciójából előállított kölcsönhatással rendelkező, dipoláris folyadékmodellek termodinamikai és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata végtelen tömb, illetve valamely irányban véges rendszergeometriák mellett. Munkánk jelentős részét mérésekkel is meghatározható kalorikus tulajdonságok modellezése tette ki, ezeket a mennyiségeket a modellek szempontjából karakterisztikus gőz-folyadék fázisegyensúly környezetében számítottuk ki.

A dolgozat első részében (1. fejezet) tömör irodalmi áttekintést nyújtunk a témával foglalkozó tudományterület módszereiről, ezután fejezetenként egy-egy problémának a megoldását tárgyaljuk. A 2., 3., és a 4. fejezet nagy részéhez kapcsolódó munka során az egykomponensű és a ferrokolloidok jellemzésére alkalmas polidiszperz Stockmayer modell és a dipoláris Yukawa folyadék izobár és izochor hőkapacitásainak vizsgálatával az egyszerű folyadékmodellek kalorikus tulajdonságairól eddig összegyűlt eredményeket tettük teljesebbé. Megmutatjuk, hogyan viselkedik az izobár hőkapacitás - hőmérséklet függvény kritikus nyomás alatt a fázisegyensúlyi-, kritikus nyomás felett pedig a kritikus hőmérséklet környezetében, és miként függ a hőkapacitás a részecskék dipólusmomentumának nagyságától (2. fejezet) és a polidiszperzitás mértékétől (3. fejezet). A 4. fejezet a Yukawa kölcsönhatásra épülő modellekkel foglalkozik, az előbb említett hőkapacitások vizsgálatán túl kitér arra, hogy a Yukawa paraméter megválasztása milyen hatással van a gőz-folyadék fázisegyensúlyra, tisztázzuk az ennek a kölcsönhatásnak az építőelemét is alkotó merevmagok szerepét az izobár hőkapacitás járulékaik között, továbbá összehasonlítjuk a Stockmayer modellt közelítő dipoláris kettős Yukawa-, és a Stockmayer folyadék termodinamikai tulajdonságait. Az 5. fejezetben molekuladinamikai szimuláció segítségével a Stockmayer folyadék diffúziós együtthatójának dipólusmomentum függését vizsgáltuk mágneses folyadékokra jellemző állapotjelzők mellett. Az 6. fejezetben azt tanulmányoztuk, hogy külső elektromos tér hatására milyen struktúrák és kölcsönhatások alakulnak ki olyan elektroreológiai folyadékmodelleknél, amelyek pozitív és negatív polarizálhatóságú merevgömbök elegyéből állnak. A 7. fejezetben egyszerű reakciókat modellező merevgömb-elegy rendszerek vizsgálatával bemutatjuk, hogyan alakul a kémiai egyensúly, ha tömb helyett, párhuzamos falakkal korlátozott geometriát választunk.

A szimulációs programok az irodalomban (pl. [Al87][Fr02]) található összefüggéseket és módszereket felhasználva C nyelven saját fejlesztéssel készültek. Az elméleti számításokat a Maxima algebrai és numerikus matematikai szoftver [MX] segítségével és C nyelven írt programokkal végeztük.

Jelölések és rövidítések

$k = 1.380\,6504\,(24) \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmann-állandó
$\varepsilon_0 \equiv 1/(c^2 \mu_0) \approx 8.854\,1878\,176 \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$	vákuum permittivitás
$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$	vákuum permeabilitás
$k_e = 1/(4\pi \varepsilon_0) \equiv c^2 \mu_0/(4\pi) = 8.98755... \cdot 10^9 \text{ V C}^{-1} \text{ m}$	Coulomb-erőállandó
$1 \text{ D} = (c^{-1} \cdot 10^{-21} \text{ m}^{-1} \text{ s}) \text{ C m}$	dipólusmomentum Debye egységben
$c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$	fénysebesség
$h = 6.626\,068\,96(33) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Planck-állandó
c_p, c_v	izobár-, izochor hőkapacitás
F, f	szabadenergia, (térfogati vagy részecskeszám szerinti) szabadenergia sűrűség
g	radiális párkorrelációs függvény
H, h	entalpia, egy részecskére jutó entalpia
N	részecskeszám
p	nyomás
r	részecskék távolsága
S	entrópia
T	hőmérséklet
U, u	belső energia, egy részecskére jutó belső energia
V	térfogat
ε	kölcsönhatás energiaparamétere
η	térfogat-kitöltési tényező
$\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k T}$ A T hőmérsékletű ideális gáz m tömegű részecskéjének termikus de Broglie hullámhossza	
μ	dipólusmomentum, kémiai potenciál
ν	kémiai potenciál
ρ	részecskeszám sűrűség, mikroállapot valószínűségi sűrűség
σ	részecskeátmérő, kölcsönhatás távolságparamétere
*	redukált mennyiséget jelölő index
(P)(D)HS	(polarizálható) (dipoláris) merevgömb (modell)
LJ	Lennard-Jones (modell)
(P)SM(F)	(polarizálható) Stockmayer (folyadék) (modell)
(D)(2)Y(F)	(dipoláris) (kettős) Yukawa (folyadék)
MC	Monte Carlo
PT	Perturbációelmélet

1. Irodalmi áttekintés

1.1. Statisztikus fizikai alapok

A statisztikus fizika feladata az, hogy dinamikai rendszerek viselkedését becsülje a rendszer mikroszkopikusan megvalósuló állapotára vonatkozó hiányos információ és a rendszert leíró mikroszkopikus törvények alapján. Makroszkopikus rendszerek adott, makroszkopikusan mérhető mennyiségekkel jellemzett makroállapotát több mikroállapot, illetve ezek sorozata valósíthatja meg. Egy adott zárt makroszkopikus rendszert többször előállítva más és más mikroállapotú rendszert kapunk, adott makroállapotú nyílt rendszer mikroállapota időben változhat. Az ilyen módon előállítható, előálló mikroállapot sorozatok halmazát a rendszerhez tartozó statisztikus sokaságnak, elemeit, azaz az egyes sorozatokat konfigurációknak nevezzük. A rendszer makroállapotát megvalósító mikroállapotok $\{r\}$ halmazának elemeihez, a konfigurációkban előfordulás gyakoriságát jellemző, megszámlálható esetben ρ_r valószínűséget, kontinuum számosság esetében valószínűségi sűrűséget (fázissűrűséget) rendelünk. A B_i makroszkopikus mennyiségeknek a mikroállapotokon értelmezett függvényekként előálló, ezáltal valószínűségi változót képező b_i mikroszkopikus fizikai mennyiségek (statisztikus sokaságon vett) várhatóértékei felelnek meg:

$$B_i = \langle b_{ir} \rangle \equiv \sum_r \rho_r b_{ir}, \quad (1.1.1)$$

kontinuum számosságú mikroállapot halmaz (fázistér) esetén pedig:

$$B_i = \langle b_{ir} \rangle \equiv \int_{[r]} \rho_r b_{ir} d\omega. \quad (1.1.2)$$

Feltételezzük, hogy az állandó makroállapotú fizikai rendszerek ergodikusak, azaz a makroszkopikus mennyiségek a mikroszkopikus fizikai mennyiségek időátlagai, a statisztikus várható érték (átlag) és az időátlag megegyezik:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t b_i(t) dt = B_i. \quad (1.1.3)$$

A statisztikus fizikai rendszerek mikroállapotának megadásához szükséges információ mennyiségét, a Shanon-féle szemléletet [Sh48][Ka67] követve, egy konfiguráció azonosításához szükséges „igen-nem kérdések” egy konfigurációelemre jutó számával (egy mikroállapot azonosításához szükséges bináris kód hosszával) adjuk meg, ez kifejezhető egy konfiguráción, azaz mikroállapot sorozaton vett

$$I = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \log_2 \left(\frac{1}{\prod_{r, \sum m_r = M} \rho_r^{m_r}} \right) = - \sum_r \rho_r \log_2(\rho_r), \quad (1.1.4)$$

határértékkel, ahol M a mikroállapot sorozat elemszáma, m_r az r mikroállapot sorozatbeli előfordulásának száma és feltételeztük, hogy $m_r \rightarrow M \rho_r$. Csupán a makroállapot ismeretében a megvalósuló mikroállapot ismeretéhez ez az információ hiányzik, amit az ezzel arányos Gibbs-féle entrópiával szokás kifejezni:

$$S = k \log(2) I = -k \sum_r \rho_r \log(\rho_r), \quad (1.1.5)$$

ahol k a Boltzmann állandó. Megjegyezzük, hogy az információ más, pl. az általánosabb Rényi-féle entrópiaként [R61] is értelmezhető, ennek egy információ-elméletileg nem igazolt közelítését a Gibbs-féle entrópia általánosításaként Tsallis vezette be a statisztikus fizikába [Ts88].

A rendszer mikroállapot valószínűségi eloszlását az előítéletmentes becslés elve alapján kell megadni, a rendszerre vonatkozó ismereteinknek minimálisnak, azaz a hiányzó információnak maximálisnak kell lennie adott makroszkopikus mennyiségek mellett. Ezzel a feltétellel ekvivalens az a kikötés, hogy a konfigurációk valószínűségi sűrűsége állandó. A feltételes szélsőérték feladat megoldásaként a

$$\rho_r = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_i \lambda_i b_{ir} \right) \quad (1.1.6)$$

valószínűség-eloszlást kapjuk, ahol a Z állapotösszeg és a λ_i Lagrange-multiplikátorok az eloszlás

$$Z = \sum_r \exp \left(- \sum_i \lambda_i b_{ir} \right) \quad (1.1.7)$$

normálási feltétele és a makroszkopikus mennyiségeket megadó

$$B_i = \sum_r \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_i \lambda_i b_{ir} \right) b_{ir} = - \frac{\partial \log(Z)}{\partial \lambda_i} \quad (1.1.8)$$

várhatóértékek egyenletrendszerének megoldásából kaphatók. A hiányzó információ mértékével arányos entrópia pedig

$$S = k \left(\log(Z) + \sum_i \lambda_i B_i \right) \quad (1.1.9)$$

alakúnak adódik. A mikroállapot valószínűségi eloszlásának konstrukciójából következik, hogy

$$dS = k \sum_i \lambda_i dB_i \quad (1.1.10)$$

és

$$-d \log(Z) = \sum_i B_i d \lambda_i \quad (1.1.11)$$

A (1.1.9-1.1.11) összefüggések Legendre-transzformációt jelentenek az entrópia és az állapotösszeg

között.

A dolgozatban főleg a kanonikus-, állandó térfogattal, részecskeszámmal és hőmérséklettel rendelkező (NVT), állandó nyomással, részecskeszámmal, és hőmérséklettel rendelkező (NpT), más néven izoterm-izobár- és állandó kémiai potenciállal, térfogattal és hőmérséklettel rendelkező (μ VT) nagykanonikus sokaságokat vizsgálunk, amelyek klasszikus folytonos fázistérrel vagy fázisaltérrel rendelkeznek. Az állapotösszeg folytonos fázistéren a

$$Z = \int_{\{r\}} \exp\left(-\sum_i \lambda_i b_{ir}\right) d\omega \quad (1.1.12)$$

integrállal adható meg.

A kanonikus sokasággal bíró rendszer környezetével termikus egyensúlyban van, a rendezetlen energiacsere az egyetlen rendszer-környezet kölcsönhatás. A rendszer energiájának várható értéke, a belsőenergia rögzített mennyiség:

$$U = \langle E_r \rangle. \quad (1.1.13)$$

Az előítéletmentes becslés elve alapján a mikroállapotok eloszlása:

$$\rho_r^{NVT} = \frac{1}{Z_{NVT}} \exp(-\beta E_r), \quad (1.1.14)$$

ahol a Z_{NVT} állapotösszeg (1.1.7) vagy (1.1.12) alapján számítható. A $T = (k\beta)^{-1}$ mennyiséget hőmérsékletnek nevezzük. Az izoterm-izobár rendszer

$$H \equiv \langle E_r \rangle + p \langle V_r \rangle \quad (1.1.15)$$

entalpiája állandó, így az állapotösszeg Z_{NpT} jelölésével a mikroállapotainak eloszlása:

$$\rho_r^{NpT} = \frac{1}{Z_{NpT}} \exp(-\beta (E_r + p V_r)). \quad (1.1.16)$$

A nagykanonikus állandó térfogatú rendszert a (1.1.13) belső energia és a részecskeszám $\langle N_r \rangle$ várható értéke makroszkopikus mennyiségek jellemzik, így a mikroállapotok eloszlása:

$$\rho_r^{\mu VT} = \frac{1}{Z_{\mu VT}} \exp(-\beta (E_r + \mu N_r)). \quad (1.1.17)$$

A sokaságátlagot és az állapotösszeget az (1.1.2) és (1.1.12) alakú integrálok részecskeszám szerinti összege adja:

$$\langle b_{ir_N} \rangle_{\mu VT} = \sum_N \int_{\{r_N\}} \rho_{r_N} b_{ir_N} d\omega_N, \quad (1.1.18)$$

$$Z_{\mu VT} = \sum_N \int_{\{r_N\}} \exp(-\beta (E_{r_N} + \mu N)) d\omega_N. \quad (1.1.19)$$

A számításokat általában nem mikroállapot halmazokon, hanem koordináta téren végezzük.

Egy N számú, megkülönböztethetetlen részecskéből álló klasszikus rendszerben az (1.1.2) sokaságátlagot megadó integrálban szereplő $d\omega$ fázistér-fogat-elemet a

$$d\omega = d\omega_N \equiv \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \prod_i^N dx_i dy_i dz_i = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} d\mathbf{r}^N \quad (1.1.20)$$

mértéktranszformáció képezi le koordináta tér-fogat-elemre, ahol Λ a termikus de Broglie hullám-hossz és x_i, y_i, z_i a részecskék koordinátáira vonatkoznak. Ha a V térfogatú rendszert a koordináta tengelyekkel párhuzamos élű, L_x, L_y, L_z élhosszúságú hasáb foglalja magába, akkor hasznos lehet a Descartes-koordinátákat az élhosszakkal skálázni, ami a (1.1.20) fázistér-fogat-elem

$$d\omega = d\omega_{NL_x L_y L_z} \equiv \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \prod_i^N d\frac{x_i}{L_x} d\frac{y_i}{L_y} d\frac{z_i}{L_z} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} d\mathbf{s}^N \quad (1.1.21)$$

alakját eredményezi. A $\{\mathbf{s}^N\}$ skálázott koordináta téren értelmezett, a mikroállapot valószínűségi sűrűségnek megfelelő

$$\rho_{\mathbf{s}^N L_x L_y L_z} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \rho_{r(\mathbf{s}^N, L_x, L_y, L_z)} \quad (1.1.22)$$

valószínűségi sűrűséggel a sokaságátlagok a (1.1.2) formulával azonos módon számíthatók:

$$B_i = \langle b_{i\mathbf{s}^N L_x L_y L_z} \rangle = \int_{\{\mathbf{s}^N\}} \rho_{\mathbf{s}^N L_x L_y L_z} b_{i\mathbf{s}^N L_x L_y L_z} d\mathbf{s}^N \quad (1.1.23)$$

1.2. Fontosabb sokaságátlagok

A Gázok és a folyadékok nyomása az a nyomás, amit a közeg a tartály falára vagy egy behelyezett felületelemre kifejt. A folyadék egészére nézve állandó p nyomás egy V térfogatú cella behelyezésével és a Gauss-tétel alkalmazásával adódó

$$\langle \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i^{k\ddot{u}l} \rangle = -3p \langle V \rangle \quad (1.2.1)$$

összefüggés a viriál-tétel az ekvipartíció tételét megfogalmazó koordinátánként összegzett

$$-\langle \sum_i \mathbf{r}_i (\mathbf{F}_i^{k\ddot{u}l} + \mathbf{F}_i^{bel}) \rangle = 3 \langle N \rangle k T \quad (1.2.2)$$

alakjába helyettesítésével kapható

$$p \langle V \rangle = \langle N \rangle k T + \frac{1}{3} \langle \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i^{bel} \rangle \quad (1.2.3)$$

formulával számítható, ahol \mathbf{r}_i a cellában található részecskék helyvektorai, $\mathbf{F}_i^{k\ddot{u}l}$ a cella részecskéire ható, cellán kívülről- és \mathbf{F}_i^{bel} a cella részecskéire ható cellán belülről származó erők eredői. A (1.2.3)

formula jobboldali második tagját, a belső viriált centrális erők esetén a Newton harmadik törvényének alkalmazásával nyerhető

$$\sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i^{bel} = - \sum_{j < i} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \mathbf{r}_{ij} \quad (1.2.4)$$

kifejezés adja meg, ahol $u(r_{ij})$ a részecskepárok kölcsönhatási energiája. Feltételeztük, hogy a cellában található részecskék N száma és a cella térfogata a külső és belső falára ható nyomások egyensúlya mellett változhat.

Ha feltételezzük, hogy a részecskék kölcsönhatása páronkénti additív, akkor termodinamikai átlagok számolhatók a folyadékokban és gázokban röntgen- vagy neutroindiffrakciós méréssel is meghatározható párkorrelációs függvény segítségével:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \rho^{-2} \langle \sum_{i, j \neq i} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_2) \rangle = \frac{V}{N^2} \langle \sum_{i, j \neq i} \delta(\mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle. \quad (1.2.5)$$

A párkorrelációs függvény értéke az \mathbf{r}_1 és \mathbf{r}_2 helyeken egyszerre történő részecske előfordulás valószínűségi sűrűsége. Ekkor a $b(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ részecskepárokhoz tartozó mikroszkopikus mennyiség B várható értéke:

$$B = \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) b(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1.2.6)$$

Gyakran szimmetriai okokból a párkorrelációs függvény szög szerinti átlagolásával kapható, egyszerűbb radiális párkorrelációs függvényt használjuk:

$$g(r_{12}) = \frac{V}{N^2} \langle \sum_{i, j \neq i} \delta(r_{12} - r_{ij}) \rangle. \quad (1.2.7)$$

A radiális párkorrelációs függvénnyel egy $b(r)$ mennyiség B sokaságátlagja a

$$B = \langle \sum_{i, j \neq i}^{N, N} b(r_{ij}) \rangle = N \frac{1}{2} \int b(r) g(r) \rho 4\pi r^2 dr \quad (1.2.8)$$

alakú kifejezéssel számolható.

A hőkapacitások állandó térfogat esetén a belső energia, állandó nyomás esetén az entalpia hőmérséklet szerinti parciális deriváltjai. Az állandó térfogaton vett hőkapacitás

$$C_V(T) = \frac{\partial \langle E_r \rangle}{\partial T} \quad (1.2.9)$$

definíciójában szereplő deriválást elvégezve:

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) E_r}{\sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)} = \frac{\sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) E_r \frac{E_r}{kT^2}}{\sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)} - \frac{\sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) E_r}{\left(\sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)\right)^2} \sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \frac{E_r}{kT^2}, \quad (1.2.10)$$

és a sokaságátlag jelölésre visszatérve a

$$C_v(T) = \frac{\langle E_r^2 \rangle - \langle E_r \rangle^2}{kT^2} \quad (1.2.11)$$

a fluktuációs formulához jutunk. Állandó nyomás esetére az E_r energia helyére a $E_r + pV_r$ kifejezést írva kapjuk a megfelelő formulát.

1.3. A Monte Carlo módszer

A Monte Carlo módszerek a számítási algoritmusok véletlen mintavételezésen alapuló osztályát képezik. Ezeket a nagyon változatos szerkezetű algoritmusokat a következő sablonból lehet felépíteni:

Megadunk egy állapotteret, mint halmazt, amelynek elemei az állapotok.

- Egy kezdőlépés elvégzése, melyben pl. beállítjuk az algoritmus változóinak kezdeti értékét.
- Véletlenszerűen kiválasztunk egy állapotot.
- Részeredményt állítunk elő az állapot értékelésével.
- Az előző két lépést kívánt számú ismétlését végezzük.
- Előállítjuk az eredményt a részeredményekből.

A statisztikus fizika területén a módszer makroszkopikus mennyiségeket jelentő sokaság-átlagok, mint integrálok kiszámítására használatos. Az állapotteret olyan halmaz jelenti, ami leképezhető a rendszert megvalósító mikroállapotok halmazára, azaz egy állapot kiválasztása megfelel egy mikroállapot kiválasztásának. Ha egy r mikroállapot, amelyik a fizikai rendszert ρ_r valószínűséggel valósítja meg, M számú kiválasztás során átlagosan $\pi_r M$ alkalommal fordul elő, azaz π_r valószínűséggel kerül kiválasztásra, akkor a b mennyiség (1.1.1) átlagát a

$$\langle b_r \rangle = \sum_r \rho_r \frac{1}{\pi_r M} \sum_{r_i=r, i}^{\pi_r M} b_{r_i} = \frac{1}{M} \sum_i^M \frac{\rho_{r_i}}{\pi_{r_i}} b_{r_i} \quad (1.3.1)$$

kifejezéssel kapjuk, ahol r_i az i sorszámú kiválasztással nyert mikroállapot. A mikroállapotok véletlenszerű kiválasztásának π_r valószínűségi eloszlását célszerűen egyenlőnek választjuk a ρ_r eloszlással, így a (1.3.1) várható érték egyszerű

$$\langle b_r \rangle = \frac{1}{M} \sum_i^M b_{r_i} \quad (1.3.2)$$

számítási középként számolható. Tetszőleges π_r valószínűségi eloszlású mikroállapot- vagy állapot

sorozatot előállíthatunk a Metropolis, Rosenbluth és Teller által bevezetett algoritmussal [Me53], amelyhez csupán egy, a mikroállapot- vagy az állapot eloszlásfüggvénnyel arányos függvényt kell megadni elkerülve ezáltal az állapotösszegek kiszámítását. Az algoritmus lépései:

- A kezdőállapotként megadott vagy a sorozat utolsó elemeként előállított r állapothoz válasszunk ki T_{rs} valószínűséggel egy s állapotot. A T_{rs} mátrixnak a következő tulajdonságokkal kell rendelkeznie:

$$\bullet \quad T_{rs} = T_{sr} \quad \text{szimmetria,} \quad (1.3.3a)$$

$$\bullet \quad \sum_s T_{rs} = 1 \quad \text{biztosan kiválasztásra kerül egy állapot.} \quad (1.3.3b)$$

- A sorozat következő tagjának A_{rs} valószínűséggel az s -, $1 - A_{rs}$ valószínűséggel az r állapotot fogadjuk el. Az r állapot után a sorozatban így

$$P_{rs} = \begin{cases} A_{rs} T_{rs} & r \neq s \\ 1 - \sum_{q \neq r} A_{rq} T_{rq} & r = s \end{cases} \quad (1.3.4)$$

valószínűséggel fog s állapot következni. Megköveteljük, hogy

$$\bullet \quad \pi_r P_{rs} = \pi_s P_{sr}, \quad \text{a mikroszkopikus reverzibilitás feltétele teljesüljön.} \quad (1.3.5)$$

Az elfogadási valószínűségre Metropolis és munkatársai a

$$A_{rs} = \min(1, \pi_s / \pi_r) \quad (1.3.6)$$

megoldást választották.

Mivel P_{rs} egy sztochasztikus mátrix, megmutatható, hogy az r állapotot k lépés után az s állapot $(P^k)_{rs}$ valószínűséggel fogja követni, létezik a valószínűségi határeloszlást megadó $\pi = \pi P$ sajátvektor és $\lim_{k \rightarrow \infty} (P^k)_{rs} = \pi_s$, azaz az s állapot előfordulásának valószínűsége hosszútávon függetlenedik a kezdőállapottól.

A dolgozatban tárgyalt szimulációk a Metropolis algoritmust valósítják meg. A T_{rs} kiválasztási mátrix az r állapot adott kis környezetében levő s állapotokra egyenletes eloszlásnak megfelelően konstans, azon kívül nulla. A következő kiválasztási típusokat alkalmazzuk:

- Egy részecskének új helyzetet és dipólusmomentumot választunk a részecske-helyvektor középpontú, koordináta-tengelyekkel párhuzamos, adott Δ_L hosszúságú élekkel rendelkező kockán belül egyenletes eloszlás szerint egy új helyvektor és a dipólusmomentum térben a részecske-dipólusmomentum forgástengelyű, dipólusmomentum-nagyság sugarú, adott φ nyílásszögű gömbsüvegfelületen egyenletes eloszlás szerint egy új dipólusmomentum kiválasztásával.
- Új térfogatot és (ez célszerű az (1.3.6) egyszerűbb kiszámításához, de nem kötelező) a

térfogatváltozási arány köbgyökével skálázott új részecske-helyvektorokat választunk a rendszernek. Az új térfogatot a jelenlegi körül vagy a térfogat térben egy adott Δ_V intervallumban vagy célszerűbben a térfogat-logaritmus térben egy adott $\Delta_{\log(V)}$ intervallumban egyenletes eloszlás szerint választjuk.

- Egy véletlenszerűen kiválasztott részecske eltávolításával vagy egy véletlenszerűen választott paraméterekkel ellátott részecske véletlenszerűen kiválasztott helyre történő betételével megváltoztatjuk a részecskék számát.

A fázisegyensúlyi tulajdonságok tanulmányozásához a Panagiotopoulos által kidolgozott Gibbs-sokaságú MC szimulációs módszer [Pa87] két alrendszerből álló, azok között részecske- és térfogatcserét megvalósító kanonikus (NVT) sokaságot takar. A Metropolis algoritmusban az új állapotot részecske-helyzetváltozással, a teljes rendszertérfogatot változtatlanul hagyó, az előbb részletezett módon végrehajtott alrendszerenkénti szimultán térfogat-változtatással és az egyik alrendszerből a másikba történő részecskeáthelyezéssel állítjuk elő. A teljes rendszer állapot valószínűségi sűrűsége az alrendszerek valószínűségi sűrűségeinek szorzata lesz, és az állapotokhoz tartozó fázistérfogat elemek (1.1.21) alapján a

$$d\omega_{N,V,N_1,V_1} = \frac{V_1^{N_1} (V-V_1)^{N-N_1}}{\Lambda^{3N} N_1! (N-N_1)!} d\mathbf{s}_1^{N_1} d\mathbf{s}_2^{N-N_1} \quad (1.3.7)$$

alakú kifejezéssel írhatóak le, ahol V és N a teljes rendszer térfogata és részecskeszáma, $d\mathbf{s}$ a szimulációs cella térfogatával skálázott térfogatelem, és az $_1$ index az egyik alrendszerre vonatkozó mennyiségeket jelöli.

A módszer népszerűségét többek között annak köszönheti, hogy sokféle-, akár kettőnél több fázisból álló rendszerekre is könnyen kiterjeszthető. A fázisegyensúlyi tulajdonságokra pontosabb és a fázisdiagram egy pontja helyett, annak egy intervallumára eredményeket szolgáltatató NpT + teszt részecske módszert Fischer és munkatársai vezették be [Fi90], ezt Boda és munkatársai később továbbfejlesztették [Bo95].

Folytonos vagy folytonos altérrel rendelkező (pl. nagykanonikus) sokaságokon végezve szimulációkat a sokaságok állapotösszegét a (1.1.12) integrál vagy ilyen alakú tagokból álló részecskeszám szerinti integrálsor összege jelenti. A (1.3.6) elfogadási valószínűség így a

$$A_{rs} = \min \left(1, \exp \left(- \sum_i \lambda_i (b_{is} - b_{ir}) \right) \frac{d\omega_s}{d\omega_r} \right) \quad (1.3.8)$$

formulával számítandó, ahol a fázistérfogat-elemek hányadosa (1.1.21) alapján határozható meg.

A kezdeti konfigurációt az egyenletes eloszlás szerint véletlenszerűen beállított dipólusmomentumú részecskék merevgömb-átmérőnyi vagy a szimulációs cellában legalább az

adott részecskeszámnyi férőhellyel rendelkező, maximális rácsállandójú HCP (hexagonal close packed) rácson történő egyenletes eloszlás szerinti véletlenszerű elhelyezésével állítjuk elő. Egy műveletet véletlenszerűen, egy adott P valószínűséggel úgy hajtunk végre, hogy előállítunk egy $R \in [0; 1]$ egyenletes eloszlású álvéletlen számot, ha $R < P$ akkor végrehajtjuk, egyébként nem hajtjuk végre a műveletet. Álvéletlen szám előállítására többféle algoritmus [NR07] létezik, szimulációs programjainkban egy „non-linear additive feedback” algoritmust megvalósító, Linux operációs rendszerre implementált C könyvtári függvényt, illetve egy 64 bites összetett Tausworthe generátort [Ec99] használunk.

Ha a $\Delta_L, \Delta_V, \varphi$ átmérőkkel jellemzett környezetet, amelyen belül az új sorozatelemet képező állapotot választjuk ki, túl nagynak vesszük, akkor ugyan egy rövid sorozat nagyobb állapot teret járhat be, de általában sok lesz az azonos sorozatelem, viszont ha túl kicsire állítjuk, akkor hosszú sorozat esetén is az állapot térnek csak egy szűk környezetéből kaphatunk mintát, esetleg az egyensúlyi állapotot jellemző legnagyobb valószínűségű állapotok környezetének elérése nélkül. Ezt figyelembe véve a gyakorlatban elterjedt eljárás szerint a kiválasztási környezetet általában úgy állítjuk be, hogy átlagosan a kiválasztott állapotok 40-50%-a legyen elfogadva a sorozat új elemeként. Ha ilyen feltétellel is túl szűknek bizonyulna a kiválasztási környezet, pl. sűrű rendszerek esetében, nagyobb környezet választásával kisebb elfogadási arány mellett több kísérletet tehetünk.

A MC szimulációban a következő állapot részecskehelyzet változtatással történő előállítását MC lépésnek, a részecskeszámnyi MC lépést MC ciklusnak nevezzük. Mivel egy adott állapottól a néhány MC lépés után kialakuló állapotok nem, vagy alig különböznek, a numerikus számítási hibát halmozó és költséges az állapotok gyakori kiértékelése. A mintavételezést a kialakult gyakorlatnak megfelelően az egyensúlyi állapottartomány elérése után kb. minden ötödik MC ciklus végén végezzük [Al87-182.o.].

1.4. Kölcsönhatások az egyszerű folyadékmodellekben

A dolgozatban olyan fizikai modelleket használunk, amelyeknél a mozgási és konfigurációs (helyzet) paraméterek függetlenek egymástól, azaz a rendszer energiája megadható egy csak mozgási és egy csak konfigurációs paraméterektől függő energiafüggvény összegeként:

$$E(\boldsymbol{\phi}, \boldsymbol{\xi}, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = E_{mozg}(\mathbf{p}) + E_{konf}(\boldsymbol{\phi}, \boldsymbol{\xi}, \mathbf{r}). \quad (1.4.1)$$

Feltesszük, hogy a rendszer teljes kölcsönhatási energiája a részecskepárok kölcsönhatási energiái-

nak és a részecske - külső tér kölcsönhatások energiáinak az összegeként adható meg.

A ferrokolloid- és elektreológiai folyadékmodellek részecskéi között egy gyorsan lecsengő taszító-, vagy „keménymagú”- és egy gyengén vonzó, hosszan lecsengő diszperziós-, tömegközéppontok távolságától függő párkölcsönhatás és a dipólus-dipólus (DD) kölcsönhatás kombinációjából álló párkölcsönhatást definiálunk. A dipólus-dipólus kölcsönhatási energia

$$u^{dd}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{m}_i, \mathbf{m}_j) = \mathbf{m}_i \mathbf{T}(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{m}_j \quad (1.4.2)$$

alakban írható le, ahol $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ a részecskék helyvektorainak különbsége, \mathbf{m}_i az i részecske dipólusmomentuma,

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\mathbf{1}}{r^3} - 3 \frac{\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^5} \right) \quad (1.4.3)$$

a szimmetrikus dipólus-dipólus kölcsönhatási tenzor. Az \mathbf{m}_j dipólusmomentummal rendelkező részecske az i részecske helyén

$$\mathbf{E}_i^j = -\mathbf{T}(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{m}_j \quad (1.4.4)$$

térerősséget kelt.

A tömegközéppontok r távolságától függő kölcsönhatások közül a legegyszerűbb alakú, a merevgömb (HS) kölcsönhatás, mely azt a feltételt jelenti, hogy a részecskék tömegközéppontja egy adott σ távolságnál nem kerülhet közelebb egymáshoz. A párkölcsönhatási energia:

$$u^{HS}(r) = \begin{cases} 0 & r \geq \sigma \\ \infty & r < \sigma \end{cases} \quad (1.4.5)$$

Az olyan modellek, melyeknél a DD kölcsönhatás mellett csak a HS kölcsönhatás van jelen (DHS), nem mutatják a gőz-folyadék fázisegyensúly jelenségét [Ca93][vL93a][We93]. Ezt azzal magyarázzák, hogy a részecskék lánc struktúrákba rendeződése megakadályozza az egyensúlyban levő gőz- és folyadék fázisok kialakulását. Létezik ezzel ellentétes álláspont is [Ka07b].

