



Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii

Rafał Górniak

Badanie właściwości termodynamicznych i
strukturalnych cieczy polarnych i roztworów
elektrolitów metodą Monte Carlo

Investigation of structural and thermodynamic properties of polar
solvents and electrolyte solutions by the Monte Carlo method

Rozprawa doktorska

Promotor: Prof. UAM dr hab. Stanisław Lamperski

Poznań 2012

SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych symboli	5
1 Wstęp	7
2 Przegląd literaturowy	9
2.1 Współczynniki aktywności	9
2.2 Teoria MSA	13
2.3 Teoria zaburzeń	19
2.4 Właściwości strukturalne - funkcja rozkładu radialnego	26
2.5 Symulacje komputerowe	33
2.5.1 Dynamika molekularna	34
2.5.2 Metoda Monte Carlo	38
2.5.3 Metoda Monte Carlo dla zespołu kanonicznego	39
2.5.4 Metoda Monte Carlo dla wielkiego zespołu kanonicznego	42
2.5.5 Metoda odwróconej symulacji w wielkim zespole kanonicznym	43
2.6 Właściwości dielektryczne rozpuszczalnika	45
2.6.1 Dielektryki i mechanizmy polaryzacji	45
2.6.2 Pole lokalne według Lorentza	47
2.6.3 Pole lokalne według Onsagera	48
2.6.4 Pole lokalne według Fröhlicha	50
3 Cel pracy	55
4 Wyniki i ich omówienie	57
4.1 Wyniki dla modelu DHS	57
4.1.1 Potencjał DHS i parametry symulacji	57
4.1.2 Energia potencjalna, pojemność cieplna i względna przenikalność elektryczna	58
4.1.3 Funkcje rozkładu radialnego i orientacyjnego	65
4.2 Współczynniki aktywności dla modeli DHS, DY i STM	68
4.2.1 Parametry symulacyjne dla modelu DHS	68
4.2.2 Współczynniki aktywności uzyskane metodami IGCMC i Widoma dla modelu DHS	69
4.2.3 Potencjał dipolowego Yukawy i Stockmayera oraz parametry symulacji	82
4.2.4 Współczynniki aktywności dla modelu dipolowego Yukawy uzyskane za pomocą IGCMC	83
4.2.5 Współczynniki aktywności dla modelu Stockmayera uzyskane za pomocą IGCMC	86
4.3 Nieprymitywny model elektrolitu	92
4.3.1 Potencjał i parametry symulacyjne dla nieprymitywnego modelu elektrolitu	92
4.3.2 Funkcje rozkładu radialnego i orientacyjnego	93
4.3.3 Energia potencjalna, pojemność cieplna i względna przenikalność elektryczna	103
4.3.4 Parametry symulacji dla metody IGCMC	109
4.3.5 Współczynniki aktywności dla nieprymitywnego modelu elektrolitu	110
5 Podsumowanie i wnioski	121
6 Interfejsy graficzne napisanych programów	125
7 Streszczenie w języku angielskim	129
8 Literatura	131

Wykaz ważniejszych symboli

A	energia swobodna
A^{ex}	nadmiarowa energia swobodna
A_u	wielkość uśredniana
E	energia całkowita
F	energia swobodna
\mathbf{F}_i	wektor siły działającej na i -ty składnik
G	entalpia swobodna
I	siła jonowa roztworu
k_B	stała Boltzmanna
\mathbf{M}	wektor całkowitego momentu dipolowego
N	liczba cząstek
N_A	stała Avogadra
N_D	liczba cząsteczek z momentem dipolowym
N_i	liczba jonów
P	prawdopodobieństwo
R	stała gazowa
T	temperatura
V	objętość
Z	całka konfiguracyjna
\mathbf{a}	wektor przyspieszenia
c	stężenie; funkcja korelacji bezpośredniej
e	ładunek elementarny
d_i	średnica i -tego jonu
d_s	średnica cząsteczki rozpuszczalnika
d_T	efektywna średnica cząsteczki
g	funkcja rozkładu radialnego
h	funkcja korelacyjna
m	masa
\mathbf{n}	całkowita liczba wektorów w sumie Ewalda
r	promień
\mathbf{r}_i	wektor położenia i -tej cząsteczki
t	czas
u	energia potencjalna
v	prędkość
x_i	ułamek molowy i -tego składnika
y	moc dipolowa
k_1	parametr adjustacji w technice IGCMC
z	współczynnik ściśliwości
z_i	liczba ładunkowa i -tego jonu
z^*	zredukowana liczba ładunkowa
Γ	parametr w teorii MSA
Ω	część kątowa funkcji orientacyjnej; przestrzeń konfiguracyjna
α	parametr zbieżności sumy Ewalda
ϵ_0	przenikalność elektryczna próżni
ϵ_r	względna przenikalność elektryczna
γ	współczynnik aktywności
γ_i	indywidualny współczynnik aktywności i -tego składnika
γ_{\pm}	średni współczynnik aktywności elektrolitu

η	współczynnik upakowania (współczynnik wypełnienia przestrzeni)
φ	potencjał elektryczny
μ_i	potencjał chemiczny i -tego składnika
μ	moment dipolowy
μ^*	zredukowany moment dipolowy
ρ	gęstość liczbowa
ρ^q	gęstość objętościowa ładunku
ρ^*	zredukowana gęstość liczbowa
σ	parametr potencjału Lennarda-Jonesa
ε	parametr potencjału Lennarda-Jonesa
ε_Y	parametr potencjału dipolowego Yukawy
λ	parametr potencjału dipolowego Yukawy

1 Wstęp

Entalpia swobodna G oraz energia swobodna F są jednymi z najważniejszych funkcji termodynamicznych. Służą do określenia kierunku zachodzenia procesu fizycznego lub reakcji chemicznej oraz do opisu stanu równowagi. Z nich można wyprowadzić także inne funkcje termodynamiczne takie jak: entropia, energia wewnętrzna, entalpia czy potencjał chemiczny.

