

Molekuláris fluidumok fázisegyensúlyi viselkedésének tanulmányozása

Doktori (Ph.D.) értekezés

Készítette:

Boda Dezső

okleveles fizikus

Készült

A Veszprémi Egyetem doktori programjának FK1 alprogramjában

Témavezető: Dr. Liszi János

Fizikai Kémia Tanszék

1996

Tartalom

Tartalom	1
1.1 Bevezető.....	3
1.2 A jelölések és rövidítések jegyzéke.....	8
2.1 A statisztikus termodinamikai alapok	11
2.2 Az intermolekuláris kölcsönhatások áttekintése	16
2.3 Dielektrikumok termodinamikája elektromos térben	22
3. Új szimulációs módszerek egykomponensű fluidumok gőz-folyadék egyensúlyának meghatározására	27
3.1 A Monte Carlo módszer alapjai	27
3.2 Irodalmi előzmények	33
3.3 A kiterjesztett NpT plusz tesztészecske módszer	39
3.4 Az NVT plusz tesztészecske módszer	43
3.5 A nagykanonikus módszer	46
3.6 A módszerek pontosságáról	49
3.7 A Lennard-Jones fluidum gőz-folyadék egyensúlya	52
3.8 A Stockmayer fluidum gőz-folyadék egyensúlya	69
4. Poláros fluidumok gőz-folyadék egyensúlya külső elektromos tér jelenlétében	73
4.1 Irodalmi áttekintés	73
4.2 A perturbációelmélet kiterjesztése	76
4.3 Az $NpTE$ plusz tesztészecske módszer	84
4.4 A Stockmayer fluidum gőz-folyadék egyensúlya külső elektromos térben	87
Összefoglalás.....	104
Irodalomjegyzék	108
Köszönetnyilvánítás	112
Függelék	113

A disszertáció 6 megjelent és 4 elfogadott publikáció alapján készült. Ezeket 1-től 10-ig számoztuk és az irodalomjegyzékben felsoroltuk. A szövegben ezekkel a számokkal fogunk hivatkozni rájuk.

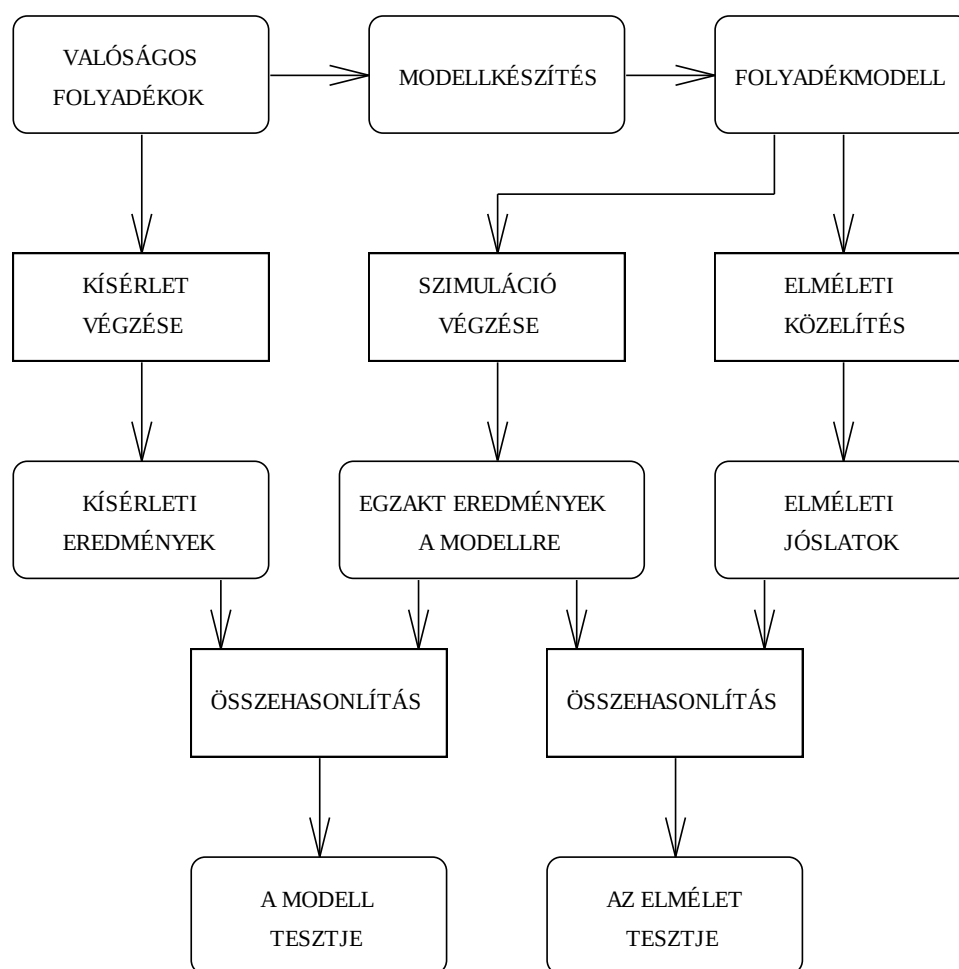
1.1 Bevezető

A statisztikus mechanika feladata, hogy a sok szabadsági fokú, sok részecskéből álló rendszerek mikroszkopikus tulajdonságainak ismeretében meghatározza azok makroszkopikusan mérhető jellemzőit. A statisztikus termodinamika a statisztikus mechanika módszereit használja a fenomenologikus termodinamikai állapotjelzők meghatározására és magyarázatára. Ha a rendszer mikroállapotait a kvantummechanika eszközeivel írjuk le, kvantumstatisztikáról beszélünk. Ekkor a mikroállapotok megadásához ismernünk kell a Schrödinger-egyenlet megoldásaiként előálló sajátállapotokat és diszkrét sajátértékeket. Klasszikus statisztika esetében meg kell adni az összes részecske helyét és sebességét egy adott időpontban. Ekkor a rendszer lehetséges energiái (konzervatív rendszerek esetén a Hamilton-függvény értékei) folytonos spektrumot képeznek. Az adott probléma és a körülmények döntik el, hogy mikor melyik statisztikát használjuk.

A statisztikus mechanika a fenti célkitűzést egzakt módon csak a tökéletesen rendezetlen ideális gáz és a tökéletesen rendezett ideális kristály esetében; közelítőleg pedig az ezektől nem nagyon különböző esetekben tudja megvalósítani. A sűrűbb gázok és a folyadékok ezen két szélső eset között helyezkednek el, ezért statisztikus mechanikai tanulmányozásuk során több problémával találkozunk. Hogy kezelhető alakú egyenletekhez jussunk, számos közelítő feltevésre kényszerülünk, melyekről a 2.1 fejezet ad rövid leírást. Ezek során a rendszer mozgásformáit függetlennek tekintjük, a megfelelő állapotösszegeket szeparáljuk és csak az ideális gáztól való eltérést jellemző konfigurációs mennyiségek meghatározására törekszünk. Ezeket az intermolekuláris kölcsönhatások határozzák meg, melyeket modellpotenciálokkal közelítünk. Ezekről a 2.2 fejezet nyújt áttekintést.

A fluidumok statisztikus mechanikai eszközökkel való tanulmányozása tehát a benne rejlő nehézségek miatt ma is a természettudomány nyitott fejezete. Az anyagi rendszerek vizsgálatának három alapvető módja létezik: a kísérleti, az elméleti és a szimulációs. Az ezek közötti kapcsolatot az Allen és Tildesley [11] könyvéből vett folyamatábrán szemléltetjük (1. Ábra). A reális rendszerről először modellt kell alkotnunk, amit elméleti módszerrel és szimulációval tanulmányozhatunk. Az elméleti módszerek többnyire az

Ornstein-Zernike-integrálegyenlet megoldásán alapulnak, és általában közelítéseket és elhanyagolásokat tartalmaznak. Az adott modell keretein belül a szimulációs eredményeket egzaktak fogadják el, tehát az elmélethez viszonyítva a szimuláció kísérletnek tekinthető. A modellre kapott szimulációs eredményeket a valósággal összevetve viszont a modell érvényessége tesztelhető. Ezáltal a kísérletekhez képest a szimulációk az elmélet szerepét töltik be.



1. ábra A kísérleti, elméleti és szimulációs módszerek közti kapcsolat szemléltetése [11]

A molekuláris fluidumok fázisegyensúlyának leírása az intermolekuláris kölcsönhatásokra vonatkozó információk ismeretében a statisztikus termodinamika egyik legfontosabb célja. Jelentősége kétféle értelemben is alapvető. Az előző bekezdésben

elmondottak és az 1. ábra szerint egyrészt az elmélet tesztjét jelenti, hogy az elméletből és a szimulációkból az adott modell gőz-folyadék (GF) egyensúlyára kapott eredmények megegyeznek-e. Másrészt a szimulációs és a kísérleti fázisegyensúlyi adatok összevetéséből a szóbanforgó reális fluidumra vonatkozó intermolekuláris potenciálra vonhatók le következtetések. Szokásos eljárás a modell potenciálparamétereit úgy meghatározni, hogy a mért és a modellből számolt kritikus pontok egybeessenek. Ilyen célokra a fázisegyensúlyi tulajdonságok sokkal inkább alkalmasak, mint az egyszerű termodinamikai vagy szerkezeti tulajdonságok.

Mindezek miatt a GF egyensúly meghatározása nagyon fontos mind szimulációs, mind elméleti módszerekkel. Az elméleti módszerek esetében van könnyebb dolgunk, mivel ezek kevésbé számolásigényesek és általában analitikus formában kifejezett állapotegyenletet szolgáltatnak. A szimulációk esetében már ahhoz is le kell futtatni egy "időigényes" szimulációt, hogy egy állapotpontban megkapjuk a termodinamikai paramétereket. A számítástechnika fejlődésével az időigényesség fogalma persze változásokon ment át, de az alapprobléma nem változott.

A hetvenes és nyolcvanas években azt a célravezető, de időigényes eljárást követték, hogy több szimulációt futtattak (egy izoterma mentén, vagy egy (T, p) , (T, ρ) ill. (T, μ) háló pontjaiban) és illesztett állapotegyenletből vagy szabadenergia-függvényből határozták meg az egyensúlyt [12-17]. Az áttörést 1987-ben Panagiotopoulos hozta meg a Gibbs sokaságú Monte Carlo (MC) módszerrel [18-20]. A módszer alapgondolata, hogy két különálló szimulációs dobozban egyidejűleg hajtunk végre szimulációt úgy, hogy a dobozok egymással és a környezetükkel egyaránt egyensúlyban vannak. A két dobozban különböző a sűrűség (és elegyek esetében az összetétel is), így ezek a két fázist reprezentálják. Ily módon egyetlen szimulációval megkapható a fázisegyensúly, ilyen értelemben ez az egyetlen közvetlen szimulációs módszer. Az algoritmus egyszerű és elegáns, mindmáig ez a legnépszerűbb a fázisegyensúly meghatározására kifejlesztett módszerek közül. Bár nagy gondossággal kell eljárni a szimuláció kezdeti konfigurációjának megválasztásakor, az algoritmus akkor is megtalálja az egyensúlyt, ha az távol van a kezdeti konfigurációtól.

Mindez nem érvényes a többi módszerre, mindazonáltal ezeknek olyan előnyei lehetnek, melyekkel a Gibbs-technika nem rendelkezik. 1990-ben javasolták Möller és Fischer az NpT plusz tesztreszcse ($NpT+TP$) módszert [21-22]. Ennek az az alapgondolata, hogy fejtsük Taylor-sorba a kémiai potenciált egy adott hőmérsékleten a nyomás szerint valamely alkalmasan választott alappont körül. A sor nulladrendű tagja Widom tesztreszcse módszerével [23] meghatározható. Az elsőrendű tag együtthatója a térfogat sokaságátlag, míg a másodrendű együttható fluktuációs formulából fejezhető ki. Ezt az alapötletet fejtettük ki. *Egy adott sokaságon bármely dinamikai mennyiség bármely független változó szerinti deriváltjai kifejezhetők fluktuációs formulák alakjában. Ezek felhasználásával a nyomásra ill. a kémiai potenciálra a megfelelő sokaság intenzív független változói szerinti Taylor-sorok származtathatók.* Ezen Taylor-sorok birtokában az egyensúly számolható.

A dolgozat első alapvető célkitűzése erre az alapelvre építve GF egyensúly meghatározására alkalmas szimulációs módszerek kifejlesztése háromféle sokaságon: az izoterm-izobár, a kanonikus és a nagykanonikus sokaságokon. Ezek sorrendben: a kiterjesztett NpT plusz tesztreszcse ($xNpT+TP$) [3,5,9], az NVT plusz tesztreszcse ($NVT+TP$) [4,9] és a nagykanonikus (GC) [8] módszerek. Ezeknek az eljárásoknak az a legnagyobb előnye, hogy két (egy gőz- és egy folyadékfázisú) szimulációból egy bizonyos hőmérséklet-intervallumban képesek az egyensúlyt szolgáltatni. A három módszer leírása és a Lennard-Jones (LJ) ill. a Stockmayer (STM) fluidumok GF egyensúlyára kapott eredmények a 3. fejezetben találhatók.

A disszertáció másik alapvető célja annak vizsgálata, hogy milyen hatással van poláros fluidumok GF egyensúlyára a külső sztatikus elektromos tér alkalmazása. E célból két új módszert dolgoztunk ki. Az egyik a Gubbins-Pople-Stell-féle (GPS) termodinamikai perturbációelmélet kiterjesztése [2,6,10], a másik pedig a fent leírt elv alapján működő szimulációs módszer ($NpTE+TP$ módszer) [6]. A tér bekapcsolásával a rendszer izotrópiája megszűnik, a szabadsági fokok száma eggyel nő. Az elektromos térerősség egy új intenzív paraméternek tekinthető, a hozzá tartozó extenzív konjugált mennyiség pedig a teljes dipólusmomentum (ill. a polarizáció). A szimulációk esetében a polarizáció és a külső tér,

illetve a dielektromos állandó és a Kirkwood-faktor közötti reláció függ attól, hogyan kezeljük a dipólus-dipólus kölcsönhatás hosszútávú korrekcióit. Ezt a minta méretére, alakjára ill. az azt körülvevő közegre jellemző határfeltételek határozzák meg, amikről a 2.3 fejezet tartalmaz egy rövid összefoglalót.

Ahhoz, hogy a térerősséget használhassuk független változóként, definálni kell a termodinamikai potenciálok Legendre-transzformáltját. A perturbációelmélet a transzformált szabadenergia perturbációs sorfejtését használja állapotegyenlet származtatására, míg az $NpTE+TP$ módszer a transzformált kémiai potenciálra ad egy β , p és E -szerinti Taylor-sort, amiből az egyensúly meghatározható. A 4. fejezet tartalmazza ezeknek az eljárásoknak a rövid leírását valamint a STM fluidumra kapott eredményeket.

A következő pontban összegyűjtöttük az összes, a dolgozatban előforduló fizikai mennyiségre vonatkozó jelölést és a rövidítéseket. Általában egy jelölés az egész dolgozatban ugyanarra vonatkozik; ahol ettől eltérünk, azt külön jelezzük. Azon jelölések, melyek nem találhatók meg az 1.2 fejezetben, a szövegben mindig egyértelműen definiálva vannak.

A dolgozat végén található az eredmények tézisszerű összefoglalása.

1.2 A jelölések és rövidítések jegyzéke

Jelölések:

c_p	izobár hőkapacitás
E	elektromos térerősség (külső tér)
E_M	elektromos térerősség (Maxwell-tér)
E_i	az i -edik kvantumállapot energiája
F	szabadenergia (a 2.1 fejezetben szabadsági fokok száma)
f	fajlagos szabadenergia
G	szabadentalpia
g	párkorrelációs függvény
g_K	Kirkwood-féle g -faktor
H	entalpia
H	Hamilton-függvény
$\hat{H}$	Hamilton-operátor
h	fajlagos entalpia (illetve Planck-állandó)
k	Boltzmann-állandó
L	a szimulációs kocka élhossza
M	teljes dipólusmomentum
m	fajlagos dipólusmomentum
N	részecskeszám
N_T	teszt részecskék száma
$\mathbf{n}$	két részecskét összekötő vektor ($\mathbf{r}_{ij}$) irányába mutató egységvektor
$\mathbf{P}$	polarizáció
p	nyomás
$\mathbf{p}_i$	az i -edik részecske impulzusa
P	valószínűségi sűrűségfüggvény
P_{ij}	átmeneti valószínűség
Q	állapotösszeg
r, r_{ij}	két részecske közötti távolság
$\mathbf{r}_i$	az i -edik részecske helyvektora
$\mathbf{r}_{ij}$	az i -edik részecskéből a j -edikhez mutató vektor
S	entrópia
s	fajlagos entrópia
T	hőmérséklet
U	belső energia
u	fajlagos belső energia
V	térfogat
v	fajlagos térfogat
W	virial
w	fajlagos virial
X	első hipervirial
x	fajlagos első hipervirial
Y	második hipervirial
y	fajlagos második hipervirial vagy dipóluserősség-függvény

Z_c	konfigurációs integrál
β	reciprok hőmérséklet ($1/kT$)
β_T	izoterm kompresszibilitási tényező
ε	dielektromos állandó vagy LJ energiaparaméter
ε_{RF}	a reakciótér geometriában a mintát körülvevő dielektrikum dielektromos állandója
μ	kémiai potenciál
$\bar{\mu}$	egy molekula permanens dipólusmomentuma
$\bar{\mu}_i$	az i -edik molekula dipólusmomentuma
ρ	részecske-sűrűség
σ	LJ távolságparaméter
ω_i	az i -edik molekula orientációja
Γ	a fázistér (vagy konfigurációs tér) egy pontja
Λ	a termális hullámhossz
Φ	intermolekuláris párpotenciál
Ψ	a tesztészecske energiája
Ω	teljes térszög

Rövidítések:

C-C	Clausius-Clapeyron
DHS	dipoláris merevgömb (dipolar hard sphere)
DSS	dipoláris lágygömb (dipolar soft sphere)
DSMC	sűrűségskálázó MC (density-scaling MC)
EOS	állapotegyenlet (equation of state)
GC	nagykanonikus (grand canonical)
GF	gőz-folyadék
GPS	Gubbins-Pople-Stell (perturbációelmélet)
HS	merevgömb (hard sphere)
LJ	Lennard-Jones
LRC	hosszú távú korrekció (long range correction)
MBWR	módosított Benedict-Webb-Rubin (állapotegyenlet)
MC	Monte Carlo
MD	molekuladinamika (molecular dynamics)
NpT+TP	NpT plusz tesztészecske (módszer)
NpTE+TP	NpTE plusz tesztészecske (módszer)
NVT+TP	NVT plusz tesztészecske (módszer)
PT	perturbációelmélet (perturbation theory)
RF	reakciótér (reaction field)
SS	lágygömb (soft sphere)
STM	Stockmayer
xNpT+TP	kiterjesztett NpT plusz tesztészecske (módszer)

Indexek:

c	konfigurációs (configurational) vagy kritikus (critical)
id	ideális

int	belső (internal)
l	folyadék (liquid)
r	reziduális (a 2.1 fejezetben rotációs)
t	teljes (a 2.1 fejezetben translációs)
v	gőz (vapour)
DD	dipólus-dipólus
PERT	perturbációs
REF	referencia
TK	tömegközépponti
σ	egyensúlyi
*	redukált mennyiségeket jelöl (ld. 1. táblázat)
~	Legendre-transzformált mennyiségeket jelöl (ld. (2.3.13) egyenlet)

Megjegyzés:

A fajlagos mennyiségek egy részecskére vonatkoztatott mennyiségeket jelentenek.

A $\beta\mu$ függvényénél külön nem jelöltük *-gal, hogy redukált mennyiségről van-e szó, mivel ez dimenzió nélküli mennyiség.

A rövidítéseknel többnyire az angol elnevezésekből származó, az irodalomban meggyökeresedett rövidítéseket használtuk.

Ha a szövegben az angol névvel hivatkozunk valamire, '...' jelek közé tesszük.

2.1 A statisztikus termodinamikai alapok

Tekintsünk egy V térfogatú, T hőmérsékletű, N részecskéből álló fluidumot. A rendszer egyensúlyi állapotban van, azaz a termodinamikai mennyiségek időben állandó egyensúlyi értékük körül fluktuálnak. A dinamikai mennyiségek mérhető értékei időátlagok, melyeket az ergodikus hipotézisnek megfelelően sokaság szerinti átlagolással helyettesíthetünk. A disszertációban vizsgált rendszerek esetén a következő feltevésekkel élünk:

(1) Az i -edik kvantumállapot betöltési valószínűsége a rendszer E_i energiájától függ a következő valószínűség-eloszlási törvény szerint:

$$P(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \quad , \quad (2.1.1)$$

ahol

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (2.1.2)$$

a kanonikus állapotösszeg. Az összegzés az összes kvantumállapotra történik. Amennyiben a rendszert klasszikus mechanikai eszközökkel írjuk le, a $\hat{H}$ Hamilton-operátor E_i sajátértékei helyett a rendszer $H(\Gamma)$ Hamilton-függvényét kell ismernünk a Γ fázistér felett. A fázistér NF dimenziós, ahol F egy részecske külső (transzlációs és rotációs) szabadsági fokainak a száma. (Ez 3 gömbszimmetrikus, 5 lineáris, 6 nemlineáris molekulák esetében.) Az állapotösszeg helyébe ekkor a következő integrál lép:

$$Q = \frac{1}{N!h^{NF}} \int d\mathbf{r}^N d\boldsymbol{\omega}^N d\mathbf{p}^N dp_{\omega}^N \exp(-\beta H(\mathbf{r}^N \boldsymbol{\omega}^N \mathbf{p}^N p_{\omega}^N)) \quad . \quad (2.1.3)$$

Az integrálás a teljes fázistérre történik. Ez az ún. Boltzmann-statisztika, ami a Bose-Einstein statisztika magas hőmérsékletű határeseté, és kb. 20 K fölött nyújtja pontos leírását az anyagi rendszereknek.

(2) Feltesszük, hogy a belső, intramolekuláris (rezgés, belső forgás) és a külső, tömegközépponti (transzláció, külső forgás, intermolekuláris kölcsönhatások) mozgásformák függetlenek egymástól. Ekkor a Hamilton-operátor két, egymástól független részre osztható: $\hat{H} = \hat{H}_{Tk} + \hat{H}_{int}$. Ennek megfelelően az állapotösszeg is szeparálható: $Q = Q_{Tk} Q_{int}$. Feltesszük, hogy Q_{int} független a rendszer sűrűségétől, azaz ideális gázban ugyanakkora, mint folyadékban. Nagy sűrűségeknel, többatomos molekulák esetében ez a feltétel hibákat okozhat.

(3) A következő lépésben feltételezzük, hogy a külső mozgásformák is faktorizálhatók, azaz $\hat{H}_{Tk}$ felírható a transzlációs, rotációs és a molekulák közötti kölcsönhatásból származó járulékok összegeként. Ekkor a tömegközépponti állapotösszegre kapjuk, hogy $Q_{Tk} = Q_t Q_r Q_c$, ahol Q_t a transzlációs, Q_r a rotációs és Q_c a konfigurációs állapotösszeg.

(4) Nem túl alacsony hőmérsékleten ezek a mozgásformák klasszikusan kezelhetők. (A belső mozgásformákat általában kvantummechanikai eszközökkel írják le.) A dolgozatban a molekulák közötti kölcsönhatásból származó, konfigurációs mennyiségek meghatározására szorítkozunk. A konfigurációs állapotösszeg:

$$Q_c = \frac{1}{N! \Omega^N} \int d\mathbf{r}^N d\omega^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N \omega^N)) = \frac{1}{N! \Omega^N} Z_c, \quad (2.1.4)$$

ahol Ω a teljes térszög (lineáris molekulákra 4π , nemlineárisakra $8\pi^2$), Z_c a konfigurációs integrál és U a potenciális (konfigurációs) energia. A termodinamikai mennyiségek az állapotösszegekből a szokásos módon származtathatók. A konfigurációs mennyiségek például a konfigurációs integrálból a következőképpen:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (2.1.5a)$$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_c}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (2.1.5b)$$

$$F = -kT \ln Z_c. \quad (2.1.5c)$$

(5) Feltesszük, hogy a potenciális energia páronként additív, azaz a teljes energia a különálló párok kölcsönhatási energiáinak összege:

$$U(\mathbf{r}^N, \omega^N) = \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \omega_i, \omega_j) \quad . \quad (2.1.6)$$

Ez nagyobb sűrűségeknel hibákhoz vezethet.

A konfigurációs állapotösszeg nehezen kezelhető mennyiség. A páronkénti additivitás feltételezésével azonban egy olyan függvény származtatható, amely segítségével a termodinamikai jellemzők szintén számolhatók és az elméleti módszerekben nagy jelentősége van. A szögfüggő párkorrelációs függvény definíció szerint

$$g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \Omega^2 \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N d\omega_3 \cdots d\omega_N e^{-\beta U}}{\int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\omega_1 \cdots d\omega_N e^{-\beta U}} \quad , \quad (2.1.7)$$

amit szög szerint átlagolva a $g(r)$ radiális eloszlásfüggvényhez jutunk. (Gyakran csak ezt nevezik párkorrelációs függvénynek; a továbbiakban, ha nem jelezzük külön, ezt fogjuk érteni párkorrelációs függvény alatt.) $g(r)dr$ arányos annak valószínűségével hogy valamely központi részecskétől r távolságban az $(r, r+dr)$ gömhéjban részecskét találunk. A párkorrelációs függvény a következő kapcsolatban van a lokális részecskeszám-sűrűséggel: $\rho(r) = \rho g(r)$. Folyadékokban és gázokban $g(r)$ röntgen- vagy neutrontdiffrakciós kísérletekkel meghatározható.

Amikor egy rendszert vizsgálunk, rögzíteni kell annak termodinamikai határfeltételeit, azaz hogy a rendszert milyen tulajdonságú falak határolják. Eszerint különféle sokaságokat lehet definiálni. Ebben a dolgozatban háromféle sokaság fordul elő, röviden vázoljuk ezek tulajdonságait, megadjuk a kváziklasszikus konfigurációs állapotösszegeket és a sokaságátlagokat.

(1) A fenti megfontolásokat a kanonikus (NVT) sokaságra vezettük végig. Itt a diaterm, merev és impermeabilis fallal határolt rendszer T hőmérsékletű hőtartállyal érintkezik. A

konfigurációs kanonikus állapotösszeg, melyet a továbbiakban Q_{NVT} -vel jelölünk, a (2.1.4) egyenlettel adott. Legyen $B(\mathbf{r}^N \omega^N)$ valamely, csak a konfigurációs koordinátáktól függő dinamikai mennyiség. Ennek NVT -sokaságon vett átlaga:

$$\langle B \rangle_{NVT} = \frac{\int d\mathbf{r}^N d\omega^N B(\mathbf{r}^N \omega^N) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N \omega^N)}}{\int d\mathbf{r}^N d\omega^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N \omega^N)}} . \quad (2.1.8)$$

(2) Amennyiben a rendszer nyomását tartjuk állandó értéken a térfogata helyett, azaz a fal elmozdítható, akkor az izoterm-izobár (NpT) sokasághoz jutunk. NpT -sokaságon a konfigurációs állapotösszeg

$$Q_{NpT} = \frac{1}{N! \Omega^N} \int dV d\mathbf{r}^N d\omega^N \exp[-\beta(U(\mathbf{r}^N \omega^N) + pV)] , \quad (2.1.9)$$

a B konfigurációs fizikai mennyiség átlaga pedig

$$\langle B \rangle_{NpT} = \frac{\int dV d\mathbf{r}^N d\omega^N B(\mathbf{r}^N \omega^N) \exp[-\beta(U(\mathbf{r}^N \omega^N) + pV)]}{\int dV d\mathbf{r}^N d\omega^N \exp[-\beta(U(\mathbf{r}^N \omega^N) + pV)]} . \quad (2.1.10)$$

(3) A nagykanonikus (GC) sokaság nyitott, a fal diaterm, merev és permeábilis, az állandó értéken tartott termodinamikai paraméterek a hőmérséklet, a térfogat és a kémiai potenciál (μVT). A konfigurációs nagykanonikus állapotösszeg

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} \int d\mathbf{r}^N d\omega^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N \omega^N)) , \quad (2.1.11)$$

az átlagképzés GC-sokaságon

$$\langle B \rangle_{\mu VT} = \frac{\sum_N \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} \int d\mathbf{r}^N d\omega^N B(\mathbf{r}^N \omega^N) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N \omega^N)}}{\sum_N \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} \int d\mathbf{r}^N d\omega^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N \omega^N)}} . \quad (2.1.12)$$

Megkülönböztetünk konfigurációs, teljes, ideális és reziduális mennyiségeket. A konfigurációs mennyiségek a konfigurációs integrálból származnak a (2.1.5) egyenletek szerint, míg a reziduális mennyiségek a teljes és az ideális mennyiségek különbségeként

állnak elő. Mivel a disszertációban konfigurációs mennyiségekkel foglalkozunk, ezeket nem indexeljük, míg a másik hármat a t , id és r felső indexekkel jelöljük. Az energia, az entalpia és a kémiai potenciál esetében ezek között a következő összefüggések állnak fenn:

$$u^t = u^r + u^{id} = u + u^{id} = u + \frac{FkT}{2}, \quad (2.1.13a)$$

$$h^t = h^r + h^{id} = h^r + \frac{(F+2)kT}{2} = h + \frac{FkT}{2}, \quad (2.1.13b)$$

$$\beta\mu^t = \beta\mu^r + \beta\mu^{id} = \beta\mu^r + \ln \Lambda^3 + \ln \rho = \beta\mu + \ln \Lambda^3, \quad (2.1.13c)$$

A (2.1.5a) egyenlet felhasználásával megmutatható, hogy a dinamikai nyomás

$$p^t = p = p^{id} + p^r = \frac{NkT}{V} + \frac{W}{V}, \quad (2.1.13d)$$

ahol W az ún. viriálösszeg, amely az energia V szerinti deriváltjával van összefüggésben a következő módon:

$$W = -V \frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{1}{3} \sum_{i < j} r_{ij} \frac{d\Phi(r_{ij})}{dr_{ij}}. \quad (2.1.14a)$$

ahol felhasználtuk, hogy $\partial r_{ij} / \partial V = r_{ij} / 3V$. A nyomás V szerinti deriváltjának számolásánál ($NVT+TP$ és GC módszerek) jelentősége lesz az X hiperviriálnak és az Y második hiperviriálnak (ez utóbbira az irodalomban nem találtunk elnevezést). Ezek a viriál első és második deriváltjaival arányosak és a definíciójuk:

$$X = -V \frac{\partial W}{\partial V} = \frac{1}{9} \sum_{i < j} r_{ij} \frac{d}{dr_{ij}} \left(r_{ij} \frac{d\Phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) \quad (2.1.14b)$$

$$Y = -V \frac{\partial X}{\partial V} = -\frac{1}{27} \sum_{i < j} r_{ij} \frac{d}{dr_{ij}} \left[r_{ij} \frac{d}{dr_{ij}} \left(r_{ij} \frac{d\Phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) \right]. \quad (2.1.14c)$$

.

2.2 Az intermolekuláris kölcsönhatások áttekintése

Az előző fejezetben vázoltuk azokat a statisztikus mechanikai alapokat, amelyek révén egy termodinamikai rendszert jellemző konfigurációs mennyiségek meghatározhatók. Ha a termodinamikai határfeltételeket rögzítettük, "csupán" az intermolekuláris párpotenciált kell ismernünk. Ennek meghatározása meglehetősen nehéz feladat.

Két alapvető osztályát ismerjük az intermolekuláris potenciáloknak. Az egyik esetben *ab initio* kvantummechanikai számításokat végeznek az egymáshoz képest ($\mathbf{r}_{12}\omega_1\omega_2$) helyzetben lévő különálló párok nagy számú konfigurációjára, és a kapott eredményekhez analitikus függvényeket illesztenek. Az alkalmazott közelítésektől függően (bázis nagysága, korrelációs energia figyelembevétele stb.) ez nagyon számolásigényes feladat.

Ezért gyakran teljesen empirikus modellpotenciálokat használnak. Ezek olyan analitikus egyenletek, melyek általában több, a kölcsönhatásban részt vevő molekulákra jellemző paramétert tartalmaznak. A paramétereket úgy határozzák meg, hogy a modellből számolt elméleti eredmények illeszkedjenek a kísérleti adatokhoz. Általában spektroszkópiai és molekulásugár-kísérletekből, illetve a modell-paraméterek transzport- és termodinamikai (fázisegyensúlyi) tulajdonságokhoz való illesztéséből szerezhetünk információkat. Sokszor a két módszer (empirikus, *ab initio*) kombinálásával állítják elő a megfelelő potenciált.

Minél bonyolultabb, több paramétert tartalmazó a modellpotenciál, annál pontosabban írható le az illető fluidum; ekkor azonban a számítási munka is megsokszorozódik. Kompromisszumot kell kötni a valóság pontos leírása és a kezelhetőség között. Már meglehetősen bonyolult molekulákból álló fluidumokra is (úgy mint alkánokra, alkoholokra, éterekre, asszociált folyadékokra stb.) határoztak meg realiztikus intermolekuláris potenciálokat és végeztek szimulációkat. Rendkívül kiterjedt a vízre vonatkozó irodalom. Mindezekről egy részletes táblázat található Levesque, Weis és Hansen összefoglaló jellegű munkájában [24].

Jelen dolgozatnak nem célja konkrét anyagi rendszerek vizsgálata, ehelyett a metodikai problémák megoldására helyezzük a hangsúlyt. Módszereink tesztelésére olyan modellpotenciálokat használunk, melyek kevés paramétert tartalmaznak, könnyen kezelhetők,

ezért az irodalomban is rendkívül elterjedtek. Ezáltal mód nyílik eredményeinknek más szerzők eredményeivel való összehasonlítására. A rendelkezésünkre álló számítástechnikai kapacitás szűkös volta is az egyszerű modellek használatát indokolta. Ezek az egyszerű potenciálok azért is előnyösek, mert bár egyik reális fluidumot sem jellemzik pontosan, a molekulák egy adott, valamely közös tulajdonsággal bíró csoportjának kvalitatív leírására alkalmasak. Például a Stockmayer-potenciál a dipoláris molekulák egyszerű modellje.

Ebben a fejezetben röviden vázoljuk az intermolekuláris kölcsönhatások elméletét, ismertetjük az egyszerűbb modellpotenciálokat, és definiáljuk a potenciálparaméterek segítségével felírt redukált mennyiségeket.

Feltehető, hogy a párpotenciál a tömegközéppontok távolságától függ. Szokás a párpotenciált különböző járulékok összegére bontani [25-28]:

(1) Rövid hatótávolságú vegyérték- vagy kémiai energiák. Kémiaileg telített molekulák (csak ilyeneket vizsgálunk) esetében ez pozitív járulék, taszító erőnek felel meg, és az elektronfelhők átfedésekor fellépő kvantummechanikai kizárási-elv következménye. Ezek a potenciálok jól közelíthetők a következő exponenciális kifejezéssel: Be^{-br} . Egy adott intervallumon ez a Kr^{-s} függvénnyel helyettesíthető, amely intervallumon s jó közelítéssel konstansnak vehető. További egyszerűsítés az, hogy ha s -et az egész intervallumon állandónak tekintjük.

(2) Rövid vagy közepes hatótávolságúak az átmeneti jellegű kölcsönhatások, melyekre példa a hidrogénkötés és a töltésátviteli kölcsönhatások. A kémiai kötés energiájánál kisebb energiájúak (0.05-0.5 eV) és ún. asszociált molekulákat hoznak létre. Ezek tárgyalása meglehetősen bonyolult és nem képezi jelen dolgozat tárgyát.

(3) A van der Waals erők akkor lépnek fel, amikor a molekulák olyan messzire kerülnek egymástól, hogy elektronfelhőik nem lapolódnak át. Gyenge, vonzó jellegű kölcsönhatások, ezek okozzák a gázok ideális állapottól való eltérését, ill. a molekulakristályok kohézióját.

Kvantummechanikai tárgyalásuk perturbációs számítással történik. A perturbációs sorfejtésben a következő járulékok lépnek fel:

(a) Amennyiben a kölcsönhatásban résztvevő molekuláknak állandó elektromos (dipólus, kvadrupólus stb.) nyomatékuk van, azaz a molekula nem gömbszimmetrikus, a közvetlen elektrosztatikus kölcsönhatások lépnek fel. Ezek a klasszikus elektrosztatika segítségével jól tárgyalhatók, a molekulát alkotó töltéseloszlásra a multipólus-sorfejtést alkalmazva, a teljes kölcsönhatás a különböző elektromos nyomatékok közötti kölcsönhatások összegeként áll elő (dipólus-dipólus, dipólus-quadrupólus, quadrupólus-quadrupólus stb.). Jelen dolgozatban csak a dipólus-dipólus kölcsönhatással foglalkozunk, melyet a következő potenciállal írunk le:

$$\Phi_{DD}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \frac{(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2) - 3(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{n})(\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{n})}{r_{12}^3}, \quad (2.2.1)$$

ahol $\mathbf{n} = \mathbf{r}_{12} / r_{12}$ az $\mathbf{r}_{12}$ vektor irányába mutató egységvektor. Reális gázok esetén a hőmozgás energiája nagyobb, mint $|\Phi_{DD}|$, ekkor a molekulák a Boltzmann-eloszlás szerint állnak be a különböző irányokba. A szögek szerinti átlagolás után (első rendben) a dipólusirányítási vagy Keesom-féle kölcsönhatáshoz jutunk, amely a távolság hatodik hatványával fordítottan arányos: $-2\bar{\mu}_1^2\bar{\mu}_2^2/3kTr^6$.

(b) Az indukciós vagy polarizációs energiák oka, hogy valamely molekula töltéseloszlása a másik molekula permanens multipólusa által polarizálódik. Az indukált momentum kölcsönhatásba lép a másik molekula permanens momentumával. Irány szerint átlagolt alakja adja az ún. Debye-féle kölcsönhatást. Itt ezzel a kölcsönhatással sem foglalkozunk.

(c) Míg az előző két kölcsönhatás klasszikusan tárgyalható, az ingadozási vagy diszperziós energiák csak a kvantumelméletből határozhatók meg. Bár az atomok és az apoláros molekulák pozitív és negatív töltéseinek középpontja időátlagban egybeesik, a töltéseloszlás gyorsan változik, emiatt gyorsan változó momentum jön létre, ami kölcsönhatásba lép a másik részecske hasonló, pillanatnyi momentumával. Ez egy vonzó kölcsönhatást eredményez, ami az elektronkorreláció következménye. Az elektronok a korreláció miatt úgy

helyezkednek el, hogy az összetett rendszer energiája kisebb legyen. A számolásokat elvégezve a diszperziós potenciálra egy az $1/r$ hatványai szerinti aszimptotikus sort kapunk:

$$\Phi_{diszp}(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots, \quad (2.2.2)$$

ahol a hatodrendű tagok a dipólus-dipólus, a nyolcadrendűek a dipólus-kvadrupólus, a tizedrendűek a dipólus-oktopólus és a kvadrupólus-kvadrupólus stb. kölcsönhatásoknak felelnek meg. Az oszcillátormodell alkalmazva, melyben a molekulák kvantumállapotait harmonikus oszcillátorokkal modellezzük, a fenti együtthatókra a molekulák polarizálhatóságát, és ionizációs energiáját tartalmazó kifejezések vezethetők le. Ezek az ún. London-Margenau-formulák.

