

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Molekuláris fluidumok fázisegyensúlyi
viselkedésének tanulmányozása**

Boda Dezső

Veszprémi Egyetem

Fizikai Kémia Tanszék

Veszprém

1996

Bevezetés

A statisztikus termodinamika egyik alapvető feladata, hogy a molekuláris fluidumot alkotó részecskék között ható intermolekuláris kölcsönhatásra jellemző modellpotenciál ismeretében meghatározza a fluidum gőz-folyadék (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 egzaktan 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 (MC) technikája [A. Z. Panagiotopoulos, *Molec. Phys.*, 1987, **61**, 813.], 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 ($NpT+TP$) módszer alapötlete, hogy a kémiai potenciál nyomás szerinti másodrendű Taylor-sora egy adott hőmérsékleten egy szimulációval meghatározható [D. Möller and J. Fischer, *Molec. Phys.*, 1990, **69**, 463.]. A nulladrendű tag a tesztrészecske módszerrel számolható [B. Widom, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2808.]. Az elsőrendű tag együtthatója a térfogat sokaságátlag, míg a másodrendű együttható fluktuációs formulából fejezhető ki.

A dolgozat első alapvető célkitűzése erre az alapötletre építve új szimulációs eljárások kifejlesztése [3-5,8,9]. *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 nem csak egy adott hőmérsékleten (mint a Gibbs és a hagyományos $NpT+TP$ módszerekkel), hanem egy véges hőmérséklet-intervallumban számolható.

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 [1] kiterjesztése [2,6,10], a másik pedig egy a fent leírt elven működő szimulációs eljárás ($NpTE+TP$ módszer) [6]. A tér bekapcsolásával a rendszer izotrópiája megszűnik, a rendszer szabadsági fokainak száma eggyel nő. Az elektromos térerősség egy új intenzív

állapotjelzőnek tekinthető, a hozzá tartozó extenzív konjugált mennyiség pedig a teljes dipólusmomentum (ill. a polarizáció). Ahhoz, hogy a térerősséget használhassuk független változóként, definálni kell a termodinamikai potenciálok Legendre-transzformáltját. Módszereinket a Lennard-Jones és a Stockmayer fluidumon teszteltük.

Tézisek

(1) A disszertáció első részében egykomponensű fluidumok gőz-folyadék egyensúlyának vizsgálatára új szimulációs módszereket javasoltunk.

(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 továbbfejlesztéseként bevezettük a kiterjesztett $NpT+TP$ módszert [3]. Izoterm-izobár sokaságon a kémiai potenciálra a reciprok hőmérséklet (μ/ξ) 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 sűrűségeken 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 [K. S. Shing and K. E. Gubbins, *Molec. Phys.*, 1982, **46**, 1109., M. Mezei, *Molec. Phys.*, 1980, **40**, 901.] 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.

(2) A dolgozat másik célja annak vizsgálata, hogy milyen hatással van külső elektromos tér poláros fluidumok gőz-folyadék egyensúlyára. Ennek tanulmányozása céljából két módszert fejlesztettünk 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 μ § feltevést alkalmaztuk, amit Stockmayer fluidum esetében szimulációkkal igazoltunk [6].

(2.2) A másik eszköz az $NpTE$ plusz tesztészecske módszer [6]. Az elektromos térerősséget egy harmadik intenzív paraméternek tekintve, a megfelelő dinamikai változók a térerősség szerint is sorbafejthetők, és az együtthatók 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.

Publikációk

- [1] J. Liszi, D. Boda, I. Szalai: Perturbation theoretical results of thermodynamic and dielectric studies on polar fluids, *ACM-Models in Chem.*, 1995, **132**, 31.
- [2] D. Boda, I. Szalai, J. Liszi: Influence of Static Electric Field on the Vapour-Liquid Coexistence of Dipolar Soft-sphere Fluids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91**, 889.
- [3] D. Boda, J. Liszi, I. Szalai: An extension of the NpT plus test particle method for the determination of the vapour-liquid equilibria of pure fluids, *Chem. Phys. Letters*, 1995, **235**, 140.
- [4] I. Szalai, J. Liszi, D. Boda: The NVT plus test particle method for the determination of the vapour-liquid equilibria of pure fluids, *Chem. Phys. Letters*, 1995, **246**, 214.
- [5] D. Boda, J. Liszi, I. Szalai: Dielectric constant of a Stockmayer fluid along the vapour-liquid coexistence curve, Preliminary communication, *Molec. Phys.*, 1995, **85**, 429.
- [6] D. Boda, J. Winkelmann, J. Liszi, I. Szalai: Vapour-liquid equilibrium of Stockmayer fluids in applied field. Application of the NpTE plus test particle method and perturbation theory., *Molec. Phys.*, 1996, **87**, 601.
- [7] D. Boda, T. Lukács, J. Liszi, I. Szalai: The isochoric-, isobaric- and saturation heat capacities of the Lennard-Jones fluid from equations of state and Monte Carlo simulations, *Fluid Phase Equilibria*, 1996 (in press)
- [8] D. Boda, J. Liszi, I. Szalai: A new simulation method for the determination of vapour-liquid equilibria in grand canonical ensemble, *Chem. Phys. Letters*, 1996 (in press)
- [9] D. Boda, J. Liszi, I. Szalai: A kiterjesztett NpT és NVT plusz tesztreszecske módszerek egykomponensű fluidum gőz-folyadék egyensúlyának meghatározására, *Magyar Kémiai Folyóirat*, 1996 (in press)
- [10] D. Boda, B. Kalmár, J. Liszi, I. Szalai: Fluid-Fluid Equilibrium of Mixture of Nonpolar and Dipolar Hard Spheres in Applied Field, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996 (in press)