Potencjał chemiczny odgrywa istotną rolę w opisie termodynamicznym cieczy, a w szczególności roztworów. Jest też jedną z tych funkcji termodynamicznych, które stosuje się do oceny poprawności postulowanego modelu lub teorii. Uwzględnia on bowiem nie tylko oddziaływania występujące w układzie, ale też ich zmiany związane ze zmianą stężenia. Z potencjałem chemicznym wiąże się współczynnik aktywności. Opisuje on odstępstwa układów idealnych od rzeczywistych. Odstępstwa te mogą mieć charakter energetyczny jak i geometryczny. Współczynnik aktywności jest przedmiotem licznych prac zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych [1-6].

W Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii UAM prowadzone są badania nad teoretycznym obliczaniem współczynników aktywności oraz innych właściwości termodynamicznych i strukturalnych cieczy polarnych, elektrolitów i układów heterogenicznych. Metodami najwierniej opisującymi modele układów rzeczywisty są niewątpliwie symulacje numeryczne, które z uwagi na gwałtowny rozwój techniki komputerowej pozwalają sięgać po coraz bardziej złożone układy, np. biologiczne.

W niniejszej pracy przedstawione są wyniki właściwości termodynamicznych i strukturalnych cieczy polarnych oraz roztworów elektrolitów uzyskane za pomocą techniki Monte Carlo w różnych zespołach statystycznych oraz innowacyjnej metody polegającej na odwróceniu symulacji Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym (IGCMC od ang. *Inverse Grand Canonical Monte Carlo*). Zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki uzyskane za pomocą metody IGCMC stanowią wstęp do dalszych badań nad współczynnikami aktywności układów bardziej złożonych, w tym cieczy jonowych.

2 Przegląd literaturowy

2.1 Współczynniki aktywności

Pierwszy statystyczny opis właściwości termodynamicznych roztworu elektrolitu daje teoria Debye'a-Hückla (DH) [7]. Autorzy rozważali elektrolit mocny, który jest całkowicie zdysocjowany. Przyjęli model, zgodnie z którym jony są punktami matematycznymi obdarzonymi ładunkiem $z_i e$, gdzie e jest ładunek elementarny, a z_i liczbą ładunkową. Jony zanurzone są w ciągłym ośrodku dielektrycznym o względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r . W obliczeniach wykorzystano model atmosfery jonowej. Według tego modelu wybrany jon sferycznie otoczony jest głównie przez jony o ładunku przeciwnym. Ładunek całej sfery jest taki, jaki posiada jon centralny, ale ze znakiem przeciwnym. Potencjał elektryczny działający na jon znajdujący się w odległości r od jonu centralnego ma wartość $\varphi(r)$. Zależność pomiędzy gęstością objętościową ładunku $\rho^q(r)$, a potencjałem $\varphi(r)$ określa równanie Poissona

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right) = -\frac{\rho^q(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad 1$$

gdzie ϵ_0 jest przenikalność elektryczna próżni.

Chcąc rozwiązać równanie 1, należy $\rho^q(r)$ wyrazić jako funkcję potencjału. W tym celu Debye i Hückel przyjęli boltzmannowski rozkład jonów

$$\rho^q(r) = \sum \rho_i q_i e^{\frac{-\varphi(r) z_i e}{k_B T}} \quad 2$$

gdzie ρ_i jest gęstością liczbową i -tego rodzaju jonów.

Podstawiając równanie 2 do 1 uzyskuje się tak zwane równanie Poissona-Boltzmannna

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum \rho_i q_i e^{\frac{-\varphi(r) z_i e}{k_B T}} \quad 3$$

Warto zaznaczyć, że w czasie, gdy powstała teoria DH, równanie podobne do **3** dla problemu jednowymiarowego było już rozwiązane dla teorii podwójnej warstwy elektrycznej przez Gouy'a i Chapmana [8-10].

Ograniczając rozważania do rozcieńczonego roztworu elektrolitu, można równanie **3** uprościć do tzw. zlinearyzowanego równania Poissona-Boltzmanna. W tym celu funkcję wykładniczą rozwija się w szereg i pierwsze dwa wyrazy szeregu podstawia się do równania **3**

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = - \frac{e^2 \phi(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum \rho_i z_i^2 \quad \mathbf{4}$$

Rozwiązanie równania **4** prowadzi do wzoru na współczynnik aktywności mocnych elektrolitów

$$\ln \gamma_i = - \frac{z_i^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \left(\frac{2N_A^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \right)^{1/2} \sqrt{I} \quad \mathbf{5}$$

w którym N_A to stała Avogadra, R jest stałą gazową, a I jest siłą jonową elektrolitu. Siła ta jest miarą oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworze i wyraża się równaniem

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2, \quad \mathbf{6}$$

w którym c_i jest stężeniem i -tego składnika wyrażonym w mol/dm³. Po podstawieniu wartości stałych, zamianie logarytmu naturalnego na dziesiętny oraz uwzględnieniu faktu, iż rozważania dotyczą wodnych roztworów elektrolitów ($\epsilon_r = 78,54$) otrzymujemy

$$\log \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I} \quad \mathbf{7}$$

gdzie γ_i jest współczynnikiem aktywności i -tego jonu.

W celu weryfikacji równania z wynikami eksperymentalnymi wygodniej jest przedstawić **7** jako równanie na średni współczynnik aktywności γ_{\pm} , gdyż taki dają pomiary doświadczalne.

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad 8$$

Jak widać z wzoru **8**, zależność logarytmu z średniego współczynnika aktywności od pierwiastka z siły jonowej ma charakter liniowy, co jest prawdziwe w wąskim zakresie siły jonowej ($I < 0,001$). Dlatego równanie **7** nazywamy granicznym prawem Debye'a-Hückla.