Egy adott molekulapár közötti összetett potenciál felépítésekor többféle módon szoktak eljárni. Szokás a potenciált felosztani izotróp és anizotróp összetevőkre. Az izotróp tag gömbszimmetrikus és tartalmazza a rövid távú taszító és a diszperziós kölcsönhatást egyaránt. Az általános Buckingham-potenciál alakja: $\Phi_B = Be^{-br} + \Phi_{diszp}$. Ezen különböző közelítő jellegű egyszerűsítések hajthatók végre. Ha mind a diszperziós, mind az exponenciális taszító tagot egy hatványfüggvénnyel közelítjük, akkor a Mie-potenciálhoz jutunk: $\Phi_M = Br^{-n} - Ar^{-m}$.

Az egyszerű centrális potenciálokat szokás a következő, egy energia- és egy távolságparamétert tartalmazó, formában felvenni: $\varepsilon f(r/\sigma)$. A disszertációban előforduló potenciálok a következők. A részecskét egy σ átmérőjű merev gömbnek feltételezve a merevgömb (HS) potenciálról beszélünk:

$$\Phi_{HS} = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}. \quad (2.2.3)$$

A Mie-potenciál speciális esete a rendkívül elterjedt 6,12 vagy Lennard-Jones potenciál:

$$\Phi_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.2.4)$$

A diszperziós kölcsönhatást elhanyagolva a taszító lágygömb (SS) potenciált kapjuk:

$$\Phi_{SS}(r) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12}. \quad (2.2.5)$$

A csak taszító tagot tartalmazó merev- és lágygömb potenciálok főként magas nyomáson ill. hőmérsékleten nyújtanak elfogadható modellt a reális rendszerekre.

Az anizotróp tag az indukciós és elektrosztatikus kölcsönhatásokat, valamint egy a molekula alakjára jellemző tagot tartalmaz. Ez utóbbit gyakran írják le egy szögfüggő, rövid hatótávolságú átlapolódási potenciállal, melyet gömbharmonikusok szerint sorfejtett alakban vesznek fel. Megjegyezzük, hogy egyes alkalmazásokban a teljes potenciált is így írják fel. A molekula alakjának figyelembe vételére sokkal inkább elterjedt módszer a többcentrumú potenciálok használata, ahol a molekulát több, általában az atomokon elhelyezett, centrális, atomi potenciálokkal jellemzik (többcentrumú Lennard-Jones modell).

Ha a merevgömb, a lágygömb és a LJ potenciálokat kiegészítjük a (2.2.1) dipólus-dipólus potenciállal, a dipoláris merevgömb $\Phi_{DHS} = \Phi_{HS} + \Phi_{DD}$, a dipoláris lágygömb $\Phi_{DSS} = \Phi_{SS} + \Phi_{DD}$ és a Stockmayer $\Phi_{STM} = \Phi_{LJ} + \Phi_{DD}$ potenciálokat kapjuk.

redukált hőmérséklet és β	$T^* = 1/\beta^* = kT/\varepsilon = 1/\beta\varepsilon$
redukált nyomás	$p^* = p\sigma^3/\varepsilon$
redukált sűrűség és térfogat	$\rho^* = 1/v^* = N/V^* = N\sigma^3/V$
energiadimenziójú mennyiségek redukálása (energia, szabadenergia, kémiai potenciál stb.)	$u^* = U^*/N = U/N\varepsilon$ $f^* = F^*/N = F/N\varepsilon$ $\mu^* = \mu/\varepsilon$ stb.
redukált dipólusmomentum	$\bar{\mu}^* = \bar{\mu} / \sqrt{\varepsilon\sigma^3}$ $m^* = \frac{M^*}{N} = \frac{M}{N} \sqrt{\varepsilon\sigma^3}$
redukált polarizáció	$P^* = \frac{M^*}{V^*} = \frac{M}{V} \sqrt{\frac{\sigma^3}{\varepsilon}} = P \sqrt{\frac{\sigma^3}{\varepsilon}}$
redukált elektromos térerősség	$E^* = E \sqrt{\frac{\sigma^3}{\varepsilon}}$

1. táblázat - Redukált mennyiségek.

A disszertációban előforduló fizikai mennyiségeket a Lennard-Jones (ill. a lágygömb) potenciál paramétereivel redukáljuk. Ezáltal olyan dimenzió nélküli, redukált mennyiségekhez jutunk, melyek a modellre jellemzőek. Valamely adott fluidumra jellemző valós mennyiségek egyszerűen számolhatók a fluidumhoz tartozó potenciálparaméterek birtokában. A redukált mennyiségekről az 1. táblázat ad áttekintést. Általában az egy részecskére eső (fajlagos) extenzív mennyiségeket szokás redukáltként definiálni (ezeket kisbetűvel jelöljük), de némely esetben az egységnyi térfogatra vonatkoztatott mennyiségek (extenzív mennyiségek sűrűségei) használata előnyös (például nagykanonikus sokaságon, ahol a részecskeszám nem állandó). Ezért a teljes (N részecskés) redukált extenzív mennyiségeket is bevezettük.

2.3 Dielektrikumok termodinamikája elektromos térben

Habár már egészen nagy számú részecskére is végeztek szimulációkat (millió nagyságrend), még ez is kevés ahhoz, hogy a mintát makroszkopikusnak tekintsük. Ez annak köszönhető, hogy a szimulációs doboz (L élhosszúságú kocka) határfelületén még mindig nagyon sok részecske helyezkedik el, miáltal a határfelületi jelenségek jelentős szerepet játszanak. Az ebből származó hibát kiküszöbölendő periodikus határfeltételt szokás alkalmazni. (Erről bővebben lásd 3.1 fejezetben.) Egy adott részecske kölcsönhatási energiájának számításakor azon L élhosszúságú dobozban lévő részecskéket kell figyelembe venni, amelynek középpontjában az adott részecske helyezkedik el. A cella méretétől függően szükséges lehet azonban a központi szimulációs dobozon kívül eső részecskéktől származó, ún. hosszú távú korrekciók figyelembe vétele is. A LJ-hoz hasonló rövid hatótávolságú (legfeljebb $1/r^6$ rendű a távolságfüggés) és gömbszimmetrikus potenciálok esetében erre viszonylag egzakt közelítő módszer áll rendelkezésre. Feltételezzük, hogy a központi részecskétől valamely r_c -nél nagyobb távolságban a párkorrelációs függvény egységnyi: $g(r) \approx 1$. Ekkor az energia hosszú távú korrekciója a következőképpen számítható:

$$U_{LRC} \approx 2\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 \Phi(r) dr \quad . \quad (2.3.1)$$

Φ_{LJ} -t beírva és az integrálást elvégezve a LJ potenciál esetében azt kapjuk, hogy

$$U_{LJ,LRC} \approx \frac{8\pi}{3} N\rho \epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{3r_c^9} - \frac{\sigma^6}{r_c^3} \right] \quad . \quad (2.3.2)$$

A dipólus-dipólus potenciál esetében azonban már nem ilyen egyszerű a helyzet a potenciál hosszú hatótávolsága ($\propto 1/r^3$) és irányfüggése miatt. A Φ_{DD} potenciál hosszú távú korrekciójának kezelésére többféle eljárást és ezeknek megfelelően többféle ún. geometriát választhatunk. Geometriának nevezzük egy határfeltétel és véges minta esetén annak nagyságára és alakjára vonatkozó információ (levágás-'cutoff') együttesét. Az alkalmazott geometriától erősen függ például a korrelációs függvény (különösen a szögfüggő); a dielektromos állandó és a Kirkwood-faktor közti reláció; és tér alkalmazása esetén a külső tér

hatására létrejövő polarizáció. Ugyanakkor függetlenek a geometriától az állapotfüggvények, sőt maga a dielektromos állandó is. Neumann [29] nyomán röviden áttekintjük a különböző geometriákat.

Gyűrűs ('toroidal') határfeltételnek nevezte Neumann azt, amikor bár a rendszer továbbra is végtelen (tehát periodikus határfeltételt alkalmazunk), de Φ_{DD} hosszú távú korrekcióinak számításakor a véges rendszert valamilyen ismert (ϵ_{RF}) dielektromos állandójú dielektrikummal vesszük körül. Ettől megkülönböztette a valódi periodikus határfeltételt, amelyben valamilyen alkalmas módszerrel, többnyire az Ewald-Kornfeld összegzéssel [30] kiszámolják a részecske kölcsönhatási energiáját az összes, szomszédos másolat-dobozokban lévő részecskével. Megjegyezzük azonban, hogy ez az összegzés is csak véges rendszerre végezhető el, és megint csak szükségessé válik a rendszert körülvenni valamilyen dielektrikummal. Bár az ebből adódó hiba jelen esetben jóval kisebb lesz, a polarizációra és a dielektromos állandóra ugyanazokat a formulákat kapjuk, mint a gyűrűs határfeltétel esetében (2.3.4 és 2.3.11).

Ami a levágást illeti, vagy a részecske körüli kockán belül ('minimum image'), vagy a részecske körüli r_c sugarú gömbön (szférikus levágás) belül vesszük figyelembe a közvetlen párkölcsönhatásokat. Gyűrűs határfeltételt és szférikus levágást alkalmazva, a gömbön kívül eső, elhanyagolt kölcsönhatásokat a reaktív tér (RF) módszerrel [31] közelíthetjük. A disszertációban ezt alkalmaztuk, ezért ezt bővebben ismertetjük.

Tegyük fel, hogy a dielektrikum izotrop, azaz a dielektromos állandó skaláris mennyiség. A gömb alakú mintában lévő dipoláris részecskék a teljes $\mathbf{M}$ pillanatnyi dipólusmomentumnak megfelelő elektromos teret hoznak létre, ami a mintát körülvevő dielektrikumot polarizálja. Az ebből adódó reaktív tér visszahat a mintára, tehát a Φ_{DD} dipólus-dipólus potenciált ki kell egészíteni a

$$\Phi_{RF}(\omega_1, \omega_2) = -\frac{2(\epsilon_{RF} - 1)}{2\epsilon_{RF} + 1} \frac{\bar{\mu}_1 \cdot \bar{\mu}_2}{r_c^3} \quad (2.3.3)$$

taggal. Elektromos tér hiányában a dielektromos állandó a

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon_{RF} + 1)}{3(2\epsilon_{RF} + \epsilon)} = \frac{4\pi\beta}{9V} \langle \mathbf{M}^2 \rangle = y g_K \quad (2.3.4)$$

fluktuációs formulából számolható [32-34], ahol

$$y = \frac{4\pi}{9} \bar{\mu}^2 \rho \beta \quad (2.3.5)$$

a dipóluserősség-függvény,

$$g_K = \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{N \bar{\mu}^2} = \frac{N \langle m^2 \rangle}{\bar{\mu}^2} \quad (2.3.6)$$

a Kirkwood-féle g-faktor, ε a minta dielektromos állandója, a $\langle \dots \rangle$ zárójel pedig az adott sokaság szerinti átlagolást jelöl. A (2.3.3) egyenletből látható, hogy az $\varepsilon_{RF} = 1$ választás a hosszútávú korrekciók elhanyagolását jelenti. A minta ilyenkor vákuumban van, a (2.3.4) egyenlet helyébe pedig a $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) = yg_K$ Clausius-Mosotti-egyenlet [32,34] lép. Amennyiben a mintát körülvevő dielektrikum azonos a mintával ($\varepsilon = \varepsilon_{RF}$), akkor a rendszer végtelen és (2.3.4)-re a Kirkwood-Fröhlich-formula [32-34] adódik. Habár ez lenne a legjobb választás, szimulációkban nem alkalmazható, mivel a rendszer dielektromos állandóját nem ismerjük előre. A poláros fluidumok szimulációjában leggyakrabban használt határfeltétel az ún. vezető vagy 'tin-foil' határfeltétel ($\varepsilon_{RF} = \infty$). Ekkor a dielektromos állandóra azt kapjuk, hogy

$$\varepsilon = 1 + 3yg_K \quad (2.3.7)$$

Amikor a fluidumra E nagyságú külső sztatikus, homogén elektromos térerősség hat, a minta polarizálódik. Feltesszük, hogy a molekulák eltolódási polarizálhatósága zérus, tehát csak irányítási polarizáció létezik. A $\mathbf{P} = \mathbf{M}/V$ polarizáció párhuzamos a térerősséggel, azaz ha a térerősséget a z-tengellyel párhuzamosan irányítjuk, $M \approx M_z$. Különbséget kell tennünk az E külső ('applied') és az E_M belső vagy Maxwell-tér között [35]. A Maxwell-tér a dielektrikum belsejében jelenlévő tér, amely létrehozza a polarizációt a

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}_M \quad (2.3.8)$$

egyenletnek megfelelően. Ahhoz, hogy a fluidum teljes dipólusmomentumát infinitezimálisan kicsi $d\mathbf{M}$ értékkel megváltoztassuk $\mathbf{E}_M d\mathbf{M}$ munkát kell végeznünk. Tehát pl. a

szabadentalpiára vonatkozó fundamentális egyenletet ki kell egészítenünk [36-39] ezzel a taggal:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN + \mathbf{E}_M d\mathbf{M} \quad . \quad (2.3.9)$$

A külső tér az, amelyik a rendszer Hamilton-függvényében explicite megjelenik. A disszertációban ismertetjük az $NpTE$ plusz tesztreszcseke módszert [6]. Egy T hőmérsékletű, p nyomású, N molekulából álló rendszerre E nagyságú külső teret kapcsolunk. A külső tér a rendszer egy intenzív paraméterének tekinthető, amelyhez tartozó konjugált extenzív tulajdonság a teljes dipólusmomentum (ennek az egy részecskére vonatkoztatott mennyisége az m fajlagos dipólusmomentum, az egységnyi térfogatra vonatkoztatott mennyisége a $\mathbf{P}$ polarizáció). Az így létrejövő sokaságot $NpTE$ sokaságnak nevezzük. Egy konfigurációs fizikai mennyiség sokaságátlag $NpTE$ sokaságon a következő:

$$\langle B \rangle_{NpTE} = \frac{\int dV d\mathbf{r}^N d\omega^N B(\mathbf{r}^N \omega^N) \exp[-\beta(U(\mathbf{r}^N \omega^N) + pV - \mathbf{M}\mathbf{E})]}{\int dV d\mathbf{r}^N d\omega^N \exp[-\beta(U(\mathbf{r}^N \omega^N) + pV - \mathbf{M}\mathbf{E})]} \quad . \quad (2.3.10)$$

A külső és a belső tér közötti relációt a határfeltétel határozza meg a következő egyenleten keresztül:

$$E_M = E \frac{2\varepsilon_{RF} + 1}{2\varepsilon_{RF} + \varepsilon} \quad . \quad (2.3.11)$$

Ebből és a (2.3.8) egyenletből levezethető, hogy tér jelenlétében a dielektromos állandó a (2.3.4) fluktuációs egyenlet helyett a

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon_{RF} + 1)}{2\varepsilon_{RF} + \varepsilon} = \frac{4\pi}{V} \frac{\langle M \rangle_E}{E} \quad (2.3.12)$$

polarizációs egyenletből számolható. A (2.3.11) egyenletből látható, hogy a 'vezető' határfeltétel keretein belül a külső és a belső tér megegyezik ($E = E_M$). A 4. fejezetben az $NpTE+TP$ módszer egyenleteinek levezetésénél ezt a határfeltételt alkalmaztuk, miáltal a formuláink jelentősen leegyszerűsödtek. Mindazonáltal az algoritmus egyszerűen

kiterjeszhető tetszőleges ε_{RF} -re. Megjegyezzük, hogy tér jelenlétében a 'vezető' határfeltétel csak határértékben értelmezhető ($\varepsilon_{RF} \rightarrow \infty$, ld. erről Kusalik cikkét [35]).

A (2.3.9) egyenletből látható, hogy a szabadentalpia (és a többi energiafüggvény) független változója az M dipólusmomentum. Mivel előnyösebb az intenzív térerősséget használni független változóként, egy Legendre-transzformációt kell végrehajtani a szabadentalpián, és definiálni kell egy új energiafüggvényt, amelyet hullámvonallal fogunk jelölni:

$$\tilde{G} = G - ME_M . \quad (2.3.13)$$

Ennek a természetes változója már a térerősség:

$$d\tilde{G} = -SdT + Vdp + \mu dN + MdE_M . \quad (2.3.14)$$

Ugyanígy definiálható a többi energiafüggvény transzformáltja is: $\tilde{U}, \tilde{H}, \tilde{F}, \tilde{\mu}$ [36-39]. Ez azért fontos, mert például adott térerősség mellett a fázisegyensúly feltétele nem a kémiai potenciálok, hanem a transzformált kémiai potenciálok egyenlősége: $\tilde{\mu}^v = \tilde{\mu}^l$. A perturbációelmélettel a szabadenergiát tudjuk számolni E állandó térerősség mellett; a nyomás ilyenkor a transzformált szabadenergiából határozható meg a térfogat szerinti differenciálással:

$$p = \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial V} \right)_{NTE} . \quad (2.3.15)$$

3. Új szimulációs módszerek egykomponensű fluidumok gőz-folyadék egyensúlyának meghatározására

3.1 A Monte Carlo módszer alapjai

Folyadékok számítógépes szimulációjának két, alapvetően különböző változata ismeretes. Az egyik a molekuláris dinamikai (MD) módszer. A rendszer fázistérbeli trajektóriáját a klasszikus newtoni (ill. hamiltoni) mozgásegyenletek határozzák meg. A MD módszer során ezen egyenletek megoldásával "végigmegyünk" egy trajektória mentén, így veszünk mintát a fázistérből. A MD módszer elvileg teljesen determinisztikus, a trajektória mentén számított fizikai mennyiségek átlaga időátlagnak tekinthető.

A disszertációban a Monte Carlo (MC) módszert használjuk, ezért ezt bővebben ismertetjük. A MC szimuláció során véletlenszerűen mintát veszünk a konfigurációs tér pontjai közül, így különböző mikroállapotú rendszerek sokaságát állítjuk elő egy adott időpillanatban. A dinamikai problémát egy statisztikus feladat megoldásával helyettesítjük. A módszer nem alkalmas nemegyensúlyi, időben változó rendszerek vizsgálatára; csak egyensúlyban lévő rendszerek statikus jellemzői határozhatók meg vele. Az MC technika felfogásában a részecskék mozgása indeterminisztikus, valószínűségi törvénynek engedelmeskedik. Az MC és az MD módszerek együttes alkalmazásával újabb szimulációs módszerek alakultak ki, mint például a Langevin-dinamika, Brown-dinamika, "Force-Biased" MC stb.

Folyadékok szimulációjára a Monte Carlo módszert Metropolis és mtsai [40-41] használták először Los Alamosban a MANIAC-on, 108 részecskés 2 dimenziós merevkorong rendszert vizsgálva. Azóta a nagy kapacitású, gyors számítógépek megjelenése lehetővé teszi ennél jóval bonyolultabb rendszerek vizsgálatát is. Napjainkban az MD és MC szimulációk megszokott, könnyen alkalmazható eszközzé váltak a kutatók számára; és jelentőségük a számítástechnika további fejlődésével várhatóan csak nőni fog.

Az algoritmus alapjait a kanonikus sokaságon ismertetjük. Vegyünk egy V térfogatú, kocka alakú szimulációs cellát, melyben N db részecske helyezkedik el. A határfelületi

jelenségekből eredő hibák kiküszöbölésére periodikus határfeltételt alkalmazunk. Eszerint a központi cellánk körül annak végtelen számú másolata helyezkedik el, minden részecskéhez végtelen számú "szellemrészecske" tartozik, melyek a szimuláció során ugyanúgy mozognak, mint a központi dobozban lévő. Eszerint ha egy részecske kilép a dobozból, a másik oldalon belép a párja. Szférikus levágást alkalmazunk, azaz egy kiszemelt részecske energiáját úgy kapjuk, hogy az r_c sugarú gömbön belül lévő részecskékkel vett párkölcsönhatási energiákat összegezzük, a gömbön kívül lévő részecskék hatását pedig valamilyen, a hosszú távú korrekciók kezelésére alkalmas eljárással vesszük figyelembe (ld. 2.3 fejezet).

Valamely konfigurációs fizikai mennyiség várható értékét a (2.1.8) egyenlet adja. Az integrálokat megbecsülhetjük úgy, hogy a konfigurációs tér elegendően sok $\Gamma_i = (\mathbf{r}^N \omega^N)_i$ pontjában kiszámítjuk $B(\Gamma_i)$ és $U(\Gamma_i)$ értékét, és ekkor az integrált szummázással helyettesíthetjük:

$$\langle B \rangle_{NVT} \approx \frac{\sum_{i=1}^K B(\Gamma_i) \exp(-\beta U(\Gamma_i))}{\sum_{i=1}^K \exp(-\beta U(\Gamma_i))}, \quad (3.1.1)$$

ahol az i index végigfut a vizsgált konfigurációs pontokon, K a mintapontok száma. Ennek kiszámításához az egész konfigurációs térből kell egyenletes eloszlásban mintát venni és a Boltzmann-faktorral súlyozva figyelembe venni a (3.1.1) összegben. Ennek a feladatnak a megoldása még ma is túl van számítástechnikai lehetőségeink határain.

Ha azonban a mintát nem-egyenletes eloszlás szerint vesszük, azaz egy Γ pont valamely $\xi(\Gamma)$ eloszlásnak megfelelő valószínűséggel kerül kiválasztásra, a számítási munka jelentősen lecsökkenthető. Ez lehetővé teszi ugyanis, hogy csak azokra a konfigurációs pontokra koncentráljunk, melyek jelentős járulékot adnak a (3.1.1) összeghez ill. az állapotösszeghez, azaz amelyek "fontosak". Ezért nevezik ezt a mintavételi eljárást 'importance sampling'-nek. A (3.1.1) átlagban ezt a súlyozást kompenzálni kell:

$$\langle B \rangle_{NVT} \approx \frac{\sum_{i=1}^K B(\Gamma_i) \frac{\exp(-\beta U(\Gamma_i))}{\xi(\Gamma_i)}}{\sum_{i=1}^K \frac{\exp(-\beta U(\Gamma_i))}{\xi(\Gamma_i)}} . \quad (3.1.2)$$

Amennyiben a mintavételnél alkalmazott eloszlás éppen a Boltzmann-eloszlás $\xi(\Gamma) = \exp(-\beta U(\Gamma))$, akkor Boltzmann-mintavételről beszélünk, a fenti egyenlet pedig a

$$\langle B \rangle_{NVT} \approx \frac{\sum_{i=1}^K B(\Gamma_i)}{K} \quad (3.1.3)$$

átlagra egyszerűsödik, azaz a Boltzmann-mintavétellel számolt pontokat az átlagolásnál azonos súllyal vesszük figyelembe. Ennek előnye, hogy elegendő a rendszert csupán a konfigurációs tér azon pontjaiban szimulálni, melyek a Boltzmann-eloszlás szerint nagy járulékot adnak az átlaghoz. Ezek azok a pontok, melyekben a rendszer mozog, miközben az egyensúlyi állapot körül fluktuál. Megjegyezzük, hogy más, nem-Boltzmann-mintavételek is használatosak (pl. az 'umbrella-sampling'), de ezeket nem használtuk a dolgozatban, így nem térünk ki rájuk.

A mintavételezést a Metropolis-módszer a következőképpen oldja meg [40-43]. A mintához tartozó pontokat egy Markov-lánc tagjaiként vesszük fel: $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_i, \dots$. Erre az jellemző, hogy annak valószínűsége, hogy Γ_i bekerül a mintába, csak a lánc előző tagjától, Γ_{i-1} -től függ. Ha Γ_i és Γ_j lehetséges állapotai a rendszernek, valamint ha ξ_i és ξ_j -vel jelöljük a megfelelő Boltzmann-faktorokat, akkor i állapotból a j -be való átmenet valószínűsége (P_{ij}) egy sztochasztikus mátrixot definiál, melyre a következő feltételek teljesülnek:

$$\sum_j \xi_j P_{ij} = \xi_i \quad \text{és} \quad \sum_j P_{ij} = 1 \quad \forall i\text{-re} . \quad (3.1.4)$$

Valamely Γ_1 kezdeti állapotból kiindulva egymás után következő állapotok sorozatát (azaz egy trajektóriát a konfigurációs térben) generáljuk egy Markov-folyamat által, melyet ez az átmeneti mátrix irányít. A mátrix sajátvektora a Boltzmann-eloszlás által meghatározott ξ_i határeloszlás egységnyi sajátértékkel. A feladat az, hogy ehhez az ismert határeloszláshoz

olyan átmeneti mátrixot találjunk, amely kielégíti a (3.1.4) feltételeket és azt, hogy a mátrixelemek legyenek függetlenek az állapotösszeztől. Megmutatható, hogy a következő konstrukció kielégíti ezeket a feltételeket:

$$P_{ij} = \alpha_{ij} \times \min \left(1, \frac{\xi_j \alpha_{ji}}{\xi_i \alpha_{ij}} \right) , \quad (3.1.5.a)$$

$$P_{ii} = 1 - \sum_{j \neq i} P_{ij} , \quad (3.1.5.b)$$

ahol α_{ij} annak a valószínűsége, hogy Γ_i után Γ_j -t próbáljuk bevenni a mintába, az utána következő minimum függvény pedig annak, hogy ez a próbálkozás sikeres lesz. A (3.1.5.b) feltétellel megengedjük, hogy a rendszer ugyanabban az állapotban maradjon. Az α_{ij} szimmetrikus mátrixra többféle választás lehetséges, az eredeti Metropolis-féle algoritmusban $\alpha_{ij} = 1 / NV_0$, ahol V_0 egy véletlenszerűen választott részecske körüli kis $2 \cdot \Delta r_{\max}$ oldalélű kocka térfogata. Ennek képszerűen az felel meg, hogy egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét ezen kocka belsejében megpróbálunk véletlenszerűen elmozdítani. Ezt a modern számítógépeken rendelkezésre álló, jó minőségű, egyenletes eloszlást produkáló véletlenszám-generáló rutinok teszik lehetővé a következő módon:

$$\begin{aligned} x_j &= x_i + (2\zeta_x - 1)\Delta r_{\max} \\ y_j &= y_i + (2\zeta_y - 1)\Delta r_{\max} \\ z_j &= z_i + (2\zeta_z - 1)\Delta r_{\max} \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

ahol $\zeta_x, \zeta_y, \zeta_z$ a (0,1) intervallumban egyenletesen generált véletlenszámok. (Valamennyi későbbi esetben az új orientáció, térfogat stb. generálása hasonló módon történik.) Beírva ξ_i helyébe a Boltzmann-eloszlást, (3.1.5.a) alapján azt kapjuk, hogy az elmozdítást elfogadjuk ha a $\Delta U_{ij} = U(\Gamma_j) - U(\Gamma_i)$ energiaváltozás az elmozdítás során negatív, azaz csökkent az összenergia. Amennyiben $\Delta U_{ij} > 0$, az elmozdítás elfogadásának a valószínűsége:

$$\frac{\xi_j}{\xi_i} = \frac{Q_{NVT}^{-1} \exp(-\beta U_j)}{Q_{NVT}^{-1} \exp(-\beta U_i)} = \exp(-\beta \Delta U_{ij}) . \quad (3.1.7)$$

Látható, hogy az algoritmus szüségtelenné teszi az állapotösszeg kiszámolását. Amennyiben az intermolekuláris potenciál nem gömbszimmetrikus (pl. dipólus-dipólus potenciál), akkor a molekulák orientációját, azaz a φ, ϑ polárszögeket is változtatni kell véletlenszerűen valamely $\Delta\varphi_{\max}, \Delta\vartheta_{\max}$ határokon belül. Az elforgatás elfogadása hasonló módon történik, mint az áthelyezés esetében. Kanonikus sokaságon a MC ciklust a következőképpen értelmezzük: egy cikluson belül minden egyes részecskét megpróbálunk elmozdítani (nem gömbszimmetrikus részecskék esetén elforgatni is). A reziduális kémiai potenciál Widom tesztrészecske módszerével [23] kanonikus sokaságon a következőképpen számolható. Helyezzünk be egy részecskét véletlenszerű pozícióba valahova a fluidumba. A részecske ún. szellemrészecske, ő "látja" a valódi részecskéket, de azok nem "látják" őt. A tesztrészecske energiáját Ψ -vel jelölve a reziduális kémiai potenciál

$$\beta\mu^r = -\ln \langle \exp(-\beta\Psi) \rangle, \quad (3.1.8)$$

ahol az átlagképzés jelentése: minden egyes ciklusban az összes valódi részecske pozíciójának megváltoztatása után N_{TP} darab tesztrészecskét helyezünk be, a kapott Boltzmann-faktorokat súlyozás nélkül átlagoljuk.

Az izobár-izoterm sokaságon a térfogat helyett a nyomás állandó, azaz a szimulációs cella térfogata fluktuáló mennyiség. A cella L oldalhosszúságát véletlenszerűen megváltoztatjuk az $(L - \Delta L_{\max}, L + \Delta L_{\max})$ intervallumban. A kanonikus sokaságon a részecske-elmozdításnál elmondottakhoz analóg módon megmutatható, hogy annak a valószínűsége, hogy a rendszer térfogatának megváltozását V_i -ről V_j -re elfogadjuk $\min(1, \exp(-\beta\Delta H_{ij}))$, ahol

$$\Delta H_{ij} = \Delta U_{ij} + p(V_j - V_i) - N\beta^{-1} \ln(V_j / V_i). \quad (3.1.9)$$

A ΔU_{ij} energiaváltozás egyszerűen számolható a koordináták átskálázásával, ami jelentős gépidő-megtakarítást jelent. Mindegyik NpT MC futtatásban egy MC cikluson belül egyszer megpróbáltuk megváltoztatni a térfogatot és minden egyes részecske pozícióját. A konfigurációs kémiai potenciál NpT sokaságon a tesztrészecske módszerrel:

$$\beta\mu = -\ln\langle \exp(-\beta\Psi) \rangle . \quad (3.1.10)$$

A nagykanonikus sokaságon a részecskék száma fluktuál, miközben a térfogat és a kémiai potenciál állandó. Ezért itt a részecskék elmozdítása mellett két másik lépést kell alkalmaznunk, az egyik, hogy egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét megpróbálunk eltávolítani a dobozból; a másik, hogy véletlenszerűen kiválasztott pozícióba megpróbálunk behelyezni egy újat. A sikeres eltávolítás valószínűsége $\min(1, \exp(-\beta\Delta D_{ij}))$, ahol

$$\Delta D_{ij} = \Delta U_{ij} + \mu - \frac{1}{\beta} \ln \frac{N}{V} , \quad (3.1.11)$$

a sikeres behelyezése pedig $\min(1, \exp(-\beta\Delta C_{ij}))$, ahol

$$\Delta C_{ij} = \Delta U_{ij} - \mu + \frac{1}{\beta} \ln \frac{N+1}{V} . \quad (3.1.12)$$

Ezekben az egyenletekben mind a kémiai potenciál, mind az energia konfigurációs mennyiségek. Az irodalomban többféle javaslat létezik arra, hogyan alkalmazzuk a három fajta lépést. Azt találtuk, hogy gázfázisban, ahol a részecske-behelyezés elfogadásának a valószínűsége nagy, akkor kapunk helyes eredményt, ha a próbálkozások egy részecske elmozdítására-behelyezésére-eltávolítására sorozatban követik egymást. Folyadékfázisban, ahol ez a valószínűség kicsi, viszont az az eljárás tűnt megfelelőbbnek, amikor a fenti három lépés közül megegyező valószínűséggel véletlenszerűen választjuk ki, hogy melyik következzen.

3.2 Irodalmi előzmények

Molekuláris fluidumok GF egyensúlyának meghatározása szimuláción alapuló módszerekkel a statisztikus termodinamikának a 70-es évek óta folyamatosan és lendületesen fejlődő területe. A vizsgált modellfluidum szinte minden esetben a LJ rendszer volt, mivel ez a legegyszerűbb olyan modell, amely az anyagok egy részének realisztikus leírását adja és van GF egyensúlya. Fontos szerepet játszik egyrészt a többcentrumú potenciálok felépítésénél (két- és háromcentrumú LJ fluidumok), másrészt perturbációelméletek referenciarendszereként (pl. a poláros fluidumok leírására alkalmas GPS perturbációelmélet).

A számítástechnika a hetvenes évek elején ért el egy olyan pontra, amikor már több állapotpontban is futtatni lehetett szimulációkat, melyek eredményeire extrapolálva következtetéseket lehetett levonni a vizsgált rendszer GF egyensúlyára. Az első ilyen munkát 1969-ben publikálta Hansen és Verlet [12], akik egy izoterma mentén ($T^* = 1.15$) NVT MC szimulációkat futtattak a LJ fluidumra, a kapott $p(V)$ pontokra egy van der Waals-szerű görbét illesztettek és a Maxwell-féle egyenlő területek módszerével (erről bővebben ld. a 4.2 fejezetben) határozták meg a fázisegyensúlyt. 1970-ben Voronstov-Vel'yaminov és mtsai [13] NpT sokaságon végeztek hasonló számításokat. A GC MC szimulációkat Rowley és mtsai [14] használták először (1974) a LJ fluidum GF egyensúlyának meghatározására $T^* = 1.15$ hőmérsékleten. A nyomást a viriálösszegekből számolva a fázisátmenet környékén szimulációkat végeztek, az egyensúlyt a gőz- és a folyadékfázisú $p(\mu)$ pontokra illesztett függvények metszéspontjából származtatták. Adams [15-16] a GC MC-t a kanonikussal és a viriál-sorfejtéssel kombinálva meghatározta ugyanezt az egyensúlyt egy szélesebb hőmérséklet-intervallumban. Ng és mtsai [17] az 'umbrella-sampling'-et használva egy (ρ, T) rács pontjaiban futtattak NVT MC szimulációkat DHS fluidumra és az illesztett szabadenergia-függvényből azt a vitatott eredményt kapták, hogy a DHS fluidumnak létezik GF egyensúlya.

A számítástechnika további fejlődésével lehetővé vált, hogy elegendően sok szimulációt végezzenek abból a célból, hogy azok eredményeihez adott alakú, sokparaméteres függvényt illesztve, valamely tartományon érvényes állapotegyenletet

konstruálhassanak. Analitikus alakban adott állapotegyenlet birtokában könnyen lehet GF egyensúlyt számolni. A LJ fluidumra a következő állapotegyenleteket javasolták: először 1972-ben McDonald és Singer [44] tett közzé egy MC adatokra illesztett kilencparaméteres egyenletet. Nicolas és mtsai [45] 1979-ben közölték azt a módosított Benedict-Webb-Rubin-állapotegyenletet (MBWR), amely MD eredményeken alapult és sok későbbi finomításnak, újraillesztésnek képezte az alapját (pl. Adachi és mtsai [46], Miyano [47]).

Johnson és mtsai [48] 1993-ban szintén újraillesztették a MBWR állapotegyenlet 33 paraméterét új szimulációs eredmények igénybevételével. Az addigiakhoz képest ez az egyenlet pontosabb GF egyensúlyi eredményeket szolgáltatott, ezért a 4. fejezetben a perturbációelméletben a STM fluidum referenciarendszereként mi is ezt az állapotegyenletet használtuk. A legújabb, MD szimulációs adatokon alapuló állapotegyenletet 1995-ben közölték Mecke és mtsai [49]. Ez egy általánosított van der Waals egyenlet, amely a szabadenergiát a következő alakban veszi fel: $F = F_H + F_A$, ahol F_H egy merevgömb-járulék, melyet a Carnahan-Starling egyenlet [50] és a Barker-Henderson perturbációelmélet [51] segítségével írtak fel; F_A pedig a vonzó kölcsönhatásokra jellemző járulék, melyet egy a szimulációs adatokra illesztett 32 paraméteres egyenlet ír le. A LJ rendszer állandó térfogaton, nyomáson ill. az ortobár sűrűséggörbe mentén (szaturációs) vett hőkapacitásait tanulmányozva egy szisztematikus összehasonlító vizsgálatát adtuk e két utóbbi állapotegyenletnek és MC szimulációs eredményeknek [7]. A LJ-on kívül más rendszerekre is fejlesztettek ki szimulációs adatokon alapuló állapotegyenleteket, pl. a SS [52-53] és legújabban a STM fluidumra [54].

A fenti eljárásoknál több szimulációt kell futtatni, hogy egyetlen hőmérsékleten megkapjuk az egyensúlyt. Ez még akkor is számításigényes munka, ha a gőzoldalon valamilyen elméleti módszerrel kapott állapotegyenletet (pl. viriál, perturbációelmélet stb.) használunk. Erre a problémára 1987-ben született az első megoldás, amikor Panagiotopoulos [18-20] bevezette a Gibbs-sokaságú Monte Carlo technikát. Ezzel olyan módszer született, mellyel közvetlenül meg lehet határozni az egyensúlyi paramétereket egy adott hőmérsékleten. Az alapgondolat a következő: a szimuláció párhuzamosan folyik két

különálló szimulációs dobozban, melyek egymással és a környezetükkel egyaránt egyensúlyban vannak. Ezek együttes térfogata, a teljes részecskeszám és a hőmérséklet állandó, különbözik viszont a két dobozban a sűrűség. A szimuláció során háromféle próbálkozás történik a rendszer állapotának a megváltoztatására. (1) Mindegyik dobozban véletlenszerűen megpróbálunk elmozdítani egy részecskét (ahogy az *NVT* MC módszerben). (2) Csökkentjük az egyik cella térfogatát a másik rovására (hasonlóan mint az *NpT* MC módszernél). (3) Az egyik cellából egy tetszőleges részecskét megpróbálunk áthelyezni a másikba véletlenszerűen sorsolt pozícióba (a *GC* MC módszer két alaplépése egyidejűleg alkalmazva). A próbálkozások elfogadásának a valószínűsége is hasonló, mint a három másik MC módszernél, de, az össztérfogat és az összrészecskeszám állandó lévén, a Boltzmann-faktorok nem tartalmazzák a nyomást és a kémiai potenciált explicite. Az algoritmus implicit módon biztosítja, hogy a két cellában az átlagos nyomás és kémiai potenciál megegyezzek. Ily módon a két cella a két, egymással egyensúlyban lévő fázist reprezentálja. A két cellában sokaságátlagként számolt fizikai mennyiségek (sűrűség, energia, nyomás stb.) az adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi mennyiségeket szolgáltatják.

Bár a Gibbs-módszer a legelterjedtebb és a legnépszerűbb, ennek is megvannak a hiányosságai. Ezek közül az egyik az, hogy a kémiai potenciálok egyenlőségének biztosítása a részecske-áthelyezésen alapszik, ami nagy sűrűségen nehézségekkel jár (ugyanúgy, mint a nagykanonikus MC módszer esetében). Ezért javasolta Kofke 1993-ban a Gibbs-Duhem integrálás módszerét [55-56]. Amennyiben valamilyen hőmérsékleten pontosan ismerjük az egyensúlyi paramétereket, azaz a gőznyomást valamint a fázisátmenet térfogat- és entalpiaváltozását ($p, \Delta v, \Delta h$), akkor a

$$\left(\frac{d \ln p}{d\beta} \right)_\sigma = -\frac{\Delta h}{\beta p \Delta v} = f(\beta, p) \quad (3.2.1)$$

Clapeyron-egyenlet segítségével abban a hőmérséklet-intervallumban, ahol az egyenlet jobb oldala közelítőleg állandó, ki tudjuk számolni a gőznyomást. Egy ilyen (β, p) egyensúlyi pontban egy gőz- és egy folyadékfázisú *NpT* MC vagy MD szimulációt futtatva, az

egyensúlyi paraméterek meghatározhatók. Ily módon végig tudunk menni a gőznyomásgörbe mentén anélkül, hogy részecskebehelyezést kellene alkalmaznunk.