A diszperziós kölcsönhatás jelenléténél fogva a gőz-folyadék fázisegyensúly is tanulmányozható az egyszerűbb molekuláris folyadékok, -gázok leírásánál is jól bevált az

$$u^{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (1.4.6)$$

alakú kölcsönhatási energiával definiált Lennard-Jones 12-6 (LJ) párkölcsönhatás alkalmazásával, ahol ϵ a kölcsönhatás minimális energiájának abszolút értéke és σ a kölcsönhatási energia zérushelye. A MC szimulációk esetében egyszerűséget jelentő HS párkölcsönhatással szemben a LJ párkölcsönhatással alkotott modellek egyszerűbb szerkezetű MD szimulációval vizsgálhatók. A LJ- és DD kölcsönhatások szuperpozícióját Stockmayer (SM) párkölcsönhatásnak hívják. A folyadékok elméletében használatos integrálegyenletek az SM rendszerre nem oldhatók meg analitikusan,

analitikus kifejezések csak megfelelő egyszerűsítések mellett a perturbációelmélet keretein belül nyerhetők [Kr97][He96].

A keménymagú Yukawa-párkölcsönhatás a merevgömb kölcsönhatást egy diszperziós kölcsönhatással egészíti ki, a kölcsönhatási energia:

$$u^Y(r) = \begin{cases} -\frac{\varepsilon \sigma}{r} \exp(-\lambda(r-\sigma)) & r \geq \sigma \\ \infty & r < \sigma \end{cases}, \quad (1.4.7)$$

ahol ε és σ a kölcsönhatási energia minimumának abszolút értéke és minimumhelye. Az ezzel és a DD kölcsönhatással rendelkező (DY) modellnek az az előnye a SM modellel szemben, hogy létezik analitikus megoldás az MSA [He99] módszerre.

A dolgozatban tárgyalt folyadékmodellek U^X potenciális energiáinak párkölcsönhatások u^X energiáinak összegére bonthatóságát a

$$U^X = \sum_{i < j} u^X(r_{ij}) \quad (1.4.8)$$

formula fejezi ki.

Modelljeinket tovább finomíthatjuk polarizálható részecskék alkalmazásával, amelyek α_i polarizálhatóság mellett a dipólusokra ható E_i^h lokális térerősség hatására

$$\mathbf{p}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i^h \quad (1.4.9)$$

indukált dipólusmomentum többletet nyernek, amelynek kialakulásához szükséges reverzibilis munka a rendszer energiáját részecskénként a

$$u_i^P = \frac{1}{2} \mathbf{p}_i \alpha_i^{-1} \mathbf{p}_i \quad (1.4.10)$$

polarizációs energiával növeli. A dolgozatban csak skalár mennyiséggel kifejezhető $\alpha_i = \alpha_i \mathbf{1}$ alakú polarizálhatósággal foglalkozunk.

Ha külső, dipólusokra ható homogén erőter jelenlétével egészítjük ki rendszerünket, a dipólusmomentummal rendelkező részecskék

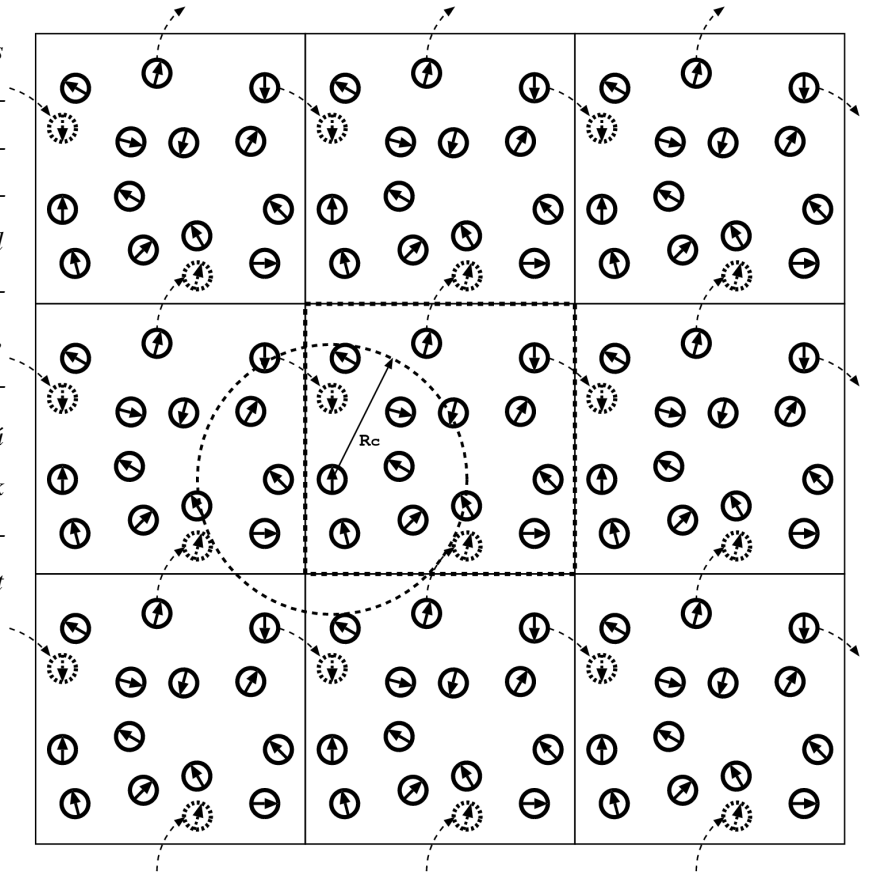
$$u_i^{Ed} = -\mathbf{E}_{ext} \mathbf{m}_i \quad (1.4.11)$$

potenciális energiával növelik részecskénként a rendszer energiáját.

1.5. Szimulációs módszerek

A dolgozatban végtelen tömb és párhuzamos falakkal határolt lemez geometriájú rendszereket vizsgálunk. Mivel a jelenlegi számítógépek számítási kapacitása mellett csak kevés számú, néhány ezer részecskéből álló rendszer kezelhető, a részecskéknak periodikus határfeltételekkel biztosítunk a végtelen kiterjedés irányai mentén „határoló felülettől mentes” környezetet. A részecskék általában hasáb alakú szimulációs cellában helyezkednek el, a teret kitöltő, egymás mellé pakolt azonos cellamásolatokból álló cellarács képezi a szimulált rendszert. Ha egy részecskét a cella határán át mozgatunk, akkor az a szomszédos cellamásolatba, így a cella áttellenes oldalán is belépve jelenik meg (1.1. ábra).

1.1. ábra: A periodikus határfeltétel és a „minimum image” módszer: a szimulációs cellából kilépő részecske a cellarácsnak megfelelően az áttellenes oldalon lép be, egy részecske szempontjából csak a cellába tartozó részecskék a cellarácson legközelebbi (vagy a cellába, vagy annak eltoltjába tartozó) példányát és ezeknek is csak egy R_c sugarú gömbön belüli részhalmazát vesszük figyelembe a kölcsönhatások számítása során, a távolabbi részecskék járulékát korrigáljuk.



Az egy részecskére vagy cellára jutó kölcsönhatási energiának hosszútávú kölcsönhatás esetén a cellán kívüli másolatcellákból származó járuléka is van. A rövid távon lecsengő erősségű ($< O(r^{-3})$) kölcsönhatások esetén a „minimum image” módszert alkalmazva egy részecskére csak a cellarács részecskéi közül a részecske középpontú, általában cellarács rácscella átmérőjű gömb tartományba esők (1.1. ábra) energijárulékait vesszük számításba, és az eredményt egy átlagolással nyerhető konstanssal korrigáljuk. Egy $b(r)$ távolságfüggő fizikai mennyiség B_{LRC} hosszútáv-korrektíóját a (1.2.8)-ból a levágási sugárra tett $g(r \geq R_c) \approx 1$ közelítéssel kapjuk:

$$B_{LRC} = 2\pi N \rho \int_{R_c}^{\infty} r^2 b(r) g(r) dr. \quad (1.5.1)$$

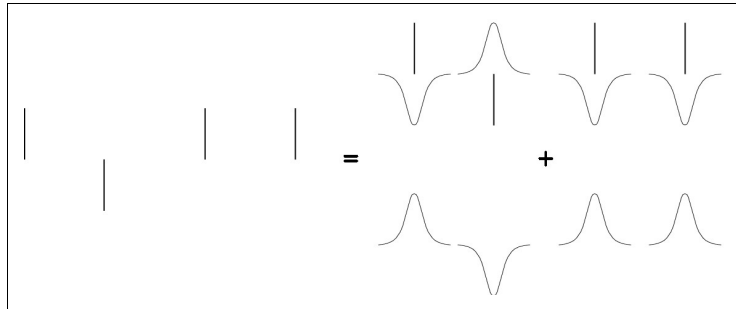
A dolgozat által érintett párkölcsönhatásokból származó kölcsönhatási energia és nyomás korrekciókat a (1.1.) táblázat foglalja össze:

1.1. táblázat: Az alkalmazott diszperziós kölcsönhatások hosszútáv-korrekciói:

párkölcsönhatás	Kölcsönhatási energia (U_{LRC})	Nyomás (P_{LRC})
Lennard-Jones 12-6	$\frac{8}{9}\pi N \rho \varepsilon \left(\sigma^{12} R_c^{-9} - 3 \sigma^6 R_c^{-3} \right)$	$\frac{32}{9}\pi \rho^2 \varepsilon \left(\sigma^{12} R_c^{-9} - \frac{3}{2} \sigma^6 R_c^{-3} \right)$
Yukawa (vonzó)	$\frac{-2\pi N \rho \varepsilon \sigma (R_c \lambda^{-1} + \lambda^{-2})}{\exp(\lambda(R_c - \sigma))}$	$\frac{-2\pi \rho^2 \varepsilon \sigma (R_c^2/3 + R_c \lambda^{-1} + \lambda^{-2})}{\exp(\lambda(R_c - \sigma))}$

A hosszabb távon lecsengő erősségű dipólus-dipólus kölcsönhatás párkölcsönhatási energiáit összegző sor nem abszolút konvergens, az eredmény függ az összegzés módjától, erre a problémára született megoldások a nagy pontosságú Ewald-összegzés [Ew21][Ma18][dL80][He81] és a homogén rendszer esetén jó közelítést adó reakciótér módszer [Ba73][Ba80]. A dipólus-dipólus párkölcsönhatás hosszútáv-korrekciói az elemi (1.4.3) alakot más kölcsönhatási tenzorokkal helyettesítik.

1.2. ábra: Az Ewald-összegzés: ugyanazt a rendszert kapjuk, ha a pontszerű töltésekhez vagy dipólusokhoz ellentétes és azonos előjelű, ugyanakkora össztöltésű Gauss-töltéseloszlásokat rögzítünk. Az összegzésnél a pontszerű töltésből és a hozzákapcsolt ellentétes előjelű töltésfelhőből álló objektumok közötti rövidtávú kölcsönhatást a „minimum image” módszerrel kezeljük.



Az Ewald- módszer a végtelen távoli határesetben a részecskékével ellentétes és megegyező dipólusmomentumú, részecske középpontú Gauss-töltéseloszlásokat ad a rendszerhez (1.2. ábra). A részecskék pontszerű dipólusmomentuma és a hozzátartozó ellentétes dipólusmomentumú töltéseloszlás alkotta objektumok között gyorsan lecsengő erősségű ($\sim \text{erfc}(r)$) kölcsönhatás a „minimum image” levágással kezelendő, míg a megegyező dipólusmomentumú Gauss-töltéseloszlás energijáruléka Fourier transzformáció segítségével gyorsan konvergáló, abszolút konvergens sor részletösszegeként adható meg.

Az Ewald- összeg egyedülálló egységnyi töltésekből álló párra levágás nélkül L élhosszú-

ságú kocka szimulációs cella esetén

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{n}| \leq R_g} \frac{\text{erfc}(\kappa|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|} + \frac{1}{V} \sum_{|\mathbf{k}| \leq \frac{2\pi}{L} R_g} \frac{4\pi}{|\mathbf{k}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{k}|^2}{4\kappa^2} + i\mathbf{k}\mathbf{r}\right) \quad (1.5.2)$$

alakú, ahol $\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3$, $\mathbf{k} = (2\pi/L)\mathbf{n}$, κ a töltéeloszlás csillapodási tényezője, V a cella térfogata, a részletösszeget R_g cellaátmérőjű gömbön belüli cellamásolatokra kell számolni. Ebből a dipólusokból álló párra a kölcsönhatási tenzort a

$$4\pi\epsilon_0 \mathbf{T}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} \otimes \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} \psi(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{4\pi}{(2\epsilon + 1)L^3} \hat{\mathbf{1}} - \delta_{ij} \frac{4\kappa^3}{3\pi^{1/2}} \hat{\mathbf{1}} \quad (1.5.3)$$

művelet elvégzésével kapjuk, ahol ϵ a végtelen határ-, a részletösszeegnél az R_g sugarú gömbön túli folytonos dielektrikum relatív permittivitása és $\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$.

Minden egyes részecske a cellamásolatokban elhelyezkedő saját másolatával is kölcsönhat, az erre vonatkozó \mathbf{T}_{ii} tenzort ritkán kell kiszámítani, mivel általában állandó. A saját másolat kölcsönhatások energiájának a fele járul hozzá a szimulációs cella teljes

$$U^{dd} = \sum_{i < j} \mathbf{m}_i \mathbf{T}_{ij} \mathbf{m}_j + \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{m}_i \mathbf{T}_{ii} \mathbf{m}_i \quad (1.5.4)$$

dipólus-dipólus kölcsönhatási energiájához.

Az (1.5.3) második tagját felületi tagnak nevezzük, mivel alakja függ attól, hogy milyen határfelületen belül képezzük a részletösszeget, és ezen a határfelületen kívül milyen dielektrikumot tételezünk fel [Sm81]. Párhuzamos falakkal határolt rendszereknél a határfelület lehet henger. A határoló dielektrikumot általában vákuumnak vagy vezetőnek választjuk, az utóbbi esetben a felületi tag kedvezően nulla lesz.

A gyorsan lecsengő erősségű kölcsönhatást jelentő, (1.5.2) első tagját csak $|\mathbf{n}|=0$ -ra vesszük számításba, κ értékét $5 \leq \kappa L \leq 7$ feltétel szerint választjuk. Így a módszer szerint a dipólus-dipólus kölcsönhatási tenzor alakja

$$4\pi\epsilon_0 \mathbf{T}_{ij} = \left(B(|\mathbf{r}_{ij}|) + \frac{4\pi}{(2\epsilon + 1)L^3} - \delta_{ij} \frac{4\kappa^3}{3\pi^{1/2}} \right) \hat{\mathbf{1}} - C(|\mathbf{r}_{ij}|) \mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij} + \frac{4\pi}{V} \sum_{|\mathbf{k}| \leq \frac{2\pi}{L} R_g} \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{k}|^2}{4\kappa^2}\right) \cos(\mathbf{k} \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{k} \otimes \mathbf{k}, \quad (1.5.5a)$$

ahol

$$B(r) = \text{erfc}(\kappa r)/r^3 + (2\kappa/\pi^{1/2}) \exp(-\kappa^2 r^2)/r^2, \quad (1.5.5b)$$

$$C(r) = 3 \text{erfc}(\kappa r)/r^5 + (2\kappa/\pi^{1/2})(2\kappa^2 + 3/r^2) \exp(-\kappa^2 r^2)/r^2. \quad (1.5.5c)$$

Általában elegendő pontosságot érünk el, ha a második tagban $R_g = 5$ sugarú gömbön belüli cellákra

összegzünk.

A reakciótér módszer a rendszer minden egyes részecske szempontjából egy adott R_c sugarú-, általában a részecskéhez tartozó „minimum image” cella által befoglalt gömbön kívül eső részét homogén, izotrop, ε_{RF} elektromos permittivitású dielektrikumnak tekinti, ami a gömb középpontjában elhelyezkedő μ_i dipólusmomentumú részecskével kölcsönhatva a gömbben

$$\mathbf{E}_i^{RF} = -\frac{2(\varepsilon_{RF}-1)}{2\varepsilon_{RF}+1} \frac{1}{R_c^3} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \mu_i \quad (1.5.6)$$

térerősséget hoz létre. Egy részecskére a hozzárendelt gömbön belül elhelyezkedő részecskék dipólusai által keltett térerősségek mellett azon gömbök (reakció-)térerősségeinek szuperpozíciója hat, amelyekben az megtalálható, így az $i \neq j$ esetre a dipólus-dipólus kölcsönhatási tenzor

$$4\pi\varepsilon_0 \mathbf{T}_{ij} = \begin{cases} \left(\frac{\hat{\mathbf{1}}}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} - 3 \frac{\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|^5} \right) - \frac{2(\varepsilon_{RF}-1)}{2\varepsilon_{RF}+1} \frac{\hat{\mathbf{1}}}{R_c^3} & |\mathbf{r}_{ij}| \leq R_c \\ \hat{\mathbf{0}} & |\mathbf{r}_{ij}| > R_c \end{cases} \quad (1.5.7)$$

alakú lesz. Mivel a vizsgált rendszereknél $\varepsilon_{RF} \gg 1$ és nem ismerjük előre az elektromos permittitás értékét, ezért általában a $\varepsilon_{RF} = \infty$ vezető határfeltételt, azaz az ennek megfelelő

$$\frac{2(\varepsilon_{RF}-1)}{2\varepsilon_{RF}+1} \approx 1 \quad (1.5.8)$$

közelítést alkalmazzuk. A dolgozatban a homogénnek tekinthető rendszereken végzett számításokban a reakciótér módszert használjuk, mivel sokkal gyorsabb és ilyen esetekben alig pontatlanabb, mint az Ewald- módszer.

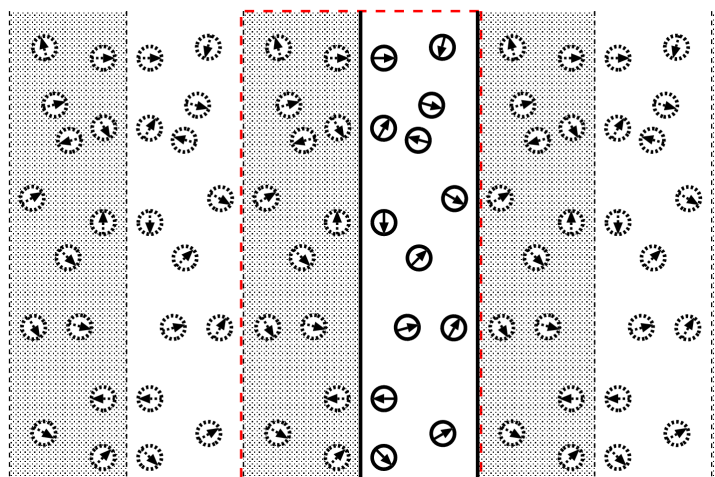
A mágneses folyadékok több alkalmazási területén [MF83], pl. merevlemez tengelyek kenése és tömítése, mikropumpák, viszkozitás mérők, a folyadék egy a kiterjedéséhez képest szűk keresztmetszetű rétegben helyezkedik el. Ilyen esetekben a kétdimenziós síkban végtelen-, a síkra merőlegesen pedig a részecskék átmérőjével összemérhető kiterjedésű modellrendszereket érdemes választani. Ezeknek a tömb rendszertől eltérő topológiájú, „Confined” jelzővel illetett modelleknek a kezelésére számos szimulációs módszert dolgoztak ki, melyeknek közös jellemzője, hogy a síkbeli végtelenséget kétdimenziós periodikus határfeltétellel és az ennek megfelelő „minimum image” hosszútávú kölcsönhatás levágással veszik figyelembe.

A dipoláris-, síkban periodikus cellákból álló rendszerek esetében a hosszútávú dipólus-dipólus kölcsönhatás egzakt módon kétdimenziós Ewald-összegzéssel (Ew2D) [He77][dL79] [Sm88][Wi97b][Gr00] számítható. Sajnos ez az összegzés nem közelíthető a háromdimenziós eset-

nél alkalmazott egyszerűsítéssel, ezért ez a módszer nagyon számításigényes.

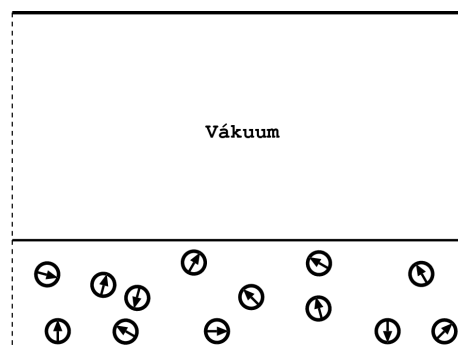
Abban, az alkalmazásokban is gyakran előforduló esetben, amikor a rendszert fém falak határolják a dipólus-dipólus kölcsönhatási energia számítása, ötletes módon, szintén egzaktul egy kiterjesztett rendszerre történő háromdimenziós Ewald-összegzéssel oldható meg [Ha89][Pe96] [Kl06] (1.3. ábra). Itt ugyan az alaprendszerhez képest kétszer annyi részecskére kell összegezni, de a számítási igény még mindig kisebb lehet, mint az Ew2D módszerénél, és a már tömb rendszereknél megírt programegységek is újrahasznosíthatók.

1.3. ábra: Vezető falak közé zárt dipoláris rendszer esetén a részecskék dipólusmomentumai a rendszerre ható „tükröz” dipólusmomentumokat indukálnak. A hosszú-távú korrekcióval vett dipólus-dipólus kölcsönhatási energiát a folytonos vonallal jelölt rendszer és egyik legközelebbi tükröképe által alkotott, szaggatott vonallal bekeretezett összetett tömbrendszer 3D Ewald-összegének fele adja.



Jó közelítéssel szintén háromdimenziós Ewald-összegzést lehet alkalmazni [Sm81][Ye99], ha szimulációs cellának a két fal közé zárt, a részecskéket tartalmazó cellát és a síkfal mögé helyezett ugyanolyan alapú, de a falra merőlegesen a falak távolságának többszörösét kitevő méretű vákuumréteget tekintjük (1.4. ábra). Az összegzést síkrétegenként, egy a kívánt számítási pontosság alapján választott méretű befoglaló hengerben elhelyezkedő cellákra kell elvégezni.

1.4. ábra: A párhuzamos falakkal határolt „confined” rendszert közelítő nagyon vastag vákuum réteggel elválasztott párhuzamos rétegekből álló tömbrendszer szimulációs cellája. A dipólus-dipólus kölcsönhatási energia a rétegekre merőleges forgástengelyű hengeren belül elhelyezkedő cellákon végzett korrigált 3D Ewald-összegzéssel számolható. A szigetelő falak közé zárt rendszerek ezzel a modellel vizsgálhatók.



2. A Stockmayer folyadékok hőkapacitásának dipólus-dipólus kölcsönhatástól való függése

A fejezetben perturbációelmélettel és MC szimulációval kis dipólusmomentumú Stockmayer (SM) folyadékok (SMF) szub- és szuperkritikus hőkapacitásait vizsgáljuk, az ammóniára van Leeuwen által származtatott paraméterekkel [vL94] ellátott modell hőkapacitás értékeit mérési eredményekkel [Ha78] összevetve teszteljük.

A dipólusmomentummal rendelkező, kis részecskékből álló kolloidok és a molekuláris folyadékok egy csoportja legegyszerűbben a SM modellel jellemezhető megfelelő pontossággal. A SM modell párkölcsönhatási energiája a (1.4.6) Lennard-Jones 12-6 és a (1.4.2) dipólus-dipólus kölcsönhatási energia összege:

$$u^{SM}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{m}_i, \mathbf{m}_j) = u^{LJ}(\mathbf{r}_{ij}) + u^{dd}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{m}_i, \mathbf{m}_j) \quad (2.1)$$

A dipólus-dipólus kölcsönhatás és az esetleg vele járó polarizálhatóság az apoláris modellekéhez képest a számítógépek nagyobb számítási kapacitását igénylik. Az első (polarizálható) SM modellre végzett MD [Ve77] és MC [Pa82] szimulációk eredményeket szolgáltatottak a már kidolgozott elméletek teszteléséhez. Pollock és munkatársai MD szimulációval és OZ integrálegyenletből származtatott SSCA (single super chain approximation) [We73] elméleti úton megvizsgálták milyen hatása van a részecskék polarizálhatóságának az SM folyadékok dielektromos állandójára [Po80][Po81]. Lee és munkatársai a OZ egyenletre épülő RHNC (reference hypernetted-chain) elméletet oldották meg SM rendszerre [Le85], ez a korábbi integrálegyenlet elméleteknél [Pa79] a modell (különösen a dielektromos állandó) pontosabb leírását adta, a dielektromos állandóra később Kalikmanov egy másik úton, az (APT) algebrai perturbációelmélettel [Ka99] hasonló eredményeket kapott. Smit és munkatársai a SM modellre Gibbs-sokaságú MC (GEMC) szimulációval [Pa87] számítottak ki gőz-folyadék fázisegyensúlyi termodinamikai mennyiségeket [Sm89], és az ortobár sűrűségekre Stell és munkatársai perturbációelméleti jóslataival [St72][St74] jó egyezést kaptak. Kriebel és Winkelmann elsőként alkalmaztak perturbációelméletet polarizálható SM folyadékokra, eredményeiket nagy pontosságú MD szimulációval igazolták [Wi96], majd a SM folyadékok gőz-folyadék fázisegyensúlyát megvizsgálva [Wi97a], a kapott eredményeiket Smit [Sm89], van Leeuwen [vL93a], Garzón [Ga94] és munkatársaik GEMC eredményeivel összehasonlítva erősítették meg elméletük jóságát. A külső tér hatása alatt álló SM folyadékok fázisegyensúlyát Stevens és Grest MC szimulációval [St95] és Boda és munkatársai [Bo96a] tesztrészecskés NpTE szimulációval és Gubbins-Pople-Stell perturbációelmélettel vizsgálta meg, Jia és Hentschke a kritikus hőmérséklet térerősség függésére MD szimulációval alátámasztott MF (mean field)

elméletet adott [He09]. A SMF részecskéinek dipólusmomentumát növelve a különféle elméletek egyre kevésbé helytállóak, anizotrópia, folytonosan keletkező-eltűnő dipólusláncok kölcsönhatása alakul ki. Közepes dipólusmomentumokra egy MSA alapú perturbációelméleti állapotegyenlet [Kr97], nagy dipólusmomentumokra egy, a reverzibilis láncosodást is figyelembe vevő [We86] perturbációelmélet [Ka07a] kidolgozásával tettek előrelépést az elméletek terén. Hentschke és munkatársai a Flory-Huggins elméletből [Du04] kiindulva magyarázatot adtak a SMF kritikus pontjának dipólusmomentum függésére [He07]. A SMF fázisdiagramjáról szerzett ismeretekhez Groh és Dietrich sűrűség-funkcionál elmélettel [Gr94][Gr96][Gr01], Bartke és Hentschke MD szimulációkkal [Ba06][Ba07] és MF elmélettel [Ba07] nyert eredményekkel járultak hozzá.

2.1. A hőkapacitások számítása

Feltételeink szerint a hőkapacitás, ahogyan a belső energia is, ideális gáz- és konfigurációs összegre bontható. Az ideális gáz hőkapacitásának számítása triviális, csak a konfigurációs hőkapacitásokat számítjuk ki. Az elméleti számításaink a konfigurációs szabadenergiából kiindulva határozzák meg az egyes hőkapacitásokat.

Az izochor konfigurációs hőkapacitás definíciója:

$$C_V^c = C_V - C_V^{id} = \left(\frac{\partial U^c}{\partial T} \right)_V. \quad (2.1.1)$$

ahol C_V a teljes izochor hőkapacitás, C_V^{id} az ideális gáz izochor hőkapacitása és U^c a konfigurációs belső energia. Az izochor konfigurációs hőkapacitás a konfigurációs szabadenergiával kifejezve:

$$C_V^c = -T \left(\frac{\partial^2 F^c}{\partial T^2} \right)_V. \quad (2.1.2)$$

A megfelelő definíció és kifejezések az állandó nyomáson vett hőkapacításra:

$$C_p^c = C_p - C_p^{id} + Nk = C_p - C_V^{id} = \left(\frac{\partial H^c}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G^c}{\partial T^2} \right)_p, \quad (2.1.3)$$

ahol C_p^{id} az ideális gáz állandó nyomáson vett hőkapacitása, H^c a konfigurációs entalpia és G^c a konfigurációs szabadentalpia. Ahhoz, hogy az állandó nyomáson vett konfigurációs hőkapacitást a konfigurációs szabadenergiából származtathassuk a

$$C_p^c = C_V^c - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1}, \quad (2.1.4a)$$

$$p = \frac{N k T}{V} - \left(\frac{\partial F^c}{\partial V} \right)_T \quad (2.1.4b)$$

termodinamikai összefüggéseket alkalmazzuk. A szabadenergia a részecskeszámmal szorzandó szabadenergia sűrűség, a részecskeszám sűrűség és hőmérséklet függvényeként áll rendelkezésünkre, a térfogat helyett a ρ részecskeszám sűrűséget használjuk rendszerparaméterként, ennek megfelelően a hőkapacitásokat a következő formulákkal számítjuk:

$$C_V^c = -T \left(\frac{\partial^2 F^c}{\partial T^2} \right)_{N, \rho}, \quad (2.1.5a)$$

$$p = \rho k T + \frac{\rho^2}{N} \left(\frac{\partial F^c}{\partial \rho} \right)_T, \quad (2.1.5b)$$

$$C_p^c = C_V^c + \frac{N T}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T^{-1}. \quad (2.1.5c)$$

Mivel állandó nyomású esetben a rendszer sűrűsége nincs megadva, ezt a mennyiséget a (2.1.5b) formulából numerikus számítással kapjuk.

A termodinamikai függvények deriváltjai statisztikus sokaságokon a megfelelő fluktuációs formulákkal számíthatók ki, pl. (1.2.11). NVT sokaság esetén az izochor konfigurációs hőkapacitást a

$$C_V^c = \frac{\langle U^{c2} \rangle_{NVT} - \langle U^c \rangle_{NVT}^2}{k T^2} \quad (2.1.6)$$

formulával, NpT sokaság esetén pedig az állandó nyomáson vett hőkapacitást a

$$C_p^c = \frac{\langle H^{c2} \rangle_{NpT} - \langle H^c \rangle_{NpT}^2}{k T^2} \quad (2.1.7)$$

formulával határozzuk meg.

2.2. Perturbációelmélet a szabadenergia számításához

A Zwanzig [Zw55], Pople [Po54] és Stell és munkatársai [St72] által kidolgozott elméletek kiterjesztéseként a Helmholtz-féle szabadenergiát a kölcsönhatási energia szerint fejtettük sorba (pl. [GG84]). A (1.4.6) LJ kölcsönhatási energiát választjuk a referencia rendszer kölcsönhatási energiájának, míg a (1.4.2) dipólus-dipólus kölcsönhatási energia lesz a perturbációs kölcsönhatási energia. Ez a konstrukció a konfigurációs szabadenergiára a

$$F^c = F_{LJ}^c + F_1 + F_2 + F_3 + \dots \quad (2.2.1)$$

perturbációs sort adja, ahol F_{LJ}^c a LJ referencia rendszer konfigurációs szabadenergiája, amit két elterjedten alkalmazott állapotegyenlet összehasonlítása végett a Johnson és munkatársai által újrparaméterezett módosított Benedict-Webb-Rubin- (JZG) [Jo93] és a Kolafa-Nezbeda (KN) állapotegyenletekből számolunk, F_1 és az utána következő tagok pedig az első és magasabb rendű perturbációs tagok. Számításainkban csak az első három perturbációs tagot vesszük figyelembe. Az F_1 tag értéke izotrop dipoláris folyadékok esetében nulla, a második és harmadik tag [Ru73]:

$$F_2 = -\frac{1}{2} \frac{4\pi\rho}{3kT} N \mu^4 J^{(6)}(\rho, T), \quad (2.2.2a)$$

$$F_3 = \frac{1}{6} \left(\frac{4\pi\rho}{3kT} \right)^2 N \mu^6 \sqrt{\frac{224\pi^3}{125}} K_{222,333}(\rho, T), \quad (2.2.2b)$$

ahol $J^{(6)}$ és $K_{222,333}$ a referencia rendszer két- és három-részecske korrelációs függvényeivel vett integrálok [Lu86]. A perturbációs sorfejtés kellő konvergenciájának eléréséhez a dipoláris tagok Padé közelítését [La77] alkalmaztuk:

$$F^c = F_{LJ}^c + F_2 / (1 - F_3 / F_2). \quad (2.2.3)$$

2.3. A szimuláció jellemzői

Az izobár hőkapacitásokat NpT-, míg az izochor hőkapacitásokat NVT MC szimulációval határoztuk meg. A tömb rendszerben a részecskéket körülvevő környezetet periodikus határfeltétellel és $N=512$ részecskét tartalmazó, kocka alakú szimulációs cellával modelleztük. A kölcsönhatásokat fél szimulációs cellaél hosszúságú levágási sugáron belül a „minimum image” módszer szerint vettük csak figyelembe és hosszútáv-korrektciókat alkalmaztunk. A dipólus-dipólus párkölcsönhatások hosszútáv-korrektcióját vezető peremfeltételű reakcióter módszerrel számítottuk.

A kezdőállapotban a részecskék egy ABAB szoros pakolású rácson helyezkedtek el. A legvalószínűbb állapottartomány elérése érdekében az első 100 ezer MC ciklusban nem történt mintavétel. Ezen ciklusok első nagyobb hányadában az új állapotok előállításánál használt maximális helyzet-, illetve térfogat változtatási paraméterek úgy lettek rendszeresen újraszkálázva, hogy az új állapotokra való áttérési kísérletek kb. 45%-a legyen elfogadva. A mintavételre a következő, NpT sokaságon 4×10^6 , NVT sokaságon 1×10^6 MC ciklus minden ötödik ciklusában került sor, ez összesen 8×10^5 , illetve 2×10^5 mintát eredményez. A szórásokat a 10 részre osztott minták átlagaiból számítottuk.