Ograniczenia stosowalności granicznego prawa DH było podstawą do wprowadzenia pewnych modyfikacji do równania **8**. Zmodyfikowane równanie DH, w którym uwzględniono średnicę kationów i anionów, znane jest w literaturze jako rozszerzone prawo Debye'a-Hückla (EDH od ang. Extended Debye-Hückel) [11] i wyraża się równaniem

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \frac{|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad 9$$

gdzie B jest stałą wyznaczaną empirycznie, natomiast a to suma promieni anionu i kationu. Niekiedy w równaniu **9** uwzględnia się dodatkowo człon liniowy względem siły jonowej w celu zwiększenia zakresu stosowalności.

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \frac{|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + cI \quad 10$$

Według Hückla człon ten uwzględnia zmianę przenikalności dielektrycznej ośrodka, a Stockes i Robinson tłumaczyli ją tym, że wprowadza korektę na oddziaływanie z rozpuszczalnikiem [12].

Ważnym podejściem, z punktu widzenia teorii elektrolitów, było uwzględnienie oddziaływań jonów z rozpuszczalnikiem. Dokonali tego Stockes i Robinson, którzy bazowali na teorii hydratacji Bjerruma [13-15]. Uwzględnili oni w swych obliczeniach efektywne średnice jonów.

W celu porównania zgodności teorii z doświadczeniem, obliczone wartości współczynników aktywności należy zestawić z danymi eksperymentalnymi, które możemy uzyskać kilkoma metodami. Jedną z najbardziej dokładnych metod wyznaczania średnich współczynników aktywności elektrolitu jest pomiar siły

elektromotorycznej ogniwa zbudowanego z elektrod, z których jedna jest odwracalna względem kationu, a druga względem anionu tego elektrolitu [16]. Innymi metodami doświadczalnego wyznaczenia współczynnika aktywności są: metoda izopietyczna, pomiar ciśnienia osmotycznego, pomiar rozpuszczalności, przewodnictwa [17] czy badanie mieszaniny związków poprzez chromatografię gazową [18].

2.2 Teoria MSA

W kolejnych rozdziałach zostaną przedstawione dwie zaawansowane metody teoretyczne pozwalające obliczać współczynniki aktywności. W teorii równań całkowych, służących w termodynamice statystycznej do obliczenia wielu funkcji termodynamicznych, w tym i współczynnika aktywności, główne zagadnienie sprowadza się do rozwiązania równania Ornsteina-Zernike'a (OZ)

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) - \sum \rho \int c(r_{13}) h(|\mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_{13}|) dr_{13} \quad 11$$

Rys. 1. Wkład poszczególnych składników do funkcji korelacyjnej

w którym $h(r_{12})$ jest całkowitą funkcją korelacyjną, $\rho = (N/V)$ jest gęstością liczbową, a $c(r_{12})$ jest bezpośrednią funkcją korelacyjną. Wkład poszczególnych członów do równania 11 jest przedstawiony na rysunku 1.

W zależności od rozpatrywanego problemu mamy trzy różne podejścia umożliwiające rozwiązanie równania OZ: Percus-Yevick (PY), Hypernatted Chain (HNC) oraz MSA (od ang. Mean Spherical Approximation). Teoria MSA, choć nie bez zarzutów, dobrze opisuje własności termodynamiczne układu i z powodzeniem stosowana jest do porównywania rezultatów eksperymentalnych czy też uzyskanych metodami symulacyjnymi [19-21]. Pierwsze prace dotyczące MSA przedstawił Percus [22] i Lebowitz [23] dla układów jonowych, a dla modelu cieczy polarnej Blum [24-29].

Rozważając układ sztywnych kul z punktowym ładunkiem, podobnie jak uczynili to Percus i Lebowitz, zakłada się, że

$$\begin{cases} h(r) = -1 & r < d \\ c(r) = u(r) & r > d \end{cases} \quad \mathbf{12}$$

gdzie d jest średnicą sztywnej kuli.

Zależności w równaniu **12** definiują MSA, pierwsza z nich narzuca takie więzy na układ, by cząsteczki nie nałożyły się wzajemnie na siebie, a druga charakteryzuje naturę oddziaływań w układzie. W szczególności mogą to być następujące typy oddziaływań: jonowe, dipolowe, kwadrupolowe (n -polowe) czy dyspersyjne.

Blum oraz Høyle [30] jako pierwsi rozwiązali zagadnienie sztywnych kul o średnicy d posiadających punktowy ładunek ze w środku sfery. Stosując technikę Baxtera [31] obliczyli nadmiarową energię potencjalną takiego układu.

Powyższe rozważania mogą być rozwinięte na układy n -polowe. Takie rozszerzenie nazywamy nieprymitywnym MSA (NPMSA od ang. *Non-primitive MSA*). Ponieważ dipol elektryczny w zależności od tego, czy oddziałuje z innym dipolem, czy z jonem, może się różnie ustawiać. Dlatego wprowadza się do równania OZ, tak zwaną funkcję orientacyjną $h(\mathbf{\Omega}_i, \mathbf{\Omega}_j, \mathbf{r})$, gdzie funkcja $\mathbf{\Omega}=(\varphi, \theta)$ uwzględnia orientację dipoli.