Az előbbi eljárás hiányossága, hogy feltételezi egy egyensúlyi pont előzetes, pontos ismeretét. A Möller és Fischer [21-22] által javasolt NpT plusz tesztészecske módszer hasonlóképpen igényel előzetes információt a gőznyomásgörbe pozíciójáról, ennek azonban nem kell pontosnak lennie. Szükség van egy-egy (p_0, T_0) alappontra mindkét fázisban, amelyre azt a kikötést tesszük, hogy legyen közel a gőznyomásgörbéhez. Azt, hogy milyen közel kell esnie, mindig az adott probléma dönti el. A módszer alapötlete a következő: fejtjük sorba a kémiai potenciált egy adott hőmérsékleten a nyomás szerint az alappont körül:

$$\mu(p) = \mu(p_0) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_0 (p - p_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_0 (p - p_0)^2 \quad . \quad (3.2.2)$$

Az alappontban végrehajtva egy NpT MC vagy MD szimulációt, a sor együtthatói meghatározhatók. A sor nulladrendű tagja, azaz a kémiai potenciál az alappontban, Widom tesztészecske módszerével [23] számítható (ld. (3.1.) egyenlet). Möller és Fischer 1990-es cikkükben [21] még csak első rendig fejtették sorba a kémiai potenciált, az együttható a térfogat sokaságátlag. Lotfi és mtsai [57] továbbfejlesztették az eljárást és már másodrendű sort használtak, a másodfokú tag együtthatója a térfogat fluktuációjával arányos:

$$\mu(p) = \mu(p_0) + \frac{\langle V \rangle_0}{N} (p - p_0) + \frac{1}{2} \frac{\langle V^2 \rangle_0 - \langle V \rangle_0^2}{NkT} (p - p_0)^2 \quad . \quad (3.2.3)$$

A 0 index arra utal, hogy az adott átlagokat az alappontban kell számolni. Mind gőz, mind folyadékoldalon meghatározva a fenti Taylor-sort, a GF egyensúly ezek egyenlőségéből számolható. Ezt az algoritmust használva Lotfi és mtsai meghatározták a LJ fluidum GF egyensúlyát a 0.7-1.3 redukált hőmérséklet intervallumban. Az egyensúlyi mennyiségekre jóval kisebb statisztikus hibákat kaptak, mint a Gibbs-módszerrel előzőleg Panagiotopoulos és mtsai [18-20].

Az $NpT+TP$ módszer alapgondolata, hogy egyetlen szimulációval szerezzünk információt a termodinamikai függvényekről a szimulációs pont valamely környezetében.

Valleau ugyanezt a célt tűzte ki maga elé, amikor kifejlesztette a sűrűség-skálázó Monte Carlo (DSMC) módszert [58-59]. Ennek lényege, hogy a szimulációt átskálázott koordinátájú konfigurációs térben, egységnyi térfogatú kockában hajtják végre. A határeloszlás jelen esetben Boltzmann-faktorok lineáris kombinációja, ahol a Boltzmann-faktorok egy adott sűrűség-intervallumban felvett diszkrét sűrűség-értékekre jellemző átskálázott koordinátákat tartalmaznak. Ily módon a mintavétel olyan konfigurációkból történik, amelyek egy adott kicsi sűrűség-tartományra jellemzőek. Az eljárás lehetővé teszi hogy egyetlen szimulációs futtatás keretein belül meghatározzuk a relatív szabadenergiákat egy adott sűrűség-intervallumban. Ennek birtokában a közös-érintő módszerrel lehet GF egyensúlyt számolni. A módszer programozástechnikailag meglehetősen bonyolult, de elkerüli a kváziergodikus csapdákat, és kifejlesztője szerint alkalmas arra, hogy a más módszereknél nagy sűrűségeknel fellépő problémákra (részecske-behelyezés a tesztrészecske, a GC MC és a Gibbs-módszerekben) megoldást kínáljon.

Fischer és mtsai $NpT+TP$ módszerének [57] újdonsága, hogy a kémiai potenciál hatványsorában fellépő deriváltat (a térfogat nyomás szerinti deriváltját: $\partial^2 \mu / \partial p^2 = \partial v / \partial p$) fluktuációs formula (a térfogat fluktuációja) alakjában veszi fel. Általánosan igaz, hogy egy adott sokaságon a dinamikai (fluktuáló) fizikai mennyiségeknek a sokaság független változói szerinti deriváltjai kifejezhetők fluktuációs formulákkal. Nemcsak az első, de a magasabb rendű deriváltakra is adhatók fluktuációs formulák. Ha az X mennyiség egy dinamikai változó (általában extenzív) Y pedig független változó (általában intenzív) akkor X sokaságátlagának Y szerinti deriváltjára levezethető fluktuációs formula általában a következő alakú:

$$\frac{\partial \langle X \rangle}{\partial Y} = \left\langle \frac{\partial X}{\partial Y} \right\rangle + A \langle XZ \rangle - \langle X \rangle \langle Z \rangle \quad , \quad (3.2.4)$$

ahol Z általában Y -nak extenzív konjugált mennyisége (ld. (3.2.3) egyenlet). Ha X nem függ explicite Y -tól, akkor a jobboldali derivált eltűnik. Általánosan igaz, hogy az első deriváltak fluktuációs formuláiban dinamikus változók kettes szorzatai ($\langle XZ \rangle$) szerepelnek, ezért ezeket másodrendű fluktuációs formuláknak fogjuk nevezni. A második deriváltakra harmadrendű

fluktuációs formulák (amelyek dinamikai változók hármasszorzatait tartalmazzák) származtathatók. Tudomásunk szerint elsőként írtunk fel és határoztunk meg szimulációval ilyen fluktuációs formulákat. Megjegyezzük, hogy az elsőrendű fluktuációs formulák maguk a sokaságátlagok.

Egy adott sokaság két független intenzív változóval jellemezhető (a kanonikus sokaság ebből a szempontból szemléletesebben $(N\rho T)$ sokaságnak nevezhető). Ezen két intenzív paraméter szerinti kétdimenziós Taylor-sorok valamennyi dinamikus változóra felírhatók, az együtthatók fluktuációs formulákkal kifejezhetők. Ilyen sorok birtokában olyan módszerek állíthatók fel, melyekkel két (egy gőz- és egy folyadékokoldali) szimulációból egy véges hőmérséklet-intervallumban lehet származtatni a GF egyensúlyt. A következő három fejezet ezeknek a módszereknek az (NpT) , $(N\rho T)$ és $(V\mu T)$ sokaságokra kifejlesztett változatait tartalmazza. A LJ és a STM fluidumokra végzett próbaszámítások eredményeinek bemutatása után összehasonlítjuk ezen három módszer és más módszerek (Gibbs, DSMC, $NpT+TP$, Gibbs-Duhem) előnyeit és hátrányait.

3.3 A kiterjesztett NpT plusz tesztárszecske módszer

Az előző fejezetben Fischer és mtsai $NpT+TP$ módszerének ismertetésekor felírtuk a kémiai potenciál nyomás szerinti másodrendű Taylor-sorát. A kiterjesztett $NpT+TP$ módszer ennek a továbbfejlesztett változata. A kiterjesztés abban áll, hogy a kémiai potenciált nem csak a nyomás, hanem a hőmérséklet szerint is sorbafejtjük; és nem csak másodrendig, hanem harmadrendig. Helyesebben nem a kémiai potenciált, hanem annak β -szorosát fejtjük sorba, és nem a hőmérséklet, hanem β szerint valamely alkalmasan választott (β_0, p_0) alappont körül:

$$\beta\mu(\beta, p) = \beta\mu(\beta_0, p_0) + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{i!} \left[(\beta - \beta_0) \frac{\partial}{\partial \beta} + (p - p_0) \frac{\partial}{\partial p} \right]^i \beta\mu(\beta, p) \quad . \quad (3.3.1)$$

A $\beta\mu$ függvény azért használható a kémiai potenciál helyett, mert független változói szintén a hőmérséklet és a nyomás. (Ahogy a G szabadentalpia helyett az $Y = -G/T$ Planck-függvény is használható karakterisztikus függvényként NpT sokaságon.) Használatával az egyenletekből ki lehet küszöbölni az entrópiát, miáltal azok jelentősen leegyszerűsödnek. Mivel a rendszer egykomponensű és homogén, a kémiai potenciál egyenlő a fajlagos szabadentalpiával:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = \frac{G}{N} \quad . \quad (3.3.2)$$

A $\beta\mu$ függvényre a (β, p) változók szerint felírt fundamentális egyenlet

$$d(\beta\mu) = h d\beta + \beta v dp \quad . \quad (3.3.3)$$

Ebből az egyenletből látható, hogy a $\beta\mu$ függvény β és p szerinti deriváltjai

$$\frac{\partial \beta\mu}{\partial \beta} = \langle h \rangle \quad , \quad (3.3.4a)$$

$$\frac{\partial \beta\mu}{\partial p} = \beta \langle v \rangle \quad , \quad (3.3.4b)$$

ahol az egyrészcskés entalpiát és térfogatot mint NpT sokaságátlagokat jelöltük. Ezentúl a rövidség kedvéért $\langle \dots \rangle$ olyan sokaságátlagot fog jelölni, amilyen sokaságról az adott fejezetben szó van; és a parciális deriváltaknál sem mindig jelöljük, hogy mely változók vannak állandó értéken tartva: mindig az adott sokaság másik két független változója. A (3.3.4) egyenleteket tovább differenciálva β és p szerint, a $\beta\mu$ függvény második és harmadik deriváltjai kifejezhetők $\langle h \rangle$ és $\langle v \rangle$ első és második deriváltjaival. Ezek az egyenletek megtalálhatók az A Függelékben.

Most nézzük, hogyan lehet ezeket a deriváltakat fluktuációs formulákkal kifejezni. Legyen $B(\mathbf{r}^N \omega^N)$ egy csak a konfigurációs koordinátáktól függő fizikai mennyiség. A (2.1.10) egyenlet differenciálásával B sokaságátlagának deriváltjaira a következő fluktuációs formulák adódnak:

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} = \left\langle \frac{\partial B}{\partial \beta} \right\rangle + N(\langle B \rangle \langle h \rangle - \langle Bh \rangle) , \quad (3.3.5a)$$

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial p} = \left\langle \frac{\partial B}{\partial p} \right\rangle + N\beta(\langle B \rangle \langle v \rangle - \langle Bv \rangle) . \quad (3.3.5b)$$

Az entalpia és a térfogat első deriváltjaira kapjuk:

$$\frac{\partial \langle h \rangle}{\partial \beta} = N(\langle h \rangle^2 - \langle h^2 \rangle) , \quad (3.3.6a)$$

$$\frac{\partial \langle v \rangle}{\partial \beta} = N(\langle h \rangle \langle v \rangle - \langle hv \rangle) , \quad (3.3.6b)$$

$$\frac{\partial \langle h \rangle}{\partial p} = \langle v \rangle + N\beta(\langle h \rangle \langle v \rangle - \langle hv \rangle) , \quad (3.3.6c)$$

$$\frac{\partial \langle v \rangle}{\partial p} = N\beta(\langle v \rangle^2 - \langle v^2 \rangle) , \quad (3.3.6d)$$

ahol felhasználtuk, hogy $\partial h / \partial p = \partial(u + pv) / \partial p = v$. A h^2, v^2, hv stb. mennyiségeket is fizikai mennyiségeknek kezelve, a (3.3.6) egyenleteket tovább deriválva az entalpia és a térfogat második deriváltjaira harmadrendű fluktuációs formulák kaphatók. Ezeket szintén az

A Függelék tartalmazza. A B mennyiség nem csak termodinamikai mennyiséget jelölhet, hanem bármely más, szimulációval vizsgálható fizikai mennyiséget is. Poláros fluidumok esetében a dipólusmomentum négyzete (M^2) ilyen mennyiség, mivel a molekulák orientációjától függ. Ezt helyettesítve a (3.3.5) egyenletekben B helyébe, a Kirkwood-féle g -faktor ($g_K = \langle M^2 \rangle / N\bar{\mu}^2$) első deriváltjai is felírhatók a következő fluktuációs formulákkal:

$$\frac{\partial g_K}{\partial \beta} = \frac{1}{\bar{\mu}^2} \langle M^2 \rangle \langle h \rangle - \langle M^2 h \rangle, \quad (3.3.7a)$$

$$\frac{\partial g_K}{\partial p} = \frac{\beta}{\bar{\mu}^2} (\langle M^2 \rangle \langle v \rangle - \langle M^2 v \rangle). \quad (3.3.7b)$$

A második deriváltak is kifejezhetők, de tapasztalatunk szerint feleslegesek, mivel a g -faktor β és p szerint jó közelítéssel lineáris meglehetősen széles tartományban, másrészt a második deriváltakhoz tartozó fluktuációs formulák rendkívül lassan konvergáló mennyiségek (az általunk STM fluidumra futtatott viszonylag hosszú szimulációk során például nem álltak be, erősen ingadoztak).

Ezzel valamennyi fontosabb fizikai mennyiség Taylor-sorának felállításához rendelkezésünkre állnak a deriváltak. A kémiai potenciálra (ill. $\beta\mu$ -re) harmadrendű, az entalpiára, energiára, térfogatra stb. másodrendű, a Kirkwood-faktorra

$$g_K(\beta, p) = g_K(\beta_0, p_0) + \left(\frac{\partial g_K}{\partial \beta} \right)_0 (\beta - \beta_0) + \left(\frac{\partial g_K}{\partial p} \right)_0 (p - p_0) \quad (3.3.8)$$

és az izobár hőkapacitásra

$$\begin{aligned} c_p(\beta, p) &= -\frac{\beta}{T} \left(\frac{\partial \langle h \rangle}{\partial \beta} \right) = \\ &= -\frac{\beta}{T} \left[\left(\frac{\partial \langle h \rangle}{\partial \beta} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial \beta^2} \right)_0 (\beta - \beta_0) + \left(\frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial \beta \partial p} \right)_0 (p - p_0) \right] \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

elsőrendű Taylor-sorok adhatók. A Kirkwood-faktorból a dielektromos állandó a (2.3.4) egyenlet alapján, a kémiai potenciál (3.3.1) sorának nulladrendű tagja a tesztrészecske módszerrel a (3.1.10) egyenlet szerint számolható. Ha tehát végrehajtunk egy tesztrészecske rutinnal kiegészített NpT MC szimulációt a (β_0, p_0) alappontban, ezek a Taylor-sorok meghatározhatók. (Megjegyezzük, hogy Fischer és mtsai [57] MD szimulációkat használtak, ahol a hőmérséklet állandó értéken tartásához különböző, hosszú szimulációkat igénylő termosztáló eljárások szükségesek, ezért a hőmérséklet szerinti deriváltak számolása nem olyan egyértelmű, mint az MC szimulációk esetében.)

Az egyensúly meghatározásához futtatni kell egy $NpT+TP$ szimulációt a gőzoldalon egy (β'_0, p'_0) alappontban és egy másikat a folyadékoldalon egy (β'_0, p'_0) alappontban. Ily módon mindkét fázisban számolhatók a szükséges deriváltak és a különböző fizikai mennyiségek Taylor-sorai. A kémiai potenciál gőzfázisbeli $\beta\mu^v(\beta, p)$ Taylor-sora a (β'_0, p'_0) pont körül és folyadékfázisbeli $\beta\mu^l(\beta, p)$ sora a (β'_0, p'_0) pont körül rendelkezésre áll. Az egyensúly feltétele:

$$\beta\mu^v(\beta, p) = \beta\mu^l(\beta, p) \quad , \quad (3.3.10)$$

amiből az egy adott hőmérséklethez tartozó gőznyomás $p_\sigma = p(\beta)$ számolható. Az egyéb termodinamikai mennyiségek gőz- ill. folyadékoldali egyensúlyi értékei meghatározhatók, ha gőz- ill. folyadékoldali Taylor-soraikba β -t és p_σ -t helyettesítünk. A hőmérsékletet változtatva, az egyensúly az alaphőmérséklet(ek) egy bizonyos környezetében számolható, mégpedig annál pontosabban, minél közelebb vagyunk az alaphőmérséklet(ek)hez, mivel itt a kémiai potenciált közelítő Taylor-sorok pontosabbak. Felmerül a kérdés, hogyan határozható meg az a hőmérséklet-intervallum, ahol a kapott egyensúlyi eredményeket megközelítőleg pontosnak fogadjuk el? Alapvető az alappontok helyes megválasztása is: a gáz- és a folyadékoldali alappontoknak nem feltétlenül kell egybeesni, de közel kell lenniük egymáshoz valamint a gőznyomásgörbéhez. Mindezek a problémák mind a három módszernél felmerülnek és analóg módon tárgyalhatók, ezért a 3.6 fejezetben fogjuk elemezni ezeket az alappontok megválasztásával és az eredmények kiértékelésével összefüggő kérdéseket.

3.4 Az NVT plusz tesztrészecske módszer

Kanonikus sokaságon is két független intenzív állapotjelző van állandó értéken tartva (a hőmérséklet és a sűrűség), ami nyilvánvaló a fázistörvényből: egyfázisú, egykomponensű rendszer szabadsági fokainak száma kettő, azaz két intenzív állapotjelző rögzítése szükséges az állapot egyértelmű megadásához. E kettő közül azonban csak az egyik intenzitásparaméter: a hőmérséklet. Intenzitásparaméternek nevezzük azokat az intenzív állapotjelzőket, melyek az egyes kontaktkölcsönhatásokhoz rendelhetők (termikus, mechanikai és membránegyensúly), azaz a hőmérsékletet, a nyomást és a kémiai potenciált. Tehát kanonikus sokaságon az egyensúly feltétele a gőz- és folyadékfázisbeli kémiai potenciálok és nyomások egyenlősége:

$$\mu^v(\beta, \rho^v) = \mu^l(\beta, \rho^l) \quad , \quad (3.4.1a)$$

$$p^v(\beta, \rho^v) = p^l(\beta, \rho^l) \quad . \quad (3.4.1b)$$

A hőmérsékletet rögzítve a (3.4.1) egyenletrendszer megoldásával az egyensúlyi gőz- ill. folyadéksűrűség, valamint a gőznyomás és az egyensúlyi kémiai potenciál számolható. Ehhez megint csak szükségünk van olyan, a (β, ρ) síkon felvett Taylor-sorokra, melyek a nyomást és a kémiai potenciált mindkét fázisban közelítőleg leírják egy gőzoldali (β_0^v, ρ_0^v) ill. egy folyadékoldali (β_0^l, ρ_0^l) alappont körül. Ha megnézzük a (2.1.13c-d) egyenleteket, láthatjuk, hogy mind a nyomás, mind a konfigurációs kémiai potenciál felírható egy sűrűségfüggő analitikus függvény és a reziduális tag összegeként: $\beta\mu = \beta\mu^r + \ln \rho$ és $p = \rho / \beta + p^r = \rho / \beta + \rho w$. Ezekből az egyenletekből nyilvánvaló, hogy érdemes csak a reziduális kémiai potenciált $(\beta\mu^r)$ és az egyrészecske-viriált (w) sorbafejteni, mivel ezekből a konfigurációs mennyiségek számíthatók:

$$\beta\mu^r(\beta, \rho) = \beta\mu^r(\beta_0, \rho_0) + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{i!} \left[(\beta - \beta_0) \frac{\partial}{\partial \beta} + (\rho - \rho_0) \frac{\partial}{\partial \rho} \right]^i \beta\mu^r(\beta, \rho) \quad , \quad (3.4.2a)$$

$$w(\beta, \rho) = w(\beta_0, \rho_0) + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{i!} \left[(\beta - \beta_0) \frac{\partial}{\partial \beta} + (\rho - \rho_0) \frac{\partial}{\partial \rho} \right]^i w(\beta, \rho) \quad . \quad (3.4.2b)$$

A fenti Taylor-sorok másodrendűek. Ennek oka, hogy *NVT* sokaságon sem a nyomás, sem a kémiai potenciál nem karakterisztikus függvény (a szabadenergia az), ezért már az első deriváltjaik is másodrendű fluktuációs formulák, a második deriváltjaik pedig harmadrendűek. Az energiára is hasonló másodrendű hatványsor írható fel. A reziduális kémiai potenciál deriváltjait ki lehet fejezni a viriál és az energia deriváltjaival. Ehhez fel kell írni $\beta\mu^r$ teljes differenciálját a β és ρ változók szerint:

$$d(\beta\mu^r) = \left(u + w + \beta \left(\frac{\partial w}{\partial \beta} \right)_\rho \right) d\beta + \left(\frac{\beta}{\rho} w + \beta \left(\frac{\partial w}{\partial \rho} \right)_\beta \right) d\rho. \quad (3.4.3)$$

Innen $\beta\mu^r$ első deriváltjaira kapjuk

$$\left(\frac{\partial \beta\mu^r}{\partial \beta} \right)_\rho = \langle u \rangle + \langle w \rangle + \beta \left(\frac{\partial \langle w \rangle}{\partial \beta} \right)_\rho, \quad (3.4.4a)$$

$$\left(\frac{\partial \beta\mu^r}{\partial \rho} \right)_\beta = \frac{\beta}{\rho} \langle w \rangle + \beta \left(\frac{\partial \langle w \rangle}{\partial \rho} \right)_\beta, \quad (3.4.4b)$$

A második deriváltakra vonatkozó kifejezések a B Függelékben találhatóak. Szükségünk van tehát a $\langle u \rangle$ és $\langle w \rangle$ deriváltjaira. Az NpT sokasághoz hasonlóan valamely $B(\mathbf{r}^N, \omega^N)$ konfigurációs mennyiség sokaságátlagának a deriváltjai kifejezhetők fluktuációs formulákkal. A (2.1.8) egyenletet differenciálva β ill. ρ szerint, kapjuk:

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} = \left\langle \frac{\partial B}{\partial \beta} \right\rangle - N(\langle Bu \rangle - \langle B \rangle \langle u \rangle), \quad (3.4.5a)$$

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \rho} = \left\langle \frac{\partial B}{\partial \rho} \right\rangle - \frac{N\beta}{\rho} (\langle Bw \rangle - \langle B \rangle \langle w \rangle). \quad (3.4.5b)$$

A $\partial B / \partial \rho$ deriváltakhoz szükséges a hiperviriál és a második hiperviriál bevezetése. Ez a 2.1 fejezetben megtörtént, a megfelelő fluktuációs formulákban a következő deriváltak jelennek meg: $\partial u / \partial \rho = w / \rho$, $\partial w / \partial \rho = x / \rho$ és $\partial x / \partial \rho = y / \rho$. Ezt felhasználva $\langle u \rangle$ és $\langle w \rangle$ első deriváltjaira a következő fluktuációs formulák adódnak:

$$\left(\frac{\partial \langle u \rangle}{\partial \beta} \right) = N(\langle u \rangle^2 - \langle u^2 \rangle) \quad , \quad (3.4.6a)$$

$$\left(\frac{\partial \langle u \rangle}{\partial \rho} \right) = -\frac{N\beta}{\rho}(\langle uw \rangle - \langle u \rangle \langle w \rangle) + \frac{1}{\rho} \langle w \rangle \quad , \quad (3.4.6b)$$

$$\left(\frac{\partial \langle w \rangle}{\partial \beta} \right)_{\rho} = N(\langle u \rangle \langle w \rangle - \langle uw \rangle) \quad , \quad (3.4.6c)$$

$$\left(\frac{\partial \langle w \rangle}{\partial \rho} \right)_{\beta} = \frac{1}{\rho} \langle x \rangle - \frac{N\beta}{\rho}(\langle w^2 \rangle - \langle w \rangle^2) \quad . \quad (3.4.6d)$$

A második deriváltakhoz rendelt fluktuációs formulákat a B Függelék tartalmazza. A Kirkwood-faktort ezen a sokaságon is sorba lehetne fejteni, de mivel erre vonatkozó számolásokat nem végeztünk, ezt itt nem részletezzük. A reziduális kémiai potenciál az alappontban (a (3.4.2a) sor nulladrendű tagja) Widom tesztreszecske módszerével a (3.1.8) egyenlet alapján számolható.

Összefoglalva: két, egy gáz- ill. egy folyadékoldali NVT+TP szimulációt végrehajtva a (β_0^v, ρ_0^v) ill. a (β_0^l, ρ_0^l) alappontokban, a (3.4.2) sorok együtthatói számolhatók, és így egy adott β -hoz tartozó egyensúlyi nyomás (p_σ), kémiai potenciál (μ_σ) valamint a gőz- és folyadékfázisbeli egyensúlyi sűrűségek (ρ^v és ρ^l) a (3.4.1) egyenletrendszerből meghatározhatók. Az egyensúlyi energiák megkaphatók a (β, ρ^v) és (β, ρ^l) pontoknak a megfelelő Taylor-sorokba való helyettesítésével. A kapott egyensúlyi eredmények pontosságának elemzésénél ugyanazok a szempontok merülnek fel, mint az NpT +TP módszernél, ezeket a 3.6 fejezetben fogjuk tárgyalni.

3.5 A nagykanonikus módszer

A GC sokaságon, hasonlóan az izoterm-izobár sokasághoz, két intenzitásparaméter (a kémiai potenciál és a hőmérséklet) rögzített. Az egyensúly számolásához a harmadik intenzitásparaméterre kell egy Taylor-sort felállítani ezen két változó szerint. A nyomás harmadrendű hatványsora tehát:

$$p(\beta, \mu) = p(\beta_0, \mu_0) + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{i!} \left[(\beta - \beta_0) \frac{\partial}{\partial \beta} + (\mu - \mu_0) \frac{\partial}{\partial \mu} \right]^i p(\beta, \mu). \quad (3.5.1)$$

A (β_0, μ_0) alappontnak ezúttal a kémiai potenciálhoz tartozó $\mu_\sigma(\beta)$ egyensúlyi görbéhez kell közel esni (ld. 3.6 fejezet). A sokaság (μVT) sokaság, ahol μ a konfigurációs kémiai potenciál; a teljes kémiai potenciállal definiált $(\mu^t VT)$ sokaság ettől némiképp különbözik (pl. a hőmérséklet szerinti deriváltak eltérnek a két sokaságon). A fenti sor harmadrendű, ez jelzi, hogy a nyomás első deriváltjai sokaságátlagok (elsőrendű fluktuációs formulák) lesznek. Ezeket a következőképpen származtathatjuk. A (μVT) sokaságon a karakterisztikus függvény az ún. 'grand'-potenciál: $\Omega = -pV$. Ha pV -nek felírjuk a teljes differenciálját, azt kapjuk, hogy

$$d(pV) = p dV + S^t dT + N d\mu^t, \quad (3.5.2)$$

ahol S^t a teljes entrópia. Átalakítva az egyenletet úgy, hogy pV helyett βpV -t, T helyett β -t, a teljes kémiai potenciál helyett pedig a konfigurációs kémiai potenciált használjuk, adódik, hogy

$$d(\beta pV) = \beta p dV + (\mu N - U) d\beta + \beta N d\mu. \quad (3.5.3)$$

Látható, hogy az átlagos nyomás β és μ szerinti első deriváltjai kifejezhetők a részecske- és az energiasűrűség, valamint a nyomás sokaságátlagával:

$$\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} \left(\mu \frac{\langle N \rangle}{V} - \frac{\langle U \rangle}{V} - \langle p \rangle \right), \quad (3.5.4a)$$

$$\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \mu} = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad . \quad (3.5.4b)$$

Ezeket az egyenleteket tovább differenciálva β és μ szerint, megmutatható, hogy a nyomás második és harmadik deriváltjai felírhatók $\langle p \rangle$, $\langle N \rangle$ és $\langle U \rangle$ alacsonyabb rendű deriváltjaival (ahogy a $xNpT+TP$ módszer esetében a kémiai potenciál deriváltjait lehetett kifejezni az entalpia és a térfogat deriváltjaival). Ezek az egyenletek a C Függelékben találhatók. Az ezeknek a deriváltaknak megfelelő fluktuációs formulákat külön nem közöljük, ehelyett egy tetszőleges $B(\mathbf{r}^N, \omega^N)$ konfigurációs mennyiségre vonatkozó fluktuációs formulákat írjuk fel. $\langle N \rangle$ és $\langle U \rangle$ deriváltjai megkaphatók N -nek és U -nak B helyébe való helyettesítésével. A (2.1.12) egyenlet differenciálásával $\langle B \rangle$ deriváltjaira a következő fluktuációs formulák adódnak:

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} = \mu (\langle BN \rangle - \langle B \rangle \langle N \rangle) - (\langle BU \rangle - \langle B \rangle \langle U \rangle) \quad , \quad (3.5.5a)$$

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \mu} = \beta (\langle BN \rangle - \langle B \rangle \langle N \rangle) \quad , \quad (3.5.5b)$$

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \mathcal{V}} = \left\langle \frac{\partial B}{\partial \mathcal{V}} \right\rangle + \frac{1}{V} (\langle BN \rangle - \langle B \rangle \langle N \rangle) + \frac{\beta}{V} (\langle BW \rangle - \langle B \rangle \langle W \rangle) \quad . \quad (3.5.5c)$$

$\langle B \rangle$ -nek β és μ szerinti második deriváltjai egyszerűen meghatározhatók a (3.5.5a-b) egyenletek újbóli deriválásával. Ezen deriváltakhoz tartozó harmadrendű fluktuációs formulákat a C Függelék tartalmazza. Tehát $\langle N \rangle$ és $\langle U \rangle$ valamint első és második deriváltjaik és így $\langle p \rangle$ deriváltjai is egy GC MC szimulációval a (β_0, μ_0) alappontban meghatározhatók. Ezek birtokában a nyomásra vonatkozó harmadrendű, valamint az energiára és a részecskeszámra vonatkozó másodrendű Taylor-sorok felírhatók. Az egyensúlyhoz megint csak mindkét fázisban szükség van a nyomást közelítő polinomokra a (β_0^v, μ_0^v) és (β_0^l, μ_0^l) alappontok körül. Az egyensúly feltétele

$$p^v(\beta, \mu) = p^l(\beta, \mu) \quad . \quad (3.5.6)$$

A (3.5.4) egyenletekből látható, hogy a nyomás első deriváltjai az energiasűrűség, a részecskesűrűség és a nyomás sokaságátlagáival kifejezhetők. Ezeket a deriváltakat azonban fel lehet írni rögtön fluktuációs formula alakjában is. Ehhez egyszerűen csak a nyomást kell behelyettesíteni a (3.5.5a-b) egyenletekben B helyére. Az így kapott másodrendű fluktuációs formuláknak meg kell egyeznie a (3.5.4) egyenletekkel. Ezzel egy olyan eszköz került a kezünkbe, mellyel vizsgálni lehet a szimuláció 'minőségét', termodinamikai konzisztenciáját.

Ezeket a fluktuációs formulákat azonban jóval egyszerűbb (és tanulságosabb) a megfelelő Maxwell-relációk felhasználásával meghatározni. A $\beta\langle p \rangle V$ függvény β és V szerinti másodrendű vegyes parciális deriváltjainak egyenlőségéből az adódik, hogy

$$\left(\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} = \frac{1}{\beta} \left[\mu \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{\beta, \mu} - \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial V} \right)_{\beta, \mu} - \langle p \rangle \right]. \quad (3.5.7a)$$

A μ és V szerinti másodrendű vegyes parciális deriváltjainak egyenlőségéből pedig az, hogy

$$\left(\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{\beta, \mu}. \quad (3.5.7b)$$

Ahogy az előző bekezdésben elmondtuk, ezeknek a kifejezéseknek meg kell egyezniük a (3.5.4a-b) egyenletekkel. Összehasonlítva őket, a következő nem meglepő egyenletekhez jutunk:

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{\beta, \mu} = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial V} \right)_{\beta, \mu} = \frac{\langle U \rangle}{V}, \quad (3.5.8a-b)$$

azaz egy homogén, egykomponensű egyensúlyi rendszerben GC sokaságon az extenzív mennyiségek térfogat szerinti deriváltjai megegyeznek a sűrűségeikkel. A nyomás térfogat szerinti deriváltjának ugyanakkor nullának kell lenni, ahogy ez a (3.5.3) egyenletből le is vezethető:

$$\left(\frac{\partial \langle p \rangle}{\partial V} \right)_{\beta, \mu} = 0. \quad (3.5.8c)$$

A térfogat szerinti deriváltak kiszámításához a (3.5.5c) egyenletet kell használni. A $\partial B / \partial \mathcal{V}$ deriváltak számításánál a viriált, hiperviriált stb. kell használni, hasonlóan az NVT+TP módszerhez. Minél pontosabban teljesülnek a (3.5.8) egyenletek, annál inkább pontosabbnak fogadjuk el a szimuláció eredményét.

3.6 A módszerek pontosságáról

Mindhárom módszerre érvényes az, hogy alapvető fontosságú dolog az alappontok helyes megválasztása. Mivel a Taylor-sorok csak az alappontok egy bizonyos környezetében közelítik megfelelő pontossággal az egzakt függvényt, lényeges hogy az alappontok közel legyenek az egyensúlyi görbéhez és egymáshoz. A $xNpT+TP$ esetében a (β_0^v, p_0^v) pont azon környezetének, ahol a $\beta\mu^v(\beta, p)$ Taylor-sor pontos, kell hogy legyen metszete a (β_0^l, p_0^l) pont azon környezetével, ahol $\beta\mu^l(\beta, p)$ sor pontos. Akkor kapható pontos gőznyomás, ha $p_\sigma(\beta)$ beleesik ebbe a metszetbe.

Az NVT+TP módszer esetében a (β_0^v, ρ_0^v) pontnak van egy olyan környezete, ahol mind $\beta\mu^v(\beta, \rho)$, mind $p^v(\beta, \rho)$ jól becsülhető Taylor-soraikkal. Ez meghatároz egy tartományt a (β, μ, p) térben. Hasonlóan az $xNpT+TP$ esethez, ennek a tartománynak kell hogy legyen közös része a megfelelő folyadékoldali tartománnyal. Az egyensúlyi $(\beta, \mu_\sigma, p_\sigma)$ pont pontosnak tekinthető, ha beleesik ebbe a metszetbe.

A GC módszer hasonló az $xNpT+TP$ -hez. A (β_0^v, μ_0^v) alappont azon környezetének, ahol $p^v(\beta, \mu)$ pontos, kell hogy legyen nem üres metszete a (β_0^l, μ_0^l) alappont azon környezetével, ahol $p^l(\beta, \mu)$ pontos. Ennek a metszetnek tartalmaznia kell a $\mu_\sigma(\beta)$ egyensúlyi görbe valamely szakaszát.

Ahhoz, hogy megfelelő alappontokat tűzhessünk ki, hozzávetőleges előzetes ismerettel kell bírunk az adott rendszer egyensúlyi adatairól. Ha ilyen nem áll rendelkezésre, többféle módszer között lehet választani, hogy megszerezzük a kívánt információkat. Folyamodhatunk valamilyen elméleti módszerhez (integrál-egyenletek megoldása, perturbációelmélet). Egy rövid Gibbs-sokaságú MC számítással is megismerhetjük az egyensúlyi pontot egy adott hőmérsékleten a futtatás hosszúságától függő pontossággal. Lehet

azonkívül előzetes $xNpT+TP$, $NVT+TP$ vagy GC számításokat is végezni, melynek eredménye ugyan nem lesz feltétlenül pontos, de az egyensúlyról mindenestre információkkal szolgál.

Amikor kitűzünk egy, az egyensúlyi görbéhez közeli, folyadékoldali alappontot, az vagy metastabil (túlfűtött folyadék) vagy stabil folyadékállapotú lesz (ill. túlűtött gőz ill. stabil gáz). Metastabil alappont felhasználásával is számítható egyensúly, amennyiben elegendően közel van az egyensúlyi görbéhez. NpT és GC sokaságokon azonban a kritikushoz közeli hőmérsékleten folyadékoldalon indított szimuláció hajlamos "átbillenni" gázfázisba (ill. vissza). Ezért érdemes inkább úgy megválasztani az alappontot, hogy az biztosan stabil folyadék ill. gáz pont legyen. Az NpT sokaság esetén pl. ajánlatos folyadékoldalon nagyobb, gázoldalon kisebb nyomást választani.

A fentiek csupán elméleti megfontolások. Lehetőség van azonban arra, hogy a gyakorlatban is meghatározzuk, hogy egy szimulációpárból származó egyensúlyi adatok milyen hőmérséklet-intervallumban tekinthetők pontosnak. Lehetőség van egy belső konzisztencia-vizsgálatra a Clausius-Clapeyron (C-C) egyenlet alkalmazásával. A kapott $p_\sigma(T)$ gőznyomás-értéket elfogadjuk, ha a

$$\frac{dp_\sigma(T)}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} = \frac{\Delta u}{T\Delta v} + \frac{p_\sigma(T)}{T} \quad (3.6.1)$$

C-C egyenlet két oldala egy bizonyos pontossággal megegyezik. A bal oldali derivált numerikusan számolható. A jobb oldalon a párolgási entalpiaváltozás ($\Delta h = h^v - h^l$), térfogatváltozás ($\Delta v = v^v - v^l$) ill. energiaváltozás ($\Delta u = u^v - u^l$) található. Ezeket a három módszer esetében a következőképpen lehet számolni. A $xNpT+TP$ módszer esetében a megfelelő Taylor-sorokba az adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi nyomást (p_σ) kell helyettesíteni:

$$\Delta v = v^v(\beta, p_\sigma) - v^l(\beta, p_\sigma) \quad , \quad (3.6.2a)$$

$$\Delta h = h^v(\beta, p_\sigma) - h^l(\beta, p_\sigma) \quad , \quad (3.6.2b)$$

az NVT+TP módszernél az egyensúlyi sűrűségeket (ρ^v, ρ^l):

$$\Delta v = 1/\rho^v - 1/\rho^l, \quad (3.6.3a)$$

$$\Delta u = u^v(\beta, \rho^v) - u^l(\beta, \rho^l), \quad (3.6.3b)$$

GC sokaságon pedig az egyensúlyi kémiai potenciált (μ_σ):

$$\Delta v = \frac{V^v}{N^v(\beta, \mu_\sigma)} - \frac{V^l}{N^l(\beta, \mu_\sigma)}, \quad (3.6.4a)$$

$$\Delta u = \frac{U^v(\beta, \mu_\sigma)}{N^v(\beta, \mu_\sigma)} - \frac{U^l(\beta, \mu_\sigma)}{N^l(\beta, \mu_\sigma)}. \quad (3.6.4b)$$

Tapasztalataink azt mutatják, hogy az egyensúly a statisztikus hibán belül elfogadható, ha a C-C egyenlet két oldala 1%-os pontosságon belül megegyezik.

Tovább árnyalhatjuk a képet, ha több alappont-párban végzünk számításokat valamelyik módszerrel. A kapott egyensúlyi görbék azon szakaszaira, ahol a fenti, a C-C egyenleten alapuló módszer alapján pontosnak tekintett az egyensúly, adott alakú korrelációs egyenletet illesztünk. A gőznyomásgörbére és az ortobár sűrűséggörbére jól beváltak a következő háromparaméteres egyenletek [57]:

$$p_\sigma(T) = \exp(aT + b/T + c/T^4), \quad (3.6.5a)$$

$$\rho(T) = \rho_c + a(T_c - T)^{1/3} + b(T_c - T) + c(T_c - T)^{3/2}, \quad (3.6.5b)$$

ahol ρ_c és T_c a kritikus sűrűség és hőmérséklet. Egy adott egyensúlyi értéket elfogadunk, ha a kívánt pontosságon belül egyezik a korrelált függvényvel. Ezt az eljárást használtuk a 4. fejezetben, ahol STM fluidum GF egyensúlyát vizsgáltuk külső tér jelenlétében.