Próba szimulációkat végezve megállapítottuk, hogy a részecskeszámot 256-ról 512-re emelve az eredményül kapott hőkapacitások értéke és szórása nem változik jelentősen, viszont az egyensúlyi-, legvalószínűbb állapotok környezetébe jutáshoz szükséges MC ciklusok száma nő. Ezért, bár ugyan a számítási kapacitásunkból kitelt volna több, maradtunk az 512 részecskés szimulációs cella mellett, s a MC ciklusok és a minták számát növeltük a szórás kívánt mértékűre csökkentéséhez.

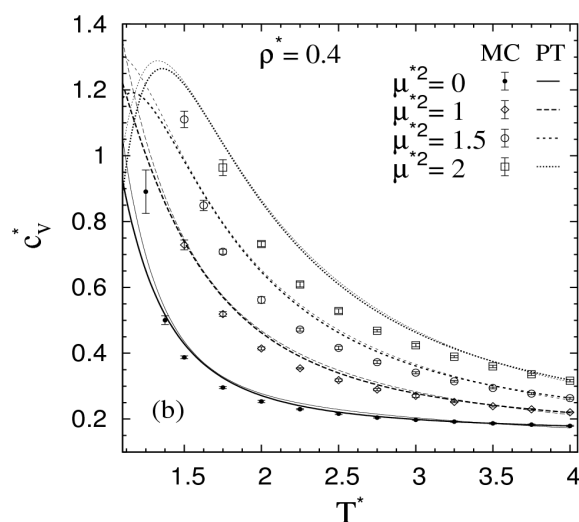
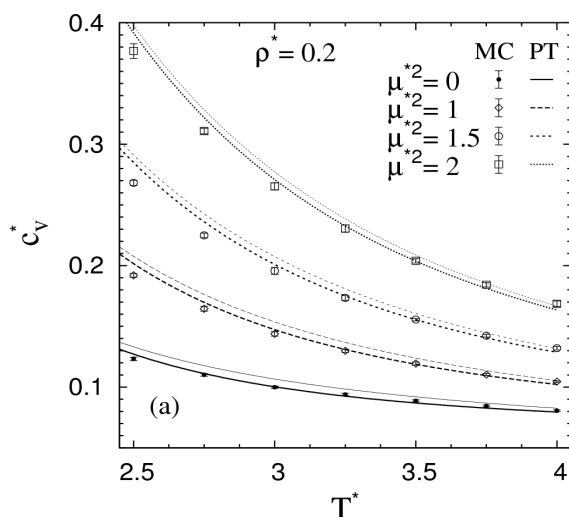
2.4. Eredmények

Az eredményeket a (2.1.) táblázatban található redukált egységekben tüntettük fel.

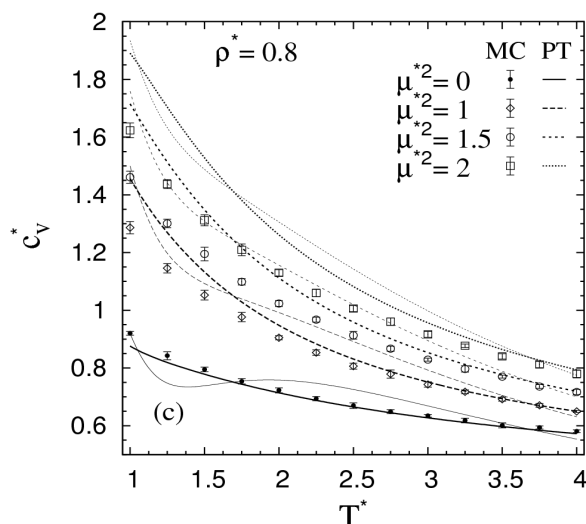
2.1. táblázat: A SM modell redukált mennyiségei:

Mennyiség:	hőmérséklet	sűrűség	dipólusmomentum	nyomás	hőkapacitás
Skálázás:	$T^* = kT/\varepsilon$	$\rho^* = \rho\sigma^3$	$\mu^* = \mu/\sqrt{\varepsilon\sigma^3}$	$p^* = p\sigma^3/\varepsilon$	$c_{V,p}^* = C_{V,p}^c/(Nk)$

A ferrokolloidok és az elektorreológiai folyadékok sűrűség tartományába eső, kisebb $\rho^* = 0.2$ (2.1.a ábra) és $\rho^* = 0.4$ (2.1.b ábra) és egy nagy, $\rho^* = 0.8$ sűrűségen (2.1.c ábra) végeztünk az izochor hőkapacitásra részletes számításokat. Mindegyik esetben egy adott hőmérsékleten a dipólusmomentum növekedésével nőtt az izochor hőkapacitás és a hőmérséklet növekedésével a különböző dipólusmomentumokhoz tartozó hőkapacitások különbsége és az egyes hőkapacitások is csökkentek. Nagyobb dipólusmomentumoknál a perturbációelmélettel számított hőkapacitások az alacsonyabb hőmérsékletek felé jelentősen meghaladják a szimulációval kapott értékeket, de a relatív eltérés legrosszabb esetben sem haladja meg a 20%-ot és a hőmérséklet emelkedésével az eltérés elenyészővé válik. A $\rho^* = 0.4$ sűrűségen az alacsony hőmérsékletű pontok $\mu^{*2} = 1.5$ és $\mu^{*2} = 2$ dipólusmomentumoknál belesznek a kétfázisú tartományba (a megfelelő fázisegyensúlyi görbék: [Sm89][vL93b][Kr97][Sc07]), más dipólusmomentumoknál pedig közel esnek a kétfázisú tartományhoz, ezért a hőkapacitás szórása ott nagyobb volt. A kétfázisú hőmérséklet-tartományban az NVT szimuláció nem alkalmas a kanonikus sokaság előállítására, mivel fázissztétválásnak megfelelő eltérő sűrűségű tartományok jelennek meg a szimulációs cellában nem teljesítve a cella homogenitás követelményét. A KN állapotegyenleten alapuló referencia rendszer alapján végzett perturbációs számítás hőkapacitás értékei közelebb esnek a NVT MC szimulációval kapott értékekhez, mint a JZG állapotegyenlet szerinti elméleté.



2.1. ábra: A Stockmayer folyadékok izochor hőkapacitása a hőmérséklet függvényében különböző μ^{*2} dipólusmomentumokon és ρ^* sűrűségeken. A szimbólumok a szimulációval nyert eredményeket ábrázolják, a vastag vonal a KN-, a vékony a JZG állapotegyenleten alapuló perturbációelmélettel számított értékeket mutatják.



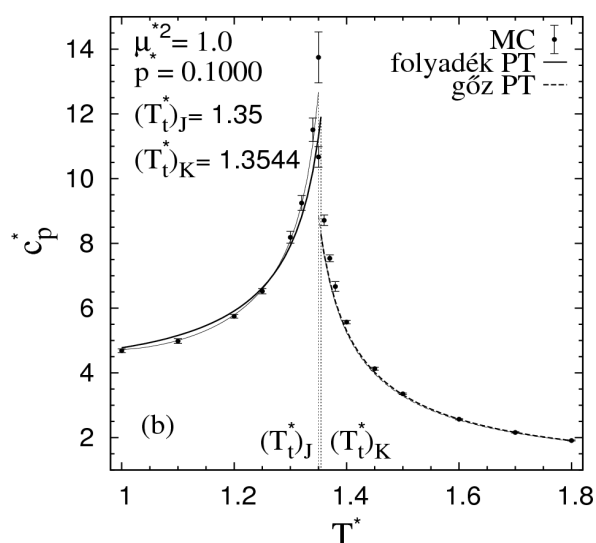
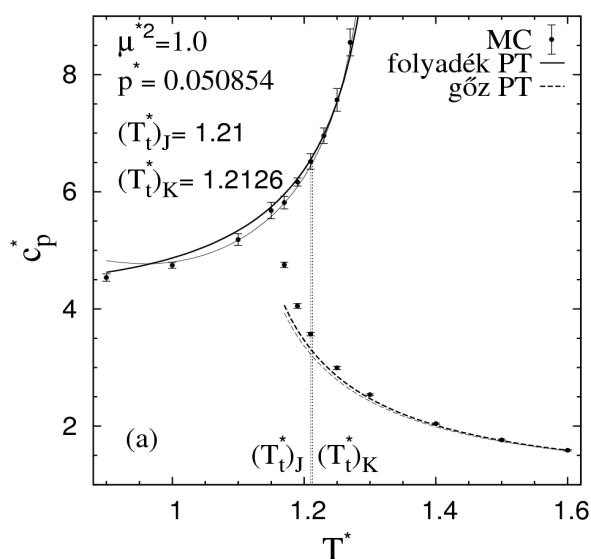
A kritikusnál kisebb, egy ahhoz közeli és egy attól távoli nyomáson a gőz-folyadék fázisátalakulási hőmérsékletek környezetében $\mu^{*2}=1$ (2.2. ábra) és $\mu^{*2}=1.5$ (2.3. ábra) dipólusmomentumokra számítottunk ki izobár hőkapacitás értékeket. A két állapotegyenlet alapján számított kritikus mennyiségeket a (2.2.) táblázatban tüntettük fel, az ábrákon az ugyanahhoz a rendszerhez tartozó fázisátalakulási hőmérsékleteket indexelt zárójellel különböztettük meg a két elméletre vonatkozóan: $(\)_K$ a KN-, $(\)_J$ a JZG állapotegyenletből számított értékeket jelöl.

A szimuláció és mindkét perturbációelmélet eredményei minden esetben nagyon jól egyeznek, még a (2.2.a) ábrán látható metastabil folyadék és gőz fázisokban is. A megfelelő metastabil fázisokat kis, illetve nagy sűrűségű kezdőállapotból indított szimulációkkal állítottuk elő. Adott nyomáson a T_l^* fázisátalakulási hőmérsékletéhez közeledve mind a folyadék-, mind a gőzfázis

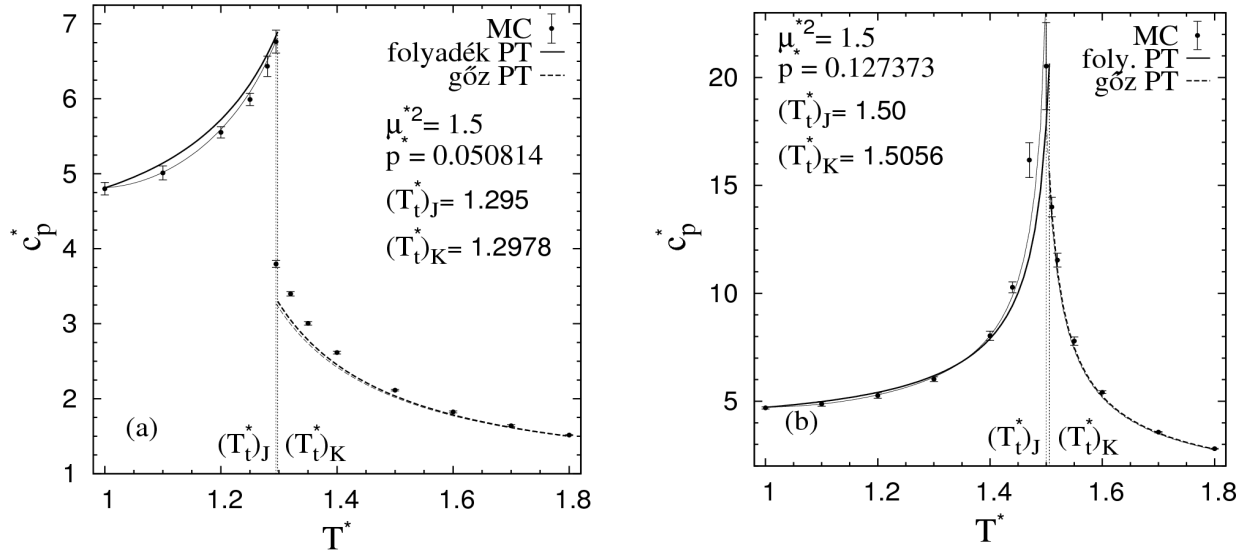
hőkapacitása növekedett, ez a növekedés a kritikus nyomáshoz közel egyre erősebbé válik: a $\mu^{*2}=1.5$ dipólusmomentumnál a kritikustól való kisebb nyomáseltérés nagyobb hőkapacitás „csúcsot” eredményez. Közel azonos nyomáson (2.2.a és 2.3.a ábra) a dipólusmomentum növekedésével csak a fázisátalakulási hőmérséklet növekedett, a hőkapacitás görbe alakja és az általa bejárt hőkapacitás értékek szinte azonosak, a görbe csupán a hőmérséklet tengely mentén tolódik el a T_i^* hőmérséklet emelkedését követve.

2.2. táblázat: A SM folyadékok kritikus mennyiségei különböző dipólusmomentumok esetén a KN- és JZG állapotegyenletek alapján:

μ^{*2}	p_c^*		T_c^*		ρ_c^*	
	KN	JZG	KN	JZG	KN	JZG
0	0.1405	0.1299	1.340	1.313	0.3108	0.3100
1	0.1513	0.1440	1.458	1.438	0.3058	0.3063
1.5	0.1591	0.1540	1.566	1.550	0.2978	0.2979
2	0.1674	0.1640	1.690	1.677	0.2889	0.2891



2.2. ábra: A $\mu^{*2}=1$ dipólusmomentumú Stockmayer folyadék izobár hőkapacitása a hőmérséklet függvényében különböző p^* nyomáson. $(T_t^*)_J$ a JZG-, $(T_t^*)_K$ a KN állapotegyenlet alapján számított fázisátmeneti hőmérséklet, ezeket szaggatott vonal is jelöli. A további jelmagyarázatot lásd a (2.1.) ábrán.

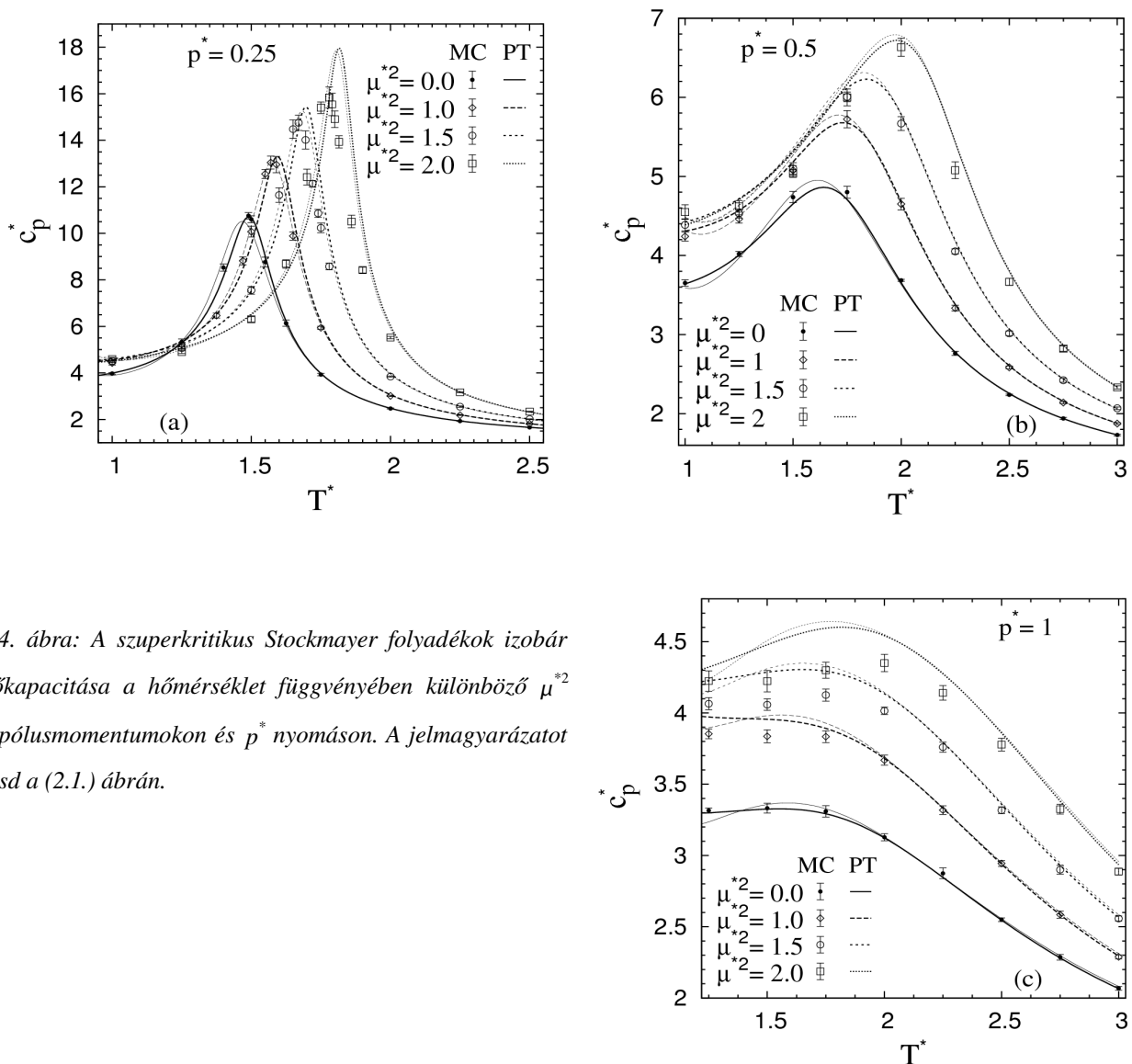


2.3. ábra: A $\mu_*^2=1.5$ dipólusmomentumú Stockmayer folyadék izobár hőkapacitása a hőmérséklet függvényében különböző p^* nyomáson. A jelmagyarázatot lásd az (2.2.) ábrán.

Az izobár hőkapacitás kritikus nyomás feletti jellemzésére a kritikustól egyre távolodó $p^*=0.25$, $p^*=0.5$ és $p^*=1$ nyomásokon végeztünk részletes számításokat (2.4. ábra). A kritikushoz közelebbi $p^*=0.25$ és $p^*=0.5$ nyomásokon a hőkapacitás-hőmérséklet függvényeknek a gőz-folyadék fázisegyensúlyi állapotok közelségét jelző feltűnő maximuma van, ami a dipólusmomentum növekedésével a fázisegyensúlyi állapotokhoz közelebb kerülve nő és a nagyobb dipólusmomentumhoz tartozó nagyobb kritikus hőmérsékletet követve eltolódik a hőmérséklet tengely mentén. Nagyobb nyomáson a hőkapacitás-hőmérséklet függvény maximuma egyre jobban ellaposodik.

A (2.5.) ábrán a SM rendszer hőkapacitásának a LJ rendszer hőkapacitásától való eltérését (többlet hőkapacitásokat) szemléltetjük a dipólusmomentum függvényben $T^*=2$ hőmérsékleten egy-egy sűrűséget és nyomást összehasonlítva. Megállapítható, hogy az általunk vizsgált kis dipólusmomentum tartományban kis sűrűsége és az izobár hőkapacitásokat illetően az elméleti és a szimulációval nyert többlet hőkapacitások jól egyeznek. Akár a $\rho^*=0.8$ sűrűsége is tapasztalhatóan a perturbációs sor konvergenciája a nyomás és a dipólusmomentum növekedésével már nagyon lassúvá válik, majd megszűnik. Az izobár hőkapacitások jó egyezése a (2.1.4a) formula a hőkapacitás érték (az első, C_V^c taghoz képest) nagyobb részét adó második tagjának köszönhető, mivel a perturbációs szabadenergia térfogat szerinti deriváltja (nyomás, annak deriváltja) nagyobb pontosságú, mint a hőmérséklet szerinti deriváltja [GG84] (az első tag második derivált, míg a

második tagban csak első derivált szerepel).

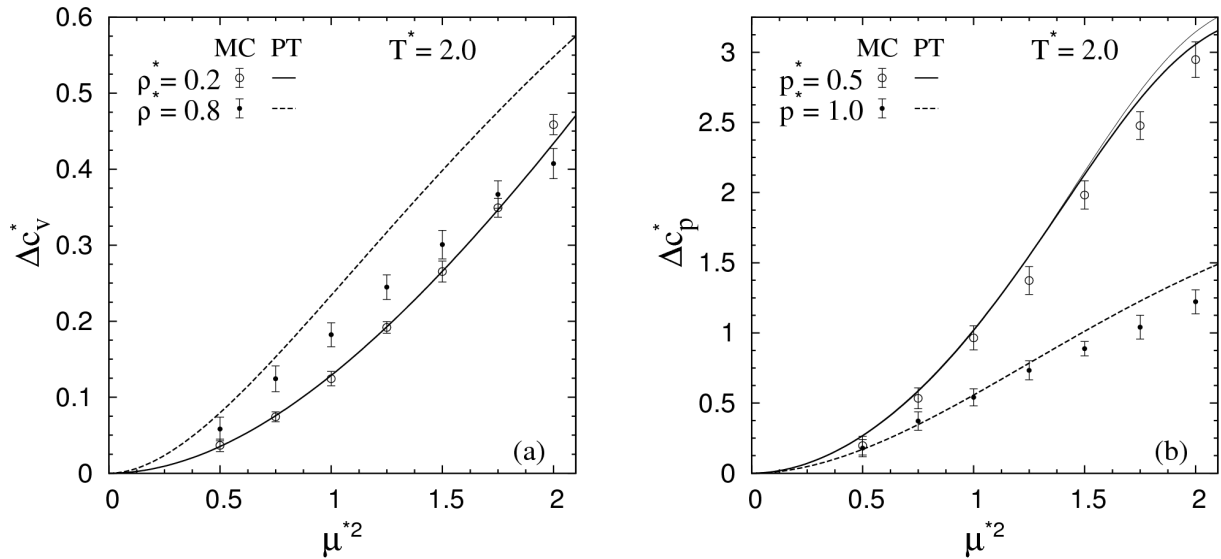


2.4. ábra: A szuperkritikus Stockmayer folyadékok izobár hőkapacitása a hőmérséklet függvényében különböző μ^{*2} dipólusmomentumokon és p^* nyomáson. A jelmagyarázatot lásd a (2.1.) ábrán.

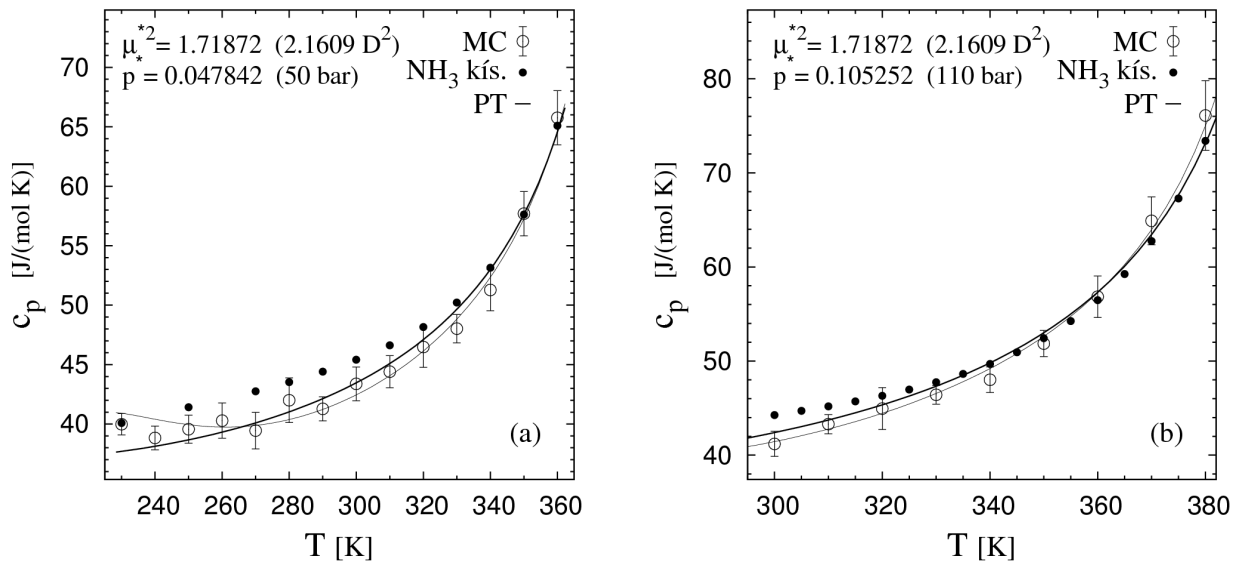
A szimulációink numerikus eredményeit a függelék táblázataiban foglaltuk össze, ezek segítséget jelenthetnek dipoláris rendszerek állapotegyenleteinek fejlesztésében.

MC és elméleti izobár hőkapacitás számolásainkat kísérleti eredményekkel is összevetettük (2.6. ábra). Az ammóniát választottuk a modellezendő anyagnak, mivel az elektroneloszlása közel tetraéder-szimmetrikus és a molekula tömegközéppontja és geometriai középpontja nagyon közel esik egymáshoz, ezért a gömbszimmetrikus diszperziós modell kölcsönhatás jó közelítésnek tekinthető. Számításainkhoz a van Leeuwen [vL94] által a kísérleti- kritikus hőmérséklet és egy folyadék sűrűségű állapot SM modellre való megfeleltetésével meghatározott $\varepsilon/k=262.5 K$, $\sigma=3.261 \cdot 10^{-10} m$, $\mu=1.47 D \rightarrow \mu^{*2}=1.71872$ Stockmayer paramétereket használtuk. Az így nyert eredményeket az irodalomból vett [Ha78] kísérleti eredményekkel hasonlítottuk össze. A kísérleti

hőkapacitásokból az [Mc76] irodalom útján számított ideális hőkapacitások levonásával kaptunk konfigurációs hőkapacitásokat. Megállapítható, hogy mind az elméleti, mind a szimulációval kapott hőkapacitások még elég nagy (110 bar) nyomáson is jól egyeznek a kísérletileg meghatározott értékekkel. A szimulációk eredményei 1 millió MC ciklus minden ötödik ciklusa végén kapott állapotból számítottak.



2.5. ábra: A Stockmayer- és a LJ rendszer hőkapacitásainak eltérése a dipólusmomentum függvényében $T^* = 2$ hőmérsékleten, kis és nagy sűrűségeken és nyomáson. A jelmagyarázatot lásd az (2.1.) ábrán.



2.6. ábra: A folyékony ammónia Stockmayer modellel (elmélet és szimuláció útján) számított és kísérleti méréssel nyert izobár hőkapacitásának összehasonlítása kritikus alatti nyomásokon. A tömör pontok a kísérleti, az üres szimbólumok a szimulációval kapott és a vonalak az elmélettel (a vastag a KN-féle) számított értékeket jelölik.

3. Ferrokolloidok polidiszperzitásának hatása a hőkapacitásra

Ebben a fejezetben azt vizsgáljuk, hogyan függ egy ferrokolloidokra jellemző polidiszperzitású [Iv07] Stockmayer folyadék hőkapacitása a részecskeátmérő eloszlás diszkretizálásától. A monodiszperz, a 3- és az 5-komponensű tömbrendszerek MC szimulációval és perturbációelmélettel számított hőkapacitás eredményeit hasonlítjuk össze.

A polidiszperz ferrokolloid modellek vizsgálata még viszonylag új tudományterület. Russier kétkomponensű SM folyadékokra alkalmazott perturbációelmélettel tanulmányozta a polidiszperzitás hatását a fázisegyensúlyra [Ru95]. Az elsőként Costa Cabral végzett polidiszperz dipoláris merevgömb (DHS) rendszerre MC szimulációt [Co00] megállapítva, hogy a polidiszperzitás a monodiszperz sűrű rendszerek esetén is megfigyelhető spontán rendeződés ellen hat. Ivanov és munkatársai a mágnesezettség és a homogén rendszerek párkorrelációs függvényének kapcsolatán alapuló elméletet dolgoztak sűrű ferrokolloidok statikus mágneses tulajdonságainak leírására [Iv01]. Hucke és Lücke [Hu03] sűrű ferrokolloidok polidiszperz DHS modelljének egyensúlyi mágnesezettségét határozták meg Born-Mayer klaszter sorfejtési módszerrel. Kristóf és Szalai különböző erősségű külső tér hatása alatt álló rendszert MC szimulációval és perturbációelmélettel vizsgálva az egyensúlyi mágnesezettséget általában nagyobbak találta, mint a megfelelő monodiszperz rendszerben [Kr03], a mágnesezettségre és mágneses szuszeptibilitásra vonatkozó vizsgálatait ferrokolloid monorétegekre is kiterjesztette [Kr05a]. A polidiszperzitás hatását a hőkapacitásra eddig szűk határok között változó részecskeátmérővel rendelkező ferrokolloidok fázisegyensúlya mentén tanulmányozták szimulációval [Kr05b].

A ferrokolloidok polidiszperzitását a realisztikus és könnyen kezelhető

$$p(\xi) = \frac{\xi^\alpha e^{-\xi}}{\Gamma(\alpha+1)} \quad (3.1)$$

gamma-eloszlással írtuk le, amelynek momentumai

$$\langle x^n \rangle = x_0^n \prod_{k=1}^n (\alpha + k) \quad (3.2)$$

és $\xi = \sigma/\sigma_0$ a relatív részecskeátmérő, α az eloszlás paramétere és Γ a gamma-függvény. A számítások során a kísérletekkel meghatározott $\alpha = 4.9518$ értéket [Iv07] használtuk.

A részecskék párkölsönhatási energiáját a LJ 12-6 és a

$$u_{\alpha\beta}^{dd}(\mathbf{r}, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) = \mu_\alpha \mu_\beta \mathbf{e}_1 \hat{\mathbf{T}}(\mathbf{r}) \mathbf{e}_2 \quad (3.3)$$

dipólus-dipólus párpotenciál

$$u_{\alpha\beta}^{SM}(\mathbf{r}, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) = u_{\alpha\beta}^{LJ}(r) + u_{\alpha\beta}^{dd}(\mathbf{r}, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) \quad (3.4)$$

összegeként adjuk meg, a LJ tagnál a

$$\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2, \quad \varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta} \quad (3.5)$$

Lorentz-Berthelot keverési szabályt alkalmaztuk:

$$u_{\alpha\beta}^{LJ}(r) = 4 \varepsilon_{\alpha\beta} \left(\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right), \quad (3.6)$$

ahol a kölcsönhatásban résztvevő két részecske az α és a β komponenshez tartozik, helyvektoraik különbsége \mathbf{r} , dipólusmomentumaik $\mu_\alpha \mathbf{e}_1$ és $\mu_\beta \mathbf{e}_2$. Munkánkban csak az $\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = \varepsilon$ esettel foglalkozunk.

Mivel a párkölcsönhatás diszperziós része gömbszimmetrikus, feltételezzük, hogy az α komponens részecskéinek (mágneses) dipólusmomentum nagysága

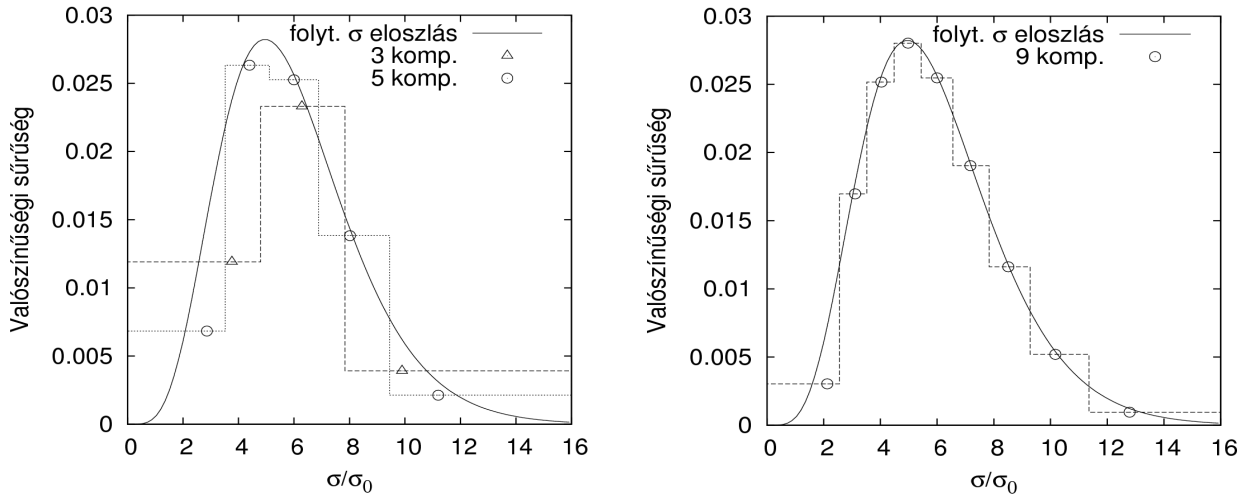
$$\mu_\alpha = M_b \frac{\pi}{6} \sigma_\alpha^3, \quad (3.7)$$

ahol M_b a ferromágneses összetevő mágnesezettsége és σ_α a részecskeátmérőnek megfelelő azon távolság, ahol az α komponenshez tartozó részecskék LJ párkölcsönhatási energiája zérus.