Jeżeli przyjmiemy, iż potencjał $u(r)$ w równaniu (12) opisuje oddziaływania między dipolami

$$u(r) = -\frac{\mu^2}{r^3} D(1,2) \quad \mathbf{13}$$

gdzie μ jest momentem dipolowy, a $D(1,2)$ jest dane wyrażeniem

$$D(1,2) = 3(\boldsymbol{\mu}_1 \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \mathbf{r}) - r^2 \mu_1 \mu_2 \quad \mathbf{14}$$

w którym $\boldsymbol{\mu}$ oraz \mathbf{r} oznaczają jednostkowe wektory momentu dipolowego i odległości. Wówczas całkowitą funkcję korelacyjną pomiędzy dwoma dowolnymi dipolami możemy przedstawić w postaci

$$h(1,2) = h_s(r_{12}) + h_D(r_{12})D(1,2) + h_\Delta(r_{12})\Delta(1,2) \quad 15$$

gdzie $\Delta(1,2)$ jest iloczynem skalarnym momentów dipolowych dwóch molekuł. Składowa $h_s(r_{12})$, jak wykazał Wertheim [32], jest funkcją korelacyjną układu sztywnych kul dla modelu PY, a kolejne człony można wyrazić równaniami

$$h_s(r_{12}) = \int h(1,2)d\Omega_1 d\Omega_2 \quad 16$$

$$h_D(r_{12}) = \frac{3}{2} \int D(1,2)h(1,2)d\Omega_1 d\Omega_2 \quad 17$$

$$h_\Delta(r_{12}) = 3 \int \Delta(1,2)h(1,2)d\Omega_1 d\Omega_2 \quad 18$$

Znajomość funkcji korelacyjnej pozwala wyznaczyć takie parametry jak namiarową energię swobodną A^{ex} (w oparciu, o którą możemy wyznaczyć współczynnik aktywności), nadmiarową energię całkowitą E^{ex} oraz nadmiarowe ciśnienie p^{ex} [33]

$$\frac{A^{\text{ex}}}{Nk_B T} = -K^2 \eta \left[8 \frac{(1+K\eta)^2}{(1-2K\eta)^4} + \frac{(2-K\eta)^2}{(1+K\eta)^4} \right], \quad 19$$

$$\frac{E^{\text{ex}}}{Nk_B T} = -3K^2 y, \quad 20$$

$$\frac{p^{\text{ex}}}{Nk_B T} = K^2 \eta \left[8 \frac{(1+K\eta)^2}{(1-2K\eta)^4} + \frac{(2-K\eta)^2}{(1+K\eta)^4} \right] - 3Ky, \quad 21$$

gdzie czynnik upakowania dany jest wyrażeniem $\eta = \pi \rho d^3 / 6$, a moc dipolowa $y = 4\pi \rho \mu / 9k_B T$. Parametr K jest rozwiązaniem równania

$$3y = \left[8 \frac{(1+K\eta)^2}{(1-2K\eta)^4} + \frac{(2-K\eta)^2}{(1+K\eta)^4} \right]. \quad 22$$

Podając za Liu i współpracownikami [34], MSA dla cieczy polarnej sprowadza się do rozwiązania równania nieliniowego **23** z jedną niewiadomą b_2

$$\frac{\beta_3^2}{\beta_6^4} - \frac{\beta_6^2}{\beta_{12}^4} = \frac{4\pi}{3} \rho^* \mu^{*2} \quad 23$$

gdzie $\beta_3=1+b_2/3$, $\beta_6=1+b_2/6$, $\beta_{12}=1+b_2/12$. Powyższe równanie można rozwiązać metodą iteracyjną Newtona. Parametr b_2 jest odpowiedzialny za oddziaływania dipol-dipol i jest zdefiniowany wzorem

$$b_2 = 2\pi\rho \int_1^{\infty} \left(\frac{h_{dd}}{r} \right) dr \quad 24$$

w którym h_{dd} jest całkowitą funkcją korelacyjną oddziaływań dipol-dipol. Energia potencjalna, u_{MSA}^{dd} , dla modelu cieczy polarnej w metodzie MSA jest dana wyrażeniem

$$\frac{u_{MSA}^{dd}}{Nk_B T} = -\frac{2}{3} \mu^{*2} b_2 \quad 25$$

W przypadku nieco bardziej złożonego modelu cieczy polarnej, tj. dipolowego Yukawy, energia swobodna może zostać zapisać jako suma dwóch niezależnych składowych. Pierwsza z nich jest związana z potencjałem Yukawy A_Y^{MSA} , a druga z oddziaływaniami dipolowymi A_{DY}^{MSA} . Energia swobodna dla części dipolowej może być aproksymowana energią obliczoną z MSA dla sztywnych kul z punktowym dipolem

$$\frac{A_{DY}^{MSA}}{Nk_B T} \approx \frac{A_{DHS}^{MSA}}{Nk_B T} \quad 26$$

W oparciu o wartość energii swobodnej możemy obliczyć współczynnik aktywności zgodnie z równaniem

$$\ln \gamma = \int_0^{\rho} \frac{z^{ex}}{\rho} d\rho + z^{ex}, \quad 27$$

gdzie z^{ex} jest nadmiarowym współczynnikiem ściśliwości, który można obliczyć metodą wiralną $z_{DY,v} = -\frac{3}{\eta} y \xi$ lub energii swobodnej $z_{DY,A} = \frac{3}{\eta} l(y) - \frac{3}{\eta} y \xi$. Z uwagi na fakt, iż w zależności od tego, jaki model obliczeń zastosujemy, otrzymuje się dwa różne wyrażenia opisujące z^{ex} . Kronome, Liszi oraz Szalai (KLS) [35], podobnie

jak uczynili to Carnahan i Starling dla modelu HS [36], zaproponowali połączenie tych dwóch wyrażeń i obliczenia współczynnika ściśliwości w proporcjach odpowiednio 1/3 i 2/3. Przybliżenie KLS można zastosować do oszacowania energii swobodnej dla modelu cieczy STM, DY oraz DHS.