3.7 A Lennard-Jones fluidum gőz-folyadék egyensúlya

Az előző fejezetekben ismertetett három módszert a LJ fluidumon teszteltük, mivel ez az a rendszer, melynek jól ismert a GF egyensúlya. Programjaink az Allen és Tildesley [11] által adott NVT , NpT és GC MC programokon alapultak. A szimulációkban a szokásos Boltzmann-mintavételt használtuk periodikus határfeltétel alkalmazása mellett. Szférikus levágást alkalmaztunk, a potenciál és a viriálok hosszútávú korrekcióit a szokásos módon vettük figyelembe a (2.3.1-2) egyenleteknek megfelelően. Az r_c 'cut-off' távolság a szimulációs kocka élhosszúságának a fele volt. A szimulációs algoritmusok bővebb leírása a 3.1 fejezetben található. A termodinamikai mennyiségeket a LJ paraméterekkel redukáltuk a 2.2 fejezetben ismertetett módon.

Az $xNpT+TP$ módszer esetében négy alappont-párban végeztünk szimulációkat. Ezeket a P1-P4 szimbólumokkal jelöltük, (T^*, p^*) koordinátáikat a 2. táblázat tartalmazza. Az $NVT+TP$ módszernél alkalmazott öt (V1-V5) alappont-pár (T^*, ρ^*) koordinátái az 5., míg a nagykanonikus módszer három (G1-G3) alappont-párjának $(T^*, \beta\mu)$ koordinátái a 7. táblázatban találhatók. Az ezekben a pontokban futtatott szimulációk eredményeit a 2-9. táblázatok tartalmazzák. A statisztikus hibákat a blokkátlag-módszerrel számoltuk. Ennek lényege a következő. A szimulációs futtatást N_B számú blokkra osztottuk. Valamely B dinamikai mennyiség átlagát az i -edik blokkon $\langle B \rangle_i$ -vel jelölve, a B mennyiség statisztikus bizonytalansága (δB) ezen blokkátlagoknak a teljes futtatásra vett átlag ($\langle B \rangle$) körüli szórás segítségével becsülhető:

$$\delta B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_B} (\langle B \rangle_i - \langle B \rangle)^2}{N_B(N_B - 1)}} \quad (3.7.1)$$

Az $NpT+TP$ szimulációknál 256 részecskét használtunk mindkét fázisban. Az egy MC ciklusban behelyezett tesztrészecskék száma (N_T) folyadékoldalon 108, gázoldalon 64 volt. A szimulációk hosszúsága 400-500 ezer ciklus volt. Az NVT szimulációk esetében ezek az adatok az 5. táblázatban találhatók. A GC szimulációk esetében nem értelmeztük a MC

ciklus fogalmát, a szimulációk hosszúságát a konfigurációk számával adtuk meg a 7. táblázatban.

T^*	p^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle h^* \rangle$	$\langle \beta \mu \rangle$
P1 0.90 (g)	0.005	0.00578	0.8110(5)	-5.2307(5)
0.80 (f)	0.015	0.80213(29)	-5.7167(25)	-5.152(39)
P2 1.05 (g)	0.03	0.03432(2)	0.5672(8)	-3.7069(4)
1.05 (f)	0.03	0.67275(36)	-4.6275(26)	-3.6061(52)
P3 1.15 (g)	0.06	0.07398(9)	0.1823(20)	-3.1999(5)
1.15 (f)	0.06	0.6074(7)	-4.0782(48)	-3.1932(36)
P4 1.28 (g)	0.09	0.1049(2)	0.0285(35)	-2.9280(8)
1.22 (f)	0.1	0.5589(8)	-3.6437(53)	-2.9451(23)

2. táblázat A P1-P4 alappontokban végrehajtott $NpT+TP$ szimulációk eredményei - a sokaságátlagok. Az adatok után zárójelben az utolsó számjegyek statisztikai bizonytalanságát tüntettük fel. A hőmérséklet után zárójelben a g ill. f betű azt jelzi, hogy gáz- vagy folyadékfázisú szimulációról van-e szó (a következő hét táblázatban ugyancsak).

T^*	$\alpha h^* / \partial \beta^*$	$\alpha v^* / \partial \beta^*$	$\alpha v^* / \partial p^*$
P1 0.9 (g)	-0.965(0.008)	-173.9(1.5)	-36216(310)
0.8 (f)	-2.475(0.048)	-0.443(0.009)	-0.131(0.002)
P2 1.05 (g)	-2.336(0.018)	-51.71(0.39)	-1209.4(8.7)
1.05 (f)	-5.453(0.075)	-1.556(0.023)	-0.485(0.007)
P3 1.15 (g)	-5.379(0.071)	-45.12(0.56)	-366.6(4.2)
1.15 (f)	-8.92(0.18)	-3.336(0.075)	-1.186(0.028)
P4 1.28 (g)	-8.22(0.15)	-42.72(0.77)	-189.5(3.3)
1.22 (f)	-12.37(0.22)	-5.625(0.111)	-2.256(0.048)

3. Táblázat A P1-P4 alappontokban végrehajtott $NpT+TP$ szimulációk eredményei - az első deriváltak. A zárójelekben az eredmények bizonytalansága található.

T^*	$\partial^2 \langle h^* \rangle / \partial \beta^{*2}$	$\partial^2 \langle v^* \rangle / \partial \beta^{*2}$	$\partial^2 \langle v^* \rangle / \partial \beta^* \partial p^*$	$\partial^2 \langle v^* \rangle / \partial p^{*2}$
P1 0.9 (g)	1.36(0.20)	297(36)	35.1×10^3 (7.5×10^3)	149.7×10^5 (6.8×10^5)
0.8 (f)	3.63(0.98)	1.06(0.19)	0.289(0.048)	0.1289(0.0082)
P2 1.05 (g)	-2.11(0.57)	32.8(12.9)	9.56×10^2 (2.9×10^2)	79.6×10^3 (3.6×10^3)
1.05 (f)	14.0(3.2)	7.90(0.98)	3.02(0.29)	1.413(0.065)
P3 1.15 (g)	-47.8(4.0)	-226(30)	-8.5×10^2 (2.1×10^2)	59.7×10^2 (0.3×10^2)
1.15 (f)	99.9(8.5)	55.0(3.7)	23.6(1.5)	10.87(0.60)
P4 1.28 (g)	-82.9(7.2)	-234(35)	-4.0×10^2 (1.4×10^2)	27.2×10^2 (1.2×10^2)
1.22 (f)	164.9(10.8)	120.1(6.1)	62.3(2.8)	33.4(1.5)

4. Táblázat A P1-P4 alappontokban végrehajtott NpT +TP szimulációk eredményei - a második deriváltak. A zárójelekben az eredmények bizonytalansága található.

Lássuk először az NpT +TP szimulációk által szolgáltatott eredményeket. Említettük, hogy az alappontoknak közel kell lenniük az egyensúlyi görbékhez. Ha egy pont közel van a gőznyomásgörbéhez, akkor használható alappontként mindkét fázisban. Erre szolgáltatnak példát a P2 és P3 pontokpárok. A P3 pont egyrészt stabil gáz, másrészt metastabil (túlhevített) folyadék pont. A P2 ezzel szemben stabil folyadékállapotú pont és gázfázisban metastabil (túlhűtött). A P1 és P4 pontpárok esetében a gőzoldalon más az alappont (T^* , p^*) koordinátája, mint a folyadékoldalon. A gőzoldali pont stabil gáz-, a folyadékoldali pedig stabil folyadékállapotú. Az eredményeket vizsgálva a legfeltűnőbb a második deriváltak viszonylag nagy hibája (4. táblázat). Ezeket a deriváltakat harmadrendű fluktuációs formulák határozzák meg, pontos számolásuk csak nagyon hosszú szimulációkkal lehetséges. Mindazonáltal, mivel ezek csak a kémiai potenciál Taylor-sorának magasabb rendű tagjaiban jelennek meg, pontatlanságuk hatása csak az alapponti hőmérséklettől nagyon eltérő hőmérsékleteken számottevő. A nagykanonikus sokaságon hasonló a helyzet.

Az NVT +TP módszer esetében valamennyi alappont (V1-V5) az NpT +TP módszer által kapott egyensúlyi pont [3,57]. A szimulációk eredményei az 5-6. táblázatokban tekinthetők meg. Folyadékoldalon általában 256 részecskét használtunk, és azt találtuk, hogy az

NVT

T^*	ρ^*	$\langle p^* \rangle$	$\langle u^* \rangle$	$\langle \beta \mu \rangle$	N	N_{TP}	N_C ($\times 10^3$)
V1 0.75 (g)	0.004	0.002895	-0.04565(16)	-5.59166(9)	108	40	410
0.75 (f)	0.82296	-0.011(43)	-5.92303(72)	-5.600(63)	256	80	320
V2 1.05 (g)	0.04004	0.03406(1)	-0.36221(46)	-3.60226(18)	108	40	500
1.05 (f)	0.6731	0.0200(19)	-4.67444(43)	-3.6064(55)	256	80	300
V3 1.15 (g)	0.07462	0.06096(3)	-0.63382(81)	-3.18925(26)	108	40	360
1.15 (f) ¹	0.60654	0.0486(21)	-4.16969(55)	-3.2040(30)	256	80	290
1.15 (f) ²	0.60654	0.0556(16)	-4.17391(38)	-3.2046(34)	512	108	220
V4 1.20 (g)	0.1004	0.07841(5)	-0.82398(90)	-3.02324(36)	108	40	500
1.20 (f) ¹	0.5651	0.0638(17)	-3.87157(73)	-3.0451(28)	256	80	215
1.20 (f) ²	0.5651	0.0711(14)	-3.87678(72)	-3.0385(22)	512	108	195
V5 1.30 (g)	0.195	0.12254(14)	-1.4679(10)	-2.74543(52)	108	40	500
1.30 (f)	0.428	0.11264(79)	-2.9582(12)	-2.7643(14)	256	80	325

5. Táblázat A V1-V5 alappontokban végrehajtott NVT+TP szimulációk eredményei. Az adatok után zárójelben az utolsó számjegyek bizonytalanságát tüntettük fel. (N_C : ciklusok száma)

T^*	$\langle x^* \rangle$	$\partial \langle w^* \rangle / \partial \beta^*$	$\partial \langle w^* \rangle / \partial \rho^*$	$\partial \langle u^* \rangle / \partial \beta^*$	$\partial \langle u^* \rangle / \partial \rho^*$
V1 0.75 (g)	0.2085(10)	-0.01469(18)	-6.32(19)	-0.03052(25)	-11.43(73)
0.75 (f)	44.219(26)	-3.54(10)	16.6(1.2)	-0.606(14)	-6.67(21)
V2 1.05 (g)	1.7090(29)	-0.1773(16)	-4.745(97)	-0.2752(26)	-9.20(51)
1.05 (f)	32.222(17)	-3.705(25)	8.17(31)	-0.6842(39)	-6.76(21)
V3 1.15 (g)	3.1001(62)	-0.3471(31)	-3.69(11)	-0.5074(64)	-8.51(54)
1.15 (f) ¹	27.708(21)	-3.381(24)	5.40(21)	-0.7123(39)	-6.61(24)
1.15 (f) ²	27.426(17)	-3.363(28)	4.34(24)	-0.7315(54)	-6.57(27)
V4 1.20 (g)	4.1279(71)	-0.4648(40)	-3.23(10)	-0.6513(71)	-8.03(43)
1.20 (f) ¹	25.118(20)	-3.110(24)	3.55(26)	-0.7362(65)	-6.51(30)
1.20 (f) ²	24.903(19)	-3.071(27)	2.55(29)	-0.786(11)	-6.43(31)
V5 1.30 (g)	7.9025(97)	-0.8516(80)	-1.571(98)	-0.980(11)	-6.80(35)
1.30 (f)	17.828(19)	-2.025(19)	0.46(19)	-0.995(16)	-6.06(30)

6. Táblázat A V1-V5 alappontokban végrehajtott NVT+TP szimulációk eredményei. Az adatok után zárójelben az utolsó számjegyek bizonytalanságát tüntettük fel.

szimuláció jelentősen alulbecsüli a nyomást. Erre a következő magyarázat adható. Kis részecskeszám esetén túl kicsi a szimulációs cella és a viriál hosszútávú korrekciója túl nagy a viriál értékéhez képest. Emiatt a viriált pontatlanul számoljuk. (Pl. $T^* = 1.15$ hőmérsékleten 256 részecskeszám mellett a viriál fajlagos értéke $w^* = -1.070$, hosszútávú korrekciója pedig $w_{LRC}^* = -0.193$. Ugyanezek az adatok 512 részecske esetén: $w^* = -1.058$ és $w_{LRC}^* = -0.096$.) Minél nagyobb a sűrűség, annál nagyobb az ebből adódó hiba.

Az egyensúlyi nyomás kis hőmérsékleteken kicsi. Folyadékoldalon ez a kis nyomás két, abszolút értékben nagy mennyiség összegeként áll elő. Ezek az ideális nyomás ($p^{id} = \rho / \beta > 0$) és a reziduális nyomás ($p^r = W / V < 0$), amely az ideálistól nagyságrendben nem nagyon különbözik, de ellenkező előjelű. Például $T^* = 1.15$ hőmérsékleten az egyensúlyi folyadékponthban $p^{id*} = 0.6976$ és $p^{r*} = -0.6420(16)$. E kettő összege a teljes nyomás $p^* = 0.0556(16)$. Ezért NVT sokaságon a nyomás rendkívül érzékeny a viriál számolásánál fellépő pontatlanságokra. Látszik, hogy a viriál 1%-os hibája 10%-os hibát okoz a nyomásban. Ez a pontatlanság a részecskeszám növelésével csökkenthető.

Mindezek miatt az 1.15 és 1.2 redukált hőmérsékleteken 512 részecskés futtatásokat (2 felső index-szel vannak jelölve, míg a 256 részecskés eredmények 1-gyel) is végeztünk. 512 részecske esetén jóval pontosabb nyomásértékeket kaptunk. Látszik, hogy a viriál sűrűség szerinti deriváltja is nagyon érzékeny a részecskeszámra, mivel a viriál fluktuációját tartalmazza. Az 6. Táblázatban csak az első deriváltakat adtuk meg, mivel úgy találtuk, hogy a második deriváltak csak nagyon nagy hibával meghatározható, erősen fluktuáló mennyiségek. Pontosabb meghatározásukhoz az itt alkalmazottnál jóval hosszabb szimulációk szükségeltetnek. Az egyensúlyi mennyiségeket is csak elsőrendű Taylor-sorok felhasználásával számoltuk. Csak a viriál és az energia deriváltjait közöltük, a nyomás és a kémiai potenciál deriváltjai ezekből számíthatók (ld. 3.4 fejezet).

A GC sokaság esetében is a gőznyomásgörbéhez közeli alappontokat használtunk. Kivételt képez a G3 gázoldali pont, ahol a kémiai potenciált az egyensúlyi érték alá kellett csökkenteni, ezáltal egy stabil gázállapotú ponthoz jutottunk. Ily módon elértük,

	T^*	$\beta\mu$	V^*	$\langle N \rangle$	$\langle p^* \rangle$	$\langle U^* \rangle / \langle N \rangle$	$\langle W^* \rangle / \langle N \rangle$	$\langle X^* \rangle / \langle N \rangle$	N_C $\times 10^6$
G1	1.00 (g)	-3.83	4266.7	126.624(64)	0.02505(1)	-0.27943(23)	-0.15586(17)	1.3041(18)	114
	1.00 (f)	-3.83	1000	705.37(42)	0.0607(35)	-4.9247(31)	-0.9139(49)	34.293(48)	84
G2	1.15 (g)	-3.189	1706.7	128.65(14)	0.06092(4)	-0.65301(92)	-0.34184(53)	3.1971(51)	57
	1.15 (f) ¹	-3.2046	512	310.49(43)	0.0686(26)	-4.1751(58)	-1.0369(42)	27.815(63)	59
	1.15 (f) ²	-3.2046	1111.1	674.57(88)	0.0665(32)	-4.1813(54)	-1.0405(52)	27.500(69)	84
G3	1.28 (g)	-2.928	1651.6	17166(18)	0.08996(6)	-0.8376(11)	-0.41440(68)	4.2483(57)	114
	1.25 (f)	-2.886	1250	638.1(1.6)	0.0996(16)	-3.5139(80)	-1.0549(28)	22.001(75)	63

7. Táblázat A G1-G3 pontokban végrehajtott nagykanonikus szimulációk eredményei. Az adatok után zárójelben az utolsó számjegyek bizonytalanságát tüntettük fel. (N_C : konfigurációk száma)

T^*	$\langle \rho^* \rangle = \frac{\langle N \rangle}{V^*}$	$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V^*}$	$\frac{1}{V^*} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta^*}$	$\frac{1}{V^*} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu^*}$	$\frac{1}{V^*} \frac{\partial^2 \langle N \rangle}{\partial \beta^{*2}}$	$\frac{1}{V^*} \frac{\partial^2 \langle N \rangle}{\partial \beta^* \partial \mu^*}$	$\frac{1}{V^*} \frac{\partial^2 \langle N \rangle}{\partial \mu^{*2}}$
1.00 (g)	0.02968(2)	0.02958(13)	-0.14047(55)	0.04305(18)	0.733(31)	-0.2116(96)	0.0892(31)
1.00 (f)	0.70537(42)	0.650(38)	0.646(35)	0.1109(56)	-6.3(3.2)	-1.12(50)	-0.233(79)
1.15 (g)	0.07538(8)	0.07558(10)	-0.4191(31)	0.1555(12)	2.66(22)	-1.235(88)	0.724(38)
1.15 (f) ¹	0.60642(84)	0.621(31)	1.331(52)	0.259(10)	-8.8(3.8)	-2.67(71)	-0.82(14)
1.15 (f) ²	0.60711(79)	0.658(36)	1.305(59)	0.254(11)	-16.7(5.1)	-4.02(98)	-1.04(20)
1.28 (g)	0.10393(11)	0.10413(97)	-0.5591(40)	0.2105(18)	2.97(26)	-1.57(12)	1.030(52)
1.25 (f)	0.5105(13)	0.490(37)	2.62(17)	0.721(52)	-121(37)	-46(13)	-17.4(4.5)

8. Táblázat A G1-G3 pontokban végrehajtott nagykanonikus szimulációk eredményei. A számsűrűség és deriváltjai. Az adatok után zárójelben az utolsó számjegyek bizonytalanságát tüntettük fel.

hogyan a szimuláció nem 'billent át' folyadékfázisba. Az eredményeket a 7-9. táblázatok mutatják. A nagykanonikus sokaság esetében nem a részecskeszám, hanem a térfogat állandó, ezért célszerű az extenzív mennyiségek egységnyi térfogatra vonatkoztatott értékeit (sűrűségek) használni az egy részecskére vonatkoztatott (fajlagos) mennyiségek helyett. Ezért a 8. és 9. táblázatban a részecskesűrűséget és az energiasűrűséget, valamint ezek deriváltjait tüntettük fel. Mindazonáltal a 7. táblázatban megadtuk az energia, a viriál és az első

hiperviriál egy részecskére vonatkoztatott értékeit is a $xNpT+TP$ és $NVT+TP$ eredményekkel való összehasonlítás céljából.

T^*	$\frac{\langle U^* \rangle}{V^*}$	$\frac{\partial U^*}{\partial V^*}$	$\frac{1}{V^*} \frac{\partial U^*}{\partial \beta^*}$	$\frac{1}{V^*} \frac{\partial U^*}{\partial \mu^*}$	$\frac{1}{V^*} \frac{\partial^2 \langle U^* \rangle}{\partial \beta^{*2}}$	$\frac{1}{V^*} \frac{\partial^2 \langle U^* \rangle}{\partial \beta^* \partial \mu^*}$	$\frac{1}{V^*} \frac{\partial^2 \langle U^* \rangle}{\partial \mu^{*2}}$
1.00 (g)	-0.00829(1)	-0.0083(1)	0.07341(40)	-0.2440(13)	-0.678(22)	0.2180(71)	-0.0870(24)
1.00 (f)	-3.4737(43)	-2.93(38)	-6.71(35)	-1.070(56)	56(33)	9.9(5.1)	2.12(80)
1.15 (g)	-0.04922(12)	-0.0492(13)	0.5111(44)	-0.2060(19)	-5.71(33)	2.64(15)	-1.424(64)
1.15 (f) ¹	-2.5319(70)	-2.69(26)	-11.31(44)	-2.114(82)	43(33)	16.1(6.0)	5.6(1.2)
1.15 (f) ²	-2.5385(66)	-2.96(30)	-11.10(50)	-2.070(90)	112(42)	28.0(8.0)	7.6(1.6)
1.28 (g)	-0.08705(20)	-0.0883(19)	0.8646(79)	-0.3523(36)	-8.30(51)	4.14(23)	-2.42(11)
1.25 (f)	-1.7938(86)	-1.67(25)	-17.6(1.1)	-4.70(32)	654(221)	261(75)	100(27)

9. Táblázat A G1-G3 pontokban végrehajtott nagykanonikus szimulációk eredményei. Az energiasűrűség és deriváltjai. Az adatok után zárójelben az utolsó számjegyek bizonytalanságát tüntettük fel.

A GC MC módszert először kristályos rendszerek esetében használták [60-61], fluidumra először Norman és Filinov [62] alkalmazta 1969-ben. Öt évvel később egymástól függetlenül Rowley és mtsai [14] és Adams [15,16,63,64] is javasoltak némileg különböző algoritmusokat fluidumok GC MC szimulációjára. Az eredmények azt mutatták, hogy ez a módszer elsősorban gázokban és nem túlságosan sűrű ($\rho^* \leq 0.65$) folyadékokban ad helyes eredményt. Sűrűbb rendszerekben a részecske-behelyezés elfogadásának valószínűsége kicsi, mivel nagy az átlapolódás esélye. Hasonlóan, a sikeres részecske-eltávolítás valószínűsége is kicsi, mivel egy részecske eltávolítása egy sűrű folyadékból nagy vonzó energiajáráulék elvesztésével jár (azaz nagy pozitív energiaváltozással). A módszer a sűrűségérzékeny mennyiségekre (mint például a nyomás) rossz statisztikát és lassú konvergenciát mutat. Azt találták továbbá, hogy a nyomás nagyon érzékeny a rendszer méretére, az alkalmazott véletlenszám-generátorra, valamint arra, hogy milyen eljárás szerint alkalmazzuk a részecske-behelyezést és eltávolítást. Mi azt a Norman és Filinov [62] által javasolt és Allen és Tildesley [11] által is ajánlott eredeti algoritmust használtuk, amely szerint a három lépés (a részecskék elmozdítása-behelyezése-eltávolítása) alkalmazásának valószínűsége egyaránt

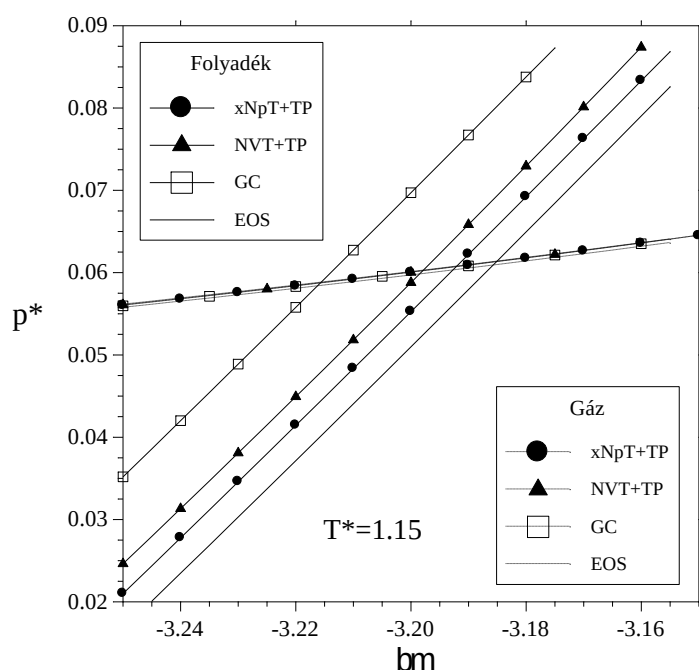
1/3-1/3-1/3. Norman és Filinov szerint ez a választás adja a leggyorsabb konvergenciát. Mindazonáltal Adams-hez hasonlóan [15-16] úgy találtuk, hogy különböző eljárás célravezető sűrűbb és ritkább rendszerekben, ahol a sikeres behelyezés valószínűsége kicsi ill. nagy. Ezért folyadékokban a három lépést egymás után alkalmaztuk, míg gázokban a soron következő lépést sorsoltuk a három közül, mindegyiket azonos valószínűséggel.

A fent említett szerzők által bevezetett és egymástól kissé különböző eljárásokat konvencionális GC MC módszereknek nevezik. Ennek egy kiterjesztéseként javasolta Mezei [65-66] a 'cavity-biased' GC MC módszert. Ennek lényege, hogy a részecskét nem véletlenszerű pozícióba, hanem a folyadékban lévő üregekbe helyezzük be. Ezáltal jelentősen növelhető a mintavételezés hatékonysága. Mezei LJ fluidumra végzett számításai szerint $\rho^* \approx 0.65$ sűrűségű folyadékban a részecske-behelyezés/eltávolítás elfogadási aránya a konvencionális GC MC módszerrel 2.2%, míg a 'cavity-biased' módszerrel 38% [65]. A maximális sűrűség, ahol a módszer még megfelelően működik, $\rho^* \approx 0.85$ -re növelhető. Ruff és mtsai [67,68] egy olyan módszert javasoltak az üregek keresésére, amely a részecskék tömegközéppontjai körüli Dirichlet-Voronoi poliéderek számításán alapszik.

Shing és Azadipour [69] egy másik eljárást vezettek be a konvencionális GC MC módszer hatékonyságának a növelésére. Ennek lényege, hogy különböző részecskeszámú kanonikus (NVT) konfigurációk egy sorozatát veszik fel. Részecske-behelyezés és elvétel helyett ezek között a kanonikus szekvenciák között 'ugrálnak'. Az (N,V,T) szekvenciáról az $(N+1,V,T)$ szekvenciára való ugrás elfogadásának valószínűsége $\min(1, \langle \exp(-\beta \Delta C_{ij}) \rangle)$, ahol a részecske-behelyezésnél fellépő Boltzmann-faktornak (ld. (3.1.12) egyenlet) egy az NVT sokaság feletti átlaga jelenik meg, hasonlóan a teszt részecske módszerhez (az $(N,V,T) \rightarrow (N-1,V,T)$ ugrásra hasonló logika működik). A módszer számítási időigénye és memóriaigénye nagyobb, mint a konvencionális módszeré, de gyorsabb konvergenciát és kisebb fluktuációkat biztosít.

Saját eredményeinket értékelve a legszembeötlőbb, hogy folyadékoldalon a nyomás ezen a sokaságon is pontatlanul meghatározható mennyiség. A kelletténél nagyobb értékeket kaptunk, ez a felülbecslés nagyobb mértékű nagyobb sűrűségen. A nyomás pontosabb

meghatározásához vagy jóval hosszabb szimuláció, vagy valamelyik, a GC szimuláció konvergenciáját javító technika alkalmazása szükséges. Megvizsgáltuk, hogy milyen hatással van a rendszer méretének (a térfogatnak ill. ezzel együttjáróan a részecskeszámnak) a növelése az eredményekre. Ebből a célból 1.15 redukált hőmérsékleten két, egy kisebb (1 felső index) és egy nagyobb (2 index) térfogatú szimulációt végeztünk ugyanarra a pontra, és azt találtuk, hogy a kapott eredmények nem különböznek jelentősen egymástól.



2. ábra A redukált nyomás a kémiai potenciál függvényében állandó hőmérsékleten mindkét fázisban négy különböző módszerrel. (EOS: Johnson-féle állapotegyenlet [48])

Mindazonáltal a három módszer által szolgáltatott eredmények összehasonlításából látható, hogy a folyadékoldali nyomás az a mennyiség, amelyre az adott hosszúságú szimulációk mellett szignifikáns módon hibás eredményt ad a GC MC módszer. A részecskeszámra és az energiára valamint az ezen mennyiségekből felépített fluktuációkra helyes értékek adódnak. A nyomás Taylor-sorának első és magasabb rendű együtthatói kizárólag ezektől a mennyiségektől függenek. Valószínű tehát, hogy a módszer jó eredményeket szolgáltat ezekre az együtthatókra. Ezen állítás helyességének alátámasztására szolgál a 2. ábra. Ez a nyomást mutatja a kémiai potenciál függvényében állandó

hőmérsékleten mindkét fázisban. Az ábra négy módszer által adott eredményeket tüntet fel. Az $xNpT+TP$ módszer esetében a kémiai potenciál $\beta\mu(\beta, p)$ Taylor-sorából lett visszazámolva a $p(\beta\mu)$ görbe. Az $NVT+TP$ módszernél a kémiai potenciál sorából számolt sűrűségértéket a nyomás sorába helyettesítettük. A GC módszernél a nyomásgörbe közvetlenül adódik a nyomás Taylor-sorából. Az EOS jelölés a Johnson-féle állapotegyenletre [48] vonatkozik.

Látható, hogy gázoldalon egymástól szinte megkülönböztethetetlenül fedi egymást a négy görbe. Folyadékfázisban a különböző módszerekkel kapott görbék el vannak tolva egymáshoz képest, ezzel szemben párhuzamosak, azaz ugyanaz a meredekségük. A görbék meredekségét viszont a fent említett első ill. magasabb rendű deriváltak határozzák meg, ez tehát azt valószínűsíti, hogy ezeket a mennyiségeket mindhárom módszer esetében pontosan számoljuk. A Taylor-sorok nulladrendű tagjai felelősek a görbék egymáshoz képest történő eltolódásáért. A $xNpT+TP$ módszer esetében ez a tesztreszcse módszerrel számolt kémiai potenciál. Az $NVT+TP$ módszernél egyrészt a kémiai potenciál, másrészt a nyomás; a GC sokaságon pedig a nyomás. Ezen mennyiségek közös jellemzője, hogy sűrű rendszerek esetében problémák merülnek fel a számolásuknál. A tesztreszcse rutin is részecske-behelyezésen alapszik, ezért ugyanazok, a mintavétel hatékonyságával összefüggő problémák lépnek fel, mint a GC módszer esetében.

Amennyiben az állapotegyenletet fogadjuk el egzaktak, a 2. ábra alapján a $xNpT+TP$ módszerből számolt görbe közelíti ezt legjobban, az $NVT+TP$ görbe valamivel gyengébben és a GC görbe a legrosszabbul. Mindez logikusnak tűnik, mivel az $NVT+TP$ módszernél a kémiai potenciál mellett még a nyomás számolásánál is lépnek fel hibák. Arra, hogy a nagykanonikus sokaságon ilyen gyenge nyomásértéket kapunk, a következő magyarázat adható. A kanonikus sokasághoz hasonlóan a nyomás itt is az ideális és a reziduális rész összegeként áll elő, ami miatt a teljes nyomás fokozottan érzékeny ezen két mennyiség számolásánál fellépő bizonytalanságokra. De míg kanonikus sokaságon az ideális nyomás a független változók által meghatározott konstans mennyiség, nagykanonikus sokaságon a sűrűség (és így az ideális nyomás) is fluktuál. Ezért itt nem csak a viriálnak, a hosszútávú korrekciók rossz becsléséből adódó hibás számolása van hatással a nyomásra, hanem a

sűrűség esetleges pontatlansága is. Az $NVT+TP$ módszernél citált $T^* = 1.15$ hőmérsékletű folyadék-pontra például a következő értékek adódnak: $p^{id*} = 0.6982(10)$, $p^{r*} = -0.6317(26)$ és ezek összege: $p^* = 0.0665(32)$.

Azt mondhatjuk tehát, hogy mindhárom módszernél a legfőbb hibaforrás az intenzitásparaméterek $(\beta\mu, p)$ Taylor-soraiban a nulladrendű tagok pontatlan számolása. Ezen mennyiségek meghatározásánál különös gondossággal kell eljárunk. A legkönnyebb dolgunk NVT sokaságon a nyomás számolásánál van, mivel a részecskeszám növelésével a pontosság javítható. Nagykanonikus sokaságon Mezei [65] vagy Shing és Azadipour [67] módszerének alkalmazásával lehet elérni gyorsabb konvergenciát. NpT ill. NVT sokaságon a tesztészecske módszer hatékonyságának növelésére Shing és Gubbins javasoltak különböző módszereket [70,71]. Ezek a megoldások a tesztészecske sikeres behelyezésére alkalmas pozíciók lokalizálásán alapulnak és ilyen szempontból párhuzamba állíthatók Mezei 'cavity-biased' módszerével. Alkalmazásukkal még a hármaspont közelében is jó kémiai potenciál értékek kaphatók. Egy másik eljárást javasoltak Powles és mtsai [72], amelyet Kristóf és mtsai [73] sikerrel használtak kétcentrumú LJ fluidum GF egyensúlyának meghatározásánál alacsony hőmérsékleten az $NVT+TP$ módszer keretein belül.

Egyszerű és célravezető (de számolásigényes) eljárás a fenti mennyiségeket a termodinamikai integrálás módszerével meghatározni. Például NpT sokaságon a következő eljárás használható. Legyen a (β_1, p_1) olyan pont, ahol a tesztészecske módszer még megfelelően működik, a (β_2, p_2) pedig olyan, ahol már nem. Ekkor ez utóbbi pontban a kémiai potenciál az (3.3.3) egyenlet integrálásával:

$$\beta\mu(\beta_2, p_2) = \beta\mu(\beta_1, p_1) + \int_{\beta_1}^{\beta_2} h(\beta, p) d\beta + \int_{p_1}^{p_2} \beta v(\beta, p) dp, \quad (3.7.2a)$$

ahol $\beta\mu(\beta_1, p_1)$ a tesztészecske rutinnal számolható. Az entalpiát egy izoterma ill. a térfogatot egy izobár mentén több, rövid NpT szimuláció végrehajtásával és megfelelő alakú néhány paraméteres függvény illesztésével lehet meghatározni. Kristóf és mtsai [74] háromcentrumú LJ fluidum GF egyensúlyát tanulmányozták az $xNpT+TP$, az $NVT+TP$ és a Gibbs módszerekkel. A $T^* = 1.602$ hőmérsékleten (amely a CS_2 esetében szoba-

hőmérsékletnek felel meg) az alapponti kémiai potenciált a fenti módszerrel határozták meg, és a kísérleti adatokkal jól egyező egyensúlyi eredményeket kaptak. Az eljárás más sokaságon is alkalmazható, GC sokaságon például a nyomás a (3.5.3) egyenlet alapján:

$$\beta p(\beta_2, \mu_2) = \beta p(\beta_1, \mu_1) + \int_{\beta_1}^{\beta_2} (\mu \rho(\beta, \mu) - U(\beta, \mu)/V) d\beta + \int_{\mu_1}^{\mu_2} \beta \rho(\beta, \mu) d\mu. \quad (3.7.2b)$$

A 3.5 fejezetben említettük, hogy lehetőség van a GC szimuláció 'minőségének', konvergenciájának vizsgálatára annak alapján, hogy az extenzív mennyiségek sűrűségei ill. V szerinti deriváltjainak fluktuációs formulái meg kell, hogy egyezzenek (ld. (3.5.8a-b) egyenletek). Ezeket az adatokat a 8. és 9. táblázatok tartalmazzák. Látható, hogy gázoldalon az egyezés kiváló, míg folyadékoldalon gyenge, különösen magasabb sűrűségen. Bár a táblázatok nem tartalmazzák, megjegyezzük, hogy a nyomás V szerinti deriváltjaira minden esetben a statisztikus hibán belül zérus értéket kaptunk (ld. (3.5.8c) egyenlet). Látható a táblázatokból az is, hogy a V szerinti deriváltak erősen függnék a térfogattól. Mivel az ezekhez tartozó fluktuációs formulák a viriált is tartalmazzák, ez azt jelzi, hogy GC sokaságon is fellép a viriál hosszútávú korrekcióinak kezelésével kapcsolatos probléma.