Mivel a különböző közelítő modellekkel azonos mágneses folyadék hőtani tulajdonságait kívántuk tanulmányozni, a vizsgált egy- és többkomponensű rendszerekben az M_b mágnesezettséget és a $\langle \mu \rangle$ átlagos mágneses momentumot azonosnak választottuk. Ebből következik, hogy a $\langle \sigma^3 \rangle$ átlagos részecskeátmérő köb is és NVT sokaság esetén a

$$M_\infty = M_b \frac{\pi}{6} \langle \sigma^3 \rangle \rho$$

telítési mágnesezettség és a kitöltési tényező is azonos volt. A $\langle \dots \rangle$ átlag a részecskékre vett átlagot jelöli, pl.: $\langle \mu \rangle = \sum_\alpha x_\alpha \mu_\alpha$. Több komponens esetén a folytonos részecskeátmérő-eloszlást diszkrét eloszlásokkal közelítettük. A részecskeátmérő tartományt felosztottuk a komponensszámuk megfelelő részre. A folytonos eloszlás sűrűségfüggvényének a résztartományokra vett integráljai, azaz a résztartományok valószínűségei adják a komponensek részecskeszám arányait és a tartományokon számított részecskeátmérő köb átlagok adják a komponensek részecskeátmérő köbeit, ezáltal diszkrét és folytonos esetben a részecskeátmérő köb- és az ezzel arányos mágneses momentum várhatóértéke, azaz részecskékre vett átlaga azonos lett. A felosztást úgy végeztük, hogy a diszkrét és a folytonos rendszer $\langle \sigma \rangle$ részecskeátmérő várható értéke minimálisan térjen el egymástól. A relatív $\langle \sigma \rangle$ eltérés 1,2%-nál kisebb volt. A diszkrét eloszlásokat és a folytonos eloszlást a (3.1.) ábra szemlélteti.



3.1. ábra: A ferrokolloid modellrendszerek folytonos és diszkrét részecskeátmérő eloszlásai. A szimbólumok relatív átmérő koordinátái a diszkrét eloszlások értékeit, a szimbólumokon áthaladó vízszintes szakaszok alatti területek az értékekhez tartozó valószínűségeket jelenti. Jobb oldalon a 3- és 5-, bal oldalon a 9-komponensű rendszer eloszlása látható.

3.1. A hőkapacitások számításának elmélete

Elméleti úton a SM folyadék konfigurációs hőkapacitáit a konfigurációs szabadenergia sűrűsége és hőmérsékleten értelmezett függvényéből a (2.1.) fejezetben leírt eljárással származtatjuk, a konfigurációs szabadenergiát perturbációelmélet alapján számítottuk. A dipoláris folyadékok termodinamikai perturbációelmélete Gubbins-Pople-Stell módszerén [GG84] alapszik, amely szerint a részecske párkölcsönhatás potenciális energiáját egy referencia és egy perturbációs tag összegeként kell előállítani. A referencia potenciális energiát a rendszer párpotenciáljának a lehetséges dipólus egységvektor párokra vett átlagaként kapjuk meg:

$$u_{\alpha\beta}^{ref}(r) = \langle u_{\alpha\beta}^{SM}(\mathbf{r}, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) \rangle_{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2} = u_{\alpha\beta}^{LJ}(r), \quad (3.1.1)$$

a perturbációs tag pedig a dipólus-dipólus kölcsönhatás potenciális energiája. Ezen tagolás szerint a SM folyadék szabadenergiájának a LJ referencia rendszerrel képzett (2.2.1) perturbációs sorához jutunk. A LJ referencia rendszer konfigurációs szabadenergiáját a Johnson és munkatársai által származtatott állapotegyenletből [Jo93] számítottunk. A (2.2.1) perturbációs sorban F_1 értéke izotrop folyadékokra nulla, a másod- és harmadrendű tagok:

$$F_2 = -2\pi N \frac{\rho}{3kT} \sum_{\alpha, \beta} \frac{x_\alpha x_\beta \mu_\alpha^2 \mu_\beta^2}{\sigma_{\alpha\beta}^3} I_{\alpha\beta}^{dd}(kT, \rho, x_\alpha, x_\beta), \quad (3.1.2a)$$

$$F_3 = \frac{1}{6} N \left(\frac{\rho}{3kT} \right)^2 \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \frac{x_\alpha x_\beta x_\gamma \mu_\alpha^2 \mu_\beta^2 \mu_\gamma^2}{\sigma_{\alpha\beta} \sigma_{\gamma\alpha} \sigma_{\beta\gamma}} K_{\alpha\beta\gamma}^{ddd}(kT, \rho, x_\alpha, x_\beta, x_\gamma), \quad (3.1.2b)$$

ahol $\rho = N/V$ a részecskeszám sűrűség, T a hőmérséklet, $x_\alpha = N_\alpha/N$ az α komponens részecskeszám aránya, $I_{\alpha\beta}^{dd}$ és $K_{\alpha\beta\gamma}^{ddd}$ a referencia rendszer $g_{\alpha\beta}^{LJ}$ két- és $g_{\alpha\beta\gamma}^{LJ}$ három-részecske párkorrelációs függvényein vett integrálok. A LJ folyadékoknál ezeket az integrálokat csak egykomponensű rendszerre számították ki, ehhez MC szimulációk eredményeit használták fel [Lu86]. A van der Waals egy-folyadék elméletet [Le68] alkalmazva a többkomponensű rendszerek integráljait az egykomponensű integrálokkal [Lu86] közelítettük:

$$I_{\alpha\beta}^{dd}(kT, \rho, x_\alpha, x_\beta) = I^{dd}(kT, \rho \sigma_x^3), \quad (3.1.3a)$$

$$K_{\alpha\beta\gamma}^{ddd}(kT, \rho, x_\alpha, x_\beta, x_\gamma) = K^{ddd}(kT, \rho \sigma_x^3), \quad (3.1.3b)$$

ahol

$$\sigma_x^3 = \sum_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta \sigma_{\alpha\beta}^3. \quad (3.1.4)$$

A dipoláris perturbációs tagok konvergenciájának javítása érdekében a (2.2.3) Padé-közelítést használtuk.

A szimulációban a hőkapacitásokat a (2.1.6) és (2.1.7) fluktuációs formulákkal számítottuk.

3.2. A szimuláció jellemzői

A MC szimulációkat NVT és NpT sokaságokon végeztünk Boltzmann-mintavételezéssel, periodikus határfeltétellel, a szimulációs kocka élhossza felével egyenlő sugarú „minimum image” kölcsönhatási energia levágásokkal és hosszútáv-korrekciók alkalmazásával. A dipólus-dipólus kölcsönhatás hosszútáv-korrekcióját vezető határfeltétel mellett reakciótér módszerrel vettük figyelembe. A többkomponensű rendszereknél a diszperziós LJ kölcsönhatás hosszútáv-korrekciójának levezetéséhez a párkorrelációs függvénnyel vett integrállal kifejezett sokaságátlagból

indulunk ki. Egy végtelen tömb belsejében elhelyezkedő, $N = \sum_{\alpha} N_{\alpha}$ részecskéből álló, az α komponensében N_{α} részecskét tartalmazó rendszerre jutó teljes LJ kölcsönhatási energia átlaga:

$$\langle U^{LJ} \rangle = \left\langle \sum_{i,j>i}^{N,\infty} u^{LJ}(r_{ij}) \right\rangle = \frac{1}{2} N \sum_{\alpha,\beta} \int_0^{\infty} u_{\alpha\beta}^{LJ}(r) g_{\alpha\beta}(r) \rho 4\pi r^2 dr. \quad (3.2.1)$$

A kölcsönhatási energia levágási sugaránál nagyobb $r > R_c$ távolságokra feltételezve, hogy

$g_{\alpha\beta}(r) \approx \frac{N_\alpha}{N} \frac{N_\beta}{N}$, az $\langle U^{LJ} \rangle$ átlag a

$$\langle U^{LJ} \rangle \approx \left\langle \sum_{i,j>i}^{r_{ij} \leq R_c} u^{LJ}(r_{ij}) \right\rangle + \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_{\alpha,\beta} N_\alpha N_\beta \int_{R_c}^{\infty} u_{\alpha\beta}^{LJ}(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.2.2)$$

kifejezéssel közelíthető, ahol a második tag a LJ kölcsönhatás hosszútáv-korrektúrája. Definiálva a

$$U_{LRC}(n) = \frac{8\pi}{n-3} R_c^{3-n} V^{-1} \sum_{\alpha,\beta} N_\alpha N_\beta \epsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^n \quad (3.2.3)$$

függvényt, a LJ kölcsönhatási energia U_{LRC} és hasonló levezetéssel a viriál W_{LRC} hosszútáv-korrektúrája a következő egyszerűbb alakban írható le:

$$U_{LRC} = U_{LRC}(12) + U_{LRC}(6) \quad (3.2.4a)$$

$$W_{LRC} = 2(2U_{LRC}(12) + U_{LRC}(6)) \quad (3.2.4b)$$

A (3.2.4a-b) formulák és a dipólus-dipólus kölcsönhatási tenzor szimulációs kocka $V = L^3$ térfogatával skálázott alakja a $R_c = V^{1/3}/2$ választással egyszerűbbek lesznek.

Az eredményeket célszerűen megválasztott redukált mennyiségekben adjuk meg, amelyeket a (3.1.) táblázat foglal össze.

3.1. táblázat: Többkomponensű SM modell redukált mennyiségei:

Mennyiség:	hőmérséklet	sűrűség	dipólusmomentum	nyomás	hőkapacitás
Skálázás:	$T^* = kT/\epsilon$	$\rho^* = \rho \langle \sigma^3 \rangle$	$\mu^* = \mu / \sqrt{\epsilon \langle \sigma^3 \rangle}$	$p^* = p \langle \sigma^3 \rangle / \epsilon$	$c_{V,p}^* = C_{V,p}^c / (Nk)$

A szimulációknál és a számításoknál $\langle \mu^* \rangle = 1$ dipólusmomentum nagyság átlaggal dolgoztunk. Kis sűrűségeken a szimulációkat 343 részecskével, nagy sűrűségeken és NpT sokaságokon 512 részecskével végeztük. A MC ciklusok száma NVT sokaságokon 1×10^5 , NpT sokaságokon 5×10^5 volt. A kezdő konfigurációban a részecskék egy hcp rács pontjaira lettek véletlenszerűen pakolva. A kezdőállapotból az első, NVT sokaságokon 2×10^4 , NpT sokaságokon 4×10^4 ciklus mintavétel nélkül az egyensúlyi legvalószínűbb konfigurációs tartomány elérése érdekében telt. Mintavételezés az egyensúlyba vezető ciklusok lefutása után minden ötödik MC ciklus végén történt, a statisztikus hibát a minták 10 részátlagából számítottunk.

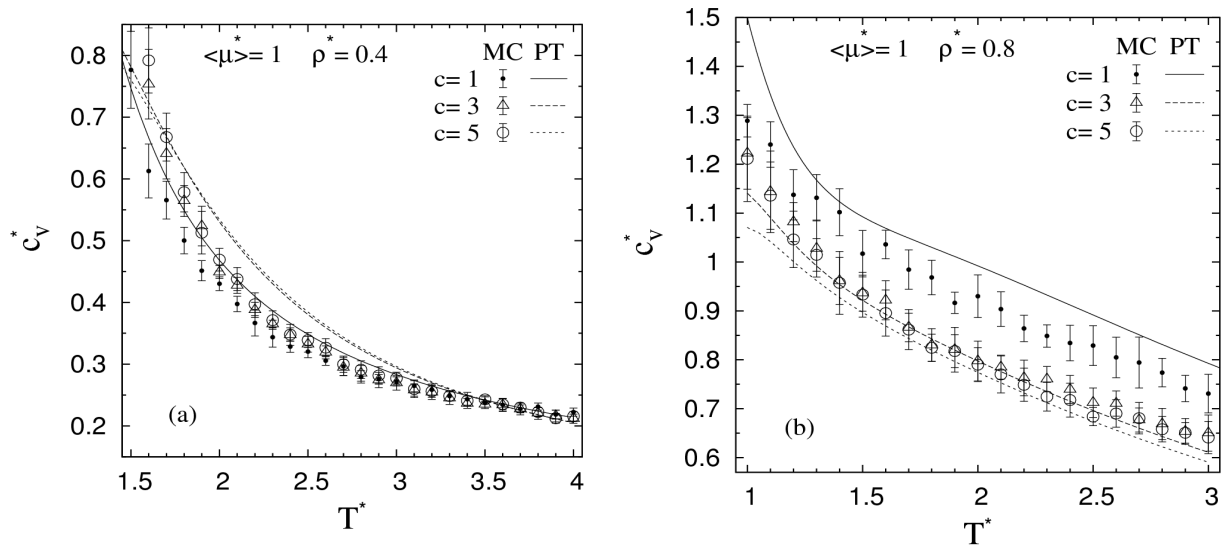
3.3. Eredmények

Az NVT sokaságokon végzett elméleti és szimulációs számítások alapján megállapítható,

hogy a c_v^* izochor hőkapacitás a hőmérséklet növekedésével csökken.

A kisebb $\rho^*=0.4$ sűrűség esetén (3.2.a ábra) a komponensszám megválasztása alig befolyásolja a hőkapacitásra kapott eredményeket. Alacsonyabb hőmérsékleten, ahol az eltérő átmérővel és dipólusmomentummal rendelkező részecskék között erősebb kölcsönhatás tud kialakulni, a többkomponensű rendszerek hőkapacitása nagyobb, mint a monodiszperz rendszeré, míg magasabb hőmérsékleten az intenzívebb hőmozgás elfedi ezt az effektust, a monodiszperz és polidiszperz hőkapacitások alig különböznek.

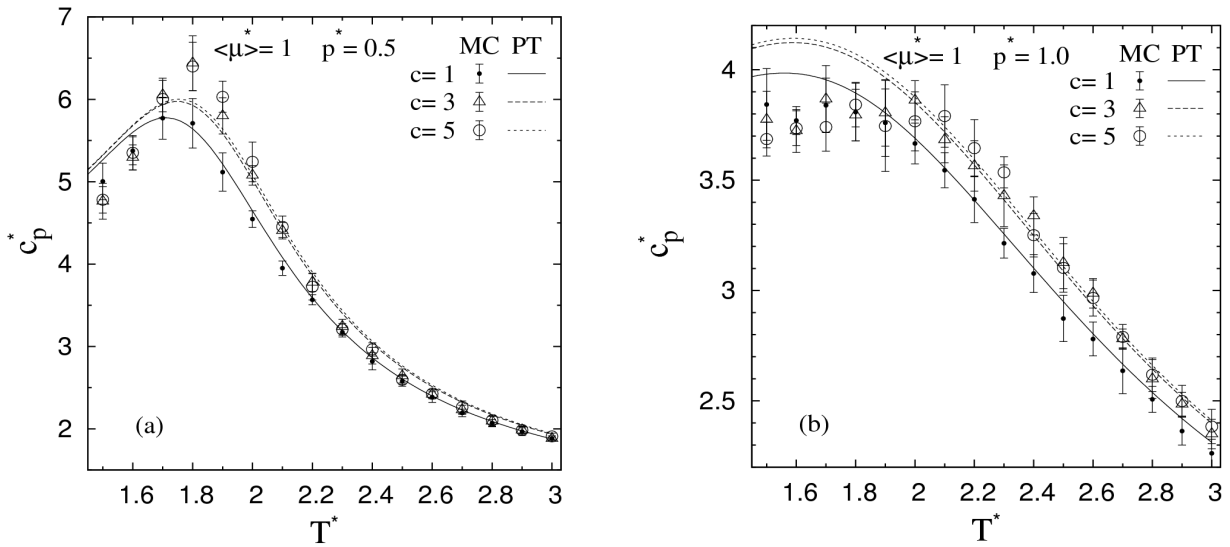
A nagyobb $\rho^*=0.8$ sűrűségen (3.2.b ábra) a polidiszperz rendszerek hőkapacitása jelentősen kisebb a monodiszperz rendszerénél és értéke a komponensszám növelésével csökken. A perturbációszámítás és a MC szimuláció eredményei sokkal jobban egyeznek, mint alacsonyabb sűrűségnél, köszönhetően annak, hogy nagyobb sűrűségeken a folyadékszerkezetet nem befolyásolja annyira a hozzáadott dipoláris kölcsönhatás, a rövid távú kölcsönhatások a meghatározóak. A polidiszperzitás hatása nem függ annyira a hőmérséklettől, mint a hígabb rendszerénél, a hőkapacitás eltolódása magasabb hőmérsékleten is mutatkozik.



3.2. ábra: Különböző diszkrét részecskeátmérő eloszlású ferrokolloidok szimuláció és perturbációelmélet útján számított állandó térfogati redukált hőkapacitásai $\rho^*=0.4$ (a) és $\rho^*=0.8$ (b) redukált sűrűségeken a hőmérséklet függvényében. A $c \in \{1;3;5\}$ értéke a komponensszám. A szimbólumok a MC szimulációval, a vonalak az elmélettel kapott eredményeket jelölik.

Az NpT sokaságokon kapott eredmények szerint az állandó nyomáson vett hőkapacitás az alacsonyabb hőmérséklet tartományban megjelenő enyhe lokális maximumtól eltekintve a hőmérséklet növekedésével szintén csökken. A komponensszám növekedésével a hőkapacitás növekszik. Ez a jelenség az izochor hőkapacitásnál elmondottakkal összhangban a nagyobb

$\rho^* \in [0.30, 0.74]$ sűrűségterományba eső $p^* = 1$ nyomású rendszerénél (3.3.b ábra) általánosabb és feltűnőbb, mint a kisebb $\rho^* \in [0.16, 0.66]$ sűrűségterományú, $p^* = 0.5$ nyomású rendszerénél (3.3.a ábra). A $T^* \simeq 1.75$ hőmérsékleten található hőkapacitás maximum a kritikusnál alacsonyabb nyomásokon fellépő gőz-folyadék fázisátmenetre utaló jellemző. A kritikus nyomáson a $c_p^*(T^*)$ függvény divergens a kritikus hőmérsékleten. A nyomás növekedésével ez a divergencia maximumra változik, ahogy ezt LJ folyadékokra Boda és munkatársai [Bo96b] megmutatták. A (3.3.b) ábrán látható, hogy magasabb nyomáson kevésbé kiugró ez a maximum.

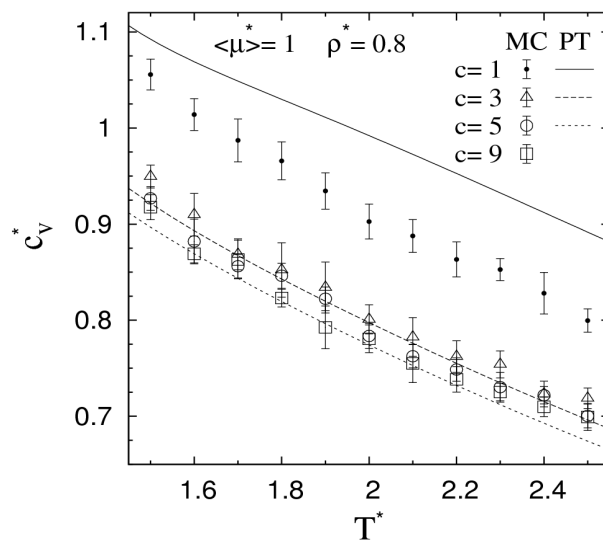


3.3. ábra: Különböző diszkrét részecskeátmérő eloszlású ferrokolloidok szimuláció és perturbációelmélet útján számított állandó nyomáson vett redukált hőkapacitásai $p^* = 0.5$ (a) és $p^* = 1.0$ (b) redukált nyomásokon a hőmérséklet függvényében. A jelmagyarázat megegyezik a (3.2.) ábránál leírttal.

Mind az elméleti számítás, mind a MC szimuláció három- és ötkomponensű rendszerek esetében alig eltérő eredményeket adott, az értékek távolsága szórásnál kisebb volt és a (3.4.) ábrán látható, hogy az eltérés a kilenckomponensű és az ötkomponensű rendszer izochor hőkapacitása között még kisebb. Ez azt jelenti, hogy a mágneses folyadékokra jellemző polidiszperzitás megfelelő ötkomponensű rendszerrel közelítése kielégítő pontosságot ad a hőkapacitás számításánál.

Az itt bemutatott a telítési mágnesszettség és kitöltési tényező eltérésének minimalizálására törekvő diszkretizáláson kívül lehetséges más diszkrét közelítés is, amelyek optimális voltának vizsgálata további kutatások tárgyát képezheti.

A [Kr03] munkában tizenegy-komponensű szimulációs modelleket alkalmaztak. Érdekes lehet megvizsgálni, hogy milyen egyszerűbb közelítés lenne elfogadható a mágneses és a szerkezeti jellemzők számítása esetén.



3.4. ábra: Diszkrét részecskeátmérő eloszlású ferrokolloidok állandó térfogati redukált hőkapacitásai $\rho^* = 0.8$ redukált sűrűségen a hőmérséklet függvényben. A szimbólumok a kis szórás elérése érdekében hosszú, 4×10^5 MC ciklus alatt gyűjtött redukált hőkapacitások átlagát, a vonalak elméleti számolások eredményeit jelölik. Megfigyelhető, hogy nagyobb komponensszámok esetén a komponensszám növelése a fajhő értékét egyre kevésbé befolyásolja, az 5- és a 9-komponensű elegyek hőkapacitásai alig különböznek egymástól.

4. Dipoláris Yukawa folyadékok hőkapacitása gőz-folyadék fázisegyensúly környezetében

Néhány, a modellt elemző esettanulmány mellett a dipoláris vonzó Yukawa folyadék (DYF) hőkapacitárait vizsgáljuk különböző dipóluserősségekre a gőz-folyadék fázisegyensúly és a kritikus hőmérséklet körüli hőmérséklet tartományokban.

A vonzó kölcsönhatási tagot is tartalmazó Yukawa folyadékmodellek a Lennard-Jones kölcsönhatáson alapuló modellek alternatíváiként is alkalmazhatók. Ezek a modellek szintén rendelkeznek gőz-folyadék fázisegyensúllyal és emellett előnyük, hogy létezik analitikus megoldásuk az MSA elmélet keretében [He99]. Az egy taszító és egy vonzó kölcsönhatási tagból álló kettős Yukawa párkölcsönhatási energiafüggvény megfelelő paraméterezésével a LJ 12-6 párkölcsönhatásával közel a teljes előfordulási valószínűséget lefedő kölcsönhatási távolságtartományon szinte teljesen megegyező párkölcsönhatási energiafüggvény állítható elő [Je80]. Szemléltetésképpen, hogy ez más mennyiségeknél mit jelent, a SM modellt közelítő dipoláris kettős Yukawa (D2YF) folyadékok néhány termodinamikai tulajdonságát a korábbi, Stockmayer folyadékokra kapott eredményeinkkel vetjük össze.

A dipoláris Yukawa folyadékmodell részecskéi között a (1.4.7) Yukawa- és a (1.4.2) dipólus-dipólus párkölcsönhatásból összeadódó párkölcsönhatások hatnak:

$$u^{DYF}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{m}_i, \mathbf{m}_j) = u^Y(\mathbf{r}_{ij}) + u^{dd}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{m}_i, \mathbf{m}_j). \quad (4.1)$$

Elsősorban a LJ kölcsönhatásra alapozott rendszerek tulajdonságaira legjobban hasonlító $\lambda\sigma = 1.8$ paraméterű Yukawa kölcsönhatásra épülő modelleket vizsgáljuk részletesen. Az ilyen paraméterrel rendelkező DYF több termodinamikai tulajdonságát, szerkezeti jellemzőit és dielektromos állandóját határozták meg [He99][Sz99][Sc09]. Külön pontban kitérünk arra is, hogy mennyire függ a gőz-folyadék fázisegyensúly a λ paramétértől.

A kettős Yukawa kölcsönhatáson alapuló vizsgált modell esetében az u^Y helyébe lépő

$$u^{2Y}(r) = \begin{cases} -\varepsilon_1 \frac{\sigma}{r} \exp(-\lambda_1(r-\sigma)) + \varepsilon_2 \frac{\sigma}{r} \exp(-\lambda_2(r-\sigma)) & r \geq \sigma \\ \infty & r < \sigma \end{cases} \quad (4.2)$$

párikölcsönhatási energia összeadódó Yukawa energiafüggvény tagjai közös σ paraméterrel és különböző ε_1 , ε_2 , λ_1 , λ_2 paraméterekkel rendelkeznek. A paramétereket az irodalommal való összehasonlíthatóság kedvéért a Jedrzejek és Mansoori által a LJ folyadék legjobb közelítésére meghatározott [Je80] értékűnek választottuk:

$$\varepsilon_1=3.913\varepsilon_{LJ}, \varepsilon_2=34.144\varepsilon_{LJ}, \lambda_1\sigma=2.1786, \lambda_2\sigma=12.1720, \sigma=0.8220\sigma_{LJ}, \quad (4.3)$$

ahol ε_{LJ} és σ_{LJ} a közelített LJ párkölcsönhatási energiafüggvény paraméterei.

4.1. A Yukawa paraméter hatása a gőz-folyadék fázisegyensúlyra

Egy korábbi, Hirschber Gábor készítette elméleti munka [Hi93] kiegészítéseként megvizsgáljuk a Yukawa folyadék (YF) gőz-folyadék fázisegyensúlyának Yukawa paramétertől való függését, és ezt a $\lambda\sigma=1.8$ érték körüli néhány Yukawa paraméterhez tartozó fázisdiagram összehasonlításával szemléltetjük. A fázisegyensúlyi sűrűség, hőmérséklet és nyomás mennyiségeket elméleti úton [Hi93] nyomán a Barker-Henderson-féle perturbációs számítással [Ba76] a szabadenergiából származtatva és Gibbs-sokaságú MC (GEMC) szimulációval határoztuk meg. Rendszereinket formailag a (2.1.) táblázatban leírtakkal megegyező redukált egységekkel jellemezzük, ahol σ és ε a Yukawa kölcsönhatás paramétereit jelentik.

A konfigurációs szabadenergia perturbációs sorfejtésében a referencia kölcsönhatás a merevgömb párkölcsönhatás és a perturbációs kölcsönhatás a Yukawa párkölcsönhatás lesz. A konfigurációs szabadenergiát megadó

$$F^c = F_{HS} + F_1 + F_2 + \dots \quad (4.1.1)$$

sor második perturbációs tagig történő összegzését használtuk számításaink alapjául, ahol a merevgömb rendszer termodinamikai mennyiségeit és F_{HS} konfigurációs szabadenergiáját a

$$F_{HS} = N k T \eta \frac{4-3\eta}{(1-\eta)^2} \quad (4.1.2)$$

Carnahan-Starling -féle [Ca69] állapotegyenlet alapján adjuk meg. A perturbációs tagok:

$$F_1 = 2\pi N \rho \int_{\sigma}^{\infty} g_{HS}(\rho, r) u^Y(r) r^2 dr = -2\pi N \rho \sigma \varepsilon I_1(\lambda, \rho), \quad (4.1.3a)$$

$$F_2 = -\pi N \rho \left(\frac{\partial \rho_{HS}}{\partial \rho_{HS}} \right)_T \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \int_{\sigma}^{\infty} g_{HS}(\rho, r) (u^Y(r))^2 r^2 dr = \\ -\pi \rho N \frac{1}{k T} \frac{(1-\eta)^4}{1+4\eta+4\eta^2-4\eta^3+\eta^4} \sigma^2 \varepsilon^2 \left(I_2(\lambda, \rho) + \frac{\partial}{\partial \rho} I_2(\lambda, \rho) \right), \quad (4.1.3b)$$

$g_{HS}(\rho, r)$ a merevgömb rendszer radiális párkorrelációs függvénye. A párkorrelációs függvénnyel vett integrálok kiszámításánál $r > 5\sigma$ esetben a $g_{HS}(\rho, r) \approx 1$ egyszerűsítéssel közelítettünk, így az integrálok egy numerikusan integrálható és egy konstans tagra bomlottak:

$$I_1(\lambda, \rho) \approx \int_{\sigma}^{5\sigma} r g_{HS}(\rho, r) \exp(-\lambda(R-\sigma)) dr + \exp(-4\sigma\lambda)(5\sigma+1/\lambda)/\lambda, \quad (4.1.4a)$$

$$I_2(\lambda, \rho) \approx \int_{\sigma}^{5\sigma} g_{HS}(\rho, r) \exp(-2\lambda(R-\sigma)) dr + \exp(-8\sigma\lambda)/(2\lambda). \quad (4.1.4b)$$

Zárt rendszerben egyensúlyba levő fázisok makroszkopikus térfogata és részecskéinek átlagos száma fázisonként állandó, tehát az összes fázis nyomása és kémiai potenciálja azonos, ez a gőz-folyadék fázisegyensúlyra az

$$\nu_f(\rho_f, T) = \nu_g(\rho_g, T), \quad (4.1.5a)$$

$$p_f(\rho_f, T) = p_g(\rho_g, T) \quad (4.1.5b)$$

egyenleteket jelenti, ahol ν a kémiai potenciált, az f és g index a folyadék és gőz fázist jelölik. A szabadenergia sűrűség a vizsgált sokaságoknál

$$f = F/N = -p\rho^{-1} + \nu, \quad (4.1.6)$$

így a p_e fázisegyensúlyi nyomásra (4.1.5a,b) és (4.1.6) következtében teljesül, hogy

$$p_e = \frac{f_f - f_g}{\rho_f^{-1} - \rho_g^{-1}}.$$

Mivel a

$$\wp(p) = \frac{f_f(\rho_f(p, T), T) - f_g(\rho_g(p, T), T)}{\rho_f(p, T)^{-1} - \rho_g(p, T)^{-1}} \quad (4.1.7)$$

függvénynek p_e fixpontja, és a fázisegyensúly stabil állapot, ezért létezik a fázisegyensúlyi nyomásnak olyan környezete, amiből a

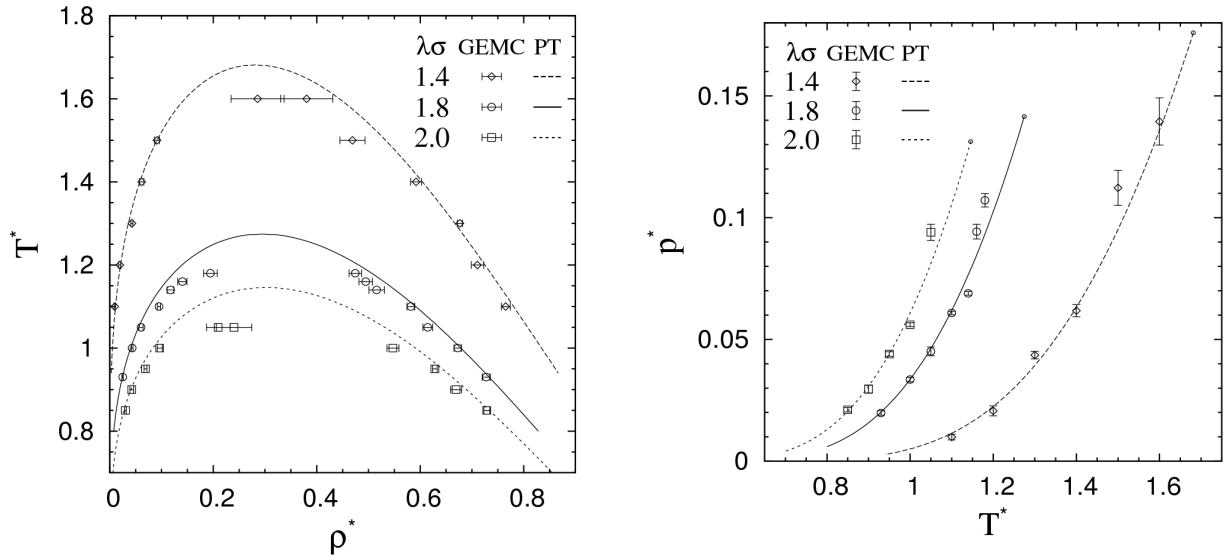
$$p_{i+1} = \frac{f_f(\rho_f(p_i, T), T) - f_g(\rho_g(p_i, T), T)}{\rho_f(p_i, T)^{-1} - \rho_g(p_i, T)^{-1}} \quad (4.1.8)$$

sorozatot elindítva az a p_e nyomáshoz konvergál. A $\rho(p_i, T)$ függvényértékeket a $p(\rho, T) = p_i$ egyenlet minimális gőz és maximális folyadék sűrűségekről indított szelő módszerrel történő megoldásával, az adott hőmérsékleteken a fázisegyensúlyi nyomásokat a (4.1.8) sorozat határérték közeli elemének kiszámításával kaptuk.

A kritikus mennyiségeket a kritikus pontban érvényes

$$0 = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{\rho_c, T_c} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\rho_c, T_c} \quad (4.1.9)$$

termodinamikai összefüggések alapján numerikus módszerrel határoztuk meg, az értékeket néhány $\lambda\sigma$ paraméterre a (4.1.) táblázatban tüntettük fel.



4.1. ábra: A Yukawa folyadék gőz-folyadék ortobár sűrűség- (bal-) és fázisegyensúlyi (gőz) nyomás – hőmérséklet (jobb oldal) görbéi különböző $\lambda\sigma$ paraméterek esetén. A szimbólumok GEMC szimulációval, a vonalak perturbáció számítás-sal nyert eredményeket jelölnék.