Mieszanina sztywnych kul z punktowym momentem dipolowym i punktowym ładunkiem jest określana jako nieprymitywny model elektrolitu (NP). Równania MSA dla modelu NP (NPMSA) po raz pierwszy zostały przedstawione przez Bluma i Wei [37], a następnie przez Bluma i Høyla [30], Fawcetta [38] oraz Li i współpracowników [39]. Rozwiązaniem NPMSA jest układ trzech równań nieliniowych.

$$\begin{cases} a_1^2 + a_2^2 = d_o^2 \\ \frac{a_1 b_1}{2} + a_2 \beta_3 = d_o \Delta A_n \\ \frac{b_1^2}{4} + \beta_3^2 = \Delta^2 (y_1^2 + A_n^2) \end{cases} \quad 28$$

gdzie

$$A_n = d_2 - \frac{d_o b_1 \Lambda}{2\Delta} \quad 29$$

$$a_1 = \frac{\Delta - 2\beta_6 D_f}{2D_f^2} \quad 30$$

$$a_2 = \frac{b_1 \left(\frac{\Delta}{2} + \beta_3 D_f \right)}{2D_f^2 \beta_6} \quad 31$$

$$\Delta = \frac{b_1^2}{4} + \beta_6^2 \quad 32$$

$$D_f = \frac{1}{2} \left[\beta_6 (1 + b_0) - \frac{b_1^2}{12} \right] \quad 33$$

$$\Lambda = \frac{1}{2} (1 + b_0) + \frac{\beta_6}{6} \quad 34$$

w których

$$\beta_3 = 1 + \frac{b_2}{3} \quad 35$$

$$\beta_6 = 1 - \frac{b_2}{6} \quad 36$$

$$\beta_{12} = 1 + \frac{b_2}{12} \quad 37$$

$$y_1 = \frac{\beta_6}{\beta_{12}} \quad 38$$

oraz

$$d_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \mu_i^2}{3\varepsilon_0 k_B T}} \quad 39$$

$$d_0 = \sqrt{\frac{e^2 d_i \sum_{i=1}^n \rho_i z_i^2}{3\varepsilon_0 k_B T}} \quad 40$$

natomiast d_i jest średnicą cząsteczki. W oparciu o obliczone wartości parametrów b_0 , b_1 i b_2 można uzyskać nadmiarową energię potencjalną układu u^{ex} , energię swobodną A^{ex} ciśnienie p^{ex} oraz współczynnik ściśliwości z^{ex}

$$u^{\text{ex}}_{\text{NPMSA}} = \frac{k_B TV}{4\pi d_i^3} (d_0^2 b_0 - 2d_2 d_0 b_1 - 2b_2 d_2^2) \quad 41$$

$$A^{\text{ex}}_{\text{NPMSA}} = -\frac{k_B TV}{4\pi d_i^3} \left(-\frac{d_0^2 b_0}{d_i^3} + \frac{2d_2 d_0 b_1}{d_i^3} + J' \right) \quad 42$$

$$J' = \left(\frac{\beta_6}{D_f} - 2 - a_1 \right)^2 \frac{1}{d_i^3} + 2d_1 b_1^2 \left[\frac{[\beta_3 + a_1(3\Lambda - 2D_f)]^2}{\Delta^2 d_i^4} \right] \quad 43$$

$$+ 4 \left[\left[\beta_3^2 + \frac{d_1 b_1 a_2 (3\Lambda - 2D_f)}{2d_i} \right] \frac{1}{\Delta} - 1 \right]^2 \frac{1}{d_i^3} + \frac{2}{d_i^3} \left[\frac{b_2}{\beta_{12}} \left(1 - \frac{b_2}{24} \right) \right]^2$$

$$p^{\text{ex}}_{\text{NPMSA}} = \frac{u^{\text{ex}}_{\text{NPMSA}} - A^{\text{ex}}_{\text{NPMSA}}}{V} \quad 44$$

$$z^{\text{ex}}_{\text{NPMSA}} = \frac{\rho_{\text{NPMSA}}^{\text{ex}} V}{RT} \quad 45$$

2.3 Teoria zaburzeń

Innym podejściem do obliczania parametrów termodynamicznych, w tym także współczynników aktywności, jest teoria zaburzeń (PT od ang. Perturbation Theory). Metoda ta bazuje na rozwinięciu w szereg określonej wielkości fizycznej lub matematycznej względem pewnego parametru zwanego zaburzeniem.

$$U = U_0 + \sum_{n=1}^k \lambda^n U_n^n \quad 46$$

gdzie λ określa zaburzenie, U pewną wielkość fizyczną, a U_0 wielkość fizyczną niezaburzoną.

Jednymi z pierwszych autorów, którzy z powodzeniem opracowali teorię zaburzeń dla modelu cieczy, byli Barker i Henderson [40]. Rozwinęli oni potencjał opisujący oddziaływania między molekułami na dwa człony (zgodnie z równaniem 46).

$$u(r) = u_0(r) + \lambda u_1(r) \quad 47$$

gdzie $u_0(r)$ jest potencjałem układu referencyjnego, który znamy, natomiast $u_1(r)$ jest potencjałem perturbacyjnym. Energia swobodna układu N molekuł, między którymi występuje potencjał określony równaniem 47 wyraża się wzorem

$$A = k_B T \ln(Z) \quad 48$$

gdzie

$$Z = \int e^{-\beta \sum_{i<j} u_{ij}} dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad 49$$

jest funkcją rozdziału, a $\beta=1/k_B T$. Rozwijając w szereg Taylora funkcję A wobec parametru zaburzenia λ otrzymamy następujące wyrażenie:

$$A = A_0 + \lambda \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} + \frac{1}{2} \lambda^2 \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} + \dots \quad 50$$

Pierwszy człon w tym wyrażeniu odpowiada potencjałowi niezaburzonemu u_0 . Wyznaczenie drugiego i dalszych członów jest bardziej skomplikowane i wymaga

przyjęcia następujących założeń: szereg musi być szybko-zbieżny oraz rozpatrywany jest układ sztywnych kul. Wówczas pochodna po zaburzeniu z funkcji danej równaniem **48** jest następująca:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right) &= -\frac{k_B T}{Z} \int \exp\left(-\beta \sum_{i < j} u_{ij}\right) \left[-\beta \sum_{i < j} u_{ij}\right] dr_1 dr_2 \dots dr_N \\
 &= \frac{1}{2} N(N-1) \frac{1}{Z} \int \exp\left(-\beta \sum_{i < j} u_{ij}\right) u_1(r_{12}) dr_1 dr_2 \dots dr_N \\
 &= \frac{1}{2} N \rho^2 \iint g(r_{12}) u_1(r_{12}) dr_1 dr_2 \\
 &= \frac{1}{2} N \rho \int u_1(r) g(r) dr
 \end{aligned}
 \tag{51}$$

Jak widać z powyższej analizy, pochodna ta jest funkcją potencjału zaburzającego $u_1(r)$ oraz funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ (RDF od ang. Radial Distribution Function), której charakterystykę i właściwości przedstawione są w części pracy dotyczącej struktury układów polarnych i roztworów elektrolitów.