Most pedig rátérünk a LJ fluidum GF egyensúlyára kapott eredmények ismertetésére. Az eredményeket táblázatban és grafikonokon egyaránt összefoglaljuk. A 10. táblázat tartalmazza a három módszer által szolgáltatott egyensúlyi adatokat a 0.75-1.3 redukált hőmérséklet intervallumban 0.05-onként. Mind a táblázatban, mind az ábrákon Lotfi és mtsai által a hagyományos $NpT+TP$ módszerrel kapott eredményekkel [57] valamint Panagiotopoulos és mtsai Gibbs-sokaságú MC adataival [18-20] történik összehasonlítás. A táblázatban a módszer rövidítése után zárójelben az alappont-pár jele található, amelyből az adott egyensúlyi eredményeket számoltuk. Az 1 ill. 2 felső index az ugyanazon alappont-párban végrehajtott

T^*	Módszer	P_σ^*	ρ_v^*	ρ_l^*	u_v^*	u_l^*	$\beta\mu_\sigma$
0.75	xNpT+TP (P1)	0.00266(12)	0.00400(15)	0.82296(84)	0.028(53)	-5.9226(65)	-5.657(19)
	NVT+TP ¹ (V1)	0.00294(20)	0.00401(28)	0.82400(34)	-0.0464(32)	-5.9300(25)	-5.577(62)
	NpT+TP	0.00264(7)	0.00363(10)	0.82158(38)	-0.0424(18)	-5.9082(33)	-5.690(28)
	Gibbs	0.0023(3)	0.0031(3)	0.819(3)	-0.035(3)	-5.88(3)	-5.84
0.80	xNpT+TP (P1)	0.00479(20)	0.00627(27)	0.80105(29)	-0.0683(70)	-5.7298(24)	-5.168(19)
	NVT+TP ¹ (V1)	0.00526(50)	0.00695(71)	0.8034(17)	-0.0768(84)	-5.742(13)	-5.083(87)
	NpT+TP	0.00470(9)	0.00617(12)	0.79929(39)	-0.0670(21)	-5.7129(33)	-5.184(18)
0.85	xNpT+TP (P1)	0.00773(27)	0.00793(26)	0.77909(67)	-0.269(73)	-5.5396(57)	-4.750(20)
	NVT+TP ¹ (V1)	0.0089(14)	0.0115(19)	0.7850(32)	-0.126(23)	-5.575(24)	-4.65(13)
	NpT+TP	0.00769(13)	0.00970(22)	0.77623(25)	-0.1008(36)	-5.5159(21)	-4.772(16)
0.90	xNpT+TP (P1)	0.01016(23)	0.00538(32)	0.7578(15)	-1.14(20)	-5.354(13)	-4.391(20)
	NVT+TP ¹ (V2)	0.01298(62)	0.01656(87)	0.7619(35)	-0.190(15)	-5.383(33)	-4.384(44)
	GC (G1)	0.01084(10)	0.01650(32)	0.737(24)	-0.351(20)	-5.22(40)	-4.462(11)
	NpT+TP	0.01168(12)	0.01426(16)	0.75221(13)	-0.1419(25)	-5.3136(12)	-4.4313(92)
	Gibbs	0.0123(6)	0.0151(3)	0.758(9)	-0.145(15)	-5.36(6)	-4.39
0.95	xNpT+TP (P2)	0.01718(15)	0.02217(25)	0.7279(31)	-0.128(41)	-5.133(19)	-4.1135(26)
	NVT+TP ¹ (V2)	0.01840(60)	0.02256(83)	0.7302(24)	-0.229(13)	-5.129(22)	-4.087(29)
	GC (G1)	0.01657(3)	0.02019(10)	0.7230(63)	-0.2205(36)	-5.08(11)	-4.1540(15)
	NpT+TP	0.01741(37)	0.02081(51)	0.72798(27)	-0.1994(77)	-5.1132(21)	-4.112(19)
1.00	xNpT+TP (P2)	0.02480(16)	0.02941(24)	0.7020(10)	-0.2723(88)	-4.9078(65)	-3.8397(26)
	NVT+TP ¹ (V2)	0.02547(47)	0.03039(68)	0.7016(13)	-0.2866(84)	-4.900(12)	-3.823(16)
	GC (G1)	0.02354	0.02752(1)	0.69917(33)	-0.2588(3)	-4.8831(54)	-3.8830
	NpT+TP	0.02505(22)	0.02964(32)	0.70081(38)	-0.2746(47)	-4.8958(25)	-3.8296(74)
	Gibbs	0.0246(12)	0.0291(6)	0.702(6)	-0.275(18)	-4.90(3)	-3.90
1.05	xNpT+TP (P2)	0.03415(23)	0.04004(35)	0.67306(36)	-0.3708(59)	-4.6782(26)	-3.6002(27)
	NVT+TP ¹ (V2)	0.03477(32)	0.04113(49)	0.67576(41)	-0.3722(46)	-4.6924(29)	-3.5856(72)
	GC (G1)	0.03225(3)	0.03731(7)	0.6679(42)	-0.3386(12)	-4.633(73)	-3.6455(8)
	NpT+TP	0.03384(43)	0.03974(65)	0.67292(46)	-0.3577(92)	-4.6739(32)	-3.606(10)
1.10	xNpT+TP (P3)	0.04626(27)	0.05637(58)	0.6389(22)	-0.486(34)	-4.429(13)	-3.3798(20)
	NVT+TP ¹ (V3)	0.0493(20)	0.0649(37)	0.6493(69)	-0.588(33)	-4.475(58)	-3.364(33)
	NVT+TP ² (V3)	0.04679(89)	0.0572(15)	0.6443(26)	-0.506(13)	-4.451(22)	-3.381(16)
	GC ¹ (G2)	0.04471(5)	0.05474(42)	0.6414(45)	-0.546(13)	-4.437(69)	-3.4053(7)
	GC ² (G2)	0.04491(6)	0.05492(41)	0.6385(57)	-0.543(13)	-4.421(86)	-3.4021(10)
	NpT+TP	0.04511(83)	0.0533(14)	0.6401(12)	-0.467(19)	-4.4233(84)	-3.398(14)

T^*	Módszer	P_σ^*	ρ_v^*	ρ_l^*	u_v^*	u_l^*	$\beta\mu_\sigma$
1.15	xNpT+TP (P3)	0.06065(35)	0.07462(73)	0.60654(74)	-0.6475(70)	-4.1791(49)	-3.1923(20)
	NVT+TP ¹ (V3)	0.06125(42)	0.07515(77)	0.61030(67)	-0.6383(67)	-4.1945(45)	-3.1860(48)
	NVT+TP ² (V3)	0.06022(44)	0.07326(80)	0.60825(70)	-0.6223(69)	-4.1851(47)	-3.1980(52)
	GC ¹ (G2)	0.05838	0.07040(6)	0.60192(17)	-0.6095(13)	-4.1457(28)	-3.2193
	GC ² (G2)	0.05866	0.07092(5)	0.60374(14)	-0.6139(11)	-4.1592(24)	-3.2159
	NpT+TP	0.05974(41)	0.07267(79)	0.60547(66)	-0.622(11)	-4.1687(34)	-3.2007(49)
	Gibbs	0.064(5)	0.083(6)	0.612(9)	-0.712(18)	-4.20(6)	-3.16
1.20	xNpT+TP (P4)	0.07738(40)	0.1004(15)	0.5651(13)	-0.847(41)	-3.8850(76)	-3.0290(14)
	NVT+TP ¹ (V4)	0.07833(62)	0.1002(14)	0.5719(12)	-0.822(11)	-3.9157(75)	-3.0240(51)
	NVT+TP ² (V4)	0.07775(57)	0.0990(13)	0.5693(14)	-0.8125(93)	-3.9040(89)	-3.0288(47)
	GC ¹ (G2)	0.07439(7)	0.09254(25)	0.5591(35)	-0.7762(39)	-3.836(58)	-3.0552(6)
	GC ² (G2)	0.07482(8)	0.09347(27)	0.5580(44)	-0.7836(40)	-3.824(74)	-3.0513(7)
	GC (G3)	0.07614(31)	0.0971(12)	0.550(30)	-0.818(21)	-3.82(41)	-3.0390(26)
	NpT+TP	0.07718(66)	0.0987(16)	0.5661(22)	-0.825(21)	-3.884(14)	-3.0285(56)
1.25	Gibbs	0.079(7)	0.112(31)	0.564(24)	-0.95(26)	-3.87(16)	-3.05
	xNpT+TP (P4)	0.09763(59)	0.1358(23)	0.5162(13)	-1.094(17)	-3.5467(91)	-2.8797(15)
	GC (G3)	0.09543(6)	0.12689(66)	0.50402(48)	-1.022(12)	-3.4762(68)	-2.8925(1)
	NpT+TP	0.0973(11)	0.1339(67)	0.5125(26)	-1.108(43)	-3.508(25)	-2.8858(50)
1.30	Gibbs	0.101(6)	0.148(3)	0.526(15)	-1.18(3)	-3.59(9)	-2.87
	xNpT+TP (P4)	0.1209(12)	0.1748(74)	0.4704(28)	-1.444(67)	-3.207(25)	-2.7455(18)
	NVT+TP ¹ (V5)	0.1215(27)	0.1918(79)	0.4469(91)	-1.446(57)	-3.073(63)	-2.7496(93)
	NpT+TP	0.1204(23)	0.195(11)	0.428(15)	-1.523(71)	-2.970(66)	-2.7517(88)
1.30	Gibbs	0.121(6)	0.21(1)	0.46(3)	-1.61(7)	-3.15(9)	-2.79

10. táblázat A LJ fluidum GF egyensúlyára különböző módszerekkel kapott eredmények.

Az adatok után zárójelben az utolsó számjegyek bizonytalansága van feltüntetve.

További részletek a szövegben találhatók.

kisebb ill. nagyobb részecskeszámú (ill. térfogatú) szimulációkra utal. A statisztikus bizonytalanságokat a hibaterjedési törvény segítségével becsültük.

A 3-6. ábrákon láthatók a nyomásra, kémiai potenciálra, sűrűsége ill. fajlagos energiára a különböző alappont-párokból kapott egyensúlyi görbék. A három módszer által szolgáltatott görbéket külön grafikonokon tüntettük fel, mivel együtt ábrázolva őket

áttekinthetetlen lenne az ábra. Ugyanakkor mindhárom grafikonon feltüntettük az $NpT+TP$ és a Gibbs eredményeket; ezekhez viszonyítva a három módszer által adott eredmények egymással is összehasonlíthatók. Az ábrákon belüli kis grafikonokban az adott egyensúlyi mennyiség statisztikus hibáira az adott módszer által szolgáltatott értékek vannak ábrázolva a hőmérséklet függvényében az $NpT+TP$ módszer által adott hibákhoz viszonyítva. A Gibbs adatok hibái a nagy grafikonon vannak feltüntetve, mivel ezek túl nagyok (sokszor egy nagyságrenddel) az előbbiekhöz képest.

Eredményeinket értékelve a következő megállapításokat tehetjük:

(1) Módszereink legnagyobb előnyének azt tulajdonítjuk, hogy képesek két szimulációból egy viszonylag széles hőmérséklet intervallumban meghatározni a GF egyensúlyt. Ez egy olyan tulajdonság, mellyel a többi módszer (Gibbs, DSMC, Gibbs-Duhem integrálás, hagyományos $NpT+TP$) nem rendelkezik. A sűrűség-skálázó DSMC módszert a hőmérséklet-skálázó (TSMC) módszerrel [75,76] kombinálva Valleau egy olyan eljárás kifejlesztésén dolgozik, amelynek szintén megvan ez a tulajdonsága, az erre vonatkozó eredmények azonban tudomásunk szerint még nem lettek publikálva. A 3. és a 4. ábrán látható, hogy az egyensúlyi nyomás és a kémiai potenciál egy kb. 0.1-0.2 hosszúságú redukált hőmérséklet intervallumban jól egyezik az $NpT+TP$ eredményekkel, a Gibbs adatokat pedig azok hibáin belül reprodukálja. Látható, hogy a görbék ezeken az intervallumokon párhuzamosan futnak egymással és az $NpT+TP$ adatokkal, csak némileg el vannak tolódva egymáshoz képest (ez jobban látható a 10. táblázatban lévő számszerű adatokon). Ez természetesen a kémiai potenciál és a nyomás számolásánál fellépő és előzőleg vázolt bizonytalanságoknak köszönhető. A táblázatból látszik, hogy az $xNpT+TP$ módszer által adott eredmények egyeznek legjobban Lotfi és mtsai $NpT+TP$ eredményeivel.

(2) Mind a négy ábrán látható, hogy az $NVT+TP$ módszer valamivel kisebb hőmérséklet tartományokon ad jó eredményt, mint a másik kettő. Ennek oka az, hogy itt mind a nyomásra, mind a reziduális kémiai potenciálra fel kellett venni a Taylor-sorokat, mivel ezen a sokaságon csak egy intenzitásparaméter (a hőmérséklet) független változó. Ugyanezen okból az első deriváltak itt nem sokaságátlagok, hanem fluktuációs formulák; ezért már a sorok

elsőrendű tagjai is nagyobb statisztikai hibával rendelkeznek, mint a másik két módszernél. Azonkívül ezen Taylor-sorok másodrendű tagjait nem használtuk, mivel a harmadrendű fluktuációs formulák pontos meghatározásához nem voltak elég hosszúak a szimulációink. Tehát ez a módszer ilyen szempontból kevésbé hatékony, mint a másik kettő.

(3) Az 5. és 6. ábrák azt mutatják, hogy az egyensúlyi sűrűség és a fajlagos energia jóval kisebb hőmérséklet intervallumban határozható meg, mint a nyomás és a kémiai potenciál (3-4. ábra). A $xNpT+TP$ módszer esetében ennek az az oka, hogy az entalpiára és a térfogatra (melyekből a sűrűség és az energia számolható) csak másodrendű Taylor-sorok írhatók fel. Ezek nyilvánvalóan szűkebb intervallumban közelítik megfelelő pontossággal az adott függvényeket, mint a kémiai potenciálra vonatkozó harmadrendű sorok. A GC módszer esetében hasonló a helyzet, csak itt az egyrészecske-energia még rosszabbul viselkedik, mivel két (az energiára és a részecskeszámra vonatkozó) másodrendű Taylor-sor hányadosa.

(4) Felmerül a kérdés, hogy szükség van-e a harmadrendű fluktuációs formulákra. (Szimulációink viszonylag hosszúak és az NVT sokaságon még így se lehetett pontosan meghatározni a második deriváltakat.) Ezt a módszer használójának kell eldöntenie. Ha csak szűkebb intervallumban van szükség az egyensúlyi adatokra, akkor elegendő másodrendű sorok használata és így rövidebb szimulációk futtatása. Amennyiben az egyensúlyi sűrűséget és energiát is szélesebb intervallumon akarjuk meghatározni, akkor szükség lehet a harmadrendű fluktuációs formulák használatára. Az $xNpT+TP$ módszer esetében például a harmadik rend használatával mintegy 40%-kal szélesebb hőmérséklet intervallumon lehetett megkapni a gőznyomást.

(5) Említettük, hogy a Taylor-sorok nulladrendű tagjait (nyomás ill. kémiai potenciál) bizonyos hibával tudjuk csak meghatározni folyadékoldalon. Az $NVT+TP$ és GC módszerek esetében például a nyomást meglehetősen pontatlanul kapjuk meg. Ehhez képest meglepőnek tűnhet, hogy a különböző módszerekkel számolt egyensúlyi eredmények nem különböznek egymástól olyan mértékben, mint ahogy a pontatlan nyomásokból várnánk. Ennek a magyarázata a 2. ábráról olvasható le. Látszik, hogy gázoldalon a nyomás a kémiai potenciál függvényében rendkívül lassan változik. Ezáltal a gázoldali nyomás (amit viszont mindegyik módszerrel pontosan számolunk) "állítja be" az egyensúlyi nyomást (ahol a gáz- és

folyadékoldali $p(\beta\mu)$ görbék metszik egymást). Az ábra alapján úgy tűnik, hogy az egyensúlyi kémiai potenciálok jobban különböznek egymástól, de a $\beta\mu$ -tengely beosztását figyelembe véve látható, hogy ezek is 1%-on belül megegyeznek egymással.

(6) A három módszer közül az $xNpT+TP$ szimulációk a leginkább időigényesek, a legkevésbé pedig a GC szimulációk, mivel itt nincs szükség a tesztreszecske rutin használatára. Ami a pontosságot illeti, épp fordítva, a $xNpT+TP$ módszer a legpontosabb és a GC a legkevésbé. Programozástechnikailag az $NVT+TP$ módszer némiképp bonyolultabb a másik kettőnél. Hogy melyik módszert használja, a fentiek figyelembe vételével a felhasználó dönti el. Mindenesetre kis hőmérsékleteken, ahol a folyadékfázis sűrűsége nagy, mindenképpen a $xNpT+TP$ módszert ajánljuk. A 0.65 redukált sűrűségnél kisebb sűrűségű esetekben a GC módszer használható. Az $NVT+TP$ módszernek egy nagyon lényeges előnye van a másik kettővel szemben. A kritikus hőmérséklethez közeli hőmérsékleteken NpT és GC sokaságon a szimulációk hajlamosak fluktuálni a folyadék és a gázfázis között. Ezért fokozott figyelemmel kell kitűzni az alappontokat ezekben az esetekben (pl. P4 és V5 alappont-párok). Kanonikus sokaságon ez a veszély nem fenyeget, mivel a sűrűség állandó. A 10. táblázatban és az ábrákon látható, hogy 1.3 hőmérsékleten valóban az $NVT+TP$ módszer adja a referenciákhoz legközelebb eső eredményt.

3.8 A Stockmayer fluidum gőz-folyadék egyensúlya

Ebben a fejezetben a Stockmayer fluidum GF egyensúlyára a $xNpT+TP$ módszerrel kapott eredményeinket ismertetjük. Az alapponti szimulációk eredményeit a 12. táblázatban foglaltuk össze. A sokaságátlagok és a dielektromos állandó mellett feltüntettünk két fontos első deriváltat; az entalpia β -szerinti és térfogat p -szerinti deriváltját. Ezek a deriváltak az izobár hőkapacitással

$$c_p^* = -T^{*2} \left(\frac{\partial \langle h^* \rangle}{\partial p^*} \right)_{\beta^*, E^*}, \quad (3.8.1a)$$

és az izoterm kompresszibilitási tényezővel

$$\beta_T^* = -\frac{1}{\langle v^* \rangle} \left(\frac{\partial \langle v^* \rangle}{\partial \beta^*} \right)_{p^*, E^*} \quad (3.8.1b)$$

függenek össze. A dielektromos állandót a (2.3.4) fluktuációs egyenletből számoltuk. A valódi és a tesztreszecskek számára vonatkozó adatokat a 11. táblázatban ismertetjük.

μ^{*2}	fázis	N	N_T
1	gőz folyadék	108	32
		108	64
2	gőz folyadék	108	32
		256	64
3	gőz folyadék	256	32
		512	64
4	gőz folyadék	256	32
		512	64

11. Táblázat Az alapponti szimulációknál használt valódi- (N) és tesztreszecske- (N_T) számok.

Az alappontokat korábbi szimulációink [5] és a Kriebel és mtsai [54] által kifejlesztett állapotegyenlet alapján tűztük ki. Fent említett szimulációinkat $\bar{\mu}^{*2} = 1$ dipólusmomentumú STM fluidumra végeztük [5], és nem vezető határfeltételt ($\varepsilon_{RF} = \infty$) alkalmaztunk, hanem a perturbációelmélet (ld. 4.2 fejezet) által becsült dielektromos állandót helyettesítettük ε_{RF} -be. Az itt bemutatott szimulációk esetében a vezető határfeltételt használtuk és a statisztikai

bizonytalanságon belül azonos eredményeket kaptunk az egyensúlyi adatokra. Garzón és mtsai [77], akik a Gibbs módszerrel vizsgálták STM fluidum GF egyensúlyát, ugyanezt tapasztalták. Ők is a reakcióter módszert alkalmazták a hosszútávú korrekciók figyelembe vételére kétféle határfeltétellel: az egyik esetben a vezető határfeltételt ($\varepsilon_{RF} = \infty$) használták,

$\bar{\mu}^*$	T^*	p^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle h^* \rangle$	ε	$\langle \beta \tilde{\mu} \rangle$	$\partial \langle h^* \rangle / \partial p^*$	$\partial \langle v^* \rangle / \partial p^*$	$N_C \times 10^3$
1.0	1.05	0.019	0.02088(4)	0.6622(36)	1.0859(11)	-4.1321(13)	-2.112(34)	-2933(43)	210
			0.73688(41)	-5.9538(37)	6.90(13)	-4.080(16)	-5.571(90)	-0.2485(41)	500
	1.15	0.036	0.03932(10)	0.4806(54)	1.1517(17)	-3.6425(13)	-3.554(71)	-918(13)	240
			0.68139(67)	-5.4020(55)	5.515(78)	-3.6207(92)	-8.18(13)	-0.486(10)	545
	1.25	0.0623	0.07155(35)	0.144(11)	1.2560(46)	-3.2466(18)	-7.13(26)	-369.3(7.7)	195
			0.61646(99)	-4.7755(78)	4.457(58)	-3.2440(59)	-11.47(25)	-1.075(38)	490
2.0	1.15	0.013	0.01278(2)	0.7395(43)	1.0971(10)	-4.5862(11)	-2.845(51)	-6977(82)	300
			0.76368(37)	-7.5854(44)	20.05(96)	-4.545(53)	-7.17(15)	-0.1879(40)	220
	1.30	0.034	0.03287(7)	0.4374(63)	1.2296(51)	-3.8287(16)	-5.37(10)	-1168(14)	150*
			0.69130(57)	-6.7473(54)	12.45(56)	-3.856(29)	-9.73(26)	-0.3768(80)	190
	1.45	0.067	0.06762(26)	-0.0183(97)	1.4447(56)	-3.3394(15)	-11.20(35)	-372.9(6.9)	290
			0.5984(13)	-5.742(10)	8.69(27)	-3.2876(96)	-18.82(73)	-1.358(79)	205
3.0	1.30	0.01161	0.01015(1)	0.7384(21)	1.1041(15)	-4.8280(13)	-4.389(68)	-9776(105)	200
			0.76833(49)	-9.1766(53)	37.0(2.5)	-4.669(50)	-9.25(29)	-0.1775(53)	150
	1.6	0.05894	0.05502(13)	-0.2812(66)	1.5192(99)	-3.5830(22)	-17.07(48)	-532(11)	200
			0.62817(94)	-7.4053(87)	15.65(77)	-3.595(19)	-19.16(62)	-0.761(32)	150
	1.7	0.09093	0.09908(51)	-1.126(16)	1.987(21)	-3.2875(28)	-40.3(1.5)	-296.7(9.4)	200
			0.5630(14)	-6.629(12)	11.45(40)	-3.321(14)	-28.9(1.1)	-1.847(81)	150
4.0	1.45	0.00971	0.00764(1)	0.7303(34)	1.0952(15)	-5.1191(18)	-6.75(12)	-15871(176)	200
			0.77929(51)	-10.990(6)	59.3(4.0)	-5.062(75)	-11.40(35)	-0.1590(53)	150
	1.6	0.02266	0.01778(2)	0.3324(51)	1.2022(37)	-4.4426(28)	-11.75(23)	-3242(45)	200
			0.72164(65)	-10.164(7)	35.7(2.0)	-4.463(47)	-14.94(47)	-0.2604(87)	150
	1.75	0.04601	0.03823(8)	-0.3394(75)	1.4429(78)	-3.9129(27)	-20.87(47)	-8.93(18)	200
			0.65456(91)	-9.2414(90)	24.3(1.2)	-3.903(26)	-20.58(66)	-0.527(20)	150
	1.90	0.08556	0.0885(11)	-1.663(32)	2.058(36)	-3.4812(36)	-81.2(5.4)	-463(23)	200
			0.5710(14)	-8.137(13)	15.55(73)	-3.500(15)	-33.4(1.3)	-1.499(80)	150

11. táblázat STM fluidumra elvégzett alapponti $xNpT+TP$ MC szimulációk eredménye. A zárójelben lévő számok az utolsó számjegyek bizonytalanságát jelentik. (N_C : MC ciklusok száma)

a másikon pedig a következő, a STM fluidum dielektromos állandójára vonatkozó, y szerinti sorfejtés alapján becsülték ε_{RF} -et:

$$\varepsilon(y) = 1 + 2.932y + 4.210y^2 - 1.323y^3 + 0.6115y^4, \quad 0 \leq y \leq 3.31, \quad (3.8.2)$$

ahol y a (2.3.5) egyenlettel adott dipóluserősség függvény. Fenti egyenletet Gordon és Goldman [78] közzétették, szimulációs eredményekre illesztették.

A Kriebel és mtsai [54] által közzétett állapotegyenlet a STM fluidum szabadenergiájának két járuléka összegére való felbontásán alapszik: $F = F_{LJ} + F_D$, ahol F_{LJ} a LJ fluidum szabadenergiája, F_D pedig a dipólus-dipólus kölcsönhatásból származó szabadenergiájáruléka. Az előbbi Mecke és mtsai [49] állapotegyenletéből vették az utóbbit MD szimulációs adatokra [79] illesztették. Saját eredményeinket összehasonlítjuk az ezen állapotegyenlet által szolgáltatott egyensúlyi adatokkal (az ábrákon tele körök) és Smit és mtsai [80,81] Gibbs eredményeivel (négyzetek hibajelekkel). A 7. ábra a $\mu^{*2} = 1, 2, 3$ és 4 dipólusmomentumú STM fluidumok gőznyomásgörbéit, a 8. ábra pedig az ortobár sűrűséggörbéit ábrázolja. A folytonos vonalak a különböző alappont-párokból az $xNpT+TP$ módszerrel kapott eredményeket reprezentálják. Látszik, hogy általában mind az állapotegyenletből (EOS), mind a Gibbs módszerrel kapott eredményekkel jó egyezés tapasztalható. Nagy sűrűségen (kis hőmérsékleten) eredményeink eltérnek az állapotegyenlet által adottól, ez annak tulajdonítható, hogy a tesztreszcse módszer sűrű rendszerekben (a részecske-behelyezés nehézségei miatt) rossz hatékonysággal működik (feltehetőleg kevés a 64 tesztreszcse). A statisztikai hibákat az ábrák zsúfoltságának elkerülése végett nem ábrázoltuk, azok nagyságrendben megegyeznek az előző fejezetben a LJ fluidum esetében közölt hibákkal.

A 3.3 fejezetben leírtuk, hogy a Kirkwood-féle g -faktor (illetve a dipólusmomentum négyzetének átlaga) szintén Taylor-sorba fejthető β és p szerint, miáltal lehetőségünk van a dielektromos állandó számolására a GF egyensúlyi görbe mentén. Ezeket az eredményeket mutatja a 9. ábra. A g -faktorra elsőrendű sorokat alkalmaztunk, mivel az $\langle m^{*2} \rangle$ másodrendű deriváltjaira kapott harmadrendű fluktuációs formulák nem konvergáltak az adott hosszúságú futtatások mellett. Az alapponti hőmérsékleteken feltüntettük az egyensúlyi dielektromos

állandók értékét hibajellel együtt (négyzetek). Más, közvetlen szimulációs eredmények STM fluidum egyensúlyi dielektromos állandójára tudomásunk szerint nincsenek. Hogy össze tudjuk hasonlítani eredményeinket valamivel, a következő eljáráshoz folyamodtunk: a Kriebel és mtsai állapotegyenlete [54] által szolgáltatott egyensúlyi adatokat a (3.8.2) egyenletbe helyettesítettük (pontok). Lászik, hogy általában jó az egyezés a saját adatainkkal. A folytonos görbék viszonylag széles hőmérséklet intervallumban jól közelítik az állapotegyenlet által adott eredményeket, főleg kisebb dipólusmomentumoknál.

4. Poláros fluidumok gőz-folyadék egyensúlya külső elektromos tér jelenlétében

4.1 Irodalmi áttekintés

Külső elektromos tér hatására a poláros fluidumok termodinamikai és dielektromos tulajdonságai megváltoznak. Az elektromos tér dipólusmomentumot indukál a részecskékben függetlenül attól, hogy eredetileg volt-e permanens dipólusmomentumuk vagy sem (eltolódási polarizáció). Az irányítási polarizáció során az elektromos tér igyekszik saját irányába rendezni a molekuláris dipólusokat. Minél nagyobb a térerősség, annál nagyobb a polarizáció, a térerősség növelésével a fennmaradó irányítható részecskék száma csökken, ezért a térerősség további növelésével kisebb további polarizáció érhető el. Ez a dielektromos telítés jelensége. A dielektromos állandó csökken a térerősség növelésével. Tér hatására a dielektrikum termodinamikai tulajdonságai is megváltoznak. Kísérleti eszközökkel jól tanulmányozható jelenség a fluidum térfogatának a tér hatására bekövetkező csökkenése (elektrostrikción).

Ezeket a jelenségeket mind kísérleti [32,82-85], mind elméleti [32,36,37,86-88] módszerekkel vizsgálták. A jelenség szimulációs módszerekkel történő tanulmányozására viszonylag kevés próbálkozás történt. MC és MD szimulációkat végeztek elektromos tér jelenlétében olyan egyszerű dipoláris rendszerekre, mint a DHS [89], a DSS [35,90,91] és a STM [92-95] fluidum. Minden esetben tapasztaltak telítési jelenséget, ami vagy a dielektromos állandó csökkenésében nyilvánult meg, vagy abban, hogy a telítettségre jellemző $\langle M_z^* \rangle / N\bar{\mu}$ mennyiség kezdetben lineárisan majd egyre csökkenő mértékben növekedett a térerősséggel. Az elektrostrikción jelenségét is sikerült reprodukálni, ami az állandó nyomáson végzett szimulációk esetében a sűrűség növekedésében [35,92], a kanonikus szimulációk esetében pedig a nyomás csökkenésében [92,94] nyilvánult meg.

Ennél realiztikusabb modellre is végeztek szimulációt elektromos tér jelenlétében. Alper és Levy [96] MD módszerrel tanulmányozta a víz egyszerű ponttöltés modelljét ('simple point charge') 300 K-en. Számításaikat különböző erősségű elektromos tér mellett

végezték (a maximális alkalmazott térerősség 6×10^8 V/m volt) és nagy térerősségeknél találtak telítési effektust. Azt tapasztalták, hogy a polarizációs válasz lineáris 1.59×10^8 V/m-nél kisebb térerősségek esetén. Ez az eredmény nem egyezik a mérési eredményekkel, mivel ennél jóval gyengébb terek esetén is tapasztaltak telítési jelenséget kísérletileg [85]. Ezek a térerősségek nagyobbak, mint napjainkban a kísérletileg megvalósítható legnagyobb térerősségek. A legnagyobb térerősség, melyet Kolodziej és Parry Jones [85] kísérleti munkájában víz esetében alkalmazott 10^7 V/m volt.

A fent említett [35,89-95] és az általunk végzett [6] szimulációk esetén egyaránt olyan magas redukált térerősségek voltak alkalmazva, amelyek a σ és az ε molekuláris paraméterek megszokott (pl. vízhez, CO-hoz stb. tartozó) értékei mellett kísérletileg megvalósíthatatlan térerősség-értékeket jelentenek. Mindazonáltal lokálisan (pl. elektrolit oldatokban) előfordulhatnak olyan nagy térerősségek, melyek a szimulációk által jósolt erős telítési jelenségeket okoznak. A dipoláris molekulákból álló fluidumok viselkedése elektromos térben analóg módon tárgyalható mágneses részecskékből álló folyadékok (ferrokolloidok) viselkedésével mágneses térben. Ferrokolloidokra mágneses térben végzett kísérletek [97] azt mutatták, hogy nagyon erős (a szimulációk által szolgáltatotthoz hasonló) telítési effektusok lépnek fel már a kísérletileg előállítható mágneses térerősségek esetén is (700 Oe). Megjegyezzük, hogy néhány szerző a mágneses terminológiát használja, mi azonban a dolgozatban végig elektromos dipólusokról és elektromos térről beszélünk.

A disszertáció ezen fejezetének célja, hogy megvizsgálja külső, sztatikus elektromos tér hatását poláros fluidumok GF egyensúlyára. Ezt a jelenséget velünk párhuzamosan Gibbs sokaságú MC szimulációs módszerrel Stevens és Grest [90,91,95] valamint a sűrűségfunkcionál elmélet segítségével Groh és Dietrich [98] is tanulmányozták. Stevens és Grest először a DSS fluidum GF fázisegyensúlyának meghatározására végeztek Gibbs MC szimulációkat [90,91]. Tér hiányában más szerzők szimulációihoz hasonlóan azt tapasztalták, hogy a molekulák láncokba rendeződtek, GF fázisegyensúlyt nem találtak. Mágneses tér jelenlétében viszont azt az érdekes eredményt kapták, hogy egyensúly alakul ki egy sűrűbb és egy kevésbé sűrű fázis között. Ez az egyensúly azonban nem nevezhető GF egyensúlynak, mivel a láncképződés tér jelenlétében is fellép. Stevens és Grest a STM fluidumot is

megvizsgálták a Gibbs módszerrel tér jelenlétében [95]. A 4.4. fejezetben összehasonlítjuk az általunk az $NpTE+TP$ módszerrel kapott eredményeket az ő eredményeikkel. Groh és Dietrich [98] a sűrűségfunkcionál elmélettel kvalitatíve egyező viselkedést kaptak STM fluidum esetére; a kritikus hőmérséklet növekszik a térerősséggel. Emellett viszonylag alacsony sűrűségeken egy fázisátmenetet tapasztaltak a homogén módon mágnesezett folyadék fázisból egy anizotróp ferromágneses folyadék fázisba.

Említést érdemel még Sano és Doi [99] munkája, melyben mágneses fluidum egy egyszerű modelljét ('lattice-gas') tanulmányozták az átlagtér ('mean-field') elmélet segítségével. Van Leeuwen és Smit [100] szimulációs eredményeihez hasonlóan azt tapasztalták, hogy egy minimális nagyságú vonzó kölcsönhatás szükséges ahhoz, hogy egy GF-szerű fázisátmenet jöjjön létre. Ilyen kölcsönhatás hiányában (Stevens és Grest [90,91] DSS fluidumra vonatkozó eredményeivel megegyező módon) mágneses tér hatására is fellép ez a fázisszeparáció.

A következő két fejezetben (4.2-3) röviden vázoljuk azt a két módszert, melyekkel poláros fluidum GF egyensúlyát lehet tanulmányozni elektromos tér jelenlétében, a 4.4. fejezetben pedig ismertetjük a STM fluidum GF egyensúlyára e két módszerrel kapott eredményeinket.

4.2 A perturbációelmélet kiterjesztése

Egykomponensű poláros fluidumot vizsgálunk, melynek molekulái között a kölcsönhatási potenciál:

$$\Phi(r_{12}, \omega_1, \omega_2) = \Phi_0(r_{12}) + \Phi_{DD}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) \quad , \quad (4.2.1)$$

ahol $\Phi_0(r_{12})$ gömbszimmetrikus potenciál, Φ_{DD} pedig a dipólus-dipólus kölcsönhatás (ld. (2.2.1) egyenlet). A Gubbins-Pople-Stell-féle perturbációelmélet [28,101,102] a következő módon osztja fel az intermolekuláris potenciált referencia- (Φ_{REF}) és perturbáló (Φ_{PERT}) részre:

$$\Phi_{REF}(r_{12}) = \langle \Phi(r_{12}, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1 \omega_2} = \Phi_0(r_{12}) \quad , \quad (4.2.2a)$$

$$\Phi_{PERT}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) = \Phi(r_{12}, \omega_1, \omega_2) - \Phi_{REF}(r_{12}) = \Phi_{DD}(r_{12}, \omega_1, \omega_2) \quad , \quad (4.2.2b)$$

ahol a $\langle \dots \rangle_{\omega_1 \omega_2}$ jelölés orientációk szerinti átlagolásra utal. Barker és Henderson [103] másodrendű perturbációelmélete a poláros fluidum $g(12) = g_{12}(\omega_1, \omega_2)$ párkorrelációs függvényére a következő sorfejtést adja:

$$\begin{aligned} g(12) &= g_0(12) + g_1(12) + g_2(12) = \\ &= g_0(12) - \beta \Phi_{DD}(12) g_0(12) + \beta^2 \rho \int \langle \Phi_{DD}(13) \Phi_{DD}(23) \rangle_{\omega_3} g_0(123) d\mathbf{r}_3 \quad , \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

ahol $g_0(r_{12})$ a referenciarendszer párkorrelációs függvénye, $g_1(r_{12}, \omega_1, \omega_2)$ az elsőrendű, $g_2(r_{12}, \omega_1, \omega_2)$ pedig a másodrendű perturbációs tag. A (4.2.7) egyenletben csak azokat a tagokat tüntettük fel, amelyek járuléka a dipólus-dipólus potenciál esetében nem zérus. A háromrészeske-eloszlásfüggvény a Kirkwood-féle szuperpozíciós közelítés alapján számolható:

$$g_0(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = g_0(r_{12}) g_0(r_{13}) g_0(r_{23}) \quad . \quad (4.2.4)$$

Ez az egyenlet nagy sűrűségeken hibákhoz vezethet, de Wang és mtsai [104] megmutatták, hogy a perturbációs integrálok számolásánál jó közelítésnek számít. A konfigurációs szabadenergia perturbációs sora nulla térben a következőképpen írható fel

$$F = F_0 + F_1 + F_2 + F_3 + \dots, \quad (4.2.5)$$

ahol F_1 az elsőrendű perturbációs tag, F_2 a másodrendű és így tovább. F_1 a dipólus-dipólus potenciál esetében zérus. A másod- és harmadrendű tagra a következő integrálok származtathatók:

$$F_2 = \frac{1}{4} \rho^2 \int \langle \Phi_{DD}(12) g_1(12) \rangle_{\omega_1 \omega_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -\frac{1}{4} \beta \rho^2 \int \langle \Phi_{DD}(12)^2 \rangle_{\omega_1 \omega_2} g_0(12) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.2.6a)$$

$$\begin{aligned} F_3 &= \frac{1}{6} \rho^2 \int \langle \Phi_{DD}(12) g_2(12) \rangle_{\omega_1 \omega_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \frac{1}{6} \beta^2 \rho^3 \int \langle \Phi_{DD}(12) \Phi_{DD}(13) \Phi_{DD}(23) \rangle_{\omega_1 \omega_2 \omega_3} g_0(123) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \end{aligned} \quad (4.2.6b)$$

A perturbációs sor konvergenciáját javítja a Stell és mtsai [105] által javasolt Padé-approximáció:

$$F_p = \frac{F_2}{1 - F_3 / F_2}. \quad (4.2.7)$$

Elvégezve a szögátlagolást a (4.2.6a-b) egyenletekben, a szabadenergia járulékokra redukált egységekben a következő integrálokat kapjuk:

$$f_2^* = -\frac{2\pi}{3} \frac{\rho^* \bar{\mu}^{*2}}{T^*} \int_0^\infty \frac{g_0(r_{12})}{r_{12}^4} dr_{12} \quad (4.2.8a)$$

$$f_3^* = \frac{4\pi^2}{27} \frac{\rho^{*2} \bar{\mu}^{*6}}{T^{*2}} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} \frac{1 + 3 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3}{r_{12}^2 r_{13}^2 r_{23}^2} g_0(123) dr_{12} dr_{13} dr_{23}, \quad (4.2.8b)$$

ahol α_i az 1,2,3 részecskék által formált háromszög i -dik részecskénél lévő belső szöge.

Ha a fluidum egy $\mathbf{E}$ homogén sztatikus külső elektromos térben helyezkedik el, akkor a 2.3 fejezetben leírt módon definiálható a szabadenergia Legendre-transzformáltja:

$$\tilde{F} = F - ME \quad , \quad (4.2.9)$$

aminek a független változója már nem az M dipólusmomentum, hanem a térerősség:

$$d\tilde{F} = -SdT - pdV - MdE \quad . \quad (4.2.10)$$

Ebből a nyomás a (2.3.15) egyenlet alapján számítható. A rendszer teljes transzformált szabadenergiáját a következő alakban vesszük fel:

$$\tilde{F} = F_0 + F_p + \tilde{F}_E \quad , \quad (4.2.11)$$

ahol F_0 a referenciarendszer szabadenergiája, $F_0 + F_p = F(E=0) = \tilde{F}(E=0)$ pedig a poláros fluidum szabadenergiája nulla tér mellett. Tér hiányában a transzformált és transzformálatlan mennyiségek megegyeznek. Az F_p a perturbációs szabadenergia, ami a (4.2.7) egyenlet-beli Padé-approximációval számolható. A tér hatását az $\tilde{F}_E = \tilde{F}(E) - \tilde{F}(E=0)$ mennyiség jellemzi, ami a következő egyenlettel definiálható:

$$\tilde{F}_E = \int_0^E d\tilde{F}_E = - \int_0^E M(E') dE' = - \int_0^E \frac{V}{4\pi} (\varepsilon(T, \rho, E') - 1) E' dE' \quad . \quad (4.2.12)$$

Tehát $\tilde{F}_E$ számolásához a dielektromos állandóra mint a hőmérséklet, a sűrűség és az elektromos térerősség függvényére van szükségünk.