4.1. táblázat: A YF kritikus mennyiségei néhány Yukawa paraméterre:

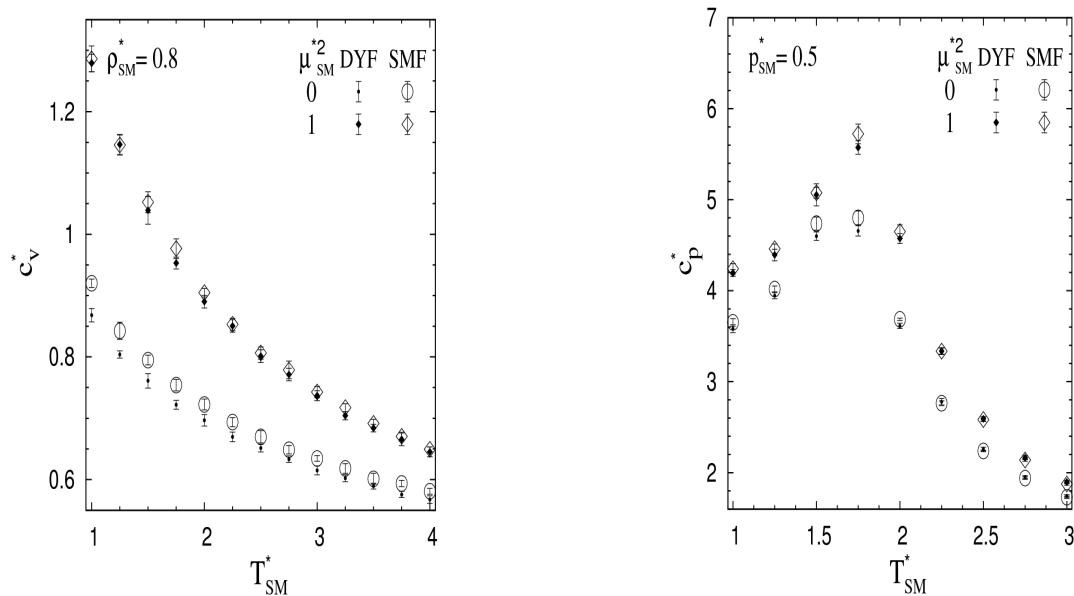
$\lambda\sigma$	p_c^*	T_c^*	ρ_c^*
1.4	0.1759	1.681	0.2812
1.8	0.1415	1.275	0.2948
2.0	0.1312	1.146	0.3020

Az elméleti számításaink és a GEMC szimulációk eredményeiből készült ortobár sűrűséggörbék a (4.1. bal) ábrán, és az egyensúlyi nyomás hőmérséklet diagram a (4.1. jobb) ábrán látható. Megfigyelhető, hogy a $\lambda\sigma$ paraméter csökkenésével a kritikus nyomás, a kritikus hőmérséklet, az ugyanakkora nyomáshoz tartozó fázisátmeneti hőmérséklet és az ugyanakkora sűrűséghez tartozó fázisátmeneti hőmérséklet növekszik, míg a kritikus sűrűség enyhén csökken. A szimuláció és az elmélet eredményei a kritikus pont közeli környezettől eltekintve nagyon jól egyeznek.

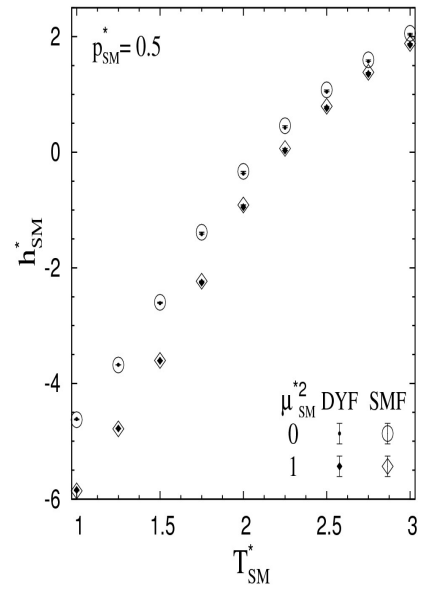
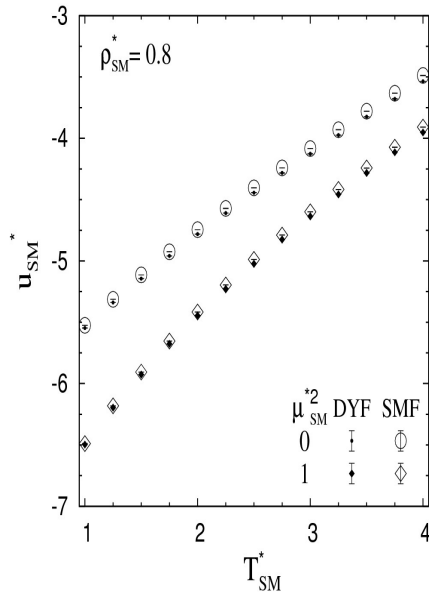
4.2. A SM-szerű D2YF és a SM folyadékmodell termodinamikai tulajdonságainak összehasonlítása

A (4.3) paraméterekkel rendelkező D2YF szimulációval kiszámított belső energiáit, hőkapacitásait hasonlítjuk össze egy korábbi SM folyadékra kapott eredményeinkkel. A LJ és a 2YF modellekre már többen végeztek összehasonlító elemzéseket [Je80][Ru89], amelyek a termodinamikai tulajdonságok nagyon jó egyezését mutatták még gőz-folyadék fázisegyensúlyban is, így a dipoláris kölcsönhatási taggal kiegészített 2YF és a SMF összehasonlítása esetén sem várhatunk mást. Az izochor hőkapacitás a belső energia, az izobár hőkapacitás az entalpia hőmérséklet szerinti deriváltja, ezért úgy teljes a kép, ha a hőkapacitás eredményeink mellett az ezekhez tartozó energiákat is feltüntetjük.

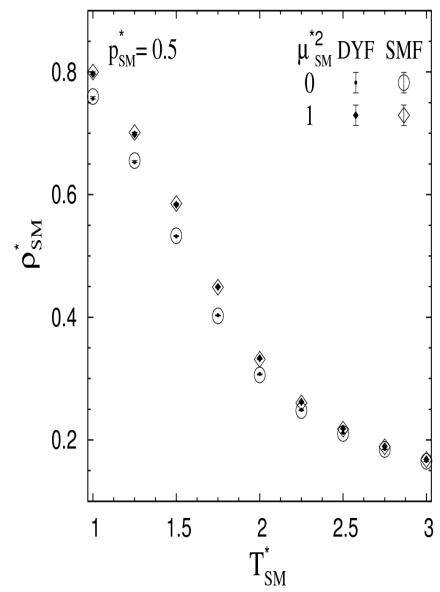
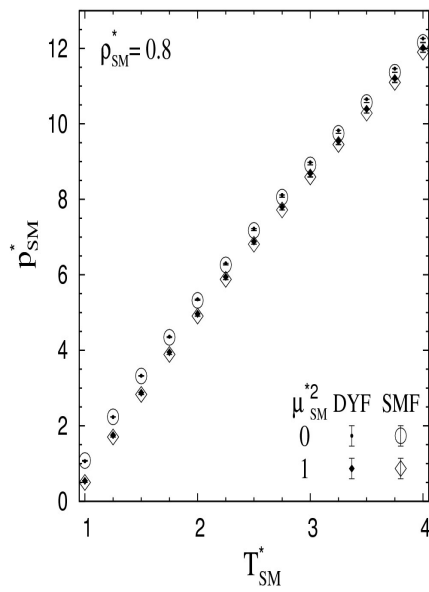
A szimuláció paramétereit a korábbival megegyezőnek választottuk, a periodikus határfeltételekkel ellátott szimulációs cella 512 részecskét tartalmazott, a kölcsönhatásokat „minimum image”-módszerrel és fél cellaél hosszúságú levágási sugárral kezeltük, a dipólus-dipólus kölcsönhatás hosszútáv-korrekcióját vezető peremfeltételű reakció-tér módszerrel számítottuk. Eredményeinket a (4.2.), (4.3.), (4.4.) ábrák mutatják, megállapítható, hogy a SM folyadék és a megfelelően paraméterezett D2YF termodinamikai tulajdonságai nagyon jól egyeznek.



4.2. ábra: A Stockmayer- és az ezt közelítő dipoláris kettős Yukawa folyadékok hőkapacitásainak összehasonlítása. Tömör szimbólumok a SMF, üres szimbólumok a D2YF szimulációval nyert értékeit jelölik.



4.3. ábra: A Stockmayer- és az ezt közelítő dipoláris kettős Yukawa folyadékok belső energiájának és entalpiájának összehasonlítása. A jelmagyarázatot lásd a (4.2.) ábrán.



4.4. ábra: A Stockmayer- és az ezt közelítő dipoláris kettős Yukawa folyadékok nyomásának és sűrűségének összehasonlítása. A jelmagyarázatot lásd a (4.2.) ábrán.

4.3. A $\lambda\sigma=1.8$ paraméterű DYF izobár és izochor hőkapacitásának vizsgálata

A DYF izobár hőkapacitásának a fázisátmeneti hőmérséklet körül a kritikus nyomás alatti és a kritikus hőmérséklet környezetében a kritikus nyomás feletti jellemző viselkedését mutatjuk be különböző dipóluserősségekre egy-egy kiválasztott nyomás értéken. Az izochor hőkapacitás jellegét egy nagyobb és egy kisebb sűrűsége a kritikus hőmérsékletek felett (a kritikus hőmérséklet alatt az NVT sokaságon végzett szimuláció nem képes értékelhető eredményt adni, mivel olyankor a szimulációs cellán belül fázisszétválásnak megfelelő, erősen eltérő sűrűségű tartományok jelennek meg, a rendszer inhomogénné válik) vizsgáljuk különböző dipóluserősségeken.

A DYF gőz-folyadék fázisegyensúlyi hőmérséklete ugyanazon sűrűségeken, illetve ugyanazon nyomásokon a SM folyadékéhoz hasonlóan a részecskék dipólusmomentumának növekedésével nő [Sz99], így a hőkapacitásnál is a SM modelléhez hasonló viselkedésre számíthatunk.

A hőkapacitásokat az MSA- és perturbációelméletek által meghatározott szabadenergia függvényekből és MC szimulációban alkalmazott fluktuációs formulákkal a (2.1.) fejezetben leírt eljárással számítottuk.

4.3.1. A DYF szabadenergiájának meghatározása MSA elmélettel

A DYF MSA szabadenergiája [He99] szerint a YF MSA és a dipólus-dipólus kölcsönhatás szabadenergia járulékára bontható:

$$F_{DYF} = F_{YF} + F_{DD}. \quad (4.3.1)$$

A YF MSA szabadenergia kiszámításához inverz hőmérséklet szerinti sorfejtést [He95] alkalmaztunk. A Waisman által [Wa73] az MSA analitikus megoldásával nyert korrelációs és termodinamikai függvények meghatározásának egyszerűsítése során Ginoza [Gi90] egy az

$$\Gamma(1+z\Gamma)(1+\psi\Gamma)^2+xw=0 \quad (4.3.2)$$

összefüggésből meghatározható Γ paramétert vezetett be. Az inverz hőmérséklet szerinti sorfejtés tagjait Henderson és munkatársai a Γ paraméter és a

$$v = -2U = \frac{2(\alpha_0 + (\alpha_1 - 1))\Gamma}{\Phi_0(1 + \Gamma\psi)} \quad (4.3.3)$$

Waismann paraméter segítségével állították elő, ahol $z = \lambda\sigma$, $x = \varepsilon/(kT)$, $w = 6\eta/\Phi_0^2$, η a térkitöltési tényező és

$$\Phi_0 = \frac{e^{-z} L(z) + S(z)}{z^3 (1-\eta)^2}, \quad (4.3.4a)$$

$$\psi = \frac{z^2 (1-\eta)^2 (1-e^{-z}) - 12\eta (1-z/2 - (1+z/2)e^{-z})}{e^{-z} L(z) + S(z)}, \quad (4.3.4b)$$

$$L(z) = 12\eta ((1+\eta/2)z + 1 + 2\eta), \quad (4.3.4c)$$

$$S(z) = (1-\eta)^2 z^3 + 6\eta (1-\eta) z^2 + 18\eta^2 z - 12\eta (1+2\eta), \quad (4.3.4d)$$

$$\alpha_0 = \frac{L(z)}{z^2 (1-\eta)^2}, \quad (4.3.4e)$$

$$\alpha_1 = \frac{12\eta (1+z/2)}{z^2 (1-\eta)}. \quad (4.3.4f)$$

Az F_{YF} szabadenergiát a

$$(F_{YF} - F_0)/(N k T) = -\frac{1}{2} \sum_n \frac{x^n}{n} v_n \quad (4.3.5)$$

sor adja meg, ahol az F_0 merevgömbi szabadenergiát a

$$F_0/(N k T) = 3 \ln(\Lambda) - 1 + \ln(\rho) + \eta \frac{4-3\eta}{(1-\eta)^2} \quad (4.3.6)$$

Carnahan-Starling közelítéssel adjuk meg (Λ a termikus de Broglie hullámhossz). A (4.3.5) sort ötödrendig összegeztük a következő v_n sorfejtési tagokkal [He95]:

$$v_0 = 0, \quad (4.3.7a)$$

$$v_1 = \frac{2\alpha_0}{\Phi_0}, \quad (4.3.7b)$$

$$v_2 = -\frac{2w(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)}{z\Phi_0}, \quad (4.3.7c)$$

$$v_3 = -\frac{2w^2(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)(1+3z\psi)}{z^3\Phi_0}, \quad (4.3.7d)$$

$$v_4 = -\frac{4w^3(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)(1+4z\psi+6z^2\psi^2)}{z^5\Phi_0}, \quad (4.3.7e)$$

$$v_5 = -\frac{10w^4(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)(1+5z\psi+11z^2\psi^2+11z^3\psi^3)}{z^7\Phi_0}. \quad (4.3.7f)$$

A dipólus-dipólus kölcsönhatás szabadenergia járuléka Wertheim szerint [We71]

$$F_{DD}/(N k T) = -\frac{3}{\eta} I(y), \quad (4.3.8)$$

ahol $y = 4\pi\rho\mu^2/(9kT)$ és

$$I(y) = \frac{8}{3} \xi^2 \left(\frac{(1+\xi)^2}{(1-2\xi)^4} + \frac{(2-\xi)^2}{8(1+\xi)^4} \right), \quad (4.3.9)$$

ahol $\xi(y)$ az

$$y(\xi) = \frac{1}{3} \left(\frac{(1+4\xi)^2}{(1-2\xi)^4} - \frac{(1-2\xi)^2}{(1+\xi)^4} \right) \quad (4.3.10)$$

függvény inverze. Az általunk vizsgált rendszereknél a nagyobb dipólusmomentum esetén y elérte a 2.37 értéket, ebben az esetben a $\xi(y)$ függvényt $y_0=2$ körül, kisebb dipólusmomentum és folyadék állapot esetén y értéke 1 körül volt, ekkor $y_0=1$ körül nyolcadrendig fejtettük sorba:

$$\xi(y) = \xi(y_0) + \sum_{n=1}^8 \frac{1}{n!} \xi^{(n)}(\xi(y_0)) (y - y_0)^n + O(y^9), \quad (4.3.11a)$$

$$\xi^{(1)}(\xi) \equiv \frac{d\xi}{dy} = \left(\frac{dy}{d\xi} \right)^{-1}, \quad (4.3.11b)$$

$$\xi^{(n)}(\xi) = \frac{\xi^{(n-1)}}{d\xi} \left(\frac{dy}{d\xi} \right)^{-1}. \quad (4.3.11c)$$

Az $O(y^9)$ tagot elhanyagoltuk, mivel a sor az alappont $|y - y_0| < 1$ környezetében konvergens és a részletösszeg nagy pontossággal egyezett a (4.3.10) függvénybe helyettesített értékekkel. A $\xi(y_0)$ értéket a (4.3.10) függvényből numerikus módszerrel határoztuk meg.

4.3.2. A DYF szabadenergiájának meghatározása perturbációelmélettel

A Barker-Henderson-féle [Ba67] perturbációelmélet egy kiterjesztését, a szabadenergia kölcsönhatási energia szerinti sorfejtését [St72][Ru73][St74][La77][GG84] alkalmazzuk. Referencia kölcsönhatási energiának a (1.4.7) Yukawa-, a perturbációs energiatagnak a dipólus-dipólus kölcsönhatási energiatagot választjuk, így a DYF szabadenergiájára a

$$F_{DYF} = F_{YF}^{MSA} + F_1 + F_2 + F_3 + \dots \quad (4.3.12)$$

sorot kapjuk, ahol F_i az i -ed rendű perturbációs tag. A perturbációs energiatagokat a referencia rendszer eloszlásfüggvényei segítségével lehet kiszámítani. A dipólus-dipólus kölcsönhatás szimmetriája következtében $F_1 = 0$. A másod- és harmadrendű tagokra a

$$F_2 / (N k T) = -\frac{9}{16} \frac{y^2}{\eta} \int_0^\infty \frac{g_Y(r_{12})}{r_{12}^4} dr_{12}, \quad (4.3.13a)$$

$$F_3/(N k T) = \frac{9}{32} \frac{y^3}{\eta} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} \frac{1 + \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3}{r_{12}^2 r_{13}^2 r_{23}^2} g_Y(r_{12}, r_{13}, r_{23}) dr_{23} dr_{13} dr_{12} \quad (4.3.13b)$$

kifejezéseket kapjuk, ahol $g_Y(r_{12})$ a referencia rendszer pár-, $g_Y(r_{12}, r_{13}, r_{23})$ a referencia rendszer három-részecske korrelációs függvénye és α_i az 1, 2, 3 részecskék alkotta háromszög i részecskénél levő belső szöge. Mivel a (4.3.12) sor lassan konvergál, a Larsen [La77] és Rushbrook [Ru73] szerint bevált

$$F_{DYF} = F_{YF}^{MSA} + \frac{F_2}{1 - F_3/F_2} \quad (4.3.14)$$

Padé-közelítést használjuk az első három perturbációs tagra.

4.3.3. A számítások és a szimuláció részletei

Számításaink során formailag a (2.1.) táblázatban leírtakkal megegyező redukált egységeket használtunk, ahol σ és ε a Yukawa kölcsönhatás paramétereit jelentik.

Hogy mindkét elmélet és a szimuláció szerint is ki tudjunk választani kritikus nyomás alatti és feletti nyomásokat, meghatároztuk az egyes elméletek szerinti kritikus mennyiségeket, ezek a (4.2.) táblázatban foglaltuk össze.

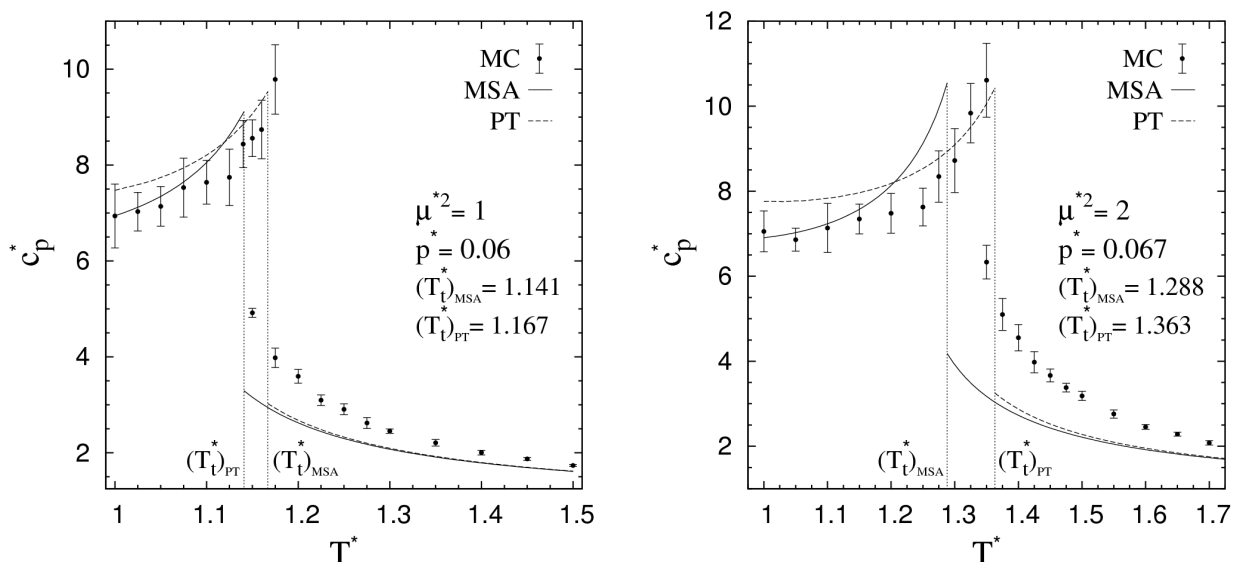
4.2. táblázat: A $\lambda \sigma = 1.8$ paraméterű DYF kritikus mennyiségei néhány dipóluserősségen MSA és perturbációelmélettel (PT) számítva:

μ^{*2}	p_c^*		T_c^*		ρ_c^*	
	MSA	PT	MSA	PT	MSA	PT
0	0.1452	0.1395	1.252	1.237	0.3193	0.3202
1	0.1467	0.1559	1.321	1.360	0.3086	0.3150
2	0.1433	0.1736	1.453	1.580	0.2844	0.2997

A MC szimulációkat egységesen 512 részecskét tartalmazó kocka alakú, periodikus határfeltételekkel ellátott cellával végeztük. A SM modell vizsgálatánál nyert tapasztalataink szerint a jelentős számítási erőforrásigényt növelő részecskeszám emelés erről a részecskeszámról már nem eredményez jelentős mennyiségi és szórásbeli változást a hőkapacitás eredményekben. A hosszútávú kölcsönhatásoknál a „minimum image” módszer szerint jártunk el fél cellaél hosszúságú levágási sugár és korrekciók alkalmazásával. A dipólus-dipólus kölcsönhatás hosszútáv-korrekcióját vezető

peremfeltételű reakció-tér módszerrel vettük figyelembe. A szimulációkat a részecskék HCP rács pontjain való véletlenszerű elhelyezésével nyert kezdőállapotból indítottuk, az első, NpT esetben 8×10^5 , NVT esetben 5×10^5 MC ciklusban mintavételezés nem történt, ezen ciklussorozat kezdő nagyobb hányadában a MC paraméterek lettek úgy újraskálázva, hogy az elmozdulási kísérletek $\sim 45\%$ -a, a részecskeszámnyi elmozdítási kísérletre jutó térfogat-változtatási kísérletek közül átlagosan 30% legyen elfogadva. A további, NpT esetben 8×10^6 , NVT esetben 2×10^6 MC ciklus minden ötödikéből egy konfiguráció járult hozzá a várható értékek kiszámításához. Az eredményeket és azok szórásait gőz fázis esetében egy szimuláció 10 részeredményéből, folyadék fázisnál 10 szimuláció eredményéből számítottuk. A DYF folyadék fázisú rendszereknél a merev mag miatt az NpT szimuláció energia és a sűrűség szórása viszonylag nagy, még nagyobb szórást okozva az ezek fluktuációjából számított hőkapacitásnál, ezért van szükség a szokásosnál jóval több konfiguráció előállítására.

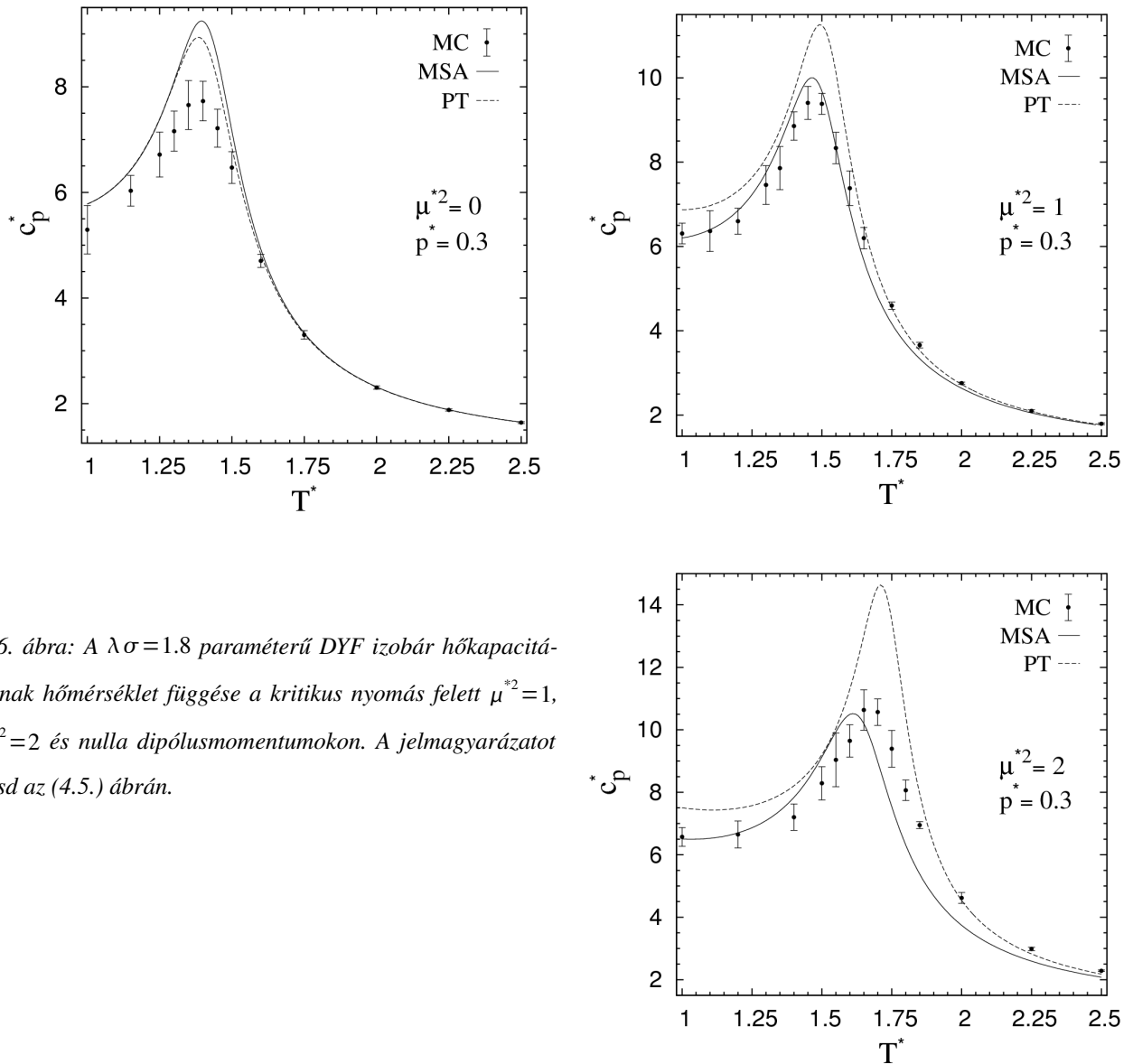
A kritikus nyomás alatt $\mu^{*2}=1$ dipóluserősség mellett $p^*=0.06$ nyomáson és $\mu^{*2}=2$ dipóluserősség mellett $p^*=0.067$ nyomáson számítottuk ki az izobár hőkapacitásokat a fázisátmeneti hőmérsékletek környezetében (4.5. ábra). Egymáshoz közeli nyomáson és megegyező dipóluserősségen a SM folyadék hőkapacitás értékeinek és a fázisátmeneti hőmérsékleten a két fázis hőkapacitása közötti ugrásszerű különbségnek az eltérése 20% - 50% a DYF rendszernél kapott értékekhez képest, és a különbség a hőmérséklet növekedésével csökken.



4.5. ábra: A $\lambda\sigma=1.8$ paraméterű DYF izobár hőkapacitásának hőmérséklet függése a kritikus nyomás alatt $\mu^{*2}=1$ és $\mu^{*2}=2$ dipólusmomentumokon. A $(T_t^*)_{MSA}$ az MSA-, $(T_t^*)_{PT}$ a perturbáció elmélettel számított fázisátmeneti hőmérsékletek, ezeket függőleges szaggatott vonalak jelölik. A szimbólumok a szimulációval, a vonal az MSA- és perturbáció elmélettel kapott eredményeket tüntetik fel.

A $\mu^{*2}=1$ dipóluserősségen és $p^*=0.06$ nyomáson az MSA elméletben csak az $y_0=1$ körüli sorfejtéssel számítottuk a szabadenergiát. Az MSA elmélet szerint $T_i^*=1.141$, a perturbációelmélet szerint $T_i^*=1.167$, a GEMC szimuláció eredményei alapján becsülve $T_i^*\approx 1.15$ volt a fázisátmeneti hőmérséklet.

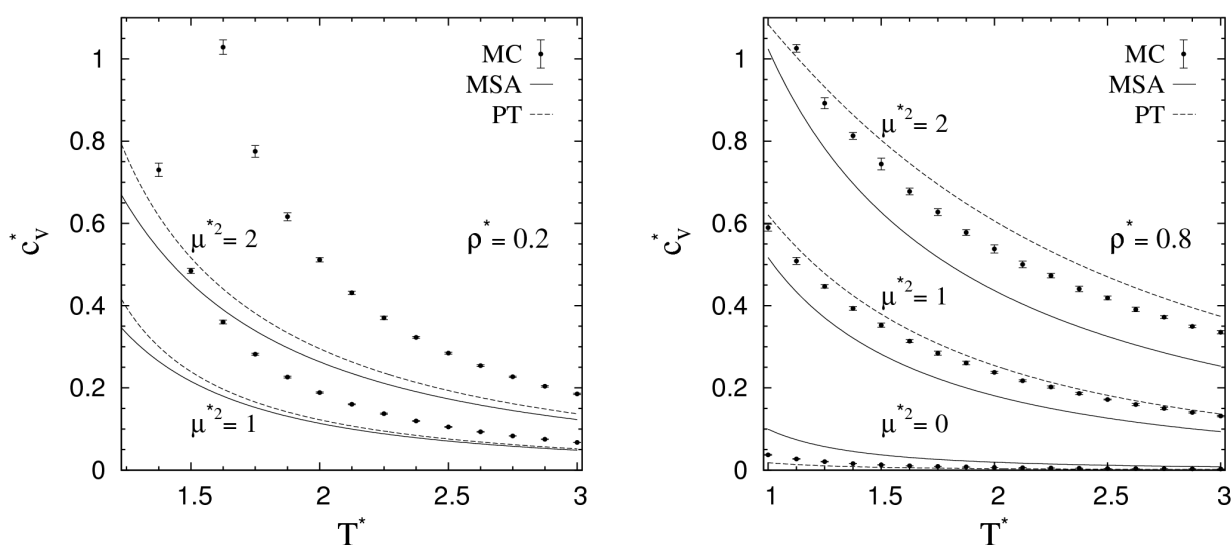
A $\mu^{*2}=2$ dipóluserősségen és $p^*=0.067$ nyomáson az MSA elméletben folyadék állapotokban $T^*<1.3$ hőmérsékletekre az $y_0=2$ körüli, gőz állapotokban pedig az $y_0=1$ körüli sorfejtéssel számítottuk a szabadenergiát. Az MSA elmélet szerint $T_i^*=1.288$, a perturbációelmélet szerint $T_i^*=1.363$ volt a fázisátmeneti hőmérséklet, a GEMC szimuláció eredményeit tekintve $T_i^*\approx 1.35$ értéket becsülhattunk.



4.6. ábra: A $\lambda\sigma=1.8$ paraméterű DYP izobár hőkapacitásának hőmérséklet függése a kritikus nyomás felett $\mu^{*2}=1$, $\mu^{*2}=2$ és nulla dipólusmomentumokon. A jelmagyarázatot lásd az (4.5.) ábrán.

A kritikus nyomás feletti $p^*=0.3$ nyomáson a $T^* \in [1; 2.5]$ hőmérséklet intervallumban vizsgáltuk az izobár hőkapacitást az említett két- és nulla dipóluserősségen (4.6. ábra). A $\mu^{*2}=2$ dipóluserősségen a $T^* < 1.3$ hőmérsékleteken a MSA szabadenergia $y_0=2$ körüli, minden más esetben az $y_0=1$ körüli sorfejtésével számoltunk. Az elméleti görbék lokális maximumai a szimulációval összhangban a kritikus pont közelségét jelzik a fázisdiagramon, ahogyan azt a SM modellnél is megfigyelhettük. A kritikus pontban az izobár hőkapacitásnak szingularitása van.

Az izochor hőkapacitásokat egy gőz állapotnak megfelelő kisebb $\rho^*=0.2$ és egy folyadék állapotnak megfelelő nagyobb $\rho^*=0.8$ sűrűségen vizsgáltuk meg a korábbi dipóluserősségeken (4.7. ábra). A $\mu^{*2}=2$ esetben az MSA szabadenergiát $T^* < 1.67$ hőmérsékleteken $y_0=2$ körül fejtettük sorba, másként az előzőek szerint jártunk el.



4.7. ábra: A $\lambda \sigma = 1.8$ paraméterű DYF izochor hőkapacitásának hőmérséklet függése a kis és nagy folyadéksűrűségen $\mu^{*2}=1$, $\mu^{*2}=2$ és nulla dipólusmomentumokon. A jelmagyarázatot lásd az (4.5.) ábrán.

A kritikus nyomás alatti izobár hőkapacitás szimulációval kapott értékei folyadék fázisban alacsony hőmérsékleten az MSA elmélet, magasabb, a fázisátmenethez közeli hőmérsékleten a perturbációelmélet értékeivel egyeznek jól. Gőz fázisban az egyes elméletek által kapott értékek alig különböznek, ezek viszont a fázisátmenethez közeli hőmérsékleteken jelentősen (20–30%-kal) kisebbek a szimuláció eredményeinél, a relatív eltérés csak a $\mu^{*2}=1$ esetnél mérséklődik a hőmérséklet növekedésével a vizsgált hőmérséklet tartományokon.