W przypadku, gdy szereg **50** jest szybko-zbieżny, można założyć, podobnie jak uczynili to Barker i Henderson [41], że $g(r) = g_{HS}(r)$. Jednak jest to tylko przybliżenie, które dobrze charakteryzuje zachowanie się układów o niskich gęstościach. Nieco innym podejściem charakteryzuje się teoria opracowana przez Weeks, Candra i Andersona (teoria WCA) [42], według której funkcję rozkładu radialnego przedstawia się jako:

$$g(r) = g_{HS}(r) \exp\left(\frac{u_{HS}(r) - u(r)}{k_B T}\right)
 \tag{52}$$

Jeśli szereg jest szybko-zbieżny do zera, wówczas kolejne człony zaburzające powinny dawać niewielki wkład do całkowitej energii układu.

Barker i Henderson podali także rozwiązanie dla dalszych członów poprzez kolejne różniczkowanie funkcji A . Uzyskana w ten sposób funkcja A zawiera trój- i czteroczłonowe funkcje radialne. Obliczenie całki z takiej funkcji jest skomplikowane. Chcąc obejść problem całki te poddano parametryzacji, uzyskując człony będące funkcjami gęstości i średnicy cząsteczek [47,43]

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = -\frac{9}{16} \frac{y^2}{\eta} I_6, \quad 53$$

gdzie A_2 to drugi człon perturbacyjny, a całka I_6 dana jest wzorem

$$I_6 = \int_0^\infty \frac{h(r)}{r^4} dr. \quad 54$$

Rozpatrywanie kolejnych członów perturbacyjnych musi prowadzi do coraz to bardziej złożonych funkcji, które podobnie jak dla drugiego członu zostały uproszczone do postaci

$$\frac{A_3}{Nk_B T} = -\frac{9}{32} \frac{y^3}{\eta} I_{ddd} \quad 55$$

$$I_{ddd} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_1-r_3|}^{|r_1+r_3|} \frac{(1 + \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3)}{r_1^2 r_2^2 r_3^2} \times h(r_1, r_2, r_3) dr_1 dr_2 dr_3, \quad 56$$

gdzie $h(r_1, r_2, r_3)$ jest trójczłonową funkcją korelacyjną, a kąty $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ są zawarte pomiędzy trzema cząstkami.

Tak uzyskane wyrazy perturbacyjne mają jedną wadę, mianowicie podstawione do równania **50** nie tworzą szeregu szybko-zbieżnego. Problem ten można ominąć stosując przybliżenie Padé, które polega na przedstawieniu powyższych członów perturbacyjnych w postaci [44]

$$\frac{A^{ex}}{Nk_B T} = \frac{A_2/Nk_B T}{1 - A_3/A_2}. \quad 57$$

Biorąc pod uwagę powyższą zależność, energia potencjalna i energia swobodna mogą być zapisane następująco:

$$\frac{u_{PT}^{dd}}{Nk_B T} = \frac{u_2^{dd} + u_3^{ddd} - 2u_2^{dd} \left(\frac{A_3^{ddd}}{A_2^{dd}} \right)}{\left(1 - \frac{A_3^{ddd}}{A_2^{dd}} \right)^2} \quad 58$$

$$\frac{A^{dd}}{Nk_B T} = \frac{A_2^{dd}/Nk_B T}{1 - A_3^{ddd}/A_2^{dd}} \quad 59$$

w których

$$\frac{u_2^{dd}}{Nk_B T} = -\frac{4\pi}{3} \mu^{*4} \rho^* I_{dd} \quad 60$$

$$\frac{u_3^{ddd}}{Nk_B T} = -\frac{12\pi^2}{27} \mu^{*6} \rho^{*2} I_{ddd} \quad 61$$

$$\frac{A_2^{dd}}{Nk_B T} = -\frac{2\pi\rho\mu^4}{3d^3(4\pi\epsilon_0 k_B T)^2} I_{dd} \quad 62$$

$$\frac{A_3^{ddd}}{Nk_B T} = \frac{4\pi^2 \rho^2 \mu^6}{27d^3(4\pi\epsilon_0 k_B T)^3} I_{ddd} \quad 63$$

$$I_{dd} = \frac{1 + 0,18158\rho d^3 - 0,11467\rho^2 d^6}{3(1 - 0,49303\rho d^3 + 0,06293\rho^2 d^6)} \quad 64$$

$$I_{ddd} = \frac{5(1 + 1,12754\rho d^3 + 0,56192\rho^2 d^6)}{24(1 - 0,05495\rho d^3 + 0,13332\rho^2 d^6)} \quad 65$$

gdzie μ^{*2} jest kwadratem zredukowanego momentu dipolowego i dany jest wyrażeniem

$$\mu^{*2} = \left(\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r d_s^3 k_B T} \right) \quad 66$$

W przypadku rachunku zaburzeń dla potencjału dipolowego Yukawy (DY) u_Y jest potencjałem odniesienia, a oddziaływania dipol-dipol u_D traktowane są jako zaburzenie układu. W modelu Stockmayera układem referencyjnym jest potencjał L-J, u_{LJ} , natomiast jako zaburzenie potraktowano oddziaływania potencjalne pomiędzy dwoma dipolami [41].