Mivel a fluidumot végtelennek tekintjük, a dielektromos állandó számolásához a Kirkwood-egyenlet polarizációs alakját (ld. (2.3.12) egyenlet) kell használni:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{4\pi}{3V} \frac{\langle M \rangle_E}{E} \quad , \quad (4.2.13)$$

ahol $\langle \dots \rangle_E$ sokaságátlagot jelöl E erősségű elektromos tér jelenlétében. Az $\langle M \rangle_E$ átlagot sorbafejtve $E=0$ körül E szerint harmadrendig, kapjuk, hogy

$$\langle M \rangle_E = \frac{\beta}{3} \langle M^2 \rangle_0 E + \frac{\beta^2}{90} 3 \langle M^4 \rangle_0 - 5 \langle M^2 \rangle_0^2 E^3 \quad . \quad (4.2.14)$$

Bevezetve az R_p és R_s korrelációs faktorokat, és a (4.2.14) egyenletet a (4.2.13)-ba helyettesítve, adódik:

$$\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{9\varepsilon} = \frac{4\pi}{9V} \beta \langle M^2 \rangle_0 + \frac{4\pi}{9V} \frac{\beta^3}{30} \left[3 \langle M^4 \rangle_0 - 5 \langle M^2 \rangle_0^2 \right] E^2 = y R_p - y \frac{\bar{\mu}^2 \beta^2}{15} R_s E^2 \quad (4.2.15)$$

ahol

$$R_p = \frac{\langle M^2 \rangle_0}{N \bar{\mu}^2} \quad \text{és} \quad R_s = - \frac{3 \langle M^4 \rangle_0 - 5 \langle M^2 \rangle_0^2}{2 N \bar{\mu}^4} \quad , \quad (4.2.16a-b)$$

y pedig a dipóluserősség-függvény. R_p megegyezik a Kirkwood-féle g -faktoral:

$$R_p = \frac{1}{N \bar{\mu}^2} \langle M^2 \rangle_0 = \frac{1}{N \bar{\mu}^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \tau_i \cdot \tau_j \right\rangle_0 = 1 + \left\langle \sum_{j=2}^N \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_j \right\rangle_0 = 1 + \left\langle \sum_{j=2}^N \Delta(1j) \right\rangle_0 \quad , \quad (4.2.17)$$

ahol

$$\Delta(ij) = \Delta(\omega_i \omega_j) = \mathbf{n}_i \mathbf{n}_j = \cos \gamma_{ij} \quad (4.2.18)$$

rotációs invariáns, γ_{ij} az i -edik és j -edik dipólus által bezárt szög, $\mathbf{n}_i = \boldsymbol{\mu}_i / \bar{\mu}$ pedig az i -edik dipólus irányába mutató egységvektor. A sokaságátlag a GPS perturbációelmélet szerint a következő integrállal számítható:

$$R_p = 1 + \rho \int \langle g(12) \Delta(12) \rangle_{\omega_1 \omega_2} d\mathbf{r}_{12} \quad . \quad (4.2.19)$$

$g(12)$ helyére helyettesítsük be a (4.2.7) alatti perturbációs sorát és használjuk ki azt a tényt, hogy a fenti integrálhoz $\Delta(12)$ és $\Phi_{DD}(12)$ ortogonalitása miatt csak g_2 járul hozzá. Ekkor írhatjuk:

$$R_p = 1 + \beta^2 \rho^2 \int \langle \Phi_{DD}(13) \Phi_{DD}(23) \Delta(12) \rangle_{\omega_1 \omega_2 \omega_3} g_0(123) d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_3 \quad . \quad (4.2.20)$$

A szög szerinti átlagolás elvégzése után adódik, hogy

$$R_p = 1 + y^2 \frac{9 I_{dd\Delta}}{16 \pi^2} \quad , \quad (4.2.21)$$

ahol az $I_{dd\Delta}$ konvolúciós integrál

$$I_{dd\Delta}(\rho^*, T^*) = \frac{16 \pi^2}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|\mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_{13}|}^{\mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_{13}} \frac{3 \cos^2 \alpha_3 - 1}{r_{13}^2 r_{23}^2} r_{12} g_0(123) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \quad . \quad (4.2.22)$$

$I_{dd\Delta}$ $g_0(123)$ -on keresztül függ ρ^* -tól és T^* -tól. Mivel R_s számolása megoldhatatlan feladatnak tűnt, a Piekara-Kielich [85] által javasolt $R_s \approx R_p^3$ közelítést alkalmaztuk. Ezt felhasználva a (4.2.21) egyenlet (4.2.15)-be való helyettesítésével kapjuk:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = ay + by^3, \quad (4.2.23)$$

ahol

$$a = 1 - \frac{1}{15}(\beta\bar{\mu}E)^2 \quad \text{és} \quad b = \frac{9I_{dd\Delta}}{16\pi^2} \left[1 - \frac{1}{5}(\beta\bar{\mu}E)^2 \right]. \quad (4.2.24a-b)$$

Tani és mtsai [106] javaslata alapján a (4.2.23) egyenlet alapján fejtsük sorba $\varepsilon(y)$ -t y szerint harmadrendig:

$$\varepsilon(y) = 1 + 3ay + 3a^2y^2 + 3(b - a^3)y^3. \quad (4.2.25)$$

Ha az E -ben másodrendnél magasabb rendű tagokat elhanyagoljuk, a dielektromos állandóra a következő kifejezést kapjuk:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 E^2, \quad (4.2.30)$$

ahol

$$\varepsilon_0 = 1 + 3y + 3y^2 + 3y^3 \left(\frac{9I_{dd\Delta}}{16\pi^2} - 1 \right) \quad (4.2.31a)$$

a dielektromos állandó tér hiányában, ami a Tani és mtsai által [106] származtatott kifejezés;

$$\varepsilon_1 = -\frac{1}{5}(\beta\bar{\mu})^2 \left[y + 2y^2 + 3y^3 \left(\frac{9I_{dd\Delta}}{16\pi^2} - 1 \right) \right] \quad (4.2.31b)$$

pedig az elektromos tér hatását (dielektromos telítés) kifejező tag. Ezzel megkaptuk a dielektromos állandóra vonatkozó kifejezést, melyre szükségünk volt. A (4.2.30) egyenletet a (4.2.12) alatti integrálba helyettesítve kapjuk

$$\tilde{F}_E = -\frac{V}{8\pi} \left(\varepsilon_0 - 1 + \frac{\varepsilon_1}{2} E^2 \right) E^2. \quad (4.2.32)$$

Ezzel a transzformált szabadenergiára zárt formulát származtattunk, amiből az állapotegyenlet a sűrűség szerinti differenciálással állítható elő. Redukált egységekben:

$$p^*(T^*, \rho^*, E^*) = \rho^{*2} \left(\frac{\partial \tilde{f}^*}{\partial \rho^*} \right)_{T^*, E^*} . \quad (4.2.33)$$

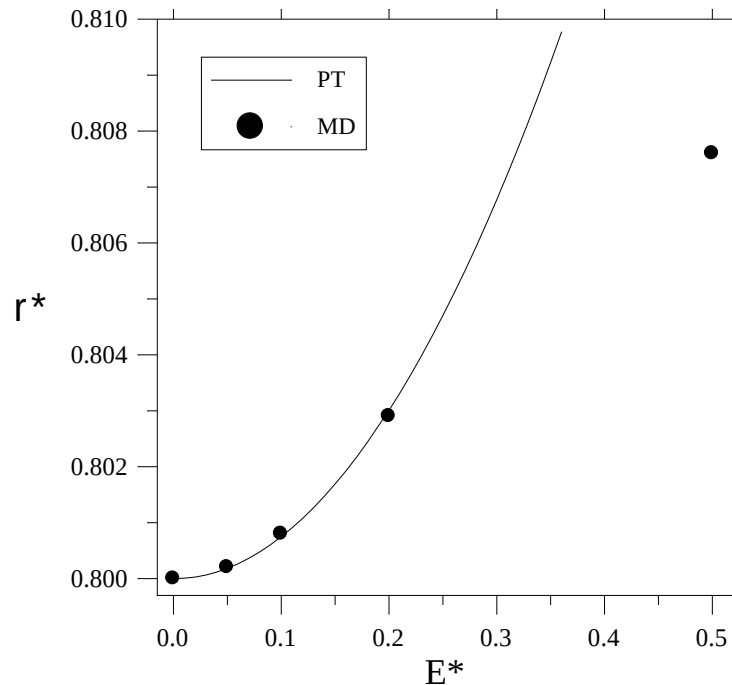
Mindezen mennyiségek számolásához csupán a referenciarendszer szabadenergiájára f_0^* (illetőleg nyomására p_0^*) valamint párkorrelációs függvényére $g_0(r)$ van szükségünk. A GF egyensúly az állapotegyenletből a Maxwell-féle egyenlő területek módszerével számolható:

$$\int_{\rho_v^*}^{\rho_l^*} \frac{p^*(\rho^*)}{\rho^{*2}} d\rho^* = p_\sigma^* \left(\frac{1}{\rho_v^*} - \frac{1}{\rho_l^*} \right) . \quad (4.2.34)$$

Ezt a módszert felhasználtuk arra, hogy tanulmányozzuk a DSS [1,2] és a STM [6] fluidumok GF egyensúlyát elektromos tér jelenlétében. A STM fluidumra vonatkozó eredményeinket a 4.4 fejezetben ismertetjük. A DSS fluidumnak szimulációs vizsgálatok szerint [90,91,100,107,108] nincs GF egyensúlya. Van Leeuwen és Smit [100] megmutatták, hogy egy minimális mértékű vonzó (diszperziós) kölcsönhatás szükségeltetik, hogy GF egyensúlyt mutasson a rendszer. Ha a diszperziós energia ezen küszöb alatt van (mint a DSS fluidum esetében, ahol nulla), a molekulák láncokat alkotnak és GF fázisszeparáció nem jön létre. Hogy a perturbációelmélet szerint mégis van GF egyensúly, az annak köszönhető, hogy a dipólus-dipólus kölcsönhatást csak egy szögátlagolt, van der Waals-szerű járulék formájában veszi figyelembe; a szerkezeti tulajdonságokról nem tud számot adni. A DSS fluidumot Kusalik [35] tanulmányozta elektromos tér jelenlétében MD szimulációkkal, de a fázisegyensúlyt nem vizsgálta.

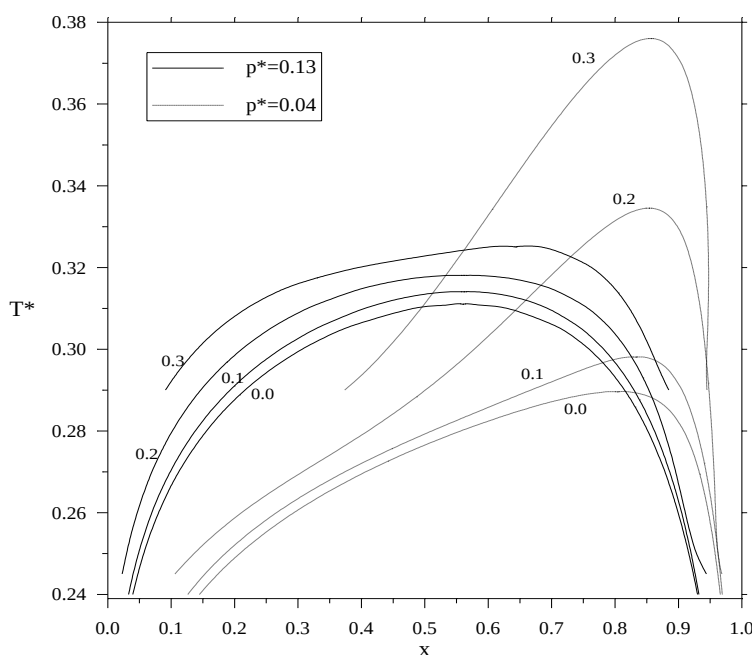
Itt csak az elektrostrikióra (a fluidum sűrűségének megváltozása külső tér jelenlétében állandó hőmérsékleten és nyomáson) a perturbációelmélettel kapott eredményeinket ismertetjük Kusalik [88] szimulációs adataival összehasonlítva. Az eredmények a 7. ábrán láthatók ($T^* = 1.35$, $p^* = 13.64$ és $\bar{\mu}^* = 2$). A perturbációelmélet esetében a nyomást úgy választottuk ($p^* = 13.15$), hogy nulla tér mellett 0.8 legyen a sűrűség.

Számításainkhoz a SS referenciarendszer állapotegyenletét (p_0^*) Hansen [52], pátkorrelációs függvényét ($g_0(r)$) Hansen és Weis [109] munkáiból vettük. Kis sűrűségeken ($\rho^* < 0.2$) a pátkorrelációs függvényt a Percus-Yevick egyenlet megoldásából származtattuk Gillan [110] numerikus módszerének felhasználásával. Látható, hogy $E^* = 0.2$ -ig a perturbációelmélet megfelelően reprodukálja a szimulációs eredményeket. Hogy nagyobb (0.5) térerősségnél rossz eredményt ad az elmélet, azzal magyarázható, hogy a térfüggést egy $E=0$ körüli sorfejtés segítségével vettük figyelembe. Ugyanakkor azt találtuk, hogy a dielektromos telítés (a dielektromos állandó megváltozása a térerősséggel) jelenségét az adott fluidum esetében nem tudja leírni a perturbációelmélet. Kusalik szimulációi szerint a dielektromos állandó meredeken csökken a térerősséggel, mi ezzel szemben csak egy kismértékű csökkenést tapasztaltunk. Ennek oka valószínűleg az, hogy a dipólusmomentum ($\bar{\mu}^* = 2$), és így a dipóluserősség-függvény ($y=3.3$) túl nagy. Goldman és mtsai [111] szerint a (4.2.31a) egyenlet-beli Tani-féle sorfejtés csak $y=2.5$ -ig működik megfelelően.



7. ábra A $\bar{\mu}^* = 2$ redukált dipólusmomentumú DSS fluidum redukált sűrűsége a redukált térerősség függvényében $T^* = 1.35$ hőmérsékleten. (PT: perturbációelmélet, MD: Kusalik MD szimulációi [35]) A nyomás állandó: $p^* = 13.64$ a PT és $p^* = 13.15$ a MD szerint.

A fent ismertett perturbációelméleti tárgyalásmód könnyen kiterjeszthető többkomponensű rendszerek esetére egy elegyítési szabály felhasználásával. Ez a kiterjesztés megtalálható [10]-ben, ahol elektromos tér hatását tanulmányoztuk az egyik legegyszerűbb poláros binér rendszer, merevgömbök és dipoláris merevgömbök elegyének (HS-DHS) gáz-gáz szételegyedésére. Ez egy fluidum-fluidum egyensúly magas (a kritikus nyomásnál magasabb) nyomásokon. A HS referenciarendszerre a Carnahan-Starling-féle állapotegyenletet [50] használtuk, a párkorrelációs függvényt Reed és Gubbins [25] könyvéből vettük. Itt csak a különböző térerősségekhez tartozó $x - T^*$ egyensúlyi görbéket tartalmazó ábrát mutatjuk meg (a redukált mennyiségek jelen esetben a DHS paraméterekkel redukált egységekben értendők: $T^* = kT\sigma^3 / \bar{\mu}^2$, $p^* = p\sigma^6 / \bar{\mu}^2$ és $E^* = E\sigma^3 / \bar{\mu}$).



8. ábra HS-DHS elegy móltört - redukált hőmérséklet egyensúlyi görbéi különböző térerősségeknél (a görbék melletti számok a redukált térerősség értékét jelzik).

Az eredményül kapott görbék rokonságot mutatnak az egykomponensű rendszer esetén kapott egyensúlyi görbékkel (ld. 4.4 fejezet). A kritikus hőmérséklet a térerősség növekedésével nő, ami annak köszönhető, hogy az elektromos tér rendező hatást fejt ki, ezáltal a hőmozgás ellen hat, így elősegíti a fázisszeparációt. Mivel sem mérési, sem szimulációs eredmények nem állnak rendelkezésre, tapasztalatainkat egyelőre nem tudjuk

ezekkel összevetni, de szándékunkban áll a jelenség szimulációs eszközökkel való tanulmányozása.

4.3 Az $NpTE$ plusz tesztészecske módszer

Az $NpTE$ plusz tesztészecske ($NpTE+TP$) módszer a kiterjesztett $NpT+TP$ módszer további kiterjesztése arra az esetre, amikor külső elektromos tér van jelen. A módszer egyenletei nulla térerősség mellett átmennek az $xNpT+TP$ módszer egyenleteibe. Legyen adott egy poláros fluidum, melyet a (4.2.1) egyenlettel adott intermolekuláris kölcsönhatás jellemez. A rendszerre a 2.3 fejezetben ismertetett módon egy E külső tér hat. Mivel vezető határfeltételt ($\varepsilon_{RF} \rightarrow \infty$) használunk, ez megegyezik a belső térrel. A fázisegyensúly tanulmányozásához definiálni kell a kémiai potenciál Legendre-transzformáltját:

$$\beta\tilde{\mu} = \beta(\mu - mE) \quad , \quad (4.3.1)$$

ahol m a teljes átlagos dipólusmomentum egy részecskére vonatkoztatott (fajlagos) mennyisége. Felírva $\beta\tilde{\mu}$ teljes differenciálját

$$d\beta\tilde{\mu} = (h - mE)d\beta + \beta v dp - \beta m dE \quad , \quad (4.3.2)$$

látható, hogy ennek a független változója a térerősség. A GF fázisegyensúly feltétele ezért

$$T_v = T_l \quad , \quad p_v = p_l \quad , \quad E_v = E_l \quad , \quad \beta\tilde{\mu}_v = \beta\tilde{\mu}_l \quad , \quad (4.3.3)$$

ahol a v ill. l indexek a gőz ill. folyadékfázisra utalnak. Mivel jelen esetben három független paraméterünk van (β, p, E) , a GF egyensúly egy $p_\sigma(\beta, E)$ "gőznyomás-felületként" interpretálható a három dimenziós (β, p, E) térben (tér hiányában $p_\sigma(\beta)$ gőznyomás-görbéről beszélünk). Célunk ennek a felületnek a meghatározása, ill. a termodinamikai (sűrűség, entalpia stb.) és a dielektromos (polarizáció, dielektromos állandó) tulajdonságok kiszámítása mindkét fázisban ezen gőznyomás-felület mentén. Ehhez a 3. fejezetben bevezetett módszerekhez hasonlóan fel kell írni a kémiai potenciál háromdimenziós harmadrendű Taylor-sorát egy alkalmasan választott (β_0, p_0, E_0) alappont körül:

$$\beta\tilde{\mu}(\beta, p, E) = \beta\tilde{\mu}(\beta_0, p_0, E_0) + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{i!} \left[(\beta - \beta_0) \frac{\partial}{\partial \beta} + (p - p_0) \frac{\partial}{\partial p} + (E - E_0) \frac{\partial}{\partial E} \right]^i \beta\tilde{\mu} \quad . \quad (4.3.4)$$

A $\beta\tilde{\mu}$ függvény első deriváltjai jelen esetben is kifejezhetők az intenzív változókhoz (β, p, E) tartozó konjugált extenzív tulajdonságok (H, V, M) fajlagos mennyiségeinek (h, v, m) sokaságátlaival. A (4.3.2) egyenletből:

$$\frac{\partial \beta\tilde{\mu}}{\partial \beta} = \langle h \rangle - \langle m \rangle E \quad , \quad (4.3.5a)$$

$$\frac{\partial \beta\tilde{\mu}}{\partial p} = \beta \langle v \rangle \quad , \quad (4.3.5b)$$

$$\frac{\partial \beta\tilde{\mu}}{\partial E} = -\beta \langle m \rangle \quad . \quad (4.3.5c)$$

A második és harmadik deriváltak a (4.3.5a-c) egyenletek további deriválásával megadhatók a fajlagos entalpia, térfogat és dipólusmomentum első és második deriváltjaival. Ezek az egyenletek a D függelékben találhatók. Ezen mennyiségek sokaságátlagainak deriváltjai jelen esetben is kifejezhetők fluktuációs formulák alakjában. Egy $B(\mathbf{r}^N \omega^N)$ konfigurációs fizikai mennyiség deriváltjaira a (2.3.10) egyenlet differenciálásával a következő fluktuációs formulák adódnak.

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} = N \left(\langle B h \rangle - \langle B \rangle \langle h \rangle \right) - \frac{1}{E} \left(\langle B m \rangle - \langle B \rangle \langle m \rangle \right) \quad , \quad (4.3.6a)$$

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial p} = \left\langle \frac{\partial B}{\partial p} \right\rangle + \beta N \left(\langle B v \rangle - \langle B \rangle \langle v \rangle \right) \quad , \quad (4.3.6b)$$

$$\frac{\partial \langle B \rangle}{\partial E} = -\beta N \left(\langle B m \rangle - \langle B \rangle \langle m \rangle \right) \quad . \quad (4.3.6c)$$

$\langle h \rangle$, $\langle v \rangle$ és $\langle m \rangle$ első deriváltjai megkaphatók behelyettesítve B helyébe h -t, v -t ill. m -et. A második deriváltak könnyen származtathatók az első deriváltak újbóli differenciálásával. A további eljárás teljesen analóg az $xNpT+TP$ módszernél elmondottakkal. Szükség van egy gázállapotú $(\beta_0^v, p_0^v, E_0^v)$ és egy folyadékállapotú $(\beta_0^l, p_0^l, E_0^l)$ alaponra. Ezekben végrehajtva egy-egy $NpTE+TP$ szimulációt, a megfelelő Taylor-sorok megkonstruálhatók. A kémiai potenciál a tesztrészecske módszerrel számolható a (3.1.10) egyenlet alapján azzal a különbséggel, hogy Ψ most a tesztrészecske és a tér közti kölcsönhatási energiát is

tartalmazza. Az alappontok kiválasztására és a módszer pontosságára az $xNpT+TP$ módszernél elmondottak analóg módon itt is érvényesek. Az egyetlen különbség, hogy a Clausius-Clapeyron egyenlet alakja tér jelenlétében:

$$\frac{dp_{\sigma}}{dT} = \frac{\Delta h - \Delta m E}{T \Delta v} \quad , \quad (4.3.7)$$

ahol $\Delta m = m^v - m^l$ a fajlagos dipólusmomentum megváltozása a párolgás során. Egy másik különbség, hogy a dielektromos állandót nem a (2.3.4) fluktuációs, hanem a (2.3.12) polarizációs egyenlettel számoljuk. Ennek alakja a vezető határfeltétel esetében:

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi \langle m \rangle}{\langle v \rangle E} \quad . \quad (4.3.8)$$

4.4 A Stockmayer fluidum gőz-folyadék egyensúlya külső elektromos térben

Kétféle, $\overline{\mu}^2 = 1$ és $\overline{\mu}^2 = 2$ redukált permanens dipólusmomentumú Stockmayer fluidumra végeztünk $NpTE+TP$ szimulációkat (és perturbációelméleti számításokat) zérus és három különböző nemzérus térerősség mellett. Az alkalmazott szimulációs technikáról ugyanazokat lehetne elmondani, mint térmentes esetben a $xNpT+TP$ szimulációkról a 3. fejezetben, ezért ezt itt most nem részletezzük. A valódi és tesztészecskék számáról a 11. táblázat ad felvilágosítást.

Az alappontokat korábbi szimulációs eredmények [5] és a Kriebel és mtsai [54] által kifejlesztett állapotegyenlet alapján tűztük ki. Az alappontok (T^*, p^*, E^*) koordinátáit és a szimulációk eredményeit a 13. és 14. táblázatokban foglaltuk össze. (Az $E^*=0$ szimulációk eredményeit tartalmazó 12. táblázat a 3.8 fejezetben található.) A 13. táblázat a termodinamikai tulajdonságokat tartalmazza; a térmentes esettel megegyező módon két fontos első deriváltat foglaltunk táblázatba: az entalpia β -szerinti (ami az izobár hőkapacitással kapcsolatos) és a térfogat p -szerinti (ami az izoterm kompresszibilitással összefüggő) deriváltját. A táblázatból látható, hogy folyadékoldalon a sűrűség nő a térerősséggel, és mivel a sűrűség a nyomástól kevésbé függ, ez a térerősség növekedésének tulajdonítható (elektrosztrikció).

A 14. táblázat a dielektromos tulajdonságokra kapott eredményeket mutatja. Mivel folyadék fázisban a dielektromos tulajdonságok sem érzékenyek a nyomásra, a kismértékben különböző alap-nyomások, melyeken a szimulációkat végeztük, egy kvalitatív vizsgálat szempontjából egyenlőnek tekinthetők. Ezért a táblázatból a telítési jelenségekre vonatkozó következtetéseket lehet levonni. Látható, hogy a polarizáció ($\langle m^* \rangle \langle \rho^* \rangle$) a térerősséggel nem lineárisan növekszik. A linearitástól való eltérés a dielektromos telítésnek köszönhető, és jól látható a $\partial \langle m^* \rangle / \partial E^*$ derivált ill. a (4.3.8) egyenletből számolt (integrális) dielektromos állandó (ε) csökkenéséből. Hangsúlyozzuk, hogy mindkét fázisban tapasztalható dielektromos telítés. Az (integrális) dielektromos állandó (ε) mellett a két differenciális ('incremental') dielektromos állandót, a párhuzamos választ:

$$\varepsilon_{MM} = 1 + \frac{4\pi}{\langle v \rangle} \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial E} = 1 + \frac{4\pi\beta N}{\langle v \rangle} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2), \quad (4.4.1a)$$

és a merőleges választ:

$$\varepsilon_{\perp} = 1 + \frac{4\pi}{\langle v \rangle} \frac{\partial \langle m_{\perp} \rangle}{\partial E} = 1 + \frac{4\pi\beta N}{\langle v \rangle} \frac{\langle m_x^2 \rangle + \langle m_y^2 \rangle}{2} \quad (4.4.1b)$$

$\bar{\mu}^{*2}$	T^*	E^*	p^*	$\langle \rho^* \rangle$	$\langle h^* \rangle$	$\partial \langle h^* \rangle / \partial \beta^*$	$\partial \langle v^* \rangle / \partial p^*$	$\langle \beta \tilde{\mu} \rangle$
1.0	1.05	1.0	0.017	0.01843(2) 0.75081(55)	0.7002(13) -6.1891(62)	-2.040(21) -5.91(12)	-3691(35) -0.2163(35)	-4.38220(78) -4.337(27)
		1.5	0.016	0.01729(2) 0.76020(5)	0.7151(15) -6.3419(57)	-1.979(24) -6.19(11)	-4135(44) -0.2088(30)	-4.60978(91) -4.553(30)
		2.0	0.016	0.01736(2) 0.76695(6)	0.7053(14) -6.4573(74)	-2.001(25) -6.03(15)	-4148(48) -0.1924(38)	-4.8391(10) -4.810(42)
	1.15	1.0	0.0326	0.03491(4) 0.69711(54)	0.5451(20) -5.6312(57)	-3.292(38) -7.97(15)	-1131(12) -0.3919(84)	-3.85122(87) -3.815(12)
		1.5	0.032	0.03438(3) 0.70598(59)	0.5428(15) -5.7676(67)	-3.255(32) -8.17(15)	-1162(11) -0.3589(62)	-4.01624(72) -3.999(14)
		2.0	0.031	0.03330(6) 0.71634(55)	0.5479(28) -5.9114(58)	-3.364(63) -7.32(16)	-1273(17) -0.3064(70)	-4.2406(14) -4.297(21)
	1.25	1.0	0.05	0.05193(7) 0.63052(72)	0.4260(25) -4.9799(62)	-4.670(57) -11.23(21)	-527.3(5.4) -0.865(21)	-3.524(25) -3.4256(71)
		1.5	0.055	0.06049(11) 0.64583(84)	0.2742(31) -5.1569(82)	-5.894(99) -10.47(24)	-453.2(6.1) -0.688(18)	-3.581(27) -3.5829(89)
		2.0	0.052	0.05638(8) 0.65482(74)	0.3211(27) -5.2875(72)	-5.653(91) -10.34(20)	-508.9(5.8) -0.620(14)	-3.79810(83) -3.8241(99)
2.0	1.15	0.4	0.01	0.00954(1) 0.77646(63)	0.8449(18) -7.8308(95)	-2.377(26) -7.88(28)	-11754(133) -0.1740(43)	-4.8656(10) -4.761(85)
		0.8	0.009	0.00852(1) 0.79038(46)	0.8696(18) -8.0856(72)	-2.327(27) -7.71(22)	-14422(168) -0.1538(30)	-5.08321(93) -4.959(93)
		1.2	0.009	0.008568(6) 0.80092(35)	0.8546(9) -8.2730(49)	-2.317(16) -6.93(15)	-14202(94) -0.1336(21)	-5.26975(63) -5.122(65)
		1.2	0.009	0.80092(35)	0.80092(35)	0.80092(35)	0.80092(35)	0.80092(35)
	1.30	0.4	0.03	0.02828(4) 0.70085(66)	0.5530(30) -6.9075(72)	-4.890(70) -10.63(27)	-1496(15) -0.362(10)	-3.967(28) -3.974(40)
		0.8	0.025	0.02276(3) 0.71818(57)	0.6831(23) -7.1919(75)	-4.189(43) -10.08(27)	-2156(16) -0.2863(66)	-4.2168(12) -4.134(34)
		1.2	0.025	0.02299(3) 0.73079(56)	0.6536(24) -7.4065(67)	-4.293(44) -9.48(27)	-2117(20) -0.2502(62)	-4.3695(11) -4.314(34)
		1.2	0.025	0.73079(56)	0.73079(56)	0.73079(56)	0.73079(56)	0.73079(56)
	1.45	0.4	0.065	0.06486(15) 0.6101(11)	0.0255(49) -5.885(10)	-11.08(20) -16.83(56)	-393.8(5.9) -1.026(45)	-3.3904(11) -3.3506(91)
		0.8	0.066	0.06783(15) 0.63290(99)	-0.0589(49) -6.184(11)	-11.95(23) -16.11(55)	-386.8(5.4) -0.765(27)	-3.4659(13) -3.514(15)
		1.2	0.055	0.05210(8) 0.65053(72)	0.2283(36) -6.4574(85)	-8.99(12) -15.08(37)	-534.9(6.4) -0.595(14)	-3.7262(11) -3.722(14)
		1.2	0.055	0.65053(72)	0.65053(72)	0.65053(72)	0.65053(72)	0.65053(72)

13. táblázat Az $NpTE+TP$ MC szimulációk eredményei - termodinamikai mennyiségek.

A zárójelekben lévő számok az utolsó számjegyek statisztikai bizonytalanságát jelzik.

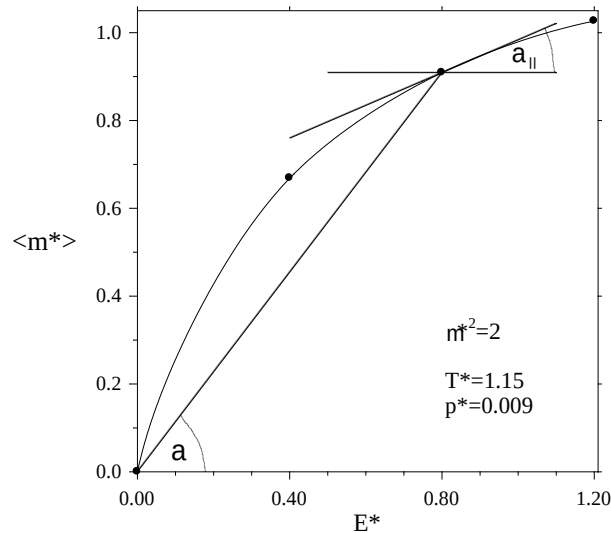
$\bar{\mu}^2$	T^*	E^*	$\langle m^* \rangle$	$\partial \langle m^* \rangle / \partial E^*$	ε	$\varepsilon_{ }$	$\varepsilon_{\perp}$	N_C $\times 10^3$
1.0	1.05	1.0	0.3049(21) 0.5078(34)	0.268(10) 0.276(17)	1.0698(5) 5.786(34)	1.0614(23) 3.60(16)	1.0674(9) 5.69(13)	475 480
		1.5	0.4278(27) 0.6248(28)	0.217(11) 0.180(10)	1.0612(4) 4.975(19)	1.0466(24) 2.717(99)	1.0602(10) 4.99(11)	355 520
		2.0	0.5301(23) 0.7011(29)	0.1597(87) 0.1259(86)	1.0571(3) 4.375(16)	1.0344(19) 2.212(82)	1.0572(12) 4.26(10)	300 350
		2.0	0.5301(23) 0.7011(29)	0.1597(87) 0.1259(86)	1.0571(3) 4.375(16)	1.0344(19) 2.212(82)	1.0572(12) 4.26(10)	300 350
	1.15	1.0	0.2849(23) 0.4563(38)	0.259(11) 0.304(17)	1.1232(11) 4.989(35)	1.1119(46) 3.66(15)	1.1246(21) 4.84(10)	425 510
		1.5	0.4053(23) 0.5761(37)	0.218(11) 0.240(15)	1.1151(7) 4.401(24)	1.0926(46) 3.12(13)	1.1164(17) 4.466(98)	450 500
		2.0	0.5009(30) 0.6563(22)	0.188(11) 0.1120(60)	1.1032(7) 3.949(11)	1.0777(44) 2.007(54)	1.1035(22) 3.928(78)	260 435
		2.0	0.5009(30) 0.6563(22)	0.188(11) 0.1120(60)	1.1032(7) 3.949(11)	1.0777(44) 2.007(54)	1.1035(22) 3.928(78)	260 435
	1.25	1.0	0.2695(25) 0.3949(37)	0.248(10) 0.307(16)	1.1730(16) 4.117(31)	1.1593(67) 3.42(13)	1.1703(30) 4.124(72)	385 530
		1.5	0.3836(29) 0.5262(33)	0.2016(93) 0.204(12)	1.1907(16) 3.838(20)	1.1504(69) 2.653(95)	1.1993(37) 3.836(78)	340 460
		2.0	0.4806(28) 0.6124(24)	0.1773(84) 0.1492(74)	1.1671(11) 3.512(12)	1.1233(58) 2.224(61)	1.1674(29) 3.630(58)	385 580
		2.0	0.4806(28) 0.6124(24)	0.1773(84) 0.1492(74)	1.1671(11) 3.512(12)	1.1233(58) 2.224(61)	1.1674(29) 3.630(58)	385 580
2.0	1.15	0.4	0.2323(28) 0.6689(99)	0.550(19) 1.08(14)	1.0688(8) 17.31(25)	1.0652(22) 11.5(1.3)	1.0699(11) 15.04(74)	395 200
		0.8	0.4494(39) 0.9090(48)	0.512(20) 0.373(37)	1.0595(5) 12.281(64)	1.0542(21) 4.70(36)	1.0599(11) 13.62(76)	335 240
		1.2	0.6241(20) 1.0267(23)	0.386(10) 0.197(12)	1.0554(2) 9.608(21)	1.0411(11) 2.98(12)	1.0559(6) 9.43(34)	935 380
		1.2	0.6241(20) 1.0267(23)	0.386(10) 0.197(12)	1.0554(2) 9.608(21)	1.0411(11) 2.98(12)	1.0559(6) 9.43(34)	935 380
	1.30	0.4	0.2230(31) 0.4936(63)	0.519(18) 0.699(63)	1.1953(27) 11.86(14)	1.1817(63) 7.15(56)	1.1840(29) 12.28(76)	420 250
		0.8	0.4155(37) 0.7874(48)	0.447(18) 0.435(37)	1.1465(14) 9.876(59)	1.1260(51) 4.93(33)	1.1438(27) 9.32(47)	315 275
		1.2	0.5812(33) 0.9393(35)	0.399(15) 0.257(21)	1.1381(8) 8.183(30)	1.1137(41) 3.36(20)	1.1361(23) 8.17(43)	435 220
		1.2	0.5812(33) 0.9393(35)	0.399(15) 0.257(21)	1.1381(8) 8.183(30)	1.1137(41) 3.36(20)	1.1361(23) 8.17(43)	435 220
	1.45	0.4	0.2056(35) 0.3724(70)	0.489(18) 0.766(68)	1.4098(72) 8.13(14)	1.390(14) 6.86(52)	1.4021(68) 9.00(44)	545 225
		0.8	0.3916(42) 0.6692(53)	0.468(26) 0.481(41)	1.4075(44) 7.641(61)	1.389(21) 4.82(32)	1.4113(82) 7.62(32)	350 225
		1.2	0.5479(35) 0.8516(40)	0.355(14) 0.334(25)	1.2932(21) 6.793(32)	1.2282(89) 3.72(20)	1.2997(59) 6.53(20)	410 315
		1.2	0.5479(35) 0.8516(40)	0.355(14) 0.334(25)	1.2932(21) 6.793(32)	1.2282(89) 3.72(20)	1.2997(59) 6.53(20)	410 315

14. táblázat Az $NpTE+TP$ MC szimulációk eredményei - dielektromos mennyiségek.

A zárójelekben lévő számok az utolsó számjegyek statisztikai bizonytalanságát jelzik.

is tartalmazza a táblázat. Utóbbi egyenletben kihasználtuk, hogy $\langle m_x \rangle = \langle m_y \rangle = 0$. Látható, hogy az integrális dielektromos állandó és a merőleges válasz a statisztikai bizonytalanságon belül megegyeznek ($\varepsilon = \varepsilon_{\perp}$) mindegyik térerősségnél, míg a párhuzamos válasz jóval gyorsabban csökken a térerősséggel, mint az integrális dielektromos állandó. Ez utóbbi jelenség magyarázata a 12. ábráról olvasható le: az $m^*(E^*)$ görbéhez húzott érintő

meredeksége (azaz $\tan \alpha_{\parallel}$, ami $\varepsilon_{\parallel}$ -sal arányos) kisebb, mint $\tan \alpha$, ami ε -nal arányos. Minél inkább nagyobb a térerősség, $\tan \alpha_{\parallel}$ annál kisebb $\tan \alpha$ -nál. Az $\varepsilon = \varepsilon_{\perp}$ egyenlőségre ellenben még nem találtak kielégítő magyarázatot.



12. ábra A fajlagos dipólusmomentum a térerősség függvényében állandó nyomáson és hőmérsékleten.

Mivel az elektromos térrel egy újabb szabadsági fok és ezzel egy újabb független változó jelenik meg, az egyensúlyt nem görbék, hanem a (T^*, E^*) sík feletti felületek reprezentálják, például az előző pontban már említett gőznyomás-felület: $p_{\sigma}^*(T^*, E^*)$. Ezért eredményeinket kétféle módon mutathatjuk be. Az első esetben lerögzítjük a térerősséget, és a hőmérséklet függvényében ábrázoljuk az egyensúlyi görbéket. Különböző konstans térerősségeket véve, az egyensúlyi görbéknek az elektromos tér hatására történő eltolódása vizsgálható. A másik esetben a hőmérsékletet rögzítjük le és megmutatjuk, hogyan változnak az egy adott hőmérsékletre tartozó egyensúlyi mennyiségek a térerősség függvényében.

A STM fluidum GF egyensúlya rögzített térerősségeken

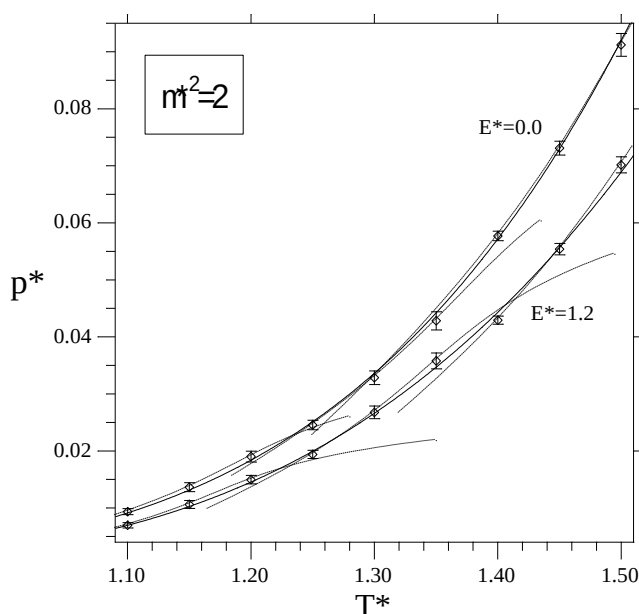
A 3.8 fejezetbeli 7-9. ábrákhoz hasonlóan a nyomásra, a sűrűsége és a dielektromos állandóra vonatkozó egyensúlyi görbéket ábrázoljuk a hőmérséklet függvényében. A térerősségek, melyek rögzített értékei mellett a görbéket felvesszük, az alap-térerősségek (ld.