A kritikus nyomás feletti izobár hőkapacitások szimulációval kapott értékei általában az MSA elmélet értékeit követik, a lokális maximumnál és nem magas hőmérsékleten ezek elég jól

egyeznek. Magas hőmérsékleten az MSA és perturbációelméletek hőkapacitás értékei kicsit és egyre kevésbé térnek el egymástól, itt viszont a szimuláció eredményei a perturbációelmélet eredményeihez esnek nagyon közel.

Az izochor hőkapacitások tekintetében alacsony $\rho^*=0.2$ sűrűségen nagyon eltérnek az elmélet és a szimuláció eredményei, a relatív eltérés ugyan magas hőmérsékleten mérséklődik, de ott is 30% körül van. Sokkal jobb a helyzet nagy $\rho^*=0.8$ sűrűségen, az MSA és a perturbációelmélet értékeinek eltérése viszonylag nagy, de a szimuláció és a perturbációelmélet eredményei jól egyeznek.

4.4. A merev mag izobár hőkapacitás járuléka

A vizsgált dipoláris folyadékmodelleknél az elméleti leírásaink hőkapacitás eredményei kisebb-nagyobb, de számottevő mértékben eltértek a szimulációk eredményeitől. Azokban a speciális esetekben, amikor a dipólus-dipólus kölcsönhatás nem volt jelen az apoláris kölcsönhatások mellett (LJ rendszer [Fi87][Bo96], (2.) fejezet, Yukawa rendszer (4.3.) fejezet), az elméletek elég sikeresnek mondhatók. Feltételezhetjük, hogy az eltérések javarészt az alkalmazott perturbációs számítások dipoláris járulékainak köszönhetők.

Ebben a fejezetben megvizsgáljuk, hogy a kemény mag jellegű apoláris kölcsönhatásokra kifejlesztett állapotegyenletek, a Yukawa kölcsönhatásnál is megjelenő merevgömbök és a merev szferikus hengerek esetében mennyire pontos hőkapacitás eredményeket szolgáltatnak.

A a merevgömbök és merev szferikus hengerek izobár hőkapacitásait a kompresszibilitás állapotegyenletből származtatva határozzuk meg [Sz91]. A merev konvex testek (HCB) izobár hőkapacitása [Sz91]:

$$C_p/(Nk) = Z^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial \eta} \right)^{-1}_{\beta}, \quad (4.4.1)$$

ahol η a térfogat kitöltési tényező.

A HCB kompresszibilitás állapotegyenleteire számos formulát vezettek le. Az elméletek többsége a kompresszibilitásra általánosan a

$$Z = \frac{1 + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3}{(1-\eta)^3} \quad (4.4.2)$$

alakú állapotegyenletet adja, ahol az A , B , C együtthatók az

$$\alpha = R_c S_c / (3 V_c) \quad (4.4.3)$$

gömbtől való eltérés mértékét jellemző paraméterrel fejezhető ki, ahol $4\pi R_c$, S_c és V_c a HCB átlagos görbülete, felszíne és térfogata. Az együtthatókat néhány elméletre a (4.3.) táblázatban foglaltuk össze.

4.3. táblázat: A HCB rendszerekre származtatott kompresszibilitás állapotegyenletek együtthatói:

Állapotegyenlet	A	B	C
Percus-Yevick [Re59]	1	1	0
Carnahan-Starling [Ca69]	1	1	-1
Gibbons [Gi69]	$3\alpha - 2$	$3\alpha^2 - 3\alpha + 1$	0
Boublík [Bo75]			$-\alpha^2$
Nezbeda [Ne76]		$\alpha^2 + \alpha - 1$	$-5\alpha^2 + 4\alpha$

Az α paraméter kiszámításához szükséges konstansok merev szferikus hengerek esetén [Bo76]:

$$R_c = \frac{1}{4}(\gamma + 1)\sigma, \quad (4.4.4)$$

$$S_c = \gamma \pi \sigma^2, \quad (4.4.5)$$

$$V_c = \frac{1}{12}(3\gamma - 1)\pi \sigma^3, \quad (4.4.6)$$

ahol σ a henger és a záró félgömbök átmérője, $\gamma \sigma$ a test hossza.

Szimulációval NpT sokaságon a (2.1.7) fluktuációs formulával határoztuk meg az izobár hőkapacitásokat. A szferikus hengerek ρ távolsága a hengerek tengelyét alkotó szakaszok a szimulációs cella periodikus határfeltételeinek figyelembevételével vett r távolságával adható meg:

$$\rho = \begin{cases} r - \sigma & r > \sigma \\ 0 & r \leq \sigma \end{cases}. \quad (4.4.7)$$

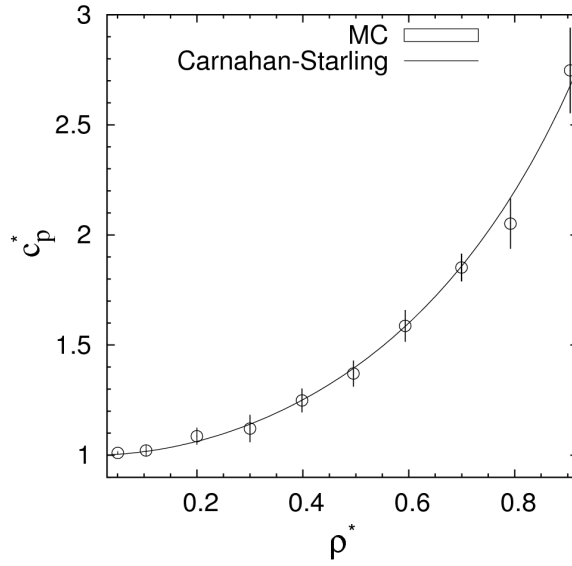
Két szakasz távolságának meghatározására a Vega és munkatársai által kifejlesztett algoritmust [Ve94] alkalmaztuk. Az eredeti távolságszámító módszer apró javításra szorult, mivel közel párhuzamos esetekben nem rendelkezett a távolság szimmetrikus tulajdonságával.

4.4.1. Eredmények

Merevgömbökre $N=512$ részecskét tartalmazó cellával végeztünk szimulációkat. A HCP rácson kialakított kezdeti konfigurációt követő 5×10^5 mintavételezés nélküli MC ciklus után $8 \times 10^6 - 16 \times 10^6$ MC ciklus minden ötödikében történt mintavételezés. A kapott $\rho^* = \rho \sigma^3$ redukált részecskeszám sűrűségeket és $c_p^* = C_p / (N k)$ redukált izobár hőkapacitásokat a (4.8.) ábrán mutatjuk be.

Látható, hogy a Carnahan-Starling állapotegyenletből a (4.4.1) összefüggés alapján számított hőkapacitás nagyon jól egyezik a szimuláció eredményeivel, amiből arra következtethetünk, hogy a DYF elméleti úton kapott izobár hőkapacitásait a nem a merevmag járuléka rontja el, a szimuláció eredményeitől való eltéréssel leginkább a dipoláris járulékok okolhatók.

Nagyobb sűrűségeken a szimulációval nyert izobár hőkapacitás értékeknek a sokkal több mintavétel ellenére nagy szórása van, ami magyarázható azzal, hogy a sűrű HCB rendszerekben gyakoriak az átlapolódással járó konfiguráció előállítási kísérletek, így az állapottér (konfigurációk) bejárása egyenetlenebb lesz. Ez a nagy szórás a DYF modellre kapott eredményekben is megjelenik.



4.8. ábra: A merevgömbök izobár hőkapacitása a ρ^* redukált részecskeszám sűrűség függvényében. A görbe a Carnahan-Starling állapotegyenletből, a szimbólumok MC szimulációval számított értékeket jelölnek.

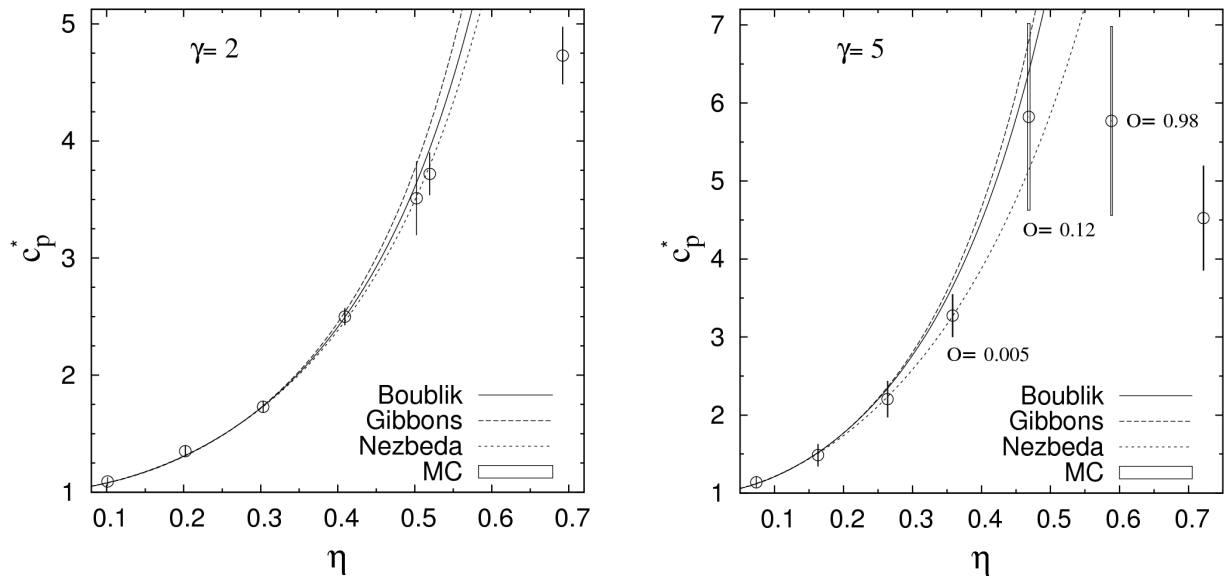
A szferikus hengerekre $N=480$ részecskét tartalmazó szimulációs cellával végeztünk szimulációkat. A kezdeti konfigurációban a részecskék tökéletes HCP kristály rácspontjaiban helyezkedtek el, hossz tengelyük kezdetben a hasáb alakú szimulációs cella leghosszabb élével volt párhuzamos. A $\gamma=2$ részecskehossz aránynál $1 : 1.08 : 1.36$, a $\gamma=5$ esetben $1 : 1.08 : 3.61$ volt a cella élhosszainak rögzített aránya. A mintavételezést a merevgömböknél leírtak szerint végeztük, az izobár hőkapacitást ugyanúgy redukáltuk.

A szimulációval és a (4.3.) táblázatban felsorolt elméletekkel kapott térfogat-kitöltési tényező – hőkapacitás értékeket a (4.9.) ábrán mutatjuk be. Az elmélet és a szimuláció eredményei jól egyeznek, a hőkapacitás szórása a kitöltési tényező növekedésével szintén, de a korábbi magyarázatnak megfelelően a részecskék nyújtottságával arányosan és nagyobb mértékben nő.

A $\gamma=5$ esetben a $0.5 < \eta < 0.6$ térfogat-kitöltési tényező tartományban a rendezetlen fázisból nematikus fázisba történő átmenet figyelhető meg, amit a hőkapacitás visszaesése mellett a

$$O = \frac{3}{2} \left\langle \text{Tr} \left[\frac{1}{2N} \sum_i^N (3 \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_i - \mathbf{I}) \right]^2 \right\rangle \quad (4.4.8)$$

rendparaméter nulla körüli értékről egy körüli értékre növekedése is mutat, ahol \mathbf{e}_i az i részecske tengelyének egységvektora.



4.9. ábra: A $\gamma=2$ (bal-) és $\gamma=5$ (jobb oldal) hosszúsági arányú szferikus hengerek izobár hőkapacitása a térfogat-kitöltési tényező függvényében. A görbék különböző állapotegyenletekből származtatott, a szimbólumok MC szimulációval kapott eredményeket jelölnek.

5. Stockmayer folyadékok diffúziós együttthatójának dipólusmomentum függése

Mind a ferrokolloidok és elektorreológiai folyadékok stabilitásának és mechanikai tulajdonságainak egyik fontos jellemzője a részecskék diffúziójának mértéke. A ferrokolloidok leírására is alkalmazható paraméter tartományban vizsgáltuk a Stockmayer folyadékok diffúziós együttthatóját kis $\mu^{*2} \leq 4$ dipóluserősségekre. A diffúziós együttthatót MD szimulációval az

$$6Dt = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (5.1)$$

Einstein-összefüggéssel számítottuk ki úgy, hogy a $(t, \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle / 6)$ pontokra legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva origón áthaladó egyenest illesztettük, amelynek a meredeksége adta a D együttthatót. A $\langle \rangle$ zárójelpár a részecskékre t időpontban vett átlagot jelöli.

5.1. A konstans kinetikus hőmérsékletű dinamika állapotegyenleteinek megoldása „leap frog” módszerrel

A szimulációban a Singer és munkatársai által alkalmazott formalizmus [Si77] és a Fincham-féle megoldás [Fi84] felhasználásával a konstans kinetikus hőmérsékletű dinamika [Al87-230.o.]

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v} , \quad (5.1.1a)$$

$$\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{f} / m - \xi \mathbf{v} \quad (5.1.1b)$$

haladó mozgást és a

$$\dot{\mathbf{e}} = \mathbf{u} , \quad (5.1.2a)$$

$$\dot{\mathbf{u}} = \mathbf{g}^\perp / I + \lambda \mathbf{e} - \xi \mathbf{u} \quad (5.1.2b)$$

lineáris molekulák forgó mozgását leíró egyenleteit [Al87- 91.o.] „leap frog” algoritmussal oldottuk meg:

$$\mathbf{v}_{+1/2} = \mathbf{v}_{-1/2} + \delta t \dot{\mathbf{v}} , \quad (5.1.3a)$$

$$\mathbf{r}_+ = \mathbf{r} + \delta t \mathbf{v}_{+1/2} , \quad (5.1.3b)$$

$$\mathbf{u}_{+1/2} = \mathbf{u}_{-1/2} + \delta t \dot{\mathbf{u}} , \quad (5.1.3c)$$

$$\mathbf{e}_+ = \mathbf{e} + \delta t \dot{\mathbf{e}}_{+1/2} , \quad (5.1.3d)$$

ahol \mathbf{e} a dipólusmomentum egységvektora, $\mathbf{e} \times \mathbf{u} = \boldsymbol{\omega}$ és I a dipólusmomentum vektor forgási szögsebessége és ehhez a forgáshoz rendelhető, a részecske középpontjára vonatkoztatott tehetetlenségi nyomaték, m egy részecske tömege. Az időfüggés jelölésénél a jobb áttekinthetőség

kedvéért a $X(tY\delta t) \rightarrow X_Y$, $X(t) \rightarrow X$ rövidítéseket alkalmazzuk, pl. a (5.1.3b) megfelel a $\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t+1/2\delta t)$ kifejezésnek.

A $\mathbf{g}^\perp = \mathbf{g} - (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e})\mathbf{e}$ mennyiség a részecskére ható forgatónyomatékból származik:

$$\mathbf{e} \times \mathbf{g} = \boldsymbol{\tau} . \quad (5.1.4)$$

A forgatónyomaték a dipólus-dipólus kölcsönhatás esetén:

$$\boldsymbol{\tau}_{ij} = -\mu^2 \mathbf{e}_i \times \mathbf{T}_{ij} \mathbf{e}_j . \quad (5.1.5)$$

A Stockmayer folyadék j részecskéje a LJ és a dipólus-dipólus kölcsönhatásban fellépő erők összegével hat az i részecskére:

$$\mathbf{f}_{ij} = \mathbf{f}_{ij}^{LJ} + \mathbf{f}_{ij}^{dd} , \quad (5.1.6)$$

ahol

$$\mathbf{f}_{ij}^{LJ} = (24\epsilon/r_{ij}^2) \left(2(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6 \right) \mathbf{r}_{ij} , \quad (5.1.7)$$

$$\mathbf{f}_{ij}^{dd} = \frac{3\mu^2}{r_{ij}^5} \left(\left(\mathbf{e}_i \left[1 - 5 \frac{\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right] \mathbf{e}_j \right) \mathbf{r}_{ij} + (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{e}_i + (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{e}_j \right) . \quad (5.1.8)$$

A (5.1.1b), (5.1.2b) egyenletekben szereplő ξ kényszer függvény a kinetikus hőmérséklet állandóságára vonatkozó

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum_i m v_i^2 + I \dot{\omega}_i^2 = \sum_i m \dot{\mathbf{v}}_i \cdot \mathbf{v}_i + I \dot{\boldsymbol{\omega}}_i \cdot \boldsymbol{\omega}_i = 0 \quad (5.1.9)$$

összefüggésből, a mozgásegyenletekből, és \mathbf{u} definíciójából adódik:

$$\xi = \frac{\sum_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{f}_i + \sum_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{g}_i^\perp}{m \sum_i |\mathbf{v}_i|^2 + I \sum_i |\mathbf{u}_i|^2} . \quad (5.1.10)$$

A λ merevségi kényszer $\mathbf{e} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{e} \cdot \dot{\mathbf{e}} = 0$, $\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}^\perp = 0$ azonosságok, a (5.1.2b) mozgásegyenlet, a (5.1.3c) „leap frog” lépés és a

$$\mathbf{u} = \frac{1}{2} (\mathbf{u}_{+1/2} + \mathbf{u}_{-1/2}) \quad (5.1.11)$$

Verlet-formula felhasználásával kapjuk:

$$\lambda \delta t = -2 \mathbf{u}_{-1/2} \cdot \mathbf{e} . \quad (5.1.12)$$

Ez a megoldás a nem kanonikus impulzuseloszlás mellett a kanonikus sokaság konfigurációs tulajdonságait eredményezi. Ezzel a módszerrel egyszerű, elegendő pontosságú és kis számítási igényű formulák származtathatók, és a diffúziós együttható meghatározásához csak a rendszer pillanatnyi konfigurációira van szükségünk.

A minimalizált számítási igényű algoritmus lépéseinek előállításához a (5.1.3b) és (5.1.3d) lépések mellett a (5.1.1b) és (5.1.2b) mozgásegyenletekből, a (5.1.3a) és (5.1.3c) lépésekből és a

(5.1.12) egyenletből nyerhető, idő szerinti deriváltakat nem tartalmazó lépésekből indulunk ki:

$$\mathbf{v}_{+1/2} = \mathbf{v}_{-1/2} + \delta t (\mathbf{f}/m - \xi \mathbf{v}), \quad (5.1.13a)$$

$$\mathbf{u}_{+1/2} = \mathbf{u}_{-1/2} + \delta t \mathbf{g}^\perp / I - 2(\mathbf{u}_{-1/2} \cdot \mathbf{e})\mathbf{e} - \delta t \xi \mathbf{u}. \quad (5.1.13b)$$

A δt időlépéssel való szorzás elkerüléséhez a következő, az utolsó kivételével helyzetváltozást megadó mennyiségeket vezetjük be:

5.1. táblázat: Az időlépéssel való szorzás elkerüléséért bevezetett mennyiségek:

$\mathbf{b} = \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{f}$	$\mathbf{w} = \delta t \mathbf{v}$	$\mathbf{h} = \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{g}^\perp$	$\mathbf{y} = \delta t \mathbf{u}$	$\zeta = \frac{1}{2} \delta t \xi$
--	------------------------------------	--	------------------------------------	------------------------------------

Ekkor az állandó kinetikus hőmérséklet kényszer már dimenzió nélküli együttthatója:

$$\zeta = \frac{\sum_i \mathbf{w}_i \mathbf{b}_i + \sum_i \mathbf{y}_i \mathbf{h}_i}{m \sum_i |\mathbf{w}_i|^2 + I \sum_i |\mathbf{y}_i|^2}. \quad (5.1.14)$$

A (5.1.13a), (5.1.13b) lépések új alakja az (5.1.) táblázatbeli bevezetett mennyiségekkel:

$$\mathbf{w}_{+1/2} = \mathbf{w}_{-1/2} + 2\mathbf{b}/m - 2\zeta \mathbf{w}, \quad (5.1.15a)$$

$$\mathbf{y}_{+1/2} = \mathbf{y}_{-1/2} + 2\mathbf{h}/I - 2(\mathbf{y}_{-1/2} \cdot \mathbf{e})\mathbf{e} - 2\zeta \mathbf{y}. \quad (5.1.15b)$$

Ezek az egyenletek nem értékelhetők ki iteratív módon a \mathbf{w} és \mathbf{y} explicit és ζ függvénybeli implicit előfordulása miatt, ezért bevezetjük a

$$\mathbf{q}_w = \mathbf{w}_{-1/2} + \mathbf{b}/m, \quad (5.1.16a)$$

$$\mathbf{q}_y = \mathbf{y}_{-1/2} + \mathbf{h}/I - (\mathbf{y}_{-1/2} \cdot \mathbf{e})\mathbf{e} \quad (5.1.16b)$$

mennyiségeket, amelyek, a (5.1.15a) és (5.1.15b) lépések és a (5.1.11) és $\mathbf{v} = \frac{1}{2}(\mathbf{v}_{+1/2} + \mathbf{v}_{-1/2})$ Verlet-formulák felhasználásával a

$$\mathbf{w} = \frac{1}{1+\zeta} \mathbf{q}_w, \quad (5.1.17a)$$

$$\mathbf{y} = \frac{1}{1+\zeta} \mathbf{q}_y \quad (5.1.17b)$$

összefüggésekhez jutunk, melyek segítségével felírható:

$$\sum_i (\mathbf{w}_i \mathbf{b}_i + \mathbf{y}_i \mathbf{h}_i) = \frac{1}{1+\zeta} \sum_i (\mathbf{q}_{wi} \mathbf{b}_i + \mathbf{q}_{yi} \mathbf{h}_i), \quad (5.1.18a)$$

$$m \sum_i |\mathbf{w}_i|^2 + I \sum_i |\mathbf{y}_i|^2 = \frac{1}{(1+\zeta)^2} \left(m \sum_i |\mathbf{q}_{wi}|^2 + I \sum_i |\mathbf{q}_{yi}|^2 \right). \quad (5.1.18b)$$

A két egyenlet hányadosaként egy

$$Q = \frac{\sum_i (\mathbf{q}_{wi} \mathbf{b}_i + \mathbf{q}_{yi} \mathbf{h}_i)}{m \sum_i |\mathbf{q}_{wi}|^2 + I \sum_i |\mathbf{q}_{yi}|^2} \quad (5.1.19)$$

menyiséget kapunk, ami az állandó kinetikus hőmérséklet kényszer együtthatójával a

$$\frac{1}{1+\zeta} = 1 - Q \quad (5.1.20)$$

kapcsolatban van. A (5.1.15a) és (5.1.15b) lépések immár iteratív alakját kapjuk a (5.1.20), (5.1.17a) és (5.1.17b) formulákból kifejezve:

$$\mathbf{w}_{+1/2} = 2(1-Q)\mathbf{q}_w - \mathbf{w}_{-1/2}, \quad (5.1.21a)$$

$$\mathbf{y}_{+1/2} = 2(1-Q)\mathbf{q}_y - \mathbf{y}_{-1/2}. \quad (5.1.21b)$$

Az algoritmus kiértékelési sorrendjét a $\{\mathbf{w}_{-1/2}, \mathbf{y}_{-1/2}, \mathbf{r}, \mathbf{e}\}$ kezdőfeltételekből a \mathbf{b} erő jellegű és \mathbf{h} forgatónyomaték jellegű mennyiségek meghatározása után a (5.1.16a), (5.1.16b), (5.1.19), (5.1.21a), (5.1.21b) és a (5.1.) táblázatbeli bevezetett mennyiségekkel felírt (5.1.3b) és (5.1.3d) lépések

$$\mathbf{r}_+ = \mathbf{r} + \mathbf{w}_{+1/2}, \quad (5.1.22a)$$

$$\mathbf{e}_+ = \mathbf{e} + \mathbf{y}_{+1/2} \quad (5.1.22b)$$

alakjának végrehajtása jelenti. Természetesen a dipólus elfordulásra és a helyváltoztatásra irányuló lépéspárok sorrendje felcserélhető. A $\mathbf{y}_{\pm 1/2}$, \mathbf{q}_y és \mathbf{e} mennyiségek már dimenzió nélküliek, így együtt használhatók a rendszert kvalitatíven jellemző redukált mennyiségekkel ((5.2.) és (5.3.) táblázatok).

5.2. táblázat: A SM folyadékok MD szimulációban használt redukált mennyiségei:

Idő	Erő	Sebesség	Tehetetlenségi nyomaték	Forgási sebesség	Dipólusmomentum
$t^* = t \sqrt{\varepsilon I / (m \sigma^2)}$	$\mathbf{f}^* = \mathbf{f} \sigma / \varepsilon$	$\mathbf{v}^* = \mathbf{v} \sqrt{m / \varepsilon}$	$I^* = I / (m \sigma^2)$	$\mathbf{u}^* = \mathbf{u} \sqrt{m \sigma^2 / \varepsilon}$	$\mu^* = \mu / \sqrt{\varepsilon \sigma^3}$

5.3. táblázat: Az időlépéssel való szorzás elkerülésére bevezetett mennyiségek redukált alakja, ahol \mathbf{E}^* a részecskére ható helyi térerősség:

$\mathbf{b}^* = \frac{1}{2} \delta t^{*2} \mathbf{f}^*$	$\mathbf{w}^* = \delta t^* \mathbf{v}^*$	$\mathbf{h}^* = \frac{1}{2} \delta t^{*2} \mathbf{g}^{\perp*}$	$\mathbf{y} = \delta t^* \mathbf{u}^*$	$\mathbf{g}^{\perp*} = \mu^* \mathbf{E}^* - (\mu^* \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e}$
---	--	--	--	---

A részecskére ható helyi térerősség dipólus-dipólus kölcsönhatás esetén:

$$\mathbf{E}_i^* = - \sum_{j \neq i} \mathbf{T}_{ij}^* (\mu^* \mathbf{e}_j). \quad (5.1.23)$$

Az állandó kinetikus hőmérsékletű dinamika mozgásegyenleteinek „leap frog” módszerrel

történő megoldását redukált mennyiségekkel kifejezve a (5.4.) táblázat foglalja össze.

A diffúziós együtthatót a (5.2.) táblázat alapján redukált mennyiségként adjuk meg:

$$D^* = D \sqrt{m / (\varepsilon \sigma^2)}. \quad (5.1.24)$$

5.4. táblázat: „Leap frog” módszer redukált mennyiségekkel az állandó kinetikus hőmérsékletű dinamikára:

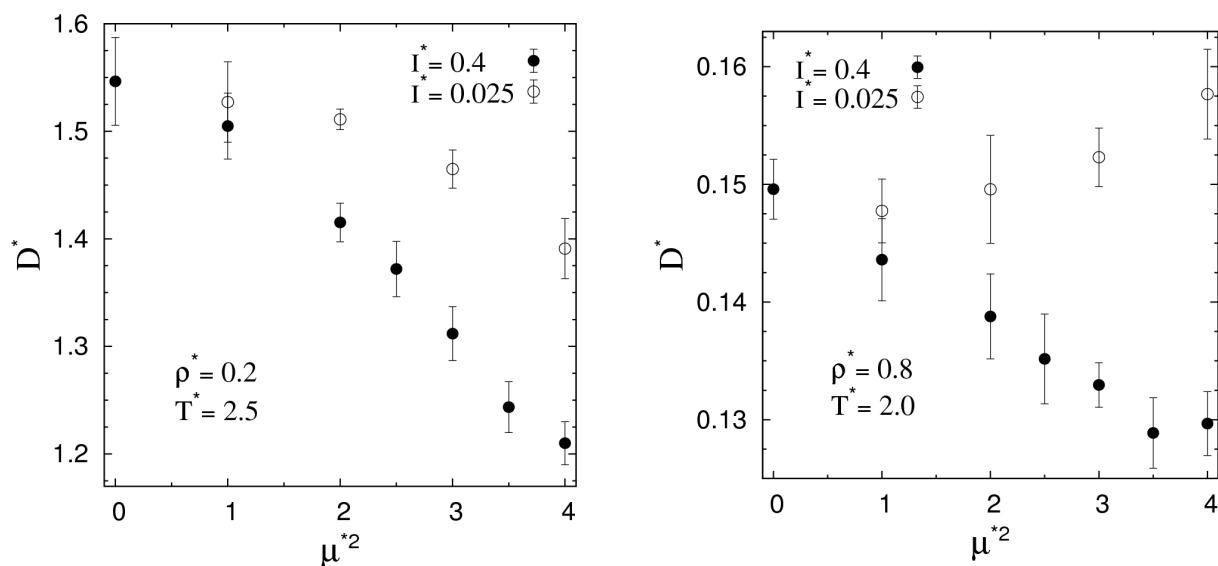
$\mathbf{q}_w^* = \mathbf{w}_{-1/2}^* + \mathbf{b}^*$	$\mathbf{q}_y = \mathbf{y}_{-1/2} + \mathbf{h}^* / I^* - (\mathbf{y}_{-1/2} \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e}$
$Q = \frac{\sum_i (\mathbf{q}_{wi}^* \mathbf{b}_i^* + \mathbf{q}_{yi} \mathbf{h}_i^*)}{\sum_i \mathbf{q}_{wi}^* ^2 + I^* \sum_i \mathbf{q}_{yi} ^2}$	
$\mathbf{w}_{+1/2}^* = 2(1-Q) \mathbf{q}_w^* - \mathbf{w}_{-1/2}^*$	$\mathbf{y}_{+1/2} = 2(1-Q) \mathbf{q}_y - \mathbf{y}_{-1/2}$
$\mathbf{r}_+^* = \mathbf{r}^* + \mathbf{w}_{+1/2}^*$	$\mathbf{e}_+ = \mathbf{e} + \mathbf{y}_{+1/2}$

5.2. Eredmények

A Stockmayer folyadékok gőz-folyadék fázisegyensúlyi görbéit [Wi97a] figyelembe véve a $T^* > 2$ hőmérséklet tartomány tekinthető alacsony $\mu^{*2} \leq 4$ dipólusmomentumokon állandó térfogatú homogén rendszerek szempontjából izotropnak. A számításainkat az említett dipólusmomentum tartományban $N = 1000$ részecskeszámmal $I^* = 0.04$ (tömör gömb) és $I^* = 0.025$ tehetetlenségi nyomatékokra egy alacsonyabb $\rho^* = 0.2$ sűrűségen és $T^* = 2.5$ hőmérsékleten és egy nagyobb $\rho^* = 0.8$ sűrűségen végeztük. Az időlépés $\delta t^* = 0.004$, az összes iterációk száma 1.1×10^6 volt, ebből az első 10^5 lépést az egyensúlyi konfiguráció-tartományba jutásra fordítottuk, és ezalatt a sebességeket a megkívánt kinetikus hőmérsékletnek megfelelően újraskáláztuk. Egy diffúziós együtthatót 10 szimulációból egyenes illesztéssel kapott diffúziós együtthatók átlaga és ezekből számított szórás eredményezett. A dipólus-dipólus kölcsönhatás forgatónyomatékban megjelenő hosszútáv-korrekcióját reakcióter módszerrel kezeltük a szokásos periodikus határfeltételek és a „minimum image” módszer alkalmazása mellett. Eredményeinket a (5.1.) ábra és a (5.5.) táblázat mutatja be. Az irodalomban található [Me02], LJ folyadékokra számított diffúziós együttható az általunk $\mu^{*2} = 0$ esetben kapott értékkel szóráson belül egyezik.

Kis sűrűségen a vizsgált dipólusmomentum tartományon belül a diffúziós együttható a dipólusmomentum növekedésével csökken és értéke nagyobb tehetetlenségi nyomaték mellett alacsonyabb. A kevésbé forgékony dipólusmomentummal rendelkező részecskék között tehát

átlagosan erősebb dipólus-dipólus kötés (kölsönhatás) tud kialakulni jobban gátolva a részecskék mozgékonyágát.



5.1. ábra: A $\rho^* = 0.2$ sűrűségű, $T^* = 2.5$ hőmérsékletű (bal-) és a $\rho^* = 0.8$ sűrűségű, $T^* = 2.0$ hőmérsékletű (jobb oldal) Stockmayer folyadék diffúziós együtthatójának függése a dipólus erősségtől kis dipólusmomentumok esetén. A szimbólumok MD szimulációk eredményeit jelölik, a tömör szimbólum az $I^* = 0.4$, az üres az $I^* = 0.025$ tehetetlenségi nyomatékkal rendelkező részecskékből álló rendszerre kapott eredményeket ábrázol.

Nagy sűrűségen a nagyobb tehetetlenségi nyomaték esetén a diffúziós együttható a dipólusmomentum növekedésével szintén csökken, viszont a kisebb tehetetlenségi nyomaték esetén ugyan enyhén, de fordított tendencia figyelhető meg. A sűrű rendszerben az egymáshoz nagyon közel elhelyezkedő részecskék általában a dipóluserősség növekedésével erősebb vonzó kölcsönhatásba kerülnek, de nagyon könnyű forgási képesség esetén a hőmozgás hatására pillanatnyi erős taszítások léphetnek fel, ami gyors ugrásokra készítheti a részecskéket.