Metoda perturbacyjna dla roztworów elektrolitów została opracowana między innymi przez Barkera i Hendersona [40]. W metodzie tej układ sztywnych kul jest układem referencyjnym. Podając za Congiem i współpracownikami [45] wzór na energię swobodną dla nieprymitywnego modelu elektrolitu możemy zapisać

$$A - A^{id} = A^{HS} + A^{cc} + A^{cd} + A^{dd} \quad 67$$

w którym człon A^{dd} jest zdefiniowany równaniem **59**, a A^{HS} jest energią swobodną układu sztywnych kul obliczoną z równania **68** [46]

$$\frac{A^{HS}}{Nk_B T} = \frac{6}{\pi\rho} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2 - \zeta_2^3 / \zeta_3^2}{1 - \zeta_3} + \frac{\zeta_2^3 / \zeta_3^2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \ln(1 - \zeta_3) - \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad \mathbf{68}$$

w którym $\zeta_l = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i d_i^l$ dla $l = (0, 1, 2, 3)$. Człon A^{cc} jest obliczany, podobnie jak uczynili to Blum i Høye [47], z zależności

$$\frac{A^{cc}}{Nk_B T} = \frac{\Delta u}{\rho k_B T} + \frac{\Gamma^3}{3\pi\rho} \quad \mathbf{69}$$

w której

$$\Delta u = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\Gamma \sum_i \rho_i z_i^2 / (1 + \Gamma d_i) + \frac{2\pi P_n^2 \Omega}{2\Delta} \right] \quad \mathbf{70}$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_n \rho_n z_n d_n / (1 + \Gamma d_n) \quad \mathbf{71}$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_k \rho_k d_k^3 / (1 + \Gamma d_k) \quad \mathbf{72}$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \sum_k \rho_k d_k^3 \quad \mathbf{73}$$

$$\alpha^2 = \frac{4\pi e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad \mathbf{74}$$

Parametr Γ jest rozwiązaniem równania MSA dla nieprymitywnego modelu elektrolitu

$$2\Gamma = \alpha \left\{ \sum_i \rho_i \left[\left(z_i - \frac{\pi P_n d_i^2}{2\Delta} \right) / (1 + \Gamma d_i) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad \mathbf{75}$$

W przypadku gdy w rozpatrywanym układzie wszystkie cząsteczki mają taką samą średnicę, wówczas człon P_n w równaniu **75** jest równy zero, a całe wyrażenie upraszcza się do postaci

$$2\Gamma = \alpha \left\{ \sum_i \rho_i \left[\frac{z_i}{1 + \Gamma d_i} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad \mathbf{76}$$

Kolejny człon perturbacyjny zdefiniowany jest następująco

$$\frac{A^{cd}}{Nk_B T} = \frac{A_2^{cd} / Nk_B T}{1 - A_3^{cdd} / A_2^{cd}} \quad 77$$

w którym

$$\frac{A_2^{cd}}{Nk_B T} = \frac{-3\kappa^2 y I^{cd}}{8\pi\rho d_i}, \quad 78$$

$$\frac{A_3^{cdd}}{Nk_B T} = \frac{9\kappa^2 y^2 I^{cdd}}{8\pi\rho d_i} [3I^{cdd} - 1,21551I^{cd}], \quad 79$$

gdzie

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\rho \sum_i x_i z_i^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}, \quad 80$$

$$y = \frac{4\pi\rho \sum_i x_i \mu_i^2}{9(4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T)}. \quad 81$$

Energię potencjalną obliczamy korzystając z równania

$$u = u^{cc} + u^{cd} + u^{dd} \quad 82$$

w którym człon u^{cc} i u^{dd} są zdefiniowane równaniami odpowiednio **70** oraz **58**, a u^{cd} wyraża się wzorem

$$\frac{u^{cd}}{Nk_B T} = \frac{u_2^{cd} + u_3^{cdd} - 2u_2^{cd} (A_3^{cdd} / A_2^{cd})}{(1 - A_3^{cdd} / A_2^{cd})^2} \quad 83$$

gdzie

$$\frac{u_2^{cd}}{Nk_B T} = -\frac{4\pi}{3} x_D \mu^{*2} \rho^* z^{*2} I^{cd} \quad 84$$

$$\frac{u_3^{cdd}}{Nk_B T} = \frac{16\pi^2}{9} x_D^2 \mu^{*4} \rho^* z^{*2} I^{cdd} \quad 85$$

$$z^{*2} = \left(\frac{e^2 z_i^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r d_i k_B T} \right) \quad 86$$

w których x_D jest ułamkiem molowym cieczy polarnej, d_s średnicą cząsteczek polarnych, a d_i średnicą jonów.

Teorie oparte na rozwiązaniu równania OZ oraz na rachunku zaburzeń nie są jedynymi teoriami stosowanymi do opisu własności układów skondensowanych i heterogenicznych. Obecnie popularna staje się teoria oparta funkcjonałe gęstości DFT (od ang. Density-Functional Theory) [48-51].