				$p_{\sigma}^* = \exp\left(aT^* + b/T^* + c/T^{*4}\right)$ gőznyomás			
μ^{*2}	E^*	T_c^*	ρ_c^*	a	b	c	
1.0	0.0	1.4091(41)	0.3122(9)	1.1806	-5.1505	-0.3056	
	1.0	1.4273(87)	0.3127(18)	0.8646	-4.5348	-0.7486	
	1.5	1.4428(84)	0.3151(19)	0.7085	-4.2450	-0.9415	
	2.0	1.462(11)	0.3113(25)	0.6718	-4.3261	-0.9112	
2.0	0.0	1.6055(54)	0.3115(14)	1.4063	-6.6628	-0.2738	
	0.4	1.6097(59)	0.3091(17)	1.3237	-6.3677	-0.8593	
	0.8	1.6436(64)	0.3084(18)	1.1635	-6.1637	-1.0207	
	1.2	1.6786(81)	0.3082(17)	0.9862	-5.9540	-0.9400	
		$\rho^* = \rho_c^* + a(T_c^* - T^*)^{1/3} + b(T_c^* - T^*) + c(T_c^* - T^*)^{3/2}$ gőz-sűrűségfolyadék-sűrűség					
μ^{*2}	E^*	a	b	c	a	b	c
1.0	0.0	-0.4961	0.1514	0.03871	0.5086	0.1467	0.04369
	1.0	-0.5335	0.3352	-0.1463	0.5175	0.1223	0.07914
	1.5	-0.5089	0.2072	-0.02192	0.5685	-0.1634	0.3776
	2.0	-0.5171	0.2660	-0.07273	0.4803	0.3092	-0.1111
2.0	0.0	-0.4522	-0.02329	0.1945	0.4943	0.1265	0.04501
	0.4	-0.4612	-0.00049	0.1834	0.5556	-0.1155	0.2952
	0.8	-0.4831	0.1257	0.06082	0.5398	-0.04525	0.2322
	1.2	-0.4832	0.1608	0.01919	0.5165	0.06358	0.1080
		$g_K = N\langle m^2 \rangle / \bar{\mu}^2 = a + bT^*$ - Kirkwood g-faktor					
		gőzfolyadék					
$\bar{\mu}^{*2}$	E^*	a	b	a	b		
1.0	0.0	0.8693	0.1596	-1.0468	2.1113		
2.0	0.0	0.6300	0.3598	-1.8570	4.3556		
		$m^* = a + bT^* + cT^{*2}$ - fajlagos dipólusmomentum					
		gőzfolyadék					
$\bar{\mu}^{*2}$	E^*	a	b	c	a	b	c
1.0	1.0	0.6568	-0.4641	0.1234	1.3076	-0.9176	0.1505
	1.5	1.0012	-0.8152	0.2578	1.2972	-0.7668	0.1200
	2.0	0.9419	-0.5170	0.1164	1.1614	-0.4614	0.0184
2.0	0.4	0.2371	0.06875	-0.0615	3.7566	-4.0422	1.1787
	0.8	0.5861	-0.02832	-0.07316	1.5634	-0.4200	-0.1350
	1.2	1.3197	-0.8753	0.2375	1.3846	-0.1003	-0.1845

15. táblázat Az egyensúlyi mennyiségekre illesztett korrelációs egyenletek paraméterei és a kritikus mennyiségek.

13. táblázat). Jelen esetben azonban nem célszerű a különböző alappont-párokból származó összes egyensúlyi görbét ábrázolni, mert zsúfolt, áttekinthetetlen ábrákat kapnánk. Ezért a 3.6 fejezetben leírt módszerrel eredményeinkre alkalmas alakú korrelációs függvényeket illesztettünk, és ezeket ábráztuk. A nyomásra a (3.6.5a), a sűrűsége a (3.6.5b) egyenlettel

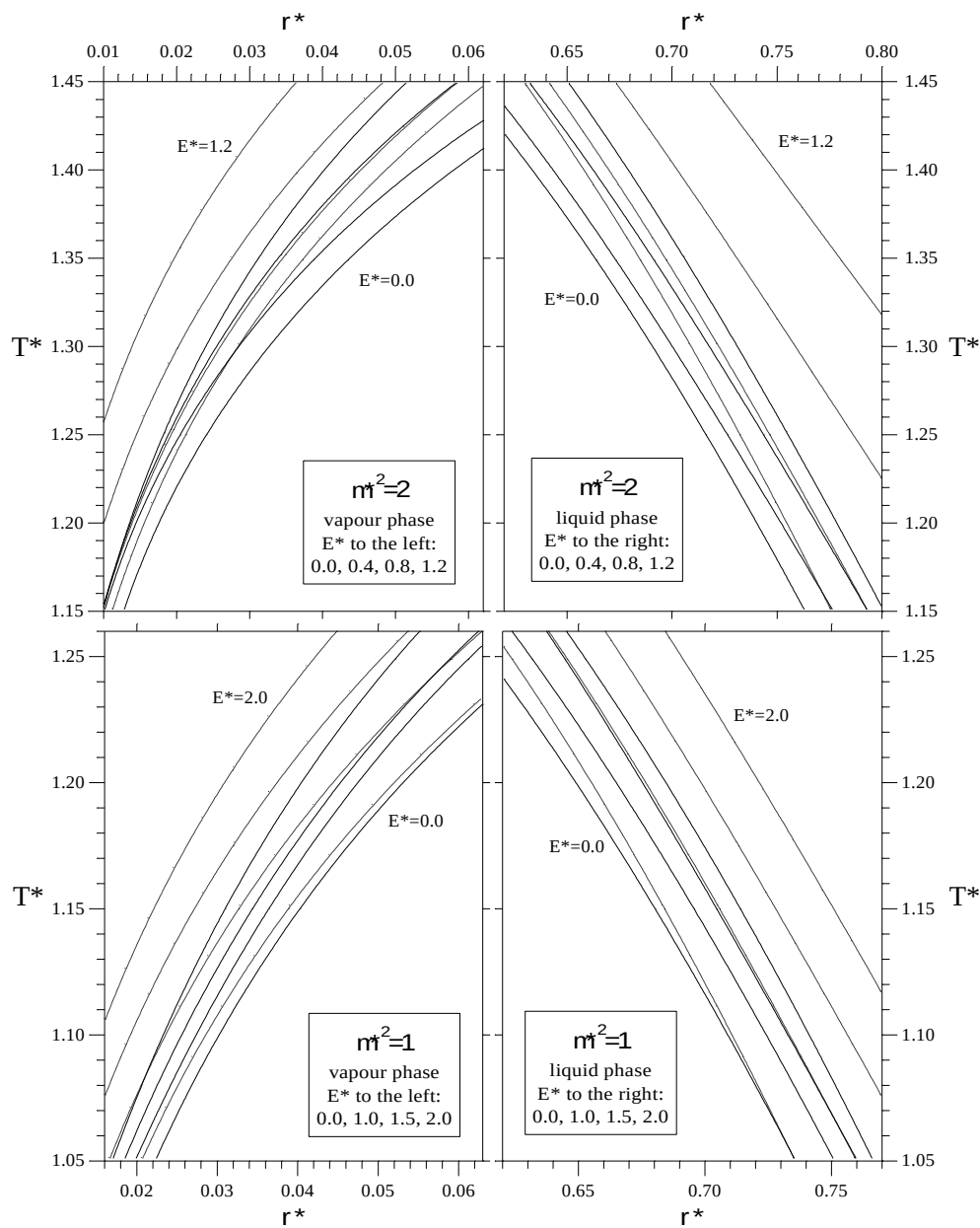
adott háromparaméteres függvényt illesztettünk. A Kirkwood-faktort elsőfokú, a fajlagos dipólusmomentumot másodfokú polinommal közelítettük. A sűrűsége és a Kirkwood-faktorra vonatkozó egyenletek birtokában a dielektromos állandó térmentes esetben a (2.3.7) egyenlet alapján számolható. Hasonlóan, a sűrűségből és a fajlagos dipólusmomentumból az integrális dielektromos állandó kapható meg a (4.3.8) egyenlet szerint. Az egyenletek és a paramétereik a 15. táblázatban találhatók. Ugyanez a táblázat tartalmazza a különböző térerősséghez tartozó kritikus hőmérsékleteket és kritikus sűrűségeket.



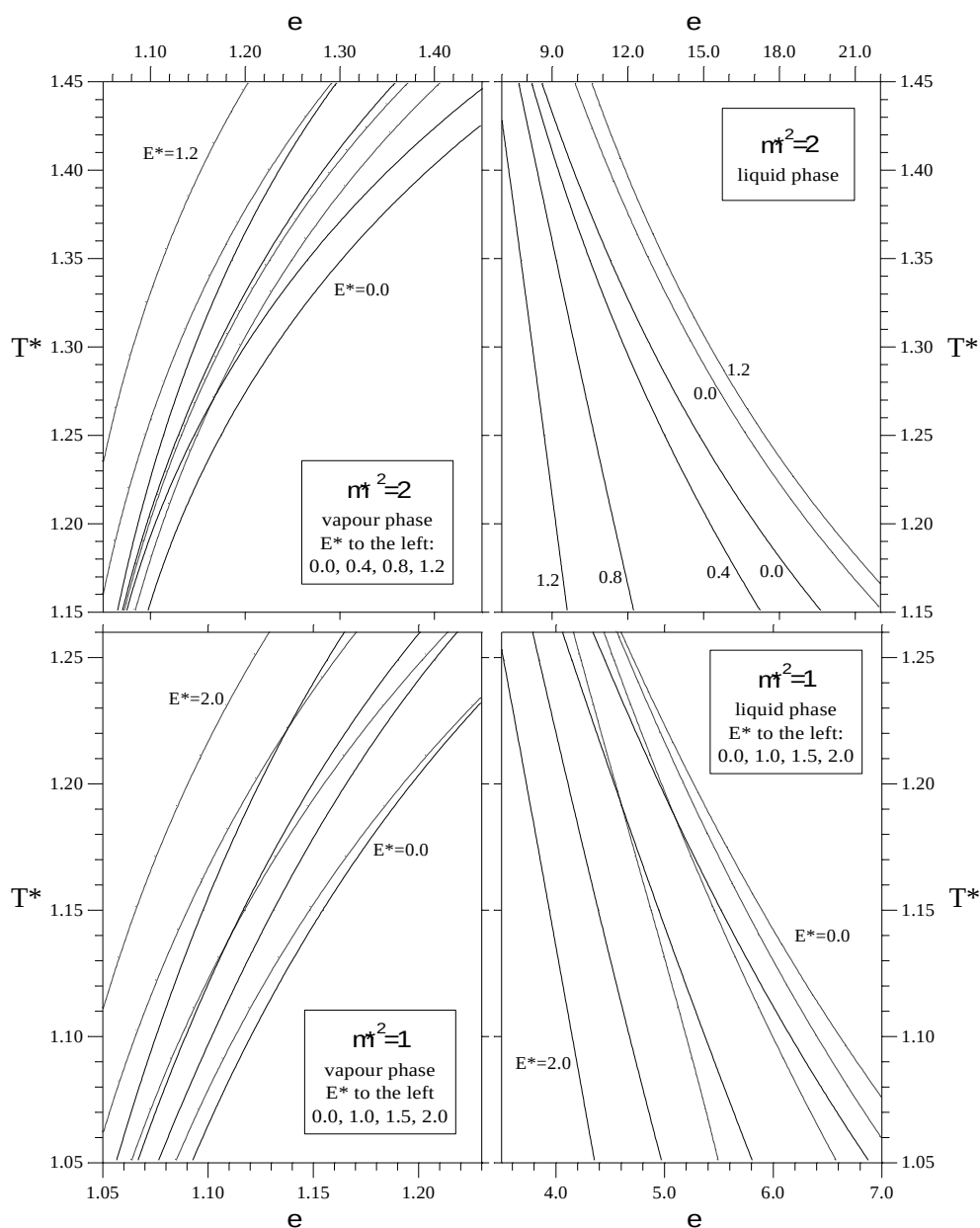
13. ábra A STM fluidumra vonatkozó gőznyomásgörbék két különböző térerősségnél. A szaggatott vonalak és a négyzetek hibajelekkkel $NpTE+TP$ eredmények, a folytonos vonalak ezekre illesztett korrelációs görbék.

A fent említett illesztési eljárást szemléltetendő a 13. ábrán feltüntettük a $\overline{\mu}^{*2} = 2$ permanens dipólusmomentumú STM fluidum különböző alappont-párokból kapott gőznyomásgörbéit 0.0 és 1.2 redukált térerősségeken, ugyanezeket az adatokat $\Delta T^* = 0.05$ hőmérséklet-lépésekben hibajelekkel együtt, valamint a megfelelő korrelációs görbéket. Látható, hogy a korrelációs görbék a statisztikus hibán belül illeszkednek a szimulációs eredményekhez. A többi korrelációs görbe esetében hasonló módon jó egyezést tapasztaltunk. Szimulációs eredményeink bizonytalanságát itt külön nem tüntettük fel, nagyságrendben

azonosak a térmentes esetben a LJ és STM fluidumoknál megadott hibákkal (ld. 3. fejezet). A hőmérséklet intervallumok, ahol a korrelációs egyenletek érvényesek 1.0–1.3 a $\mu^{*2} = 1$, illetve 1.1–1.5 a $\mu^{*2} = 2$ esetben.



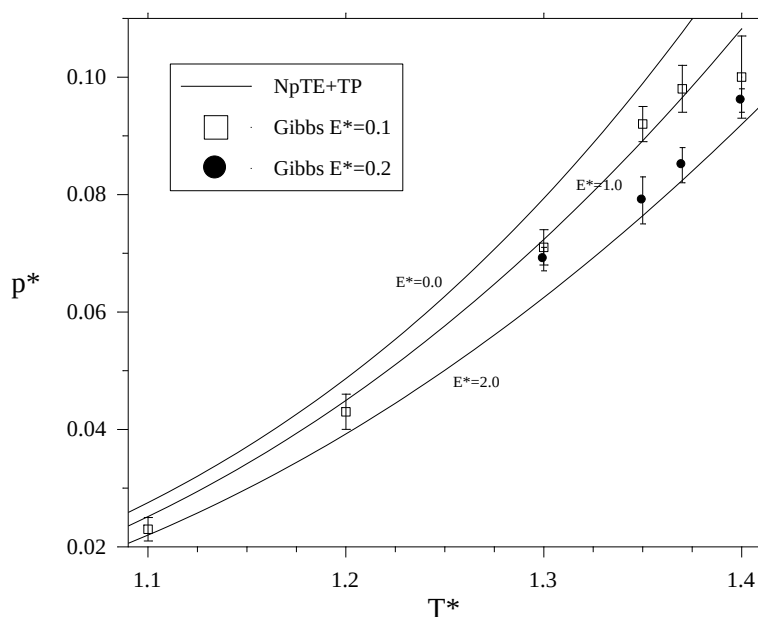
14. ábra Ortobár sűrűséggörbék különböző rögzített térerősségek mellett. A folytonos vonalak $NpTE+TP$ eredményekre illesztett korrelációs, a szaggatott vonalak perturbációelméleti görbék.



14. ábra A dielektromos állandóra vonatkozó egyensúlyi görbék különböző rögzített térerősségek mellett. A folytonos vonalak $NpTE+TP$ eredményekre illesztett korrelációs, a szaggatott vonalak perturbációelméleti görbék.

A 13. ábra azt mutatja, hogy egy adott hőmérsékleten az egyensúlyi nyomás csökken a térerősséggel. A 14. és a 15. ábrák a sűrűsége ill. a dielektromos állandóra vonatkozó gőz- és folyadékoldali egyensúlyi görbéket ábrázolják. Mind az $NpTE+TP$ (folytonos vonal), mind a perturbációelméleti (szaggatott vonal) eredmények fel vannak tüntetve. Hogy meg lehessen különböztetni, hogy melyik görbe melyik térerősséghez tartozik, jeleztük az ábrákon, hogy

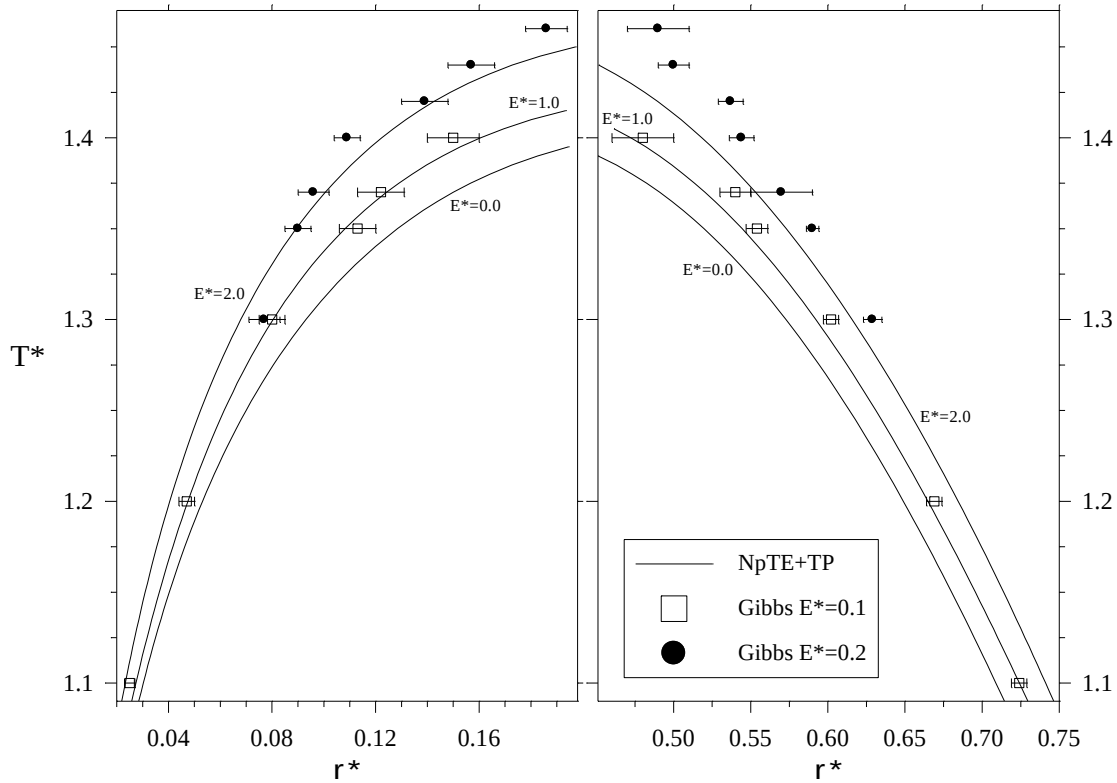
melyik irányba nő a térerősség. Például ' E^* balra' azt jelenti, hogy jobbról balra haladva a görbék egyre nagyobb térerősség-értékekhez tartoznak. A 14. ábrán látható, hogy egy adott hőmérsékleten az egyensúlyi gőzsűrűség csökken, míg az egyensúlyi folyadéksűrűség nő a térerősséggel. Ez utóbbi jelenség a folyadék "összenyomhatatlansága" miatt megfelel az elektrosztrikciónak (ld. később). A szimulációs és a perturbációelméleti görbék kvalitatíve hasonló módon viselkednek. A 15. ábra szerint az egyensúlyi dielektromos állandó mindkét fázisban csökken, ahogy a térerősség nő. Ezt a telítési jelenséget a perturbációelmélet csak kis dipólusmomentumnál ($\bar{\mu}^{*2} = 1$) képes reprodukálni; $\bar{\mu}^{*2} = 2$ permanens dipólusmomentumú folyadék esetében épp ellenkező tendenciát tapasztalunk (ld. amit a DSS fluidum esetében mondtunk a 4.2 fejezetben).



16. ábra STM fluidum ($\bar{\mu}^{*2} = 1$) gőznyomásgörbéi három redukált térerősségen az NpTE+TP (folytonos vonal) és a Gibbs sokaságú MC (szimbólumok hibajellel) [95] módszerrel.

A $\bar{\mu}^{*2} = 1$ dipólusmomentumú STM fluidum esetében $E^*=1$ és 2 térerősségeknél lehetőségünk van Stevens és Grest [95] Gibbs sokaságú szimulációs eredményeivel való összehasonlításra. A 16. ábra a gőznyomásgörbéket, a 17. pedig az ortobár sűrűséggörbéket mutatja. A folytonos vonalak NpTE+TP korrelációs görbék, a szimbólumok pedig Gibbs-

eredmények. Látható, hogy míg $E^*=1$ esetén jó az egyezés, addig $E^*=2$ térerősség mellett az ortobár sűrűséggörbék esetében meglehetősen nagy eltérés tapasztalható.



17. ábra STM fluidum ($\bar{\mu}^2 = 1$) ortobár sűrűséggörbéi három redukált térerősségen az NpTE+TP (folytonos vonal) és a Gibbs sokaságú MC (szimbólumok hibajellel) [95] módszerrel.

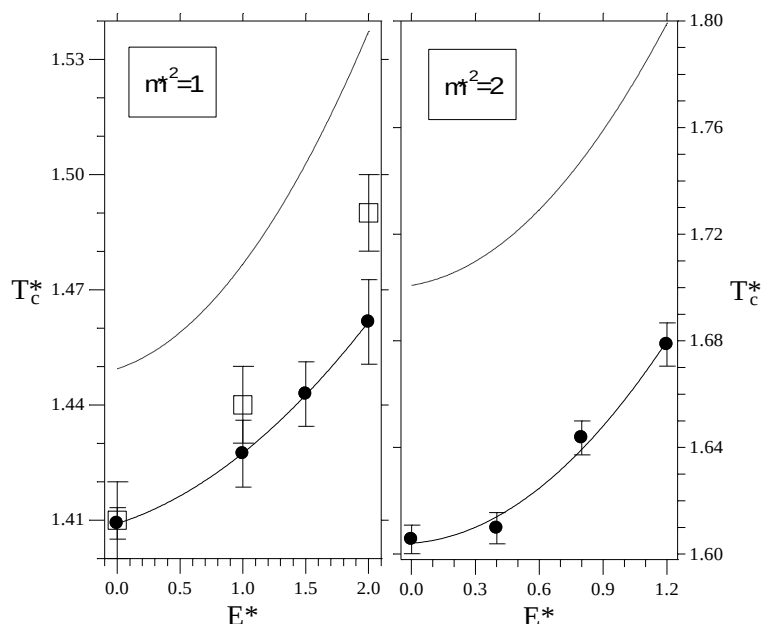
A 15. táblázat tartalmazza a kritikus hőmérsékletet és a kritikus sűrűséget a különböző alap-térerősségeken. Ezeket úgy becsültük, hogy eredményeinket a következő két egyenlethez [112,113] illesztettük:

$$\frac{1}{2}(\rho_v^* + \rho_l^*) = a + bT^* \quad , \quad (4.4.2a)$$

$$\rho_l^* - \rho_v^* = c(1 - T^*/T_c^*)^{\beta_c} \quad , \quad (4.4.2b)$$

ahol a kritikus paraméterre a $\beta_c = 1/3 \pm 0.01$ értéket használtuk. A statisztikus hibákat a hibaterjedési törvény alapján számoltuk. A kritikus sűrűség a statisztikus hibán belül független a térerősségtől. A 18. ábra a kritikus hőmérsékletre az NpTE+TP módszerrel

kapott eredményeket mutatja perturbációelméleti és $\bar{\mu}^{*2} = 1$ esetén Gibbs [95] eredményekkel összehasonlítva.



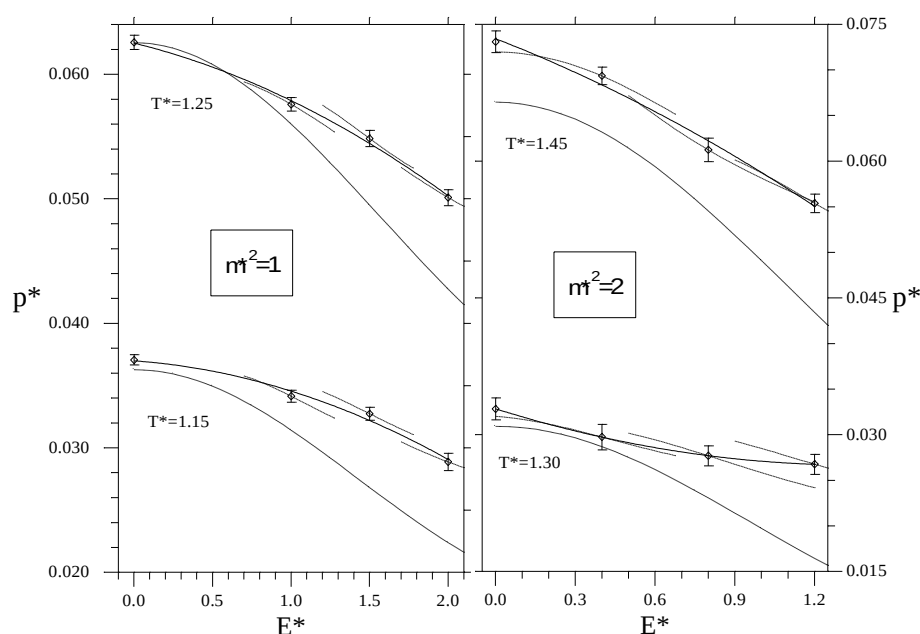
18. ábra STM fluidum kritikus hőmérséklete a térerősség függvényében. A tele körök hibajelekkel $NpTE+TP$, a szaggatott vonal perturbációelméleti, a négyzet hibajelekkel pedig Gibbs [95] eredményeket jelöl. A folytonos vonal az $NpTE+TP$ adatokra illesztett másodfokú görbe.

Látszik, hogy a perturbációelmélet felülbecsli a kritikus hőmérsékletet nulla tér mellett, viszont a térfüggést kvalitatíve jól reprodukálja: mindkét módszer esetében a kritikus hőmérséklet a térerősség kvadratikus függvénye. A Gibbs módszer tér jelenlétében szisztematikusan nagyobb kritikus hőmérsékletet szolgáltat, mint az $NpTE+TP$.

A STM fluidum GF egyensúlya rögzített hőmérsékleteken

A 19-21. ábrák az egyensúlyi nyomást, sűrűséget és dielektromos állandót mutatják állandó hőmérsékleteken a térerősség függvényében. A hőmérsékletek, melyeken számításainkat végeztük, alapponti hőmérsékletek. Az ábrákon feltüntettük az alapponti térerősségeken számolt egyensúlyi értékeket statisztikai bizonytalanságukkal együtt (négyzetek). Ezekre az adatokra másodfokú görbét illesztettünk (folytonos vonalak).

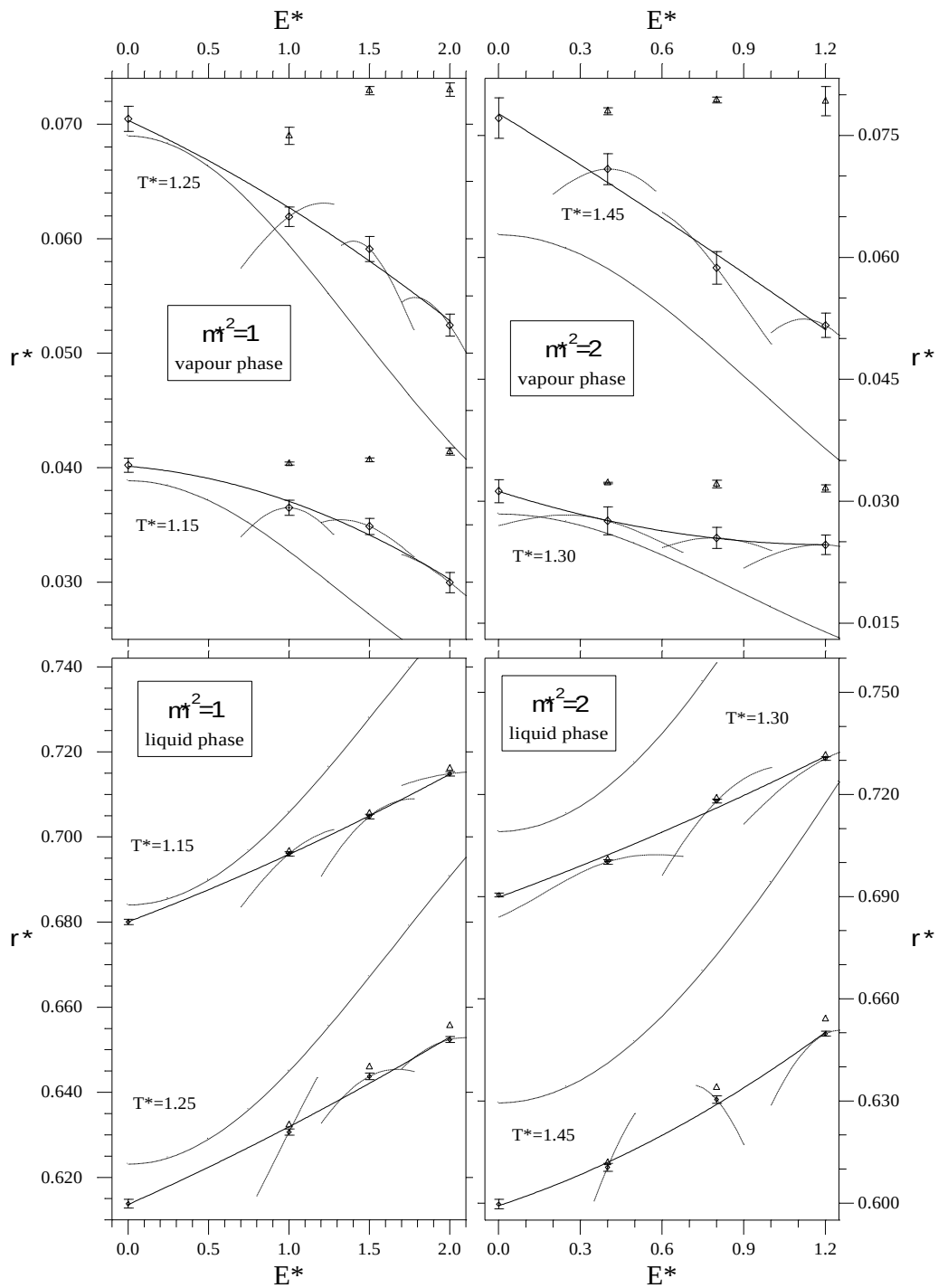
Hasonlóan ahhoz az esethez, amikor a térerősség rögzített, és a Taylor-sorok révén valamely hőmérséklet intervallumban kaptuk meg az egyensúlyt (az egyensúlyi felületnek az $E=\text{áll.}$ síkkal való metszete), az E -szerinti sorfejtés lehetőséget ad arra, hogy rögzített T -n egy véges térerősség-intervallumban adjunk becslést az egyensúlyi adatokra (az egyensúlyi felületnek a $T=\text{áll.}$ síkkal való metszete). A szaggatott vonalak perturbációelméleti eredményeket reprezentálnak.



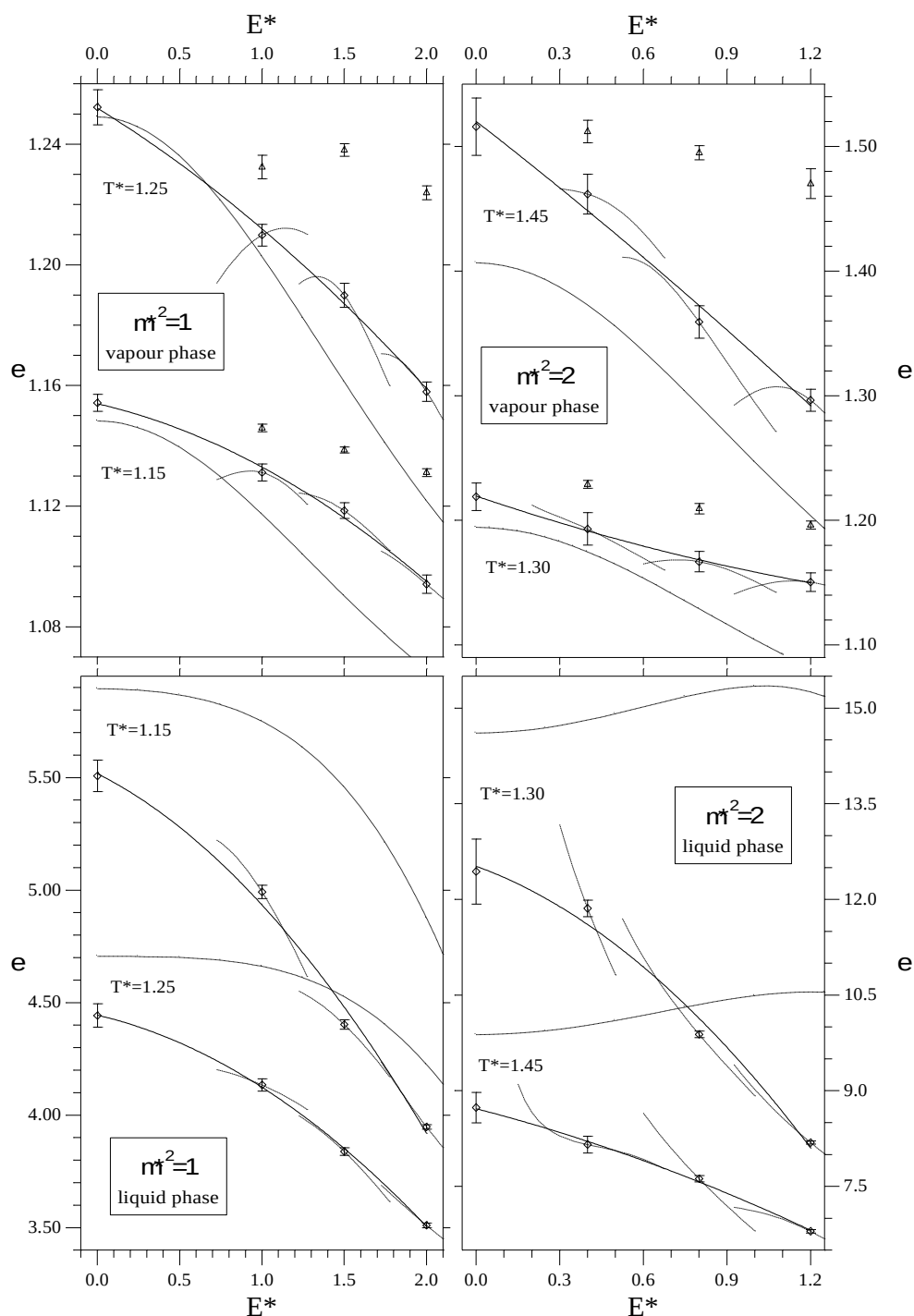
19. ábra STM fluidum egyensúlyi nyomása állandó hőmérsékleteken a térerősség függvényében. A szaggatott-pontozott vonalak a különböző alappont-párokból kapott $NpTE+TP$ adatok. A négyzetek hibajellekkel az alapponti térerősségeknél számolt $NpTE+TP$ eredmények, a folytonos vonalak ezekre illesztett másodfokú görbék. A szaggatott vonalak perturbációelméleti eredmények. (Ezek a jelölések a 20. és 21. ábrán ugyanezt jelentik.)

Az ábrák alapján a következő megállapítások tehetők:

- (1) Nulla tér mellett a perturbációelmélet csak kis dipólusmomentum esetén ($\bar{\mu}^2 = 1$) reprodukálja elfogadható pontossággal a szimulációs eredményeket. Nagyobb dipólusmomentum ($\bar{\mu}^2 = 2$) mellett a dipólus-dipólus kölcsönhatás túlságosan nagy perturbációt jelent a LJ referenciarendszerhez képest.



20. ábra STM fluidum egyensúlyi sűrűsége gőz- és folyadékfázisban állandó hőmérsékleteken a térerősség függvényében. A háromszögek állandó nyomáson (az egyensúlyi nyomás $E^*=0$ -nál) számolt $NpTE+TP$ eredményeket jelölnek. (A többi jelölésért ld. a 18. ábra feliratát.)



21. ábra STM fluidum egyensúlyi dielektromos állandója gőz- és folyadékfázisban állandó hőmérsékleteken a térerősség függvényében. A háromszögek állandó nyomáson (az egyensúlyi nyomás $E^*=0$ -nál) számolt $NpTE+TP$ eredményeket jelölnek. (A többi jelölésért ld. a 18. ábra feliratát.)

- (2) A perturbációelmélet kis térerősségeken ($E^* < 0.5$) a szimulációkkal jól egyező módon írja le az egyensúlyi termodinamikai mennyiségek (nyomás, sűrűség) térfüggését. Ezzel szemben a dielektromos állandó térfüggését csak gőzfázisban illetve gyengén poláros folyadékban becsli kalitatíve helyesen a perturbációelmélet. A 21. ábrán látható, hogy folyadékfázisban $\bar{\mu}^2 = 2$ dipólusmomentum esetén még a kvalitatív viselkedést sem adja vissza: a szimuláció szerint a dielektromos telítésnek megfelelően a dielektromos állandó csökken a térrel, a perturbációelmélet szerint viszont nő. Ez arra utal, hogy a (4.2.25) egyenlet alatti sorfejtés ebben az esetben nem működik megfelelően.
- (3) Általában a perturbációelmélet nagyobb térerősségeken erősebb térfüggést eredményez, mint a szimuláció. Ez feltehetőleg a (4.2.25) egyenletben az E -ben másodrendűnél magasabb rendű tagok elhagyásának következménye.
- (4) A szaggatott-pontozott vonalak viselkedése messze nem olyan jó, mint a megfelelő görbék viselkedése állandó térerősségnél (ld. 13. ábra). Ez azt jelzi, hogy az entalpia, a térfogat, a fajlagos dipólusmomentum és a kémiai potenciál E szerinti deriváltjai nem számolhatók olyan pontossággal, mint a β és p szerinti deriváltak. Valóban, az ezekhez tartozó fluktuációs formulák a fajlagos dipólusmomentumot (m^*) tartalmazzák, ami sokkal lassabban konvergáló mennyiség, mint az entalpia és a térfogat.
- (5) Mindamellett ezen görbék viselkedése megfelelőbbnek tűnik nagy térerősségeken. Ez megerősíti azt, hogy a szimulációk gyorsabban konvergálnak nagyobb elektromos tér esetén, mivel a rendszer ilyenkor a tér által erősen rendezett.

Az elektrostrikcio és a dielektromos telítés jelenségét állandó nyomáson definiáljuk. A nyomás szerinti sorfejtés lehetőséget ad arra, hogy vizsgáljuk, a sűrűség és a dielektromos állandó változását a térerősség függvényében állandó nyomáson és hőmérsékleten. Midegyik, a 20. és 21. ábrákon látható rögzített hőmérsékleteken ($T^* = 1.15, 1.25, 1.30$ és 1.45) lerögzítettünk egy-egy nyomást. Ezeket a nyomásokat úgy választottuk, hogy térmentes esetben az adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi nyomások legyenek. Ezeken a nyomásokon a p -szerinti sorfejtés révén kiszámítottuk az alap-térerősségekhez tartozó sűrűség és dielektromos állandó értékeket. A 20. és 21. ábrán hibajellel ellátott háromszögek jelzik az így kapott eredményeket.

(6) Látható, hogy folyadékoldalon alig különbözik egymástól az egyensúlyi és az állandó nyomáson számolt sűrűség, mivel a folyadékoldalon a sűrűség nem nagyon változik a nyomással ("a folyadék összenyomhatatlan"). Az elektrostrikió jelenségének megfelelően a sűrűség nő a térerősséggel. Ez a térfüggés inkább lineárisnak tűnik, mint kvadratikusként. Gázoldalon ellenben a sűrűség érzékeny a nyomásra. Mivel a térerősséggel az egyensúlyi nyomás csökken, az egyensúlyi gőzsűrűség is csökken a térerősséggel. Ezzel szemben állandó nyomáson a sűrűség alig változik a térerősséggel, sőt inkább egy enyhe növekedés érzékelhető.