5.5. táblázat: A SM folyadék diffúziós együtthatói:

μ^{*2}	D^*			
	$\rho^*=0.2$	$T^*=2.5$	$\rho^*=0.8$	$T^*=2.0$
I^*	0.4	0.025	0.4	0.025
0.0	1.546(41)		0.1496(25)	
1.0	1.505(31)	1.527(37)	0.1436(35)	0.1477(27)
2.0	1.415(18)	1.511(10)	0.1388(36)	0.1496(46)
2.5	1.372(26)		0.1352(38)	
3.0	1.312(25)	1.465(18)	0.1330(19)	0.1523(25)
3.5	1.243(24))		0.1289(30)	
4.0	1.210(20)	1.391(28)	0.1297(27)	0.1577(38)

6. Pozitív és negatív polarizálhatóságú merevgömb-elegyek külső tér hatására történő láncosodásának vizsgálata MC szimulációval

Az elektroreológiai folyadékok (ER) [ER-0] kiválóan modellezhetők polarizálható merevgömb rendszerekkel. Egyes alkalmazások során a folyadékra külső elektromos teret kapcsolnak, aminek következtében a részecskék indukált dipólusmomentumot nyernek, és ezek kölcsönhatása által láncszerű struktúrák és azok kötegei alakulnak ki, és a folyadék viszkozitása nagyságrendekkel megnövekszik; elég nagy térerősség esetén a közeg gyakorlatilag megszilárdul. A kívánatos viszkozitás növekedés mértéke arányos a részecskék közötti kölcsönhatás erősségével, ami jellemezhető a rendszer belső energiájával.

Klingenberg és munkatársai szigetelő közegbe helyezett polarizálható részecskék dinamikai szimulációjával [dJ94] vizsgálták az ER szuszpenziók tulajdonságait, és megállapították, hogy a kísérletekkel összhangban a kialakuló struktúrák nem függenek a befoglaló közeg viszkozitásától és az elektromos térerősségtől [ER-1].

Az ER folyadékbeli struktúrák kialakulásának időfejlődését Tao és Brown dinamikai szimulációval vizsgálta [ER-2]: a dipoláris erőhöz viszonyított Brown-erőparaméter széles tartományán a részecskék gyors láncokba rendeződését a láncok oszlopokba gyűlése követte. Nagy térerősség és kisebb vagy közepes termikus fluktuáció esetén tércentrált-tetragonális rácsszerkezet alakul ki, a MC szimulációs vizsgálatok szerint ez az ER folyadék alapállapotának tekinthető [ER-3]. A megszilárdulási- és a láncba rendeződési idő főként a dipoláris és a kinetikus erők arányától függ [ER-4]. A szimulációval kapható struktúrákat fluoreszcens részecskékkel végzett kísérletekkel [ER-5] is előállították.

Blair és Patey NVT MC szimulációval vizsgált mind gömb-, mind ellipszoid alakú polarizálható merev részecskékből álló modelleket. A gömb részecskék esetén viszonylag nagy térerősségnél volt megfigyelhető a láncba rendeződés, míg ehhez a már csak enyhén ellipszoid alak esetén is sokkal kisebb térerősség elegendő volt [ER-6].

Ebben a fejezetben MC szimuláció segítségével azt mutatjuk meg, hogy csak a polarizálhatóság előjelében eltérő részecskékből álló elegyben a komponensek külön láncokat alakítanak, amelyek között fellépő kölcsönhatás alacsonyabb belső energiát eredményez, mint a tisztán az egyes komponensekből álló, az eleggyel megegyező sűrűségű és hőmérsékletű folyadékok belső energiáiból a részecskeszám arányával számított energia.

A polarizálható, a középpontjukban pontszerű m_i dipólusmomentummal rendelkező merev-

gömbökből álló rendszer egy konfigurációjának potenciális energiája az U^{HS} merevgömb párkölcsönhatások energiájának, az U^{dd} dipólus-dipólus párkölcsönhatások energiájának, a részecskék U^P polarizációs energiájának és a dipólusmomentum - külső elektromos tér kölcsönhatások energiájának összege:

$$U^{PDHS} = U^{HS} + U^{dd} + U^P + U^{Ed}, \quad (6.1)$$

ahol

$$U^P = \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{p}_i \hat{\alpha}_i^{-1} \mathbf{p}_i, \quad (6.2)$$

$$U^{Ed} = -\mathbf{E}_{ext} \sum_i \mathbf{m}_i, \quad (6.3)$$

ahol pedig $\hat{\alpha}_i$ az i sorszámú részecske polarizálhatóság tenzora, \mathbf{p}_i az indukált dipólusmomentum, amelynek meghatározásához a

$$\mathbf{m}_i = \boldsymbol{\mu}_i + \mathbf{p}_i, \quad (6.4a)$$

$$\mathbf{E}_i^h = \mathbf{E}_{ext} - \sum_{j \neq i} \mathbf{T}_{ij} \mathbf{m}_j, \quad (6.4b)$$

$$\mathbf{p}_i = \hat{\alpha}_i \mathbf{E}_i^h \quad (6.4b)$$

egyenletrendszerrel oldjuk meg a

$$\mathbf{p}_i^{(0)} = \mathbf{0}, \quad (6.5a)$$

$$\mathbf{p}_i^{(k+1)} = \hat{\alpha}_i \left(\mathbf{E}_{ext} - \sum_{j \neq i} \mathbf{T}_{ij} (\boldsymbol{\mu}_j + \mathbf{p}_j^{(k)}) \right) = \mathbf{p}_i^{stat} - \hat{\alpha}_i \sum_{j \neq i} \mathbf{T}_{ij} \mathbf{p}_j^{(k)} \quad (6.5b)$$

iterációval.

Esetünkben a részecskéknek nincs statikus dipólusmomentuma, azaz $\boldsymbol{\mu}_i = \mathbf{0}$, a polarizálhatóságuk az egységtenzorral arányosak, azaz $\hat{\alpha}_i = \alpha_i \hat{\mathbf{1}}$, emellett $|\alpha_i| = \alpha$. Ekkor a rendszer potenciális energiája

$$U^{PHS} = -\frac{1}{2} \mathbf{E}_{ext} \sum_i \mathbf{p}_i \quad (6.6)$$

alakúra egyszerűsödik.

6.1. Eredmények

A MC szimulációt NVT sokaságon végeztük periodikus határfeltétellel, Boltzmann-mintavételezéssel. A dipólus-dipólus kölcsönhatás hosszútáv-korrekciónak, mivel a vizsgált rendszerek erősen inhomogének, Ewald-összegzéssel vettük figyelembe. Az összegzés öt

cellaélhossz sugarú, alapcella középpontú gömbbe foglalt másolat cellákra történt. Az erős inhomogenitás és az ezzel járó mélyebb lokális energiaminimumok miatt a közönséges MC szimuláció nem a legalkalmasabb ezeknek a rendszereknek a vizsgálatára, de megfelelő MC paraméterekkel és több különböző kezdőállapotból indított szimuláció eredményét összevetve kielégítő képet kaphatunk a rendszerek tényleges egyensúlyi állapotairól.

A kocka alakú szimulációs cella $N=216$ részecskét tartalmazott, a homogén külső térerősség a szimulációs cella egyik lapjára merőlegesen az egyszerűség kedvéért a z-koordináta tengellyel volt párhuzamos. A fizikai paramétereket és eredményeket a (6.1.) táblázatban összefoglalt redukált egységekben adjuk meg.

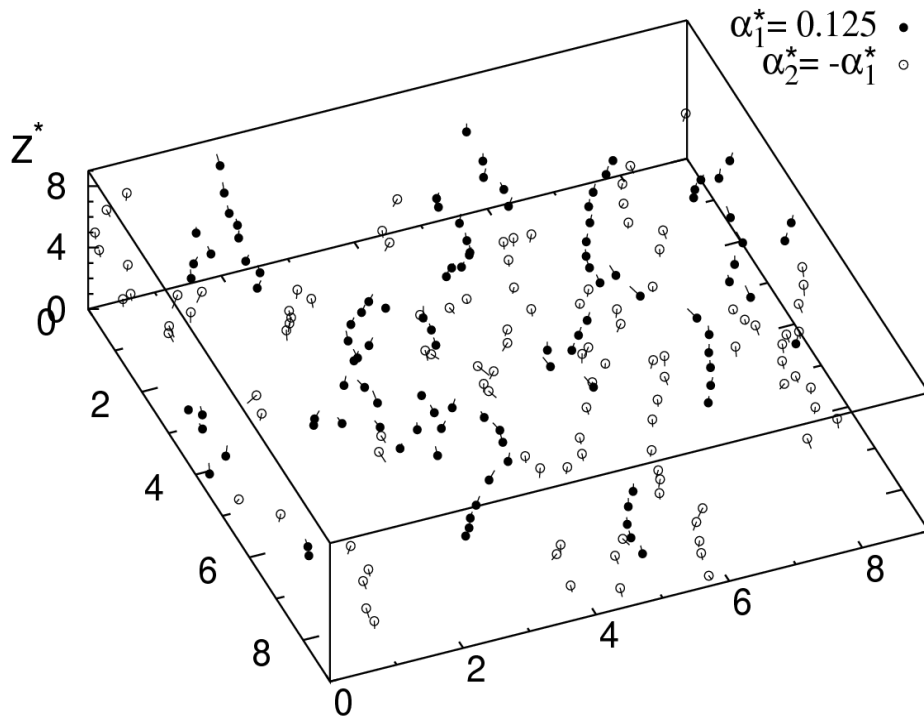
6.1. táblázat: A polarizálható (dipoláris) merevgömb rendszer redukált mennyiségei, ahol σ^3 a részecskék átmérője:

Mennyiség:	sűrűség	polarizálhatóság	térerősség	dipólusmomentum	energia
Skálázás:	$\rho^* = \rho \sigma^3$	$\alpha^* = \frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)\sigma^3}$	$E^* = \frac{E}{\sqrt{kT/((4\pi\epsilon_0)\sigma^3)}}$	$\mu^* = \frac{\mu}{\sqrt{(4\pi\epsilon_0)\sigma^3 kT}}$	$U^* = \frac{U}{kT}$

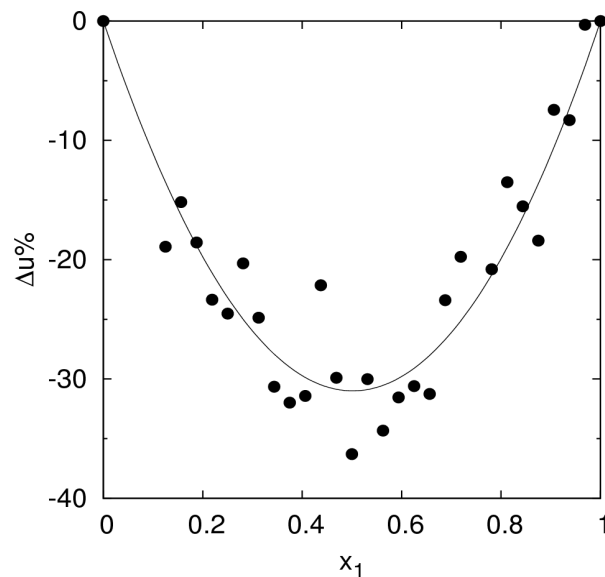
Az elektoreológiai folyadékok esetén nagyobb, $\rho^* = 0.3$ sűrűségű rendszereket vizsgáltunk, mivel így nem kerülnek túl távol a részecske-láncok egymástól, ami egyébként csökkentené a vizsgálatunk tárgyát képező lánc-lánc kölcsönhatásokat. A polarizálhatóság abszolút értékét, szintén a kölcsönhatások erősségének növelése érdekében, magas, $|\alpha^*| = 0.125$ értékűnek választottuk.

Különböző külső térerősségek esetén a szimulációs cella szemrevételezésével vizsgáltuk a rendeződés mértékét (6.1. ábra). A pozitív polarizálhatóságú részecskék sokkal kisebb térerősségnél, annak növekedésével egyre inkább a térerősség irányába simuló tartós láncokba rendeződnek, a negatív polarizálhatóságú részecskéknek ehhez sokkal nagyobb térerősség szükséges. Túl nagy térerősség mellett végezve a szimulációt, olyan lokális energiaminimum közeli konfigurációk sorozatát kaphatjuk, ami nem jellemző a kísérletileg is megfigyelhető egyensúlyi állapotokra. Minimális térerősség alkalmazására törekedve mind az elegy és mind az egykomponensű rendszereknél a rendeződést $E^* = 32$ térerősségnél találtuk jól megfigyelhetőnek.

A gyakorlatban általában alkalmazott minimális $1 \mu m$ részecskeátmérő esetén az $E^* = 32$ redukált térerősség $32 \times 6.081 kV/m$ maximális elektromos térerősségnek felel meg. Ez a térerősség jóval kisebb a levegő $\sim 3 kV/mm$ átütési térerősségénél és az elektoreológiai eszközök ezt megközelítő működési térerősségénél [ER-7], tehát a jelenség kísérletileg is könnyen vizsgálható, és nagyobb térerősségen pedig nagyobb effektus várható.



6.1. ábra: Ellentétes előjelű polarizálhatósággal rendelkező polarizálható merevgömbök elhelyezkedése a szimulációs cellában 50% összetételi arány esetén, $\rho^* = 0.3$ redukált sűrűsége és $E_z^* = 32$ redukált külső térerősség hatása alatt. A tömör pontok a pozitív-, a körök a negatív polarizálhatóságú részecskék középpontját, a pálcikák a dipólusmomentum irányát jelölik.



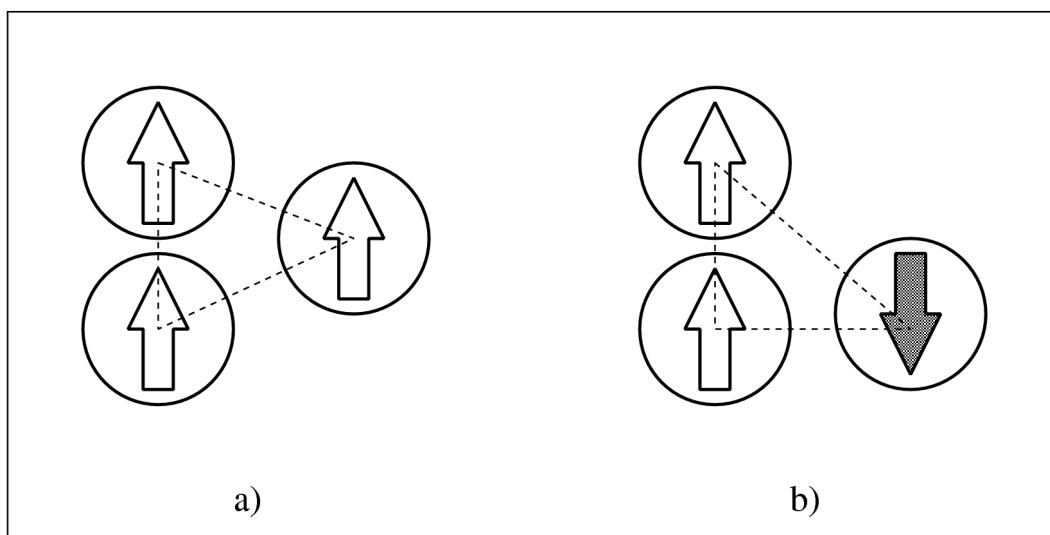
6.2. ábra: A $\rho^* = 0.3$ sűrűségű PHS elegy energiájának relatív eltérése az egykomponensű, $\rho^* = 0.3$ sűrűségű rendszerek energiáinak móltörttel súlyozott átlagától az összetétel függvényében $E_z^* = 32$ redukált külső térerősség esetén. A jobb áttekinthetőség érdekében az értékeket jelölő pontokra görbét illesztettünk.

A (6.1.) ábrán megfigyelhető, hogy az elegyben egy láncot csak az egyik vagy a másik komponens részecskéi építenek fel és ezek a különmemű láncok keverednek. A különböző komponenshez sorolható láncok közötti kölcsönhatást a következő egy részecskére jutó energiaeltéréssel jellemezzük:

$$\Delta u = u_{x_1} - (X_1 u_1 + (1 - X_1) u_2), \quad (6.1.1)$$

ahol u_{x_1} az elegy, u_1 és u_2 a tisztán az egyik és másik komponensből álló ugyanolyan sűrűségű rendszerek egy részecskére jutó potenciális energiái, X_1 az egyik komponens elegybeli móltörtje. A (6.2.) ábrán látható, hogy a $\Delta u / (X_1 u_1 + (1 - X_1) u_2)$ relatív energiacsökkenés maximuma 50% keverési aránynál jelentkezik.

A részecskék közötti dipólus-dipólus kölcsönhatásokat a következő csoportokba sorolhatjuk: A legerősebb a részecskeátmérőnél alig nagyobb távolságra levő, a középpontokat összekötő szakasszal megközelítőleg párhuzamos dipólusmomentummal rendelkező, láncot alkotó részecskék kölcsönhatása. Ennél gyengébbek a lánc-lánc speciális esetben lánc-részecske kölcsönhatások, amelyek egy kételemű lánc és még egy részecskéből álló hármassal szemléltethetők (6.3. ábra). Ha mind a három részecske pozitív polarizálhatóságú (a), akkor egyelő száru háromszög helyzetet vesznek fel lánc alappal, azaz a láncsal kölcsönható részecske a láncsal párhuzamosan a két láncrészecske közé tolódik. Ha akár a lánc tagjai vagy a láncsal kölcsönható részecske negatív polarizálhatóságú (b), a részecske hármass derékszögű háromszöget alkot, azaz a láncsal kölcsönható részecske a lánc egyik részecskéjéhez közel helyezkedik el.



6.3. ábra: Sematikus lánc – részecske kölcsönhatások a külső tér hatása alatt álló, ellentétes polarizálhatóságú részecskékből összetevődő PHS elegyben. Az a) esetben a kiszemelt részecske dipólusmomentuma megegyező irányú a lánc részecskéjével, b) esetben pedig ellentétes irányú.

7. Kémiai egyensúly „confined” rendszerekben

A tér valamely irányában véges kiterjedésre kényszerített rendszerek számos fizikai, kémiai tulajdonsága eltérhet az ugyanolyan intenzív állapothatározókkal rendelkező minden irányban végtelen, tömbrendszerektől. A rendszer-geometria megválasztása befolyásolhatja a gőz-folyadék és egyéb fázisszeperációk kialakulásának körülményeit [Ge99], pl. az egyik sokat tanulmányozott jelenség a kapilláris kondenzáció esetén a gőz kondenzációja a tömbrendszer gőz-folyadék telítési nyomása alatt megy végbe, és a fagyási hőmérsékletek is eltolódnak [Ev99]. Falak jelenléte nematikus rendet is indukálhat [Di01][Ro01], és a geometriai korlátozások, még az egyszerű gömbszimmetrikus kölcsönhatásokkal felépített folyadékmodelleknél is [So00], a tömbrendszereknél nem megfigyelhető fázisokat is létrehozhatnak.

Amíg a homogén izotrop rendszerek részecskeszám-sűrűség eloszlása konstans, a merev falakkal határolt rendszerek sűrűségeloszlását a fal jelenléte befolyásolja: a fal közelében a sűrűségfüggvény erősen ingadozik, majd a faltól távolodva konstans függvénybe simul. A sűrűségtől függ a rendszer komponenseinek excess kémiai potenciálja és ezáltal a rendszerben zajló kémiai reakció egyensúlya is. Ezt a jelenséget vizsgáljuk meg egyszerű kémiai reakciókat modellező többkomponensű merevgömb rendszerek nagykanonikus sokaságán végzett MC szimulációval.

A kémiai reakciók modellezhetők a Smith és Triska által kidolgozott reakció sokaság szimulációjával is [Sm94], ők ezt a módszert tömbrendszeren mutatták be egyszerű reakciókra, ezeknek a reakcióknak az egyensúlyát vizsgáljuk párhuzamos merev falakkal határolt rendszerekben.

Ha egy kémiai reakcióban az α_i mennyiségű A_i reaktánsok alakulnak át a β_i mennyiségű B_i termékekké:

$$\sum_i \alpha_i A_i \rightarrow \sum_i \beta_i B_i, \quad (7.1)$$

akkor a $d\xi$ mértékben előrehaladó, azaz ennyi átalakulással járó reakció szabadenergia változása állandó hőmérsékleten és térfogaton:

$$dF = d\xi \left(\sum_i \beta_i \mu_{B_i} - \sum_i \alpha_i \mu_{A_i} \right). \quad (7.2)$$

Bevezetve a $(\nu_i, \mu_i) \in [(-\alpha_i, \mu_{A_i})] \cup [(\beta_i, \mu_{B_i})]$ jelölést, a kémiai egyensúlyt jelentő szabadenergia minimum feltétele:

$$0 = \frac{dF}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (7.3)$$

A merevgömb tömbrendszer szabadenergia térfogati sűrűsége (továbbiakban a szabadenergia

sűrűségeen térfogati sűrűséget értünk) az ideális gáz- és a konfigurációs szabadenergia sűrűség összege:

$$\beta f = \sum_i \rho_i (\log(\rho_i \Lambda_i^3) - 1) + \beta f_c. \quad (7.4)$$

Boublík szerint a konfigurációs szabadenergia sűrűség merevgömb elegyre [Bo70]:

$$\beta f_c = \left(\frac{\eta_2^3}{\eta_3^2} - \eta_0 \right) \log(1 - \eta_3) + \frac{3\eta_1\eta_2}{1 - \eta_3} + \frac{\eta_2^3}{\eta_3(1 - \eta_3)^2}, \quad (7.5)$$

ahol

$$\eta_j = \frac{\pi}{6} \sum_i \rho_i \sigma_i^j, \text{ és } \rho_i, \sigma_i \text{ az egyes komponensek részecskeszám sűrűsége és részecskeátmérője.}$$

Az egyes komponensek kémiai potenciáljait a szabadenergia sűrűség részecskeszám sűrűségek szerinti parciális deriváltjai adják:

$$\begin{aligned} \beta \mu_i = \frac{\partial \beta f}{\partial \rho_i} = & \log(\rho_i \Lambda_i^3) + \sigma_i \frac{3\eta_2}{1 - \eta_3} + \sigma_i^2 \left(\frac{3\eta_2^2}{(1 - \eta_3)^2 \eta_3} + \frac{3\eta_2^2 \log(1 - \eta_3)}{\eta_3^2} + \frac{3\eta_1}{1 - \eta_3} \right) + \\ & + \sigma_i^3 \left(\frac{2\eta_2^3}{(1 - \eta_3)^3 \eta_3} - \frac{\eta_2^3}{(1 - \eta_3)^2 \eta_3^2} - \frac{2\eta_2^3 \log(1 - \eta_3)}{\eta_3^3} - \frac{\eta_2^3 - \eta_0 \eta_3^2}{(1 - \eta_3) \eta_3^2} + \frac{3\eta_1 \eta_2}{(1 - \eta_3)^2} \right) - \log(1 - \eta_3) \end{aligned} \quad (7.6)$$

Olyan rendszereket tanulmányozunk, ahol egyensúlyban az ideális gáz szabadenergia sűrűség járulékanak is minimuma van:

$$0 = \sum_i \nu_i \log(\rho_i \Lambda_i^3) \quad (7.7)$$

ezzel egyenértékű a

$$\Gamma \equiv \prod_i (\rho_i \Lambda_i^3)^{-\nu_i} = 1 \quad (7.8)$$

feltétel.

A $\sigma_B = \sigma_A/2$ feltétel mellett az

$$A \rightarrow B \quad (7.9)$$

izomerizáció és a $\sigma_B^3 = 2\sigma_A^3$ feltétel mellett a

$$2A \rightarrow B \quad (7.10)$$

pszeudodimerizáció reakciók egyensúlyi összetételi diagramjait vizsgáltuk meg a $\Gamma=1$ teljesülésével nagykanonikus (μ, V, T) sokaságon végzett MC szimulációval. Adott típusú komponensek, és a (7.3) és (7.7) egyensúlyi feltételek által meghatározott kémiai reakció rögzített hőmérsékleten a térfogat-kitöltési tényezőtől (vagy a nyomástól) egyértelműen függő görbét jelöl ki az összetételi diagramon.

7.1. A szimulációs módszer

A szimuláció bemeneti paramétereit a merevgömb komponensek egymáshoz viszonyított átmérőit, a falak távolsága és a komponensek kémiai potenciáljai jelentik. Eredményül a komponensenkénti falakra merőleges sűrűségeloszlást, az összetételi arányt és a komponensek térkitöltési tényezőit kapjuk.

A szimuláció elemi lépése a rendszer megfelelő konfiguráció eloszlását generáló valószínűséggel végrehajtott, egy véletlenszerűen kiválasztott részecske helyének megváltoztatása vagy a részecskék számának megváltoztatása egy véletlenszerűen kiválasztott részecske eltávolításával vagy egy részecske véletlenszerűen kiválasztott helyre történő behelyezésével.

Figyelembe véve, hogy a részecskeátfedéssel, azaz $\exists_j (r_{ij} < \sigma_{ij})$ teljesülésével járó transzformációk tiltottak, (1.1.21) és (1.3.8) alapján a szimuláció elemi lépésében az új konfigurációra való átállás valószínűsége részecske mozgatás esetén

$$P_{r_i} = \begin{cases} 0 & \exists_j (r_{ij} < \sigma_{ij}) \\ 1 & \text{egyébként} \end{cases}, \quad (7.1.1)$$

a részecskeszám változtató lépést minden egyes komponensre azonos valószínűséggel választva, részecske behelyezés esetén

$$P_{N_i+1} = \begin{cases} 0 & \exists_j (r_{ij} < \sigma_{ij}) \\ \min \left(1, \frac{\gamma_i}{N_i+1} \right) & \text{egyébként} \end{cases}, \quad (7.1.2)$$

és részecske eltávolítás esetén

$$P_{N_i-1} = \begin{cases} 0 & \exists_j (r_{ij} < \sigma_{ij}) \\ \min \left(1, \frac{N_i}{\gamma_i} \right) & \text{egyébként} \end{cases}, \quad (7.1.3)$$

ahol i a behelyezendő vagy eltávolítandó részecskére vonatkozik,

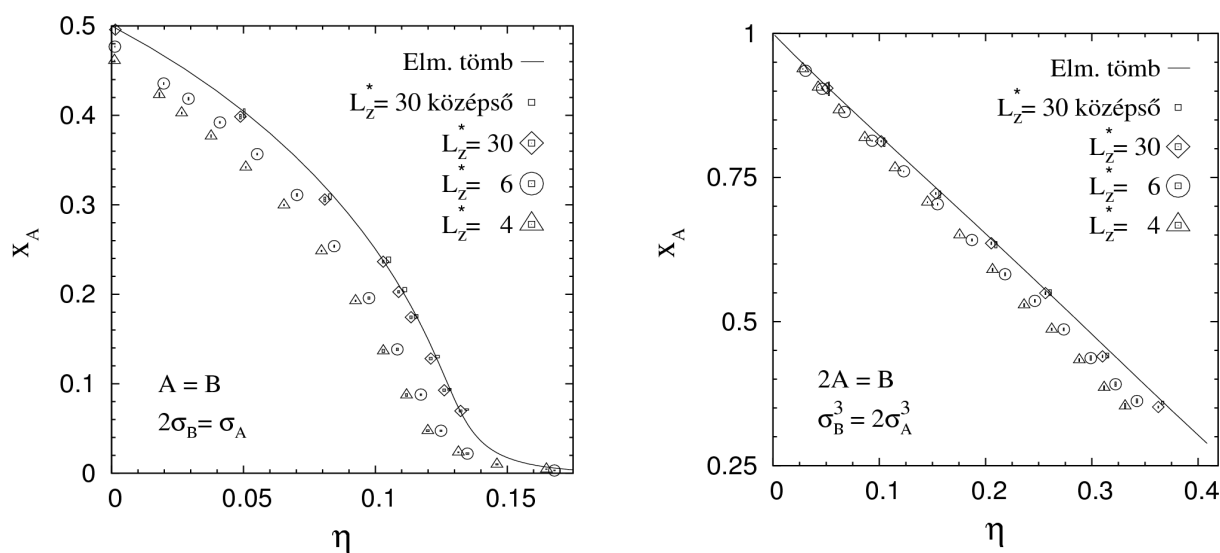
$\gamma_i = \frac{\exp(\beta \mu_i) V}{\Lambda_i^3}$, $\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j$, N_i a részecskeszám változtatás által érintett komponens részecskeszáma.

A mintavételezést megelőző, az egyensúlyi konfigurációk tartományába jutáshoz végzett szimulációs lépések alatt a részecskeszámot változtató lépések és a részecskéket mozgató lépések közötti választás valószínűségeit és a maximális elmozdulás paramétert úgy állítjuk, hogy az átlagos részecskeszám alkalommal megkísérelt mozgató lépésre jutó sikeres részecskeszám változtató lépések száma egy körül legyen és a mozgatásra tett kísérletek átlagosan 45%-a legyen végrehajtva.

A szimulációs cella a falakra merőleges L_z , és a falakkal párhuzamos L hosszúságú élekkel rendelkező téglatest. A részecskék számára a falakkal párhuzamos irányokba a végtelen rendszernek megfelelő környezetet periodikus határfeltétellel közelítjük.

7.2. Eredmények

Ha a falak L_z távolsága viszonylag nagy, akkor a falaktól távol, a rés középső tartományában adott kémiai potenciálok mellett a komponensek lokális térkitöltési tényezői és az összetételi arány várhatóan megegyezik a tömb rendszerbeli mennyiségekkel. Különböző térfogat-kitöltési tényezőkre a tömbrendszerre vonatkozó (7.6) és az egyensúly feltételét jelentő (7.3), (7.7) egyenletek numerikus megoldásával kiszámítottuk a komponensek kémiai potenciáljait és az összetételi arányt. A kapott kémiai potenciálok és a részecskeátmérők jelentették a szimuláció bemenő paramétereit. A szimulációs cella élhosszait $L_z = 30 \sigma_A$, $L = L_z/2$ értékűeknek választottuk. A szimuláció eredményeként nyert rés közepi térfogat-kitöltési tényező és összetételi arány jól egyezik a tömbrendszerre számolttal és a teljes rendszerre vonatkozó térfogat-kitöltési tényezőtől függő összetételi diagram sem tér el a tömbrendszerétől (7.1. ábra).



7.1. ábra: Merevgömbök izomerizáció (bal-) és pszeudodimerizáció (jobb oldal) reakcióinak egyensúlyi összetétele a térfogat-kitöltési tényező függvényében tömb- és különböző L_z^* távolságú merev falakkal határolt rendszerben. A szórás-téglalapokat tartalmazó szimbólumok nagykanonikus szimulációval kapott, a vonal a Boublík-féle állapotegyenlet alapján számított értékeket jelölik.

A falak távolságát $L_z=6\sigma_A$ és $L_z=4\sigma_A$ nagyságúra csökkentve a rés közepén közepes vagy nagyobb részecskeszám sűrűségeken nem alakul ki közel konstans sűrűségű tartomány, nem lesz közelítőleg érvényes a kémiai potenciálok és a térfogat-kitöltési tényező tömb rendszerbeli összefüggése. A (7.3) és (7.7) feltételekkel az izomerizáció (7.1. bal ábra) és a pszeudodimerizáció (7.1. jobb ábra) reakciókra a kémiai potenciálok széles tartományán végzett szimulációkkal sok ponttal vázoltuk fel az egyes reakciók egyensúlyi összetételi diagramjait. A térfogat-kitöltési tényezők itt a teljes rendszerre vonatkoznak. Megállapítható, hogy mindkét reakciónál a falak közötti távolság csökkenésével ugyanolyan egyensúlyi összetételi arány kisebb térfogat-kitöltési tényező mellett jön létre, tehát a fal jelenléte, még nagyobb faltávolság esetén is, a termékek keletkezésének irányába segíti a reakciókat.

Az izomerizáció reakciónál a végtelenül híg rendszerben ($\eta=0$) is keletkezik termék, itt a reaktáns egyensúlyi aránya a falak távolságával együtt csökken. A pszeudodimerizáció reakciónál a végtelenül híg rendszerekben egyik esetben sem keletkezik termék, majd a térfogat-kitöltési tényező növekedésével a különböző faltávolságok esetén az említett módon egyre jobban eltér az egyensúlyi összetételi arány.

Összefoglalás

1. A folyadékmodellek szempontjából karakterisztikus gőz-folyadék fázisegyensúly és kritikus pontok környezetében NpT MC szimulációval és a szabadenergia kölcsönhatási energia szerinti sorfejtésén alapuló harmadrendű perturbációelmélettel, illetve a DYF esetében MSA elmélettel különböző dipólusmomentumokra kiszámítottuk a SMF és a $\lambda\sigma=1.8$ paraméterű DYF izobár hőkapacitásait. A folyadékokra jellemzően mindegyik modellnél kritikus nyomás alatt az izobár hőkapacitás mind a folyadék, mind a gőz oldalról a fázisegyensúlyi hőmérséklet felé haladva nő, és fázisátalakuláskor a hőkapacitás a folyadék oldali magasabb értékről a gőz oldali alacsonyabb értékre ugrik. A szimuláció nagy, illetve kis sűrűségű kezdőállapotból való elindításával elérhetők a túlhevítéssel vagy túlhűtéssel előállítható metastabil folyadék-, és gőzállapotok is. A kritikus nyomás felett a kritikus hőmérséklet környezetében az izobár hőkapacitás – hőmérséklet függvényeknek a kritikus ponttól távolodva kevésbé kiemelkedő lokális maximuma van. Az elmélet és a szimuláció eredményei SMF esetén nagyon jól egyeznek. Itt két, a KN és a JZG állapotegyenlet alapján végzett elméleti számítást is összehasonlítottunk: a KN állapotegyenlet alapján kapott értékek egyezése kicsit jobb. A DYF esetén az elméletek és a szimuláció eredményeinek egyezése kielégítő, az MSA folyadék fázisban jobb egyezést mutat, mint a perturbációelmélet.