(7) A dielektromos állandóról ugyanezt lehet elmondani. Itt mindkét fázisban csökken a dielektromos állandó a térerősség függvényében, azaz mind gáz- mind folyadékoldalon telítési jelenség tapasztalható.

Az $R_s = R_p^3$ közelítés igazolása szimulációval

A perturbációelméletben az $\langle M \rangle$ térerősség szerinti sorfejtésénél fellépnek az R_p és

$\bar{\mu}^{*2}$	T^*	fázis	$\langle M^2 \rangle / \bar{\mu}^2$	$\langle M^4 \rangle / \bar{\mu}^4$	$\langle M^4 \rangle / \bar{\mu}^4$ $R_s = R_p^3$ alapján
1.0	1.05	gőz	$1.113 \times 10^2 (14)$	$2.077 \times 10^4 (57)$	$2.058 \times 10^4 (51)$
		folyadék	$2.169 \times 10^2 (47)$	$7.76 \times 10^4 (33)$	$7.78 \times 10^4 (36)$
	1.15	gőz	$1.144 \times 10^2 (14)$	$2.203 \times 10^4 (59)$	$2.174 \times 10^4 (53)$
		folyadék	$1.965 \times 10^2 (34)$	$6.28 \times 10^4 (23)$	$6.39 \times 10^4 (24)$
	1.25	gőz	$1.153 \times 10^2 (18)$	$2.217 \times 10^4 (69)$	$2.208 \times 10^4 (70)$
		folyadék	$1.807 \times 10^2 (30)$	$5.42 \times 10^4 (18)$	$5.41 \times 10^4 (19)$
2.0	1.15	gőz	$1.127 \times 10^2 (12)$	$2.115 \times 10^4 (50)$	$2.110 \times 10^4 (47)$
		folyadék	$8.77 \times 10^2 (44)$	$1.33 \times 10^6 (17)$	$1.27 \times 10^6 (16)$
	1.30	gőz	$2.776 \times 10^2 (59)$	$1.274 \times 10^5 (53)$	$1.282 \times 10^5 (53)$
		folyadék	$6.582 \times 10^2 (32)$	$7.07 \times 10^5 (69)$	$7.19 \times 10^5 (76)$
	1.45	gőz	$1.229 \times 10^2 (15)$	$2.522 \times 10^4 (69)$	$2.508 \times 10^4 (59)$
		folyadék	$5.693 \times 10^2 (20)$	$5.41 \times 10^5 (37)$	$5.38 \times 10^5 (41)$

16. Táblázat Az $R_s = R_p^3$ közelítés igazolása szimulációval.

A zárójelben lévő számok az utolsó számjegyek bizonytalanságát jelzik.

R_s korrelációs faktorok (ld. (4.2.15-16) egyenletek). Az R_p korrelációs faktor, amely tulajdonképpen a Kirkwood-féle g -faktor, a perturbációelmélet segítségével becsülhető. Az R_s esetében azonban a Piekara-Kielich [85] által javasolt $R_s = R_p^3$ közelítésre kényszerültünk. Ezek a kifejezések az $\langle M^2 \rangle$ és $\langle M^4 \rangle$ átlagokból építhetők fel. A nulla teres szimulációkban ezek az átlagok számíthatók. Az $R_s = R_p^3$ közelítés érvényességének bizonyítására készült a 16. táblázat. A $\langle M^4 \rangle / \bar{\mu}^4$ mennyiség közvetlenül a szimulációból és az $R_s = R_p^3$ egyenlőség felhasználásával számolt értékeinek összehasonlításából látható, hogy ez a közelítés érvényes, legalábbis a vizsgált, a GF egyensúlyi görbéhez közeli állapotpontokban.

Ezért úgy gondoljuk, hogy a perturbációelméletnek a $\bar{\mu}^{*2} = 2$ dipólusmomentum esetében az $\varepsilon(E^*)$ függvényre adott rossz becslése nem az $R_s = R_p^3$ közelítésnek, hanem a Kirkwood-faktor hibás számolásának (ld. (4.2.19-22) egyenletek), illetve a (4.2.25) egyenletbeli y -szerinti sorfejtésnek tulajdonítható.

Összefoglalás

A statisztikus termodinamika egyik alapvető feladata, hogy a molekuláris fluidumot alkotó részecskék között ható intermolekuláris kölcsönhatásra jellemző modellpotenciál ismeretében meghatározza a fluidum GF egyensúlyi paramétereit. Ezen feladat megoldásánál az elméleti módszerek (integrálegyenletek, perturbációelmélet) mellett az egyre gyorsabb számítógépek megjelenésével egyre nagyobb jelentősége van a különböző szimulációs eljárásoknak. Az adott modell keretein belül a szimulációs eredményeket egzaktak fogadják el: a GF egyensúlyra az elmélettel és a szimulációval kapott eredményeket összehasonlítva az elmélet tesztelhető. Másrészt a szimulációs és a kísérleti fázisegyensúlyi adatok összevetéséből a szóbanforgó reális fluidumra vonatkozó intermolekuláris potenciálra vonhatók le következtetések.

Mindezek miatt az utóbbi két évtizedben fokozott figyelmet kapott a GF egyensúly meghatározása szimulációval. A szimulációs adatokra illesztett állapotegyenlet használata célravezető, de felmerült az igény hatékony, közvetlen módszerek kifejlesztésére. Az egyik legfontosabb ilyen eljárás Panagiotopoulos Gibbs sokaságú Monte Carlo technikája [18-20], mellyel egy adott hőmérsékleten, két (a két fázist reprezentáló) cellában végzett párhuzamos szimuláció révén közvetlenül megkapható az egyensúly. A Möller és Fischer által bevezetett NpT plusz tesztrészecske módszer alapötlete, hogy a kémiai potenciál nyomás szerinti másodrendű Taylor-sora egy adott hőmérsékleten egy szimulációval meghatározható [21,22,57]. A nulladrendű tag a tesztrészecske módszerrel számolható [23]. Az elsőrendű tag együtthatója a térfogat sokaságátlaga, míg a másodrendű együttható fluktuációs formulából fejezhető ki.

A dolgozat első alapvető célkitűzése erre az alapötletre építve különböző sokaságokon használható új szimulációs eljárások kifejlesztése [3-5,8,9]. Ezen módszerek keretein belül a fizikai mennyiségek nem csak egy izoterma mentén (mint a hagyományos $NpT+TP$ módszer esetében), hanem a két független intenzív változó által kifeszített síkon extrapolálhatók Taylor-sorokkal. Ezek felhasználásával az egyensúly nem csak egy adott hőmérsékleten (mint a Gibbs és a hagyományos $NpT+TP$ módszerekkel), hanem egy véges

hőmérséklet-intervallumban számolható. A dolgozat ezen részében elért új eredményeink a következő tézispontokban foglalhatók össze:

(1.1) Megmutattuk, hogy valamely sokaságon a dinamikai változókra kétdimenziós, az adott sokaság két intenzív független változója szerinti Taylor-sorfejtés alkalmazható. A Taylor-sorok együtthatói, azaz a fizikai mennyiségek átlagainak a független változók szerinti deriváltjai fluktuációs formulák alakjában szimulációkkal meghatározhatók. Az első deriváltakhoz másodrendű, a második deriváltakhoz harmadrendű fluktuációs formulák tartoznak, melyek a szimulációs futtatás hosszúságától függő pontossággal számolhatók. Ezzel a fizikai mennyiségek a két intenzív független változó által kifeszített síkon a szimulációs pont valamely környezetében ezekkel a hatványsorokkal extrapolálhatók.

(1.2) Möller és Fischer hagyományos $NpT+TP$ módszerének továbbfejlesztése-ként bevezettük a kiterjesztett $NpT+TP$ módszert [3]. Izoterm-izobár sokaságon a kémiai potenciálra a reciprok hőmérséklet ($\beta = 1/kT$) és a nyomás szerinti harmadrendű Taylor-sor írható fel. Egy gőz- és egy folyadékfázisú alappontot kitűzve és ezekben a pontokban egy-egy a tesztreszecske rutinnal kiegészített NpT MC szimulációt elvégezve, a kémiai potenciálra vonatkozó Taylor-sorok mindkét fázisban megadhatók. Ezekből a gőz-folyadék egyensúly valamely véges hőmérséklet intervallumban számolható. Az egyensúlyi eredmények pontossága a Clausius-Clapeyron egyenlet illetve korrelációs egyenletek illesztése révén ellenőrizhető.

(1.3) Kidolgoztuk e módszer megfelelőjét kanonikus és nagykanonikus sokaságokra is. A kanonikus sokaságon működő NVT plusz tesztreszecske módszer [4] esetében a kémiai potenciálra és a nyomásra kell felírni másodrendű, a reciprok hőmérséklet és a sűrűség szerinti Taylor-sorokat,

(1.4) a nagykanonikus módszer [8] esetében pedig a nyomásnak, a reciprok hőmérséklet és a konfigurációs kémiai potenciál szerinti Taylor-sorait kell megadni.

(1.5) A Lennard-Jones fluidum gőz-folyadék egyensúlyának tanulmányozása révén egy összehasonlító vizsgálatát adtuk e három módszernek, valamint a Gibbs sokaságú Monte Carlo és a hagyományos $NpT+TP$ módszereknek. Azt tapasztaltuk, hogy az új módszerek (a hagyományos $NpT+TP$ -hez hasonlóan) kisebb statisztikus bizonytalansággal szolgáltatják az egyensúlyi eredményeket, mint a Gibbs technika. Úgy találtuk, hogy nagy sűrűségeen mindegyik módszernek vannak bizonyos hibái, melyek a részecskék behelyezésének nehézségével kapcsolatosak és a Taylor-sorok nulladrendű tagjainak (a kémiai potenciál NpT és NVT , illetve a nyomás NVT és nagykanonikus sokaságon) pontatlan számolásában nyilvánulnak meg. Ezek a hiányosságok azonban tapasztalataink szerint az egyensúly számolásánál (lévén hogy a gőzoldali szimulációk eredményei jók) viszonylag kis hibát okoznak; másrészt pedig különböző, a mintavételezés hatékonyságát javító eljárásokkal [65-72] kiküszöbölhetők.

(1.6) Megmutattuk, hogy nemcsak a termodinamikai, hanem a dielektromos mennyiségekre is megadhatók Taylor-sorok, melyek együtthatói fluktuációs formulákkal számíthatók [5]. A kiterjesztett $NpT+TP$ módszer keretein belül elsőrendű Taylor-sort javasoltunk a Kirkwood-féle g -faktorra. Ennek segítségével meghatároztuk Stockmayer fluidum dielektromos állandóját a GF fázishatár-görbe mentén.

A disszertáció másik alapvető célja annak vizsgálata, hogy milyen hatással van poláros fluidumok GF egyensúlyára a külső sztatikus elektromos tér alkalmazása. E célból két új módszert dolgoztunk ki.

(2.1) Az egyik a GPS termodinamikai perturbációelmélet kiterjesztése [2]. A tér hatását a transzformált szabadenergiának a tér megjelenésekor bekövetkező megváltozásával vesszük figyelembe. Ennek számolásához a dielektromos állandó térfüggését kell meghatározni, amit a polarizáció térerősség szerinti sorfejtése révén érünk el. A sorfejtésben megjelenő korrelációs faktorokra az $R_s = R_p^3$ feltevést alkalmaztuk, amit Stockmayer fluidum esetében szimulációkkal igazoltunk [6].

(2.2) A másik eszköz az $NpTE$ plusz tesztreszcseke módszer [6]. Az elektromos térerősséget egy harmadik intenzív paraméternek tekintve, a megfelelő dinamikai változók a térerősség szerint is sorbafejthetők, és az együttthatók fluktuációs formulákkal megkaphatók. A transzformált kémiai potenciálra így háromdimenziós, a reciprok hőmérséklet, a nyomás és a térerősség szerinti harmadrendű Taylor-sor adható. Ennek segítségével a gőz-folyadék egyensúly számolható valamely nem zérus térerősség mellett.

(2.3) Mindkét módszert alkalmaztuk a Stockmayer fluidumra [6] és azt találtuk, hogy a perturbációelmélet kis térerősségeken és kis dipólusmomentumok mellett kvalitatíve helyesen reprodukálja a szimulációs eredményeket. Azt kaptuk, hogy az egyensúlyi nyomás, az egyensúlyi gőzsűrűség és az egyensúlyi dielektromos állandó (mindkét fázisban) csökken, az egyensúlyi folyadéksűrűség pedig nő a térerősséggel. Vizsgáltuk az elektrostrikió és a dielektromos telítés jelenségét is (a sűrűség ill. a dielektromos állandó térfüggése állandó hőmérsékleten és nyomáson). Míg dielektromos telítést mindkét fázisban tapasztaltunk, az elektrostrikió csak folyadékfázisban jelent meg szignifikáns módon.

Irodalomjegyzék

- 1 J. Liszi, D. Boda, I. Szalai, *ACM-Models in Chem.*, 1995, **132**, 31.
- 2 D. Boda, I. Szalai, J. Liszi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91**, 889.
- 3 D. Boda, J. Liszi, I. Szalai, *Chem. Phys. Letters*, 1995, **235**, 140.
- 4 I. Szalai, J. Liszi, D. Boda, *Chem. Phys. Letters*, 1995, **246**, 214.
- 5 D. Boda, J. Liszi, I. Szalai, *Molec. Phys.*, 1995, **85**, 429.
- 6 D. Boda, J. Winkelmann, J. Liszi, I. Szalai, *Molec. Phys.*, 1996, **87**, 601.
- 7 D. Boda, T. Lukács, J. Liszi, I. Szalai, *Fluid Phase Equilibria*, 1996 (in press)
- 8 D. Boda, J. Liszi, I. Szalai, *Chem. Phys. Letters*, 1996 (in press)
- 9 D. Boda, J. Liszi, I. Szalai, *Magyar Kémiai Folyóirat*, 1996 (in press)
- 10 D. Boda, B. Kalmár, J. Liszi, I. Szalai, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996 (in press)
- 11 M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- 12 J. P. Hansen and L. Verlet, *Phys. Rev.*, 1969, **184**, 151.
- 13 R. N. Voronstov-Vel'yaminov, H. M. El'y-ashevich, L. A. Morgenshtern and V. P. Chasovskikh, *High Temperature Rs.*, 1970, **8**, 261.
- 14 L. A. Rowley, D. Nicholson and N. G. Parsonage, *J. Comput. Phys.*, 1975, **17**, 401.
- 15 D. J. Adams, *Mol. Phys.*, 1976, **32**, 647.
- 16 D. J. Adams, *Mol. Phys.*, 1979, **37**, 211.
- 17 K.C. Ng, J.P. Valleau, G.M. Torrie and G.N. Patey, *Mol. Phys.*, 1979, **38**, 781.
- 18 A. Z. Panagiotopoulos, *Molec. Phys.*, 1987, **61**, 813.
- 19 A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton and D. J. Tildesley, *Molec. Phys.*, 1988, **63**, 527.
- 20 A. Z. Panagiotopoulos, *Molec. Simulation*, 1992, **9**, 1.
- 21 D. Möller and J. Fischer, *Molec. Phys.*, 1990, **69**, 463.
- 22 D. Möller and J. Fischer, *Molec. Phys.*, 1992, **75**, 1461.
- 23 B. Widom, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2808.
- 24 D. Levesque, J. J. Weis and J. P. Hansen, in *Application of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, edited by K. Binder, *Topics in Current Physics* Vol. 36. (Springer-Verlag, 1987) pp. 37.
- 25 T. M. Reed and K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics* (McGraw-Hill, Inc.)
- 26 E. Kapuy and F. Török, *Az atomok és molekulák kvantumelmélete* (Akadémiai Kiadó, 1975)
- 27 G. Náray-Szabó, *Alkalmazott kvantumkémia* (Műszaki Könyvkiadó, 1979)
- 28 C. G. Gray and K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids, Vol. 1., Fundamentals* (Clarendon Press, Oxford, 1984)
- 29 M. Neumann, *Molec. Phys.*, 1983, **50**, 841.

-
- 30 S. W. De Leeuw, J. W. Perram and E. R. Smith, *Proc. R. Soc. Lond.*, 1980, **A373**, 27.
- 31 J. A. Barker, *NRCC Workshop Proceedings*, 1980, **9**, 45.
- 32 C. Böttcher, *Theory of Electric Polarization, Vol.1.* (Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1973)
- 33 J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 911.
- 34 H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, 2nd Edition (Clarendon Press, 1958)
- 35 P. G. Kusalik, *Molec. Phys.*, 1994, **81**, 199.
- 36 L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon, London, 1960)
- 37 J. G. Kirkwood and I. Oppenheim, *Chemical Thermodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1961)
- 38 E. A. Guggenheim, *Thermodynamics, An Advanced Treatment for Chemists and Physicists* (North-Holland, Amsterdam, 1957)
- 39 Y. Zimmels, *Phys. Rev. E*, 1995, **52**, 1452.
- 40 N. Metropolis and S. Ulam, *J. Am. stat. Ass.*, 1949, **44**, 335.
- 41 N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1087.
- 42 W. W. Wood, in *Physics of simple liquids*, edited by H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson and G. S. Rushbrooke, pp. 115. (North-Holland, Amsterdam, 1968)
- 43 W. W. Wood, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 415.
- 44 I. R. McDonald and K. Singer, *Molec. Phys.*, 1972, **23**, 29.
- 45 J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett and D. J. Tildesley, *Molec. Phys.*, 1979, **37**, 1429.
- 46 Y. Adachi, I. Fijihara, M. Takamiya and K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*, 1988, **39**, 1.
- 47 Y. Miyano, *Fluid Phase Equilibria*, 1993, **85**, 71.
- 48 J. K. Johnson, J. A. Zollweg and K. E. Gubbins, *Molec. Phys.*, 1993, **78**, 591.
- 49 M. Mecke, A. Müller, J. Winkelmann, J. Vrabec, J. Fischer, R. Span and W. Wagner, *Int. J. Thermophysics*, 1995, **17**, 391.
- 50 N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 635.
- 51 W. R. Smith, in *Specialist Periodical Reports, Statistical Mechanics, Vol. 1*, edited by K. Singer, pp. 71. (Chem. Soc., London, 1973)
- 52 J. P. Hansen, *Phys. Rev. A*, 1970, **2**, 221.
- 53 J. N. Cape and L. V. Woodcock, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 976.
- 54 C. Kriebel, A. Müller, J. Winkelmann and J. Fischer, *Fluid Phase Equilibria*, 1996 (in press)
- 55 D.A. Kofke, *Molec. Phys.*, 1993, **78**, 1331.
- 56 D.A. Kofke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 4149.

- 57 A. Lotfi, J. Vrabec and J. Fischer, *Molec. Phys.*, 1992, **76**, 1319.
58 J. P. Valleau, *J. Comp. Phys.*, 1991, **96**, 193.
59 J. P. Valleau, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4718.
60 Z. W. Salsburg, J. D. Jacobson, W. Fickett and W. W. Wood, *J. chem. Phys.*, 1959, **30**, 65.
61 D. A. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2081.
62 G. E. Norman and V. S. Filinov, *High Temp. U. S. S. R.*, 1969, **7**, 216.
63 D. J. Adams, *Molec. Phys.*, 1974, **28**, 1241.
64 D. J. Adams, *Molec. Phys.*, 1975, **29**, 307.
65 M. Mezei, *Molec. Phys.*, 1980, **40**, 901.
66 M. Mezei, *Molec. Phys.*, 1987, **61**, 562.
67 A. Baranyai and I. Ruff, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 365.
68 I. Ruff, A. Baranyai, G. Pálincás and K. Heinzinger, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 2169.
69 K. S. Shing and S. R. Azadipour, *Chem. Phys. Letters*, 1992, **190**, 386.
70 K. S. Shing and K. E. Gubbins, *Molec. Phys.*, 1981, **43**, 717.
71 K. S. Shing and K. E. Gubbins, *Molec. Phys.*, 1982, **46**, 1109.
72 J. G. Powles, S. E. Baker and W. A. B. Evans, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 4098.
73 T. Kristóf, J. Liszi and I. Szalai, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1996 (submitted)
74 T. Kristóf, J. Liszi and I. Szalai, *Molec. Phys.*, 1996 (in press)
75 G. M. Torrie and J. P. Valleau, *J. Comput. Phys.*, 1977, **23**, 187.
76 G. M. Torrie and J. P. Valleau, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 1402.
77 B. Garzón, S. Lago and C. Vega, *Chem. Phys. Letters*, 1994, **231**, 366.
78 H. Gordon and S. Goldman, *Molec. Simulation*, 1989, **2**, 177.
79 B. Saager, J. Fischer and M. Neumann, *Molec. Simulation*, 1991, **6**, 27.
80 B. Smit, C. P. Williams, E. M. Hendriks and S. W. De Leeuw, *Molec. Phys.*, 1989, **68**, 765.
81 M. E. Van Leeuwen, B. Smit and E. M. Hendriks, *Molec. Phys.*, 1993, **78**, 271.
82 P. Jones and T. Krupkowski, *J. C. S. Faraday II*, 1974, **70**, 862.
83 L. Hellemans and M. De Maeyer, *J. C. S. Faraday II*, 1982, **78**, 401.
84 J. Malecki, S. Balanicka and J. Nowak, *J. C. S. Faraday II*, 1980, **76**, 42.
85 H. A. Kolodziej and G. Parry Jones, *J. C. S. Faraday II*, 1975, **71**, 269.
86 J. C. Rasaiah, D. J. Ibister and G. Stell, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 4707.
87 E. Martina and G. Stell, *Phys. Rev. A*, 1981, **24**, 2765.
88 J. S. Høye and G. Stell, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 1597.
89 D. J. Adams, *Molec. Phys.*, 1980, **40**, 1261.
90 M. J. Stevens and G. S. Grest, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**, 3686.
91 M. J. Stevens and G. S. Grest, *Phys. Rev. E*, 1995, **51**, 5962.
92 D. J. Adams and E. M. Adams, *Molec. Phys.*, 1981, **42**, 907.

-
- 93 B. J. Alder and E. L. Pollock, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1981, **32**, 311.
- 94 H. G. Petersen, S. W. de Leeuw and J. W. Perram, *Mol. Phys.*, 1989, **66**, 637.
- 95 M. J. Stevens and G. S. Grest, *Phys. Rev. E*, 1995, **51**, 5976.
- 96 H. E. Alper and R. M. Levy, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 1242.
- 97 M. I. Shliomis, A.F. Pshenichnikov, K. I. Morozov and I. Yu. Shurubor, *J. Magn. Magn. Mat.*, 1990, **85**, 40.
- 98 B. Groh and S. Dietrich, *Phys. Rev. E*, 1996 (in press)
- 99 K. Sano and M. Doi, *J. Phys. Soc. Japan*, 1983, **52**, 2810.
- 100 M. van Leeuwen and B. Smit, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 3991.
- 101 G. S. Rushbrooke, G. Stell and J. S. Høye, *Mol. Phys.*, 1973, **26**, 1199.
- 102 C. G. Gray and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, 1975, **30**, 1481.
- 103 J. A. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.*, 1972, **48**, 587.
- 104 S. S. Wang, P. A. Egelstaff and K. E. Gubbins, *Molec. Phys.*, 1973, **25**, 461.
- 105 G. Stell, in *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 5. Statistical Mechanics, Part A., Equilibrium Techniques*, ed. B. J. Berne (Plenum, New York, 1986)
- 106 A. Tani, D. Henderson, J. A. Barker and C. E. Hecht, *Molec. Phys.*, 1983, **48**, 863.
- 107 D. Wei and G. N. Patey, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**, 2043.
- 108 D. Wei and G. N. Patey, *Phys. Rev. A*, 1992, **46**, 7783.
- 109 J. P. Hansen and J. J. Weis, *Molec. Phys.*, 1972, **48**, 853.
- 110 M. J. Gillan, *Molec. Phys.*, 1979, **38**, 1781.
- 111 S. Goldman, *Molec. Phys.*, 1990, **71**, 491.
- 112 B. Smit and C. P. Williams, *J. Phys. Condens. Mater.*, 1990, **2**, 4281.
- 113 G. Stell, *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **32**, 286.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani

témavezetőmnek, **Dr. Liszi Jánosnak**, aki támogatott, biztatott és biztosította számomra az eredményes munkavégzéshez szükséges feltételeket a Fizikai Kémia Tanszéken;

Dr. Szalai Istvánnak, aki nélkül ez a dolgozat nem születhetett volna meg;

Dr. Papp Györgynek, aki elindított egy úton, melynek ez a disszertáció egy fontos állomása;

Dr. Tomcsányi Lászlónak és **Lukács Tamásnak**, akiktől munkám során sok segítséget kaptam;

a **Fizikai Kémia Tanszék dolgozóinak és doktoranduszainak**, akiknek köszönhetően baráti, kollegiális, inspiratív környezetben dolgozhattam;

és a Halle-Wittenberg Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén dolgozó **Dr. Jochen Winkelmannak**, **Dr. Andreas Müllernek** és **Christian Kriebelnek**, akik merseburgi tartózkodásom alatt mindenben segítségemre voltak.

A Függelék

(a kiterjesztett NpT plusz teszt részecske módszerhez)

A $\beta\mu$ függvény második és harmadik deriváltjainak kifejezése $\langle h \rangle$ és $\langle v \rangle$ első és második deriváltjaival.

$$\frac{\partial^2 \beta\mu}{\partial \beta^2} = \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial \beta} \quad (A1)$$

$$\frac{\partial^2 \beta\mu}{\partial \beta \partial p} = \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial p} = \langle v \rangle + \beta \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial \beta} \quad (A2)$$

$$\frac{\partial^2 \beta\mu}{\partial p^2} = \beta \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial p} \quad (A3)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\mu}{\partial \beta^3} = \frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial \beta^2} \quad (A4)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\mu}{\partial \beta^2 \partial p} = \frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial \beta \partial p} = 2 \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial \beta} + \beta \frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial \beta^2} \quad (A5)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\mu}{\partial \beta \partial p^2} = \frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial p^2} = \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial p} + \beta \frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial \beta \partial p} \quad (A6)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\mu}{\partial p^3} = \beta \frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial p^2} \quad (A7)$$

$\langle h \rangle$ és $\langle v \rangle$ második deriváltjainak megfelelő harmadrendű fluktuációs formulák

$$\frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial \beta^2} = N^2 (\langle h^3 \rangle - 3 \langle h^2 \rangle \langle h \rangle + 2 \langle h \rangle^3) \quad (A8)$$

$$\frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial \beta \partial p} = 2N (\langle h \rangle \langle v \rangle - \langle hv \rangle) + N^2 \beta (2 \langle h \rangle^2 \langle v \rangle - \langle h^2 \rangle \langle v \rangle - 2 \langle h \rangle \langle hv \rangle + \langle h^2 v \rangle) \quad (A9)$$

$$\frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial p^2} = 2N (\langle v \rangle^2 - \langle v^2 \rangle) + N^2 \beta^2 (h v^2 \langle -2 \langle hv \rangle \langle v \rangle - \langle h \rangle \langle v^2 \rangle + 2 \langle h \rangle \langle v \rangle^2) \quad (A10)$$

$$\frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial \beta^2} = N^2 \left(2 \langle h \rangle^2 \langle v \rangle - \langle h^2 \rangle \langle v \rangle - 2 \langle h \rangle \langle hv \rangle + \langle h^2 v \rangle \right) \quad (\text{A11})$$

$$\frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial \beta \partial p} = N \left(\langle v \rangle^2 - \langle v^2 \rangle \right) + N^2 \beta \left(hv^2 \langle -2 \langle hv \rangle \langle v \rangle - \langle h \rangle \langle v^2 \rangle + 2 \langle h \rangle \langle v \rangle^2 \right) \quad (\text{A12})$$

$$\frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial p^2} = N^2 \beta^2 \left(\langle v^3 \rangle - 3 \langle v \rangle \langle v^2 \rangle + 2 \langle v \rangle^3 \right) \quad (\text{A14})$$

B Függelék

(az NVT plusz tesztrészecske módszerhez)

A $\beta \mu^r$ függvény második deriváltjainak kifejezése $\langle u \rangle$ és $\langle w \rangle$ első és második deriváltjaival.

$$\left(\frac{\partial^2 \beta \mu^r}{\partial \beta^2} \right)_\rho = \left(\frac{\partial \langle u \rangle}{\partial \beta} \right)_\rho + 2 \left(\frac{\partial \langle w \rangle}{\partial \beta} \right)_\rho + \beta \left(\frac{\partial^2 \langle w \rangle}{\partial \beta^2} \right)_\rho \quad (\text{B1})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \beta \mu^r}{\partial \rho^2} \right)_\beta = -\frac{\beta}{\rho^2} \langle w \rangle + \frac{\beta}{\rho} \left(\frac{\partial \langle w \rangle}{\partial \rho} \right)_\beta + \beta \left(\frac{\partial^2 \langle w \rangle}{\partial \rho^2} \right)_\beta \quad (\text{B2})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \beta \mu^r}{\partial \rho \partial \beta} \right)_{\beta, \rho} = \frac{\langle w \rangle}{\rho} + \frac{\beta}{\rho} \left(\frac{\partial \langle w \rangle}{\partial \beta} \right)_\rho + \left(\frac{\partial \langle w \rangle}{\partial \rho} \right)_\beta + \beta \left(\frac{\partial^2 \langle w \rangle}{\partial \beta \partial \rho} \right)_{\rho, \beta} \quad (\text{B3})$$

$\langle h \rangle$ és $\langle v \rangle$ második deriváltjainak megfelelő harmadrendű fluktuációs formulák

$$\left(\frac{\partial^2 \langle u \rangle}{\partial \beta^2} \right) = N^2 \left(\langle u^3 \rangle - 3 \langle u \rangle \langle u^2 \rangle + 2 \langle u \rangle^3 \right) \quad (\text{B4})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \langle u \rangle}{\partial \rho^2} \right) = & -\frac{\langle w \rangle}{\rho^2} + \frac{\langle x \rangle}{\rho^2} + \frac{N\beta}{\rho^2} (\langle uw \rangle - \langle u \rangle \langle w \rangle) - \frac{2N\beta}{\rho^2} (\langle w^2 \rangle - \langle w \rangle^2) - \frac{N\beta}{\rho^2} (\langle ux \rangle - \langle u \rangle \langle x \rangle) \\ & - \frac{N^2 \beta^2}{\rho^2} \langle u \rangle (\langle w^2 \rangle - \langle w \rangle^2) + \frac{N^2 \beta^2}{\rho^2} (\langle uw^2 \rangle - \langle w \rangle \langle uw \rangle) - \frac{N^2 \beta^2}{\rho^2} \langle w \rangle (\langle uw \rangle - \langle u \rangle \langle w \rangle) \quad (\text{B5}) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \langle u \rangle}{\partial p \partial \beta}\right) = -\frac{2N}{\rho} (\langle uw \rangle - \langle u \rangle \langle w \rangle) + \frac{N^2 \beta}{\rho} (\langle u^2 w \rangle - \langle w \rangle \langle u^2 \rangle) - \frac{2N^2 \beta}{\rho} \langle u \rangle (\langle uw \rangle - \langle u \rangle \langle w \rangle) \quad (\text{B6})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \langle w \rangle}{\partial \beta^2}\right) = N^2 (\langle u^2 w \rangle - \langle u^2 \rangle \langle w \rangle - 2 \langle u \rangle \langle uw \rangle + 2 \langle u \rangle^2 \langle w \rangle) \quad (\text{B7})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \langle w \rangle}{\partial p^2}\right) = -\frac{1}{\rho^2} \langle x \rangle + \frac{1}{\rho^2} \langle y \rangle - \frac{3N\beta}{\rho^2} (\langle wx \rangle - \langle w \rangle \langle x \rangle) + \frac{N\beta}{\rho^2} (\langle w^2 \rangle - \langle w \rangle^2) + \frac{N^2 \beta^2}{\rho^2} (\langle w^3 \rangle - \langle w \rangle \langle w^2 \rangle) - \frac{2N^2 \beta^2}{\rho^2} (\langle w^2 \rangle \langle w \rangle - \langle w^3 \rangle) \quad (\text{B8})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \langle w \rangle}{\partial p \partial \beta}\right) = \frac{N}{\rho} (\langle u \rangle \langle x \rangle - \langle ux \rangle) + \frac{N}{\rho} (\langle w \rangle^2 - \langle w^2 \rangle) - \frac{N^2 \beta}{\rho} (\langle u \rangle \langle w^2 \rangle - \langle uw^2 \rangle - 2 \langle w \rangle (\langle u \rangle \langle w \rangle - \langle uw \rangle)) \quad (\text{B9})$$

C Függelék

(a nagykanonikus módszerhez)

Az átlagnyomás második és harmadik deriváltjainak kifejezése $\langle p \rangle$, $\langle U \rangle$ és $\langle N \rangle$ első és második deriváltjaival

$$\frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial \beta^2} = \frac{1}{\beta} \left(-2 \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial \beta} + \frac{\mu}{V} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} - \frac{1}{V} \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} \right) \quad (\text{C1})$$

$$\frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial \beta \partial \mu} = \frac{1}{V} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta V} \left(\mu \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} - \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \mu} \right) \quad (\text{C2})$$

$$\frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial \mu^2} = \frac{1}{V} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (\text{C3})$$

$$\frac{\partial^3 \langle p \rangle}{\partial \beta^3} = \frac{1}{\beta} \left(-3 \frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial \beta^2} + \frac{\mu}{V} \frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial \beta^2} - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial \beta^2} \right) \quad (C4)$$

$$\frac{\partial^3 \langle p \rangle}{\partial \beta^2 \partial \mu} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \langle N \rangle}{\partial \beta^2} = \frac{1}{\beta V} \left(-\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} + \mu \frac{\partial^2 \langle N \rangle}{\partial \beta \partial \mu} - \frac{\partial^2 \langle U \rangle}{\partial \beta \partial \mu} \right) \quad (C5)$$

$$\frac{\partial^3 \langle p \rangle}{\partial \beta \partial \mu^2} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \langle p \rangle}{\partial \beta \partial \mu} = \frac{1}{\beta V} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} + \mu \frac{\partial^2 \langle N \rangle}{\partial \mu^2} - \frac{\partial^2 \langle U \rangle}{\partial \mu^2} \right) \quad (C6)$$

$$\frac{\partial^3 \langle p \rangle}{\partial \mu^3} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \langle N \rangle}{\partial \mu^2} \quad (C7)$$

Egy $B(\mathbf{r}^N, \omega^N)$ konfigurációs mennyiség sokaságátlagának második deriváltjaihoz tartozó harmadrendű fluktuációs formulák

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \langle B \rangle}{\partial \beta^2} &= \mu \left(\frac{\partial \langle BN \rangle}{\partial \beta} - \langle B \rangle \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} - \langle N \rangle \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} \right) - \\ &\quad - \left(\frac{\partial \langle BU \rangle}{\partial \beta} - \langle B \rangle \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} - \langle U \rangle \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} \right) \end{aligned} \quad (C8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \langle B \rangle}{\partial \beta \partial \mu} &= (\langle BN \rangle - \langle B \rangle \langle N \rangle) + \mu \left(\frac{\partial \langle BN \rangle}{\partial \mu} - \langle B \rangle \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} - \langle N \rangle \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \mu} \right) - \\ &\quad - \left(\frac{\partial \langle BU \rangle}{\partial \mu} - \langle B \rangle \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \mu} - \langle U \rangle \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \mu} \right) = \\ &= (\langle BN \rangle - \langle B \rangle \langle N \rangle) + \beta \left(\frac{\partial \langle BN \rangle}{\partial \beta} - \langle B \rangle \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} - \langle N \rangle \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \beta} \right) \end{aligned} \quad (C9)$$

$$\frac{\partial^2 \langle B \rangle}{\partial \mu^2} = \beta \left(\frac{\partial \langle BN \rangle}{\partial \mu} - \langle B \rangle \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} - \langle N \rangle \frac{\partial \langle B \rangle}{\partial \mu} \right) \quad (C10)$$

D Függelék

(az NpTE plusz tesztreszcse módszerhez)

A $\beta\mu$ függvény második és harmadik deriváltjainak kifejezése $\langle h \rangle$, $\langle v \rangle$ és $\langle m \rangle$ első és második deriváltjaival.

$$\frac{\partial^2 \beta\tilde{\mu}}{\partial \beta^2} = \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial \beta} - \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial \beta} E \quad (D1)$$

$$\frac{\partial^2 \beta\tilde{\mu}}{\partial p^2} = \beta \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial p} \quad (D2)$$

$$\frac{\partial^2 \beta\tilde{\mu}}{\partial E^2} = -\beta \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial E} \quad (D3)$$

$$\frac{\partial^2 \beta\tilde{\mu}}{\partial \beta \partial p} = \langle v \rangle + \beta \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial p} - \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial p} E \quad (D4)$$

$$\frac{\partial^2 \beta\tilde{\mu}}{\partial \beta \partial E} = -\langle m \rangle - \beta \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial E} - \langle m \rangle - \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial E} E \quad (D5)$$

$$\frac{\partial^2 \beta\tilde{\mu}}{\partial p \partial E} = -\beta \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial p} = \beta \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial E} \quad (D6)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\tilde{\mu}}{\partial \beta^3} = \frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial \beta^2} - \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial \beta^2} E \quad (D7)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\tilde{\mu}}{\partial p^3} = \beta \frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial p^2} \quad (D8)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\tilde{\mu}}{\partial E^3} = -\beta \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial E^2} \quad (D9)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\tilde{\mu}}{\partial \beta^2 \partial p} = 2 \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial \beta} + \beta \frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial \beta \partial p} - \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial \beta \partial p} E \quad (D10)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\tilde{\mu}}{\partial \beta \partial^2 p} = \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial p} + \beta \frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial \beta \partial p} = \frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial p^2} - \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial p^2} E \quad (D11)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\tilde{\mu}}{\partial \beta^2 \partial E} = \frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial \beta \partial E} - \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial \beta} - \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial \beta \partial E} E = -2 \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial \beta} - \beta \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial \beta^2} \quad (D12)$$

$$\frac{\partial^3 \beta\tilde{\mu}}{\partial^2 p \partial E} = \beta \frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial p \partial E} = -\beta \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial p^2} \quad (D13)$$

$$\frac{\partial^3 \beta \tilde{\mu}}{\partial \beta \partial E^2} = -\frac{\partial \langle m \rangle}{\partial E} - \beta \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial \beta \partial E} = \frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial E^2} - 2 \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial E} - \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial E^2} E \quad (\text{D14})$$

$$\frac{\partial^3 \beta \tilde{\mu}}{\partial p \partial E^2} = -\beta \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial p \partial E} = \beta \frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial E^2} \quad (\text{D15})$$

$$\frac{\partial^3 \beta \tilde{\mu}}{\partial \beta \partial p \partial E} = \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial E} + \beta \frac{\partial^2 \langle v \rangle}{\partial \beta \partial E} = -\frac{\partial \langle m \rangle}{\partial p} - \beta \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial \beta \partial p} = \frac{\partial^2 \langle h \rangle}{\partial p \partial E} - \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial p} - \frac{\partial^2 \langle m \rangle}{\partial p \partial E} E \quad (\text{D16})$$