2. Az előbbi elméleteket az izochor hőkapacitás kiszámítására szuperkritikus rendszereken végzett NVT MC szimulációval is teszteltük. Az egyezések kvantitatíve nem olyan jók mind az izobár esetben, ettől eltekintve a dipólusmomentumokra vonatkozóan ugyanazokat a tendenciákat figyelhetjük meg.

3. Különböző komponensszámú, a ferrokolloidokra jellemző részecskeátmérő-, dipólusmomentum eloszlású SM modellek MC szimulációval és a szabadenergia kölcsönhatási energia szerinti sorfejtésén alapuló harmadrendű perturbációelmélettel számított izobár és izochor hőkapacitásait hasonlítottuk össze. Úgy találtuk, hogy az ötkomponensű keverék már közel a folytonos rendszerre jellemző hőkapacitásokkal rendelkezik.

4. Az állandó kinetikus hőmérséklet kényszerfeltétellel kiegészített mozgásegyenleteket „leap frog” algoritmussal megoldó molekuladinamikai szimulációval vizsgáltuk a ferrokolloidokra jellemző termodinamikai paraméterekkel ellátott SM modell öndiffúziójának dipólusmomentum függését. A diffúziós együttható rögzített hőmérsékleten, kis dipólusmomentumokon és nagyobb,

tömör gömbnek megfelelő tehetetlenségi nyomaték esetén a dipólusmomentum növekedésével csökkent. Nagy sűrűségen és kis tehetetlenségi nyomaték mellett ez a tendencia ellentétes volt, a dipólusmomentum növekedésével a diffúziós együttható kis mértékben csökkent.

5. NVT MC szimulációval vizsgáltunk külső elektromos tér hatása alatt álló ellentétes polarizálhatóságú merevgömbök elegyéből álló elektroeológiai folyadékmodelleket. A részecskék tisztán az egyik vagy másik komponensből felépülő, egymással kölcsönható láncokba rendeződtek. A láncok kölcsönhatását jellemző belsőenergia eltérés 50% összetételi aránynál volt a legnagyobb.

6. Nagykanonikus MC szimulációt végeztünk merevgömbök elegyéből álló, egyszerű kémiai reakciókat modellező, párhuzamos falakkal határolt rendszerekre. A tömbrendszerre elméletileg számolt és a különböző faltávolságokra kapott egyensúlyi összetételi diagramokat hasonlítottuk össze. Az egymástól nagy távolságra elhelyezkedő falak közepén a tömbrendszerével azonos összetételi arány – térfogat-kitöltési tényező függést kaptunk. A teljes rendszerekre vonatkozó összetételi arány – kitöltési tényező függvényeket vizsgálva a faltávolság csökkenésével az azonos összetételi arányhoz tartozó egyensúlyi kitöltési tényezők fokozatosan eltolódtak.

7. Egy korábbi, a $YF \lambda \sigma$ paramétere megválasztásának gőz-folyadék fázisegyensúlyt befolyásoló hatását vizsgáló elméleti munka eredményének pontosságát igazoltuk Gibbs-sokaságú MC szimulációval.

Eredményeinket 3 angol nyelvű cikkben [Ma08][Ma10a][Ma10b] publikáltuk.

Hivatkozások

- [Al87] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, (1987)
- [Ba06] J. Bartke, R. Hentschke, Dielectric properties and the ferroelectric transition of the Stockmayer-fluid via computer simulation, Mol. Phys. **104**, 3057 (2006)
- [Ba07] J. Bartke, R. Hentschke, Phase behavior of the Stockmayer fluid via molecular dynamics simulation, Phys. Rev. E **75**, 061503 (2007)
- [Ba67] J. A. Barker, D. Henderson, Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A succesful theory for liquids, J. Chem. Phys. **47**, 4714-4721. (1967); J. Chem. Phys. **47**, 2856 (1967)
- [Ba73] J. A. Barker, R. O. Watts, Monte Carlo studies of the dielectric properties of water-like models, Mol. Phys. **26**, 789 (1973)
- [Ba76] J. A. Barker, D. Henderson, What is 'liquid'? Understanding the states of matter, Rev. Mod. Phys. **48**, 587 (1976)
- [Ba80] J. A. Barker, Reaction field method for polar fluids. The problem of long-range forces in the computer simulation of condensed matter (ed. D. Ceperley), NRCC Workshop Proceedings **9**, 45 (1980)
- [Bo70] T. Boublík, J. chem. Phys. **53**, 471 (1970)
- [Bo75] T. Boublík, Hard convex body equation of state, J. Chem. Phys. **63**, 4084 (1975)
- [Bo76] T. Boublík, I. Nezbeda, O. Trnka, Monte Carlo study of hard spherocylinders, Czech. J. Phys. B **26**, 1081-1087 (1976)
- [Bo95] D. Boda, J. Liszi, I. Szalai, An extension of the NpT plus test particle method for the determination of the vapour-liquid equilibria of pure fluids, Chem. Phys. Lett. **235**, 140-145 (1995)
- [Bo96] D. Boda, T. Lukács, J. Liszi, I. Szalai, The isochoric-, isobaric- and saturation heat capacities of the Lennard-Jones fluid from equations of state and Monte Carlo simulations, Fluid Phase Equilib. **119**, 1-16 (1996)
- [Bo96a] D. Boda, J. Winklemann, J. Liszi, I. Szalai, Vapour-liquid equilibrium of Stockmayer fluids in applied field Application of the NpTE plus test particle method and perturbation theory, Mol. Phys. **87**, 601 (1996)
- [Bo96b] D. Boda, T. Lukács, J. Liszi, I. Szalai, Fluid Phase Equilib. **119**, 1 (1996)
- [Ca69] F. Carnahan, E. Starling, Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, J. Chem. Phys. **51**, 635 (1969)
- [Ca93] J. M. Caillol, Search of the gas-liquid transition of dipolar hard spheres, J. Chem. Phys. **98**, 9835 (1993)
- [Co00] B. J. Costa Cabral, Structure of polydisperse dipolar hard-sphere fluids, J. Chem. Phys. **112**, 4351 (2000)
- [Di01] M. Dijkstra, R. van Roij, R. Evans, Phys. Rev. E **63**, 051703 (2001)
- [dJ94] G. de Jalón, E. Bayo, Kinematic and Dynamic Simulation of Multibody Systems. The Real-Time Challenge, ISBN 0-387-94096-0, Springer-Verlag, New-York (1994)
- [dL79] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, Electrostatic lattice sums for semi-infinite lattices, Mol. Phys. **37**, 1313-1322 (1979)
- [dL80] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constant, Proc. R. Soc. Lond. A **373**, 27-56 (1980)
- [Du04] J. Dudowicz, K. F. Freed, and J. F. Douglas, Flory-Huggins Model of Equilibrium Polymerization and Phase Separation in the Stockmayer Fluid, Phys. Rev. Lett. **92**, 045502 (2004)
- [Ec99] P. L'Ecuyer, Tables of maximally equidistributed combined LFSR generators, Mathematics of Computation **68**, 261-269 (1999)
- [ER-0] T. C. Halset, Electrorheological Fluids, Science **258**, 761-766 (1992)
- [ER-1] D. J. Klingenberg, Frank van Swol, C. F. Zukoski, Dynamic simulation of electrorheological suspensions, J. Chem. Phys. **91**, 7888 (1989)
- [ER-2] R. Tao, Qi Jiang, Simulation of structure formation in an electrorheological fluid, Phys. Rev. Lett. **73**, 205-208 (1994)

- [ER-3] R. Tao, J. M. Sun, Ground state of electrorheological fluids from Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. A* **44**, R6181–R6184 (1991)
- [ER-4] G. L. Gulley, R. Tao, Structures of an electrorheological fluid, *Phys. Rev. E* **56**, 4328–4336 (1997)
- [ER-5] U. Dassanayake, S. Fraden, A. van Blaaderen, Structure of electrorheological fluids, *J. Chem. Phys.* **112**, 3851 (2000)
- [ER-6] M. J. Blair, G. N. Patey, A Monte Carlo study of model electrorheological fluids, *J. Chem. Phys.* **111**, 3278 (1999)
- [ER-7] J. Furusho, M. Sakaguchi, N. Takesue, K. Koyanagi, Development of ER Brake and its Application to Passive Force Display, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **13**, 425–429 (2002)
- [Ev99] R. Evans, *New Approaches to Problems in Liquid State Theory*, NATO ASI series C 529, ed. C. Caccamo, J.-P. Hansen, G. Stell, 160 (Kluwer Academic, Dordrecht, 1999)
- [Ew21] P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys.* **64**, 253–87. (1921)
- [Fi84] D. Fincham, More on rotational motion of linear molecules, *CCP5 Quarterly* **12**, 47 (1984)
- [Fi87] J. Fischer, B. Saager, M. Bohn, H. Oelschlager, J. M. Haile, Specific heat of simple liquids, *Mol. Phys.* **62**, 1175–1185 (1987)
- [Fi90] D. Möller, J. Fischer, Vapour liquid equilibrium of a pure fluid from test particle method in combination with NpT molecular dynamics simulations, *Mol. Phys.* **69**, 463–473 (1990); Erratum, *Mol. Phys.* **75**, 1461 (1992)
- [Fr02] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*, second edition, Academic Press, ISBN 0-12-267351-4 (2002)
- [Ga94] B. Garzón, S. Lago, C. Vega, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 366 (1994)
- [Ge99] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinski Bartkowiak, Phase separation in confined systems, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1573 (1999)
- [GG84] C. G. Gray, K. E. Gubbins, *Theory of molecular fluids*, vol. 1, Fundamentals, Oxford: Clarendon (1984)
- [Gi69] R. M. Gibbons, The scaled particle theory for particles of arbitrary shape, *Mol. Phys.* **17**, 81–86 (1969)
- [Gi90] M. Ginoza, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2783 (1985); **55**, 95 (1985); **56**, 5 (1987); *Mol. Phys.* **71**, 145 (1990)
- [Gr00] A. Grzybowski, E. Gwozdz, A. Brodka, Ewald summation of electrostatic interactions in molecular dynamics of a three-dimensional system with periodicity in two directions, *Phys. Rev. B* **61**, 6706–6712 (2000)
- [Gr01] B. Groh, S. Dietrich, Crystal structures and freezing of dipolar fluids, *Phys. Rev. E* **63**, 021203 (2001)
- [Gr94] B. Groh, S. Dietrich, Ferroelectric phase in Stockmayer fluids, *Phys. Rev. E* **50**, 3814 (1994)
- [Gr96] B. Groh, S. Dietrich, Density-functional theory for the freezing of Stockmayer fluids, *Phys. Rev. E* **54**, 1687 (1996)
- [Ha78] L. Haar, J. S. Gallagher, Thermodynamic properties of ammonia, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **7**, 635–792 (1978)
- [Ha89] J. Hautman, J. W. Halley, Y.-J. Rhee, Molecular dynamics simulation of water between two ideal classical metal walls, *J. Chem. Phys.* **91**, 467 (1989)
- [He07] R. Hentschke, J. Bartke, F. Pesth, Equilibrium polymerization and gas-liquid critical behavior in the Stockmayer fluid, *Phys. Rev. E* **75**, 011506 (2007)
- [He09] R. Jia, R. Hentschke, Dipolar particles in an external field: Molecular dynamics simulation and mean field theory, *Phys. Rev. E* **80**, 051502 (2009)
- [He77] D. M. Heyes, M. Barber, J. H. R. Clarke, Molecular dynamics computer simulation of surface properties of crystalline potassium chloride, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **73**, 1485–1496 (1977)
- [He81] D. M. Heyes, Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices, *J. Chem. Phys.* **74**, 1924–9 (1981)
- [He95] D. Henderson, L. Blum, J. P. Noworyta, Inverse temperature expansion of some parameters arising from the solution of the mean spherical approximation integral equation for a Yukawa fluid, *J. Chem. Phys.* **102**, 4973–4975 (1995)
- [He96] D. Henderson, W. Schmickler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 3839 (1996).
- [He99] D. Henderson, D. Boda, I. Szalai, Kwong-Yu Chan, The mean spherical approximation for a dipolar Yukawa fluid, *J.*

- Chem. Phys. **110**, 7348-7353 (1999)
- [Hi93] G. Hirschberg, Yukawa-fluidum néhány termodinamikai tulajdonságának számítása perturbációelmélet alapján, szakdolgozat, Veszprémi Egyetem Fizikai Kémia Tanszék (1993)
- [Hu03] B. Huke, M. Lücke, Magnetization of concentrated polydisperse ferrofluids: Cluster expansion, Phys. Rev. E **67**, 051403 (2003)
- [Iv01] A. O. Ivanov, O. B. Kuznetsova, Magnetic properties of dense ferrofluids: An influence of interparticle correlations, Phys. Rev. E **64**, 041405 (2001)
- [Iv07] Ivanov A. O., Kantorovich S. S., Reznikov N., Holm C., Pshenichnikov A. F., Lebedev V., Chremos A., Camp P. J., Phys. Rev. E **75** 061405 (2007)
- [Je80] C. Jedrzejek, G. A. Mansoori, Acta phys. pol. A **57**, 107 (1980)
- [Jo93] Johnson J. K., Zollweg A., Gubbins K. E., Mol. Phys. **78**, 591 (1993)
- [Ka07a] Yu. V. Kalyuzhnyi, I. A. Protsykevitch, P. T. Cummings, Liquid-gas phase behavior of Stockmayer fluid with high dipolar moment, Cond. Mat. Phys. **10**, 553 (2007)
- [Ka07b] Y. V. Kalyuzhnyi, I. A. Protsykevitch, P. T. Cummings, Thermodynamic properties and liquid-gas phase diagram of the dipolar hard-sphere fluid, EPL **80**, 56002 (2007)
- [Ka67] A. Katz, Principles of Statistical Mechanics, The Information Theory Approach, Freeman, San Francisco (1967)
- [Ka99] V. I. Kalikmanov, Algebraic perturbation theory for polar fluids: A model for the dielectric constant, Phys. Rev. E **59**, 4085 (1999)
- [Kl06] S. H. L. Klapp, Monte-Carlo simulations of strongly interacting dipolar fluids between two conducting walls, Molecular Simulation **32**, 609-621 (2006)
- [Kr03] T. Kristóf, I. Szalai, Magnetic properties and structure of polydisperse ferrofluid models, Phys. Rev. E **68**, 041109 (2003)
- [Kr05a] T. Kristóf, I. Szalai, Magnetic properties in monolayers of a model polydisperse ferrofluid, Phys. Rev. E **72**, 041105 (2005)
- [Kr05b] T. Kristóf, J. Liszi, I. Szalai, Heat capacity in a model polydisperse ferrofluid with narrow particle size distribution, Phys. Rev. E **71**, 031109 (2005)
- [Kr97] G. Kronome, J. Liszi, I. Szalai, Mean spherical approximation based perturbation theory equation of state for Stockmayer fluids, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**, 3053 (1997)
- [La77] B. Larsen, J. C. Rasaiah, G. Stell, Thermodynamic perturbation theory for multipolar and ionic fluids, Mol. Phys. **33**, 987-1027 (1977)
- [Le68] T. W. Jr. Leland, J. S. Rowlinson, G. A. Sather, Statistical thermodynamics of mixtures of molecules of different sizes, Trans. Faraday Soc. **64**, 1447-1460 (1968)
- [Le85] L. Y. Lee, P. H. Fries, G. N. Patey, The solution of the reference hypernetted-chain approximation for Stockmayer fluids, Mol. Phys. **55**, 751 (1985)
- [Lu86] Luckas M., Luckas K., Deiters U., Gubbins K. E., Mol. Phys. **57**, 241 (1986)
- [Ma08] Z. Máté, I. Szalai, Heat capacities of dipolar fluids: ferromagnetic colloids, J. Phys. Cond. Mat. **20**, 204112 (2008)
- [Ma10a] Z. Máté, I. Szalai, Heat capacities of Stockmayer fluids from Monte Carlo simulations and perturbation theory, Fluid Phase Equilibria **289**, 54-60 (2010)
- [Ma10b] Z. Máté, I. Szalai, D. Boda, D. Henderson, Heat capacities of the Dipolar Yukawa Model Polar Fluid, Mol. Phys., *közlésre elfogadva*
- [Ma18] E. Madelung, Das elektrische Feld in Systemen von regelmässig angeordneten Punktladungen, Phys. Z. **19**, 524-32 (1918)

- [Mc76] D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics, Chapter 8, Harper and Row, New York (1976)
- [Me02] K. Meier, Computer Simulation and Interpretation of the Transport Coefficients of the Lennard-Jones Model Fluid, Dissertation, Department of Mechanical Engineering of the University of the Federal Armed Forces Hamburg (2002)
- [Me53] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller, E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, J. Chem. Phys. **21**, 1087-1092 (1953)
- [MF83] R. L. Bailey, Lesser known applications of ferrofluids, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **39**, 178-182 (1983)
- [MX] Maxima, a computer algebra system, <http://maxima.sourceforge.net>
- [Ne76] I. Nezbeda, Chem. Phys. Lett. **41**, 55 (1976)
- [NR07] Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing, 3rd ed., Chap. 7., William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling; New York: Cambridge University Press, 2007.
- [Nw98] J. P. Noworyta, D. Henderson, S. Sokołowski, Kwong-Yu Chan, Hard sphere mixtures near a hard wall, Mol. Phys. **95**, 415-424 (1998)
- [Pa79] G. N. Patey, D. Levesque, J. J. Weis, Integral equation approximations for dipolar fluids, Mol. Phys. **38**, 219 (1979)
- [Pa82] G. N. Patey, D. Levesque, J. J. Weis, On the theory and computer simulation of dipolar fluids, Mol. Phys. **45**, 733 (1982)
- [Pa87] A. Z. Panagiotopoulos Mol. Phys., **61**, 813-826 (1987); A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, D. Tildesley, Mol. Phys. **63**, 527 (1988)
- [Pe96] J. W. Perram, M. A. Ratner, Simulations at conducting interfaces: boundary conditions for electrodes and electrolytes, J. Chem. Phys. **104**, 5174 (1996)
- [Po54] J. A. Pople, The statistical mechanics of assemblies of axially symmetric molecules: I. General theory, Proc. Roy. Soc. **221**, 498-507 (1954)
- [Po80] E. L. Pollock, B. J. Alder, Physica A **102**, 1 (1980)
- [Po81] E. L. Pollock, B. J. Alder, G. N. Patey, Static dielectric properties of polarizable Stockmayer fluids, Physica A **108**, 14 (1981)
- [Re59] H. Reiss, H. L. Frisch, J. L. Lebowitz, Statistical Mechanics of Rigid Spheres, J. Chem. Phys. **31**, 369 (1959)
- [Ré61] A. Rényi, On measures of information and entropy, Proceedings 4-th Berkeley Symposium Math. Stat. Prob. **1**, 547-561 (1961)
- [Ro01] I. Rodríguez-Ponce, J. M. Romero-Enrique, and L. F. Rull, Orientational transitions in a nematic liquid crystal confined by competing surfaces, Phys. Rev. E **64**, 051704 (2001)
- [Ru73] G. S. Rushbrooke, G. Stell, J. S. Høye, Mol. Phys. **26**, 1199 (1973)
- [Ru89] E. N. Rudisill, P. T. Cummings, Gibbs ensemble simulation of phase equilibrium in the hard core two-Yukawa fluid model for the Lennard-Jones fluid, Mol. Phys. **68**, 629-635 (1989)
- [Ru95] V. Russier, Size Polydispersity in Ionic Ferrofluids: Consequences for the Phase Diagram at Zero External Field, J. Colloid Interface Sci. **174**, 166 (1995)
- [Sc07] O. H. Scalise, On the phase equilibrium Stockmayer fluid, Fluid Phase Equilibria **253**, 171-175 (2007)
- [Sc09] O. H. Scalise, D. J. Henderson, On the Phase Equilibrium of Polar Fluids Using the Dipolar Yukawa Fluid Molecular Model, J. Chem. Eng. Data **54**, 1472-1476 (2009)
- [Sh48] C. E. Shannon, A Mathematical Theory of Communication, Bell System Technical Journal, **27**, 379-423, 623-656 (1948)
- [Si77] K. Singer, A. Taylor, J. V. L. Singer, Thermodynamic and structural properties of liquids modelled by 'two-Lennard-Jones centres' pair potentials, Mol. Phys. **33**, 1757 (1977)

- [Sm81] E. R. Smith, Proc. R. Soc. London, Ser. A **375**, 475 (1981)
- [Sm88] E. R. Smith, Electrostatic potentials for simulations of thin layers, Mol. Phys. **65**, 1089-1104 (1988)
- [Sm89] B. Smit, C. P. Williams, E. M. Hendriks, S. W. de Leeuw, Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids, Mol. Phys. **68**, 765-769 (1989)
- [Sm94] W. R. Smith, B. Triska, The reaction ensemble method for the computer simulation of chemical and phase equilibria. I. Theory and basic examples, J. Chem. Phys. **100**, 3019-3027 (1994)
- [So00] M. Schoen, Computational Methods in Surface and Colloid Science, ed. M. Borowko, 1 (Marcel Dekker, New York, 2000)
- [St72] G. Stell, J. C. Rasaiah, H. Narang, Mol. Phys. **23**, 393 (1972)
- [St74] G. Stell, J. C. Rasaiah, H. Narang, Mol. Phys. **27**, 1393 (1974)
- [St95] M. J. Stevens, G. S. Grest, Phys. Rev. E, Phase coexistence of a Stockmayer fluid in an applied field, Phys. Rev. E **51**, 5976 (1995)
- [Sz91] I. Szalai, F. Ratkovics, The constant pressure heat capacity of liquids I. Hardconvex body fluids, Hun. J. Industrial Chem. Veszprém **19**, 147-150 (1991)
- [Sz99] I. Szalai, D. Henderson, D. Boda, Kwong-Yu Chan, Thermodynamics and structural properties of the dipolar Yukawa fluid, J. Chem. Phys. **111**, 337-344 (1999)
- [Ts88] C. Tsallis, Possible generalization of Boltzmann–Gibbs statistics, Journal of Statistical Physics **52**, 479–487 (1988)
- [Ve77] F. J. Vesely, N-particle dynamics of polarizable Stockmayer-type molecules, J. Comp. Phys. **24**, 361 (1977)
- [Ve94] C. Vega, S. Lago, A fast algorithm to evaluate the shortest distance between rods, Computers Chem. **18**, 55-59 (1994)
- [vL93a] M. E. van Leeuwen, B. Smit, Phys. Rev. Lett. **71**, 3991 (1993)
- [vL93b] M. E. van Leeuwen, B. Smit, E. M. Hendriks, Vapor-liquid equilibria of Stockmayer fluids Computer simulations and perturbation theory, Mol. Phys. **78**, 271-283 (1993)
- [vL94] M. E. van Leeuwen, Derivation of Stockmayer potential parameters for polar fluids, Fluid Phase Equilibria **99**, 1-18 (1994)
- [Wa73] E. Waisman, Mol. Phys. **25**, 45 (1973)
- [We71] M. S. Wertheim, Exact solution of the mean spherical model for a fluid of hard spheres with permanent electric dipoles, J. Chem. Phys. **55**, 4291-4298 (1971)
- [We73] M. S. Wertheim, Mol. Phys. **26**, 1425 (1973)
- [We86] M. S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization, J. Stat. Phys. **42**, 477 (1986)
- [We93] J. J. Weis, D. Levesque, *ibid.* **71**, 2729 (1993).
- [Wi96] C. Kriebel, J. Winkelmann, Thermodynamic properties of polarizable Stockmayer fluids: perturbation theory and simulation, Mol. Phys. **88**, 559 (1996)
- [Wi97a] C. Kriebel, J. Winkelmann, RESEARCH NOTE Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids with rigid and polarizable dipoles, Mol. Phys. **90**, 297-301 (1997)
- [Wi97b] A. H. Widmann, D. B. Adolf, A comparison of Ewald summation techniques for planar surfaces, Comput. Phys. Commun. **107**, 167-186 (1997)
- [Ye99] I.-C. Yeh, M. L. Berkowitz, Ewald summation for systems with slab geometry, J. Chem. Phys. **111**, 3155 (1999)
- [Zw55] R. W. Zwanzig, High-temperature equation of state by perturbation method II. Polar gases, J. Chem. Phys. **23**, 1915-1922 (1955)

Függelék

F.1. táblázat: A SM folyadék c_v^ izochor hőkapacitása és p^* nyomása különböző μ^{*2} dipólusmomentumon, ρ^* sűrűségen és T^* hőmérsékleten:*

ρ^*		0.2		0.4		0.8	
μ^{*2}	T^*	c_v^*	p^*	c_v^*	p^*	c_v^*	p^*
0.0	1.25					0.843(14)	2.2353(38)
	1.50					0.7948(79)	3.3173(40)
	1.75	0.2338(21)	0.25592(26)	0.2957(31)	0.48392(79)	0.7539(93)	4.3423(50)
	2.00	0.1749(19)	0.32885(20)	0.2533(35)	0.69615(73)	0.7225(88)	5.3215(32)
	2.25	0.1419(09)	0.40091(22)	0.2301(16)	0.90603(59)	0.6937(75)	6.2637(72)
	2.50	0.1232(14)	0.47260(29)	0.2163(24)	1.1140(10)	0.6697(99)	7.1740(46)
	3.00	0.09984(93)	0.61422(34)	0.1978(15)	1.5230(10)	0.6344(47)	8.9140(30)
	3.50	0.08866(82)	0.75466(40)	0.1870(23)	1.9232(13)	0.6012(87)	10.567(48)
	4.00	0.08054(80)	0.89350(37)	0.1791(17)	2.3168(09)	0.5810(47)	12.157(76)
1.0	1.25					1.146(16)	1.7022(35)
	1.50					1.052(17)	2.8275(40)
	1.75	0.4268(94)	0.23589(22)	0.5188(72)	0.41315(99)	0.977(16)	3.8899(25)
	2.00	0.2986(30)	0.31095(36)	0.4145(45)	0.63029(85)	0.9048(69)	4.9051(45)
	2.25	0.2322(23)	0.38494(23)	0.3543(22)	0.84579(63)	0.8531(97)	5.8774(52)
	2.50	0.1920(17)	0.45808(36)	0.3182(39)	1.0574(07)	0.806(10)	6.8106(53)
	3.00	0.1439(19)	0.60176(45)	0.2705(45)	1.4721(16)	0.7428(92)	8.5939(54)
	3.50	0.1193(13)	0.74352(31)	0.2390(23)	1.8783(14)	0.6916(66)	10.285(06)
	4.00	0.1045(06)	0.88381(47)	0.2205(18)	2.2757(12)	0.6494(36)	11.898(06)
1.5	1.25					1.301(14)	1.3232(47)
	1.50					1.195(23)	2.4623(43)
	1.75	0.6442(99)	0.21356(29)	0.7084(78)	0.3373(13)	1.099(11)	3.5390(38)
	2.00	0.4389(68)	0.29056(28)	0.5618(98)	0.55730(82)	1.023(10)	4.5626(39)
	2.25	0.3347(17)	0.36622(37)	0.4718(48)	0.7747(11)	0.9676(86)	5.5460(28)
	2.50	0.2682(22)	0.44057(31)	0.4162(52)	0.9907(15)	0.913(13)	6.4958(46)
	3.00	0.1956(28)	0.58679(29)	0.3409(30)	1.4118(12)	0.8288(52)	8.3000(28)
	3.50	0.1556(11)	0.73022(21)	0.2944(25)	1.8229(09)	0.7701(50)	10.008(04)
	4.00	0.1320(15)	0.87152(36)	0.2634(30)	2.2246(18)	0.7167(90)	11.645(06)
2.0	1.25					1.437(16)	0.9262(40)
	1.50					1.312(19)	2.0692(67)
	1.75	0.985(18)	0.18515(29)	0.964(24)	0.24911(83)	1.209(20)	3.1510(38)
	2.00	0.6363(76)	0.26439(32)	0.7317(77)	0.47007(74)	1.130(11)	4.1808(31)
	2.25	0.4745(91)	0.34192(31)	0.6088(73)	0.6891(12)	1.060(13)	5.1745(50)
	2.50	0.3768(60)	0.41800(24)	0.5278(67)	0.90836(85)	1.006(11)	6.1309(65)
	3.00	0.2652(28)	0.56684(34)	0.4244(47)	1.3345(13)	0.917(10)	7.9554(33)
	3.50	0.2040(18)	0.71239(35)	0.3601(38)	1.7527(17)	0.8403(93)	9.6839(45)
	4.00	0.1686(23)	0.85560(36)	0.3164(36)	2.1598(16)	0.779(14)	11.338(05)

F.2. táblázat: A SM folyadék c_p^* izobár hőkapacitása és V^*/N egy részecskére jutó térfogata különböző μ^{*2} dipólusmomentumon, p^* nyomáson és T^* hőmérsékleten:

p^*		0.25		0.50		1.00	
μ^{*2}	T^*	c_p^*	V^*/N	c_p^*	V^*/N	c_p^*	V^*/N
0.0	1.00	3.975(37)	1.36417(25)	3.652(42)	1.31604(17)		
	1.25	5.34(12)	1.67220(58)	4.019(32)	1.52589(28)	3.315(17)	1.39238(25)
	1.50	10.60(15)	2.8828(56)	4.737(72)	1.87626(70)	3.332(34)	1.57033(56)
	1.75	3.928(52)	5.1860(31)	4.800(76)	2.4851(18)	3.310(40)	1.79557(48)
	2.00	2.469(20)	6.8419(30)	3.685(13)	3.2687(18)	3.128(25)	2.06781(51)
	2.25	1.9278(78)	8.2491(25)	2.763(25)	4.0355(14)	2.874(38)	2.37276(47)
	2.50	1.656(10)	9.5396(24)	2.2385(91)	4.7508(18)	2.549(13)	2.69335(88)
	2.75	1.499(12)	10.7586(18)	1.940(14)	5.4223(20)	2.286(20)	3.0171(10)
	3.00	1.3922(88)	11.9317(22)	1.730(12)	6.0621(17)	2.068(14)	3.33765(79)
1.0	1.00	4.426(88)	1.28372(36)	4.240(59)	1.25012(20)		
	1.25	5.211(82)	1.51235(65)	4.461(52)	1.42566(43)	3.853(34)	1.32946(32)
	1.50	10.07(23)	2.1305(33)	5.076(61)	1.70799(93)	3.836(45)	1.49171(38)
	1.75	5.936(67)	4.6216(30)	5.72(11)	2.2269(18)	3.833(41)	1.70107(50)
	2.00	3.012(30)	6.5178(30)	4.650(73)	3.0167(30)	3.668(35)	1.96315(87)
	2.25	2.183(12)	8.0271(36)	3.335(37)	3.8395(17)	3.318(30)	2.26910(43)
	2.50	1.810(11)	9.3714(21)	2.585(18)	4.5974(14)	2.944(21)	2.5974(14)
	2.75	1.599(11)	10.6252(22)	2.140(14)	5.3002(18)	2.585(25)	2.9320(10)
	3.00	1.4644(89)	11.8224(28)	1.875(11)	5.9605(22)	2.288(14)	3.26215(73)
1.5	1.00	4.513(65)	1.23608(28)	4.387(76)	1.20909(31)		
	1.25	5.066(51)	1.42174(77)	4.531(59)	1.36134(38)	4.065(42)	1.28544(43)
	1.50	7.55(17)	1.8035(20)	5.098(75)	1.59272(67)	4.058(40)	1.43208(34)
	1.75	10.24(21)	3.8240(91)	6.005(60)	2.0076(16)	4.125(43)	1.62187(45)
	2.00	3.842(24)	6.1014(30)	5.668(88)	2.7396(21)	4.015(26)	1.8665(11)
	2.25	2.549(30)	7.7439(28)	4.051(32)	3.6055(29)	3.760(35)	2.16271(64)
	2.50	2.010(14)	9.1602(24)	3.015(30)	4.4116(16)	3.317(24)	2.4920(11)
	2.75	1.7317(81)	10.4587(23)	2.422(26)	5.1494(23)	2.900(31)	2.8343(10)
	3.00	1.5483(62)	11.6873(24)	2.068(16)	5.8371(15)	2.557(18)	3.1747(12)
2.0	1.00	4.592(75)	1.19416(28)	4.548(92)	1.17179(29)		
	1.25	4.896(64)	1.34922(50)	4.620(73)	1.30445(36)	4.223(72)	1.24446(32)
	1.50	6.31(12)	1.6155(12)	5.037(50)	1.49456(66)	4.223(75)	1.37536(19)
	1.75	15.40(25)	2.6191(91)	6.00(11)	1.8143(11)	4.299(56)	1.54407(71)
	2.00	5.521(53)	5.4587(58)	6.63(11)	2.4173(18)	4.350(61)	1.76328(90)
	2.25	3.169(26)	7.3294(37)	5.08(11)	3.2888(23)	4.141(51)	2.0401(12)
	2.50	2.337(14)	8.8586(36)	3.665(45)	4.1536(15)	3.778(44)	2.36256(84)
	2.75	1.923(10)	10.2221(27)	2.822(34)	4.9420(21)	3.324(34)	2.7083(15)
	3.00	1.6847(59)	11.4961(31)	2.332(19)	5.6644(23)	2.887(22)	3.05890(96)