2.4 Właściwości strukturalne - funkcja rozkładu radialnego

Konfiguracja, w której znajduje się układ, zdefiniowana jest przez prawdopodobieństwo termodynamiczne

$$P(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j \dots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \dots d\mathbf{r}_N = \frac{\exp(-\beta u[\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j \dots \mathbf{r}_N]) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \dots d\mathbf{r}_N}{Z} \quad 87$$

gdzie $\beta=1/k_B T$, Z jest dane równaniem **49**, a $P(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j \dots \mathbf{r}_N)$ określa prawdopodobieństwo znalezienia i -tej cząstki w $d\mathbf{r}_i$, j -tej cząstki w $d\mathbf{r}_j$ itd. W przypadku gdy, chcemy określić prawdopodobieństwo znalezienia tylko dwóch cząstek (i -tej i j -tej) równanie **87** wyraża się następująco

$$P(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{\int \dots \int \exp(-\beta u[\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j \dots \mathbf{r}_N]) d\mathbf{r}_k d\mathbf{r}_l \dots d\mathbf{r}_N}{Z} \quad 88$$

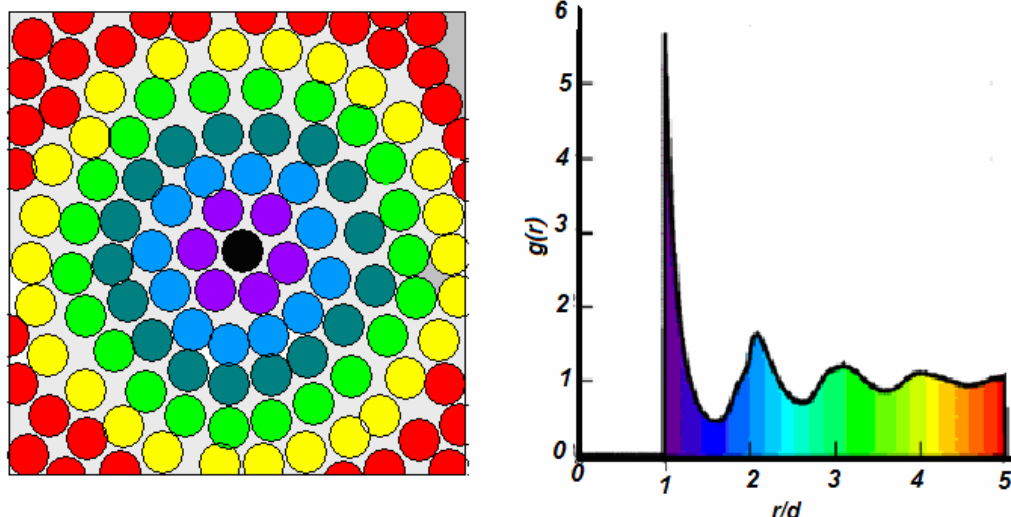
Funkcja, która łączy makroskopowe własności termodynamiczne układu z jego strukturą nazywa się funkcją rozkładu radialnego RDF (od ang. Radial Distribution Function) i dla dowolnego układu można wyrazić ją równaniem

$$g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} P(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad 89$$

lub po podstawieniu równania **87** do **89**

$$g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int \exp(-\beta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l \dots \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_k d\mathbf{r}_l \dots d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int \exp(-\beta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_l d\mathbf{r}_m \dots d\mathbf{r}_N} \quad 90$$

w którym \mathbf{r}_i oraz \mathbf{r}_j są współrzędnymi cząsteczki centralnej oraz jednej z otaczających ją cząsteczek (**rys. 2**).



Rys. 2 Idea funkcji rozkładu radialnego

Dalsze rozważania dotyczące funkcji rozkładu radialnego dla modelu sztywnych kul przedstawię za Ben-Naimem [52]. Równanie 90 można rozwinąć w szereg Taylora względem gęstości, uzyskując tzw. wirialną postać funkcji rozkładu radialnego

$$g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \exp(-\beta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)) (1 + B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\rho + C(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\rho^2 + \dots) \quad 91$$

w którym współczynniki $B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, $C(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ są tak zwanymi funkcjami Mayera i nie zależą od gęstości układu.

W przypadku, gdy rozważanym układem jest gaz idealny, reprezentowany przez punktowe cząsteczki, między którymi nie występują oddziaływania potencjalne, wówczas równanie 90 upraszcza się do postaci

$$g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int d\mathbf{r}_k d\mathbf{r}_l \dots d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \dots d\mathbf{r}_N} \quad 92$$

Całkując równanie 92 otrzymamy wyrażenie

$$g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{V^{N-2}}{V^N} \quad 93$$

Korzystając z zależności $\rho = N/V$ oraz tego, że $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, możemy zapisać powyższe równanie w postaci

$$g(r) = 1 - \frac{1}{N} \quad 94$$

Z równania **94** wynika, że gdy $N \rightarrow \infty$, funkcja rozkładu radialnego dąży do jedności.

$$\lim_{N \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad 95$$

Konsekwencją braku oddziaływań pomiędzy molekułami jest ich równomierne rozmieszczone w układzie.

Jeżeli rozważanym medium jest rozrzedzony gaz $\rho \rightarrow 0$, w którym energia potencjalna pomiędzy dwiema cząsteczkami wynosi $u(r)$ funkcję RDF możemy ograniczyć do pierwszego wyrazu równania **91**

$$g(r) = \exp(-\beta u(r)) \quad 96$$

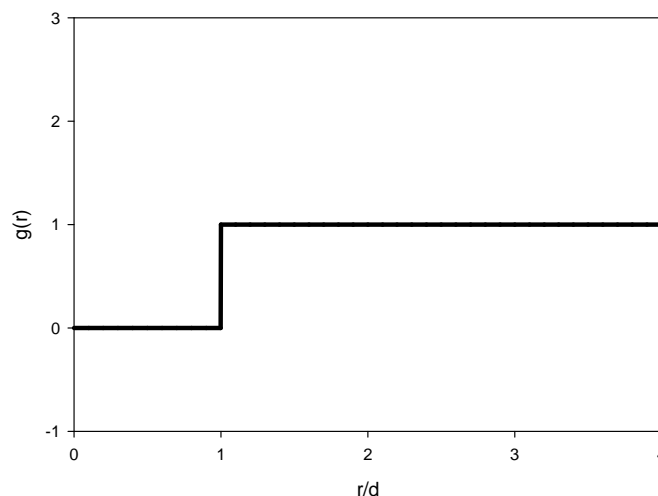
W przypadku układu sztywnych kul potencjał $u(r)$ będzie wynosił

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r \geq d \end{cases} \quad 97$$

a funkcja g

$$g(r) = \begin{cases} 0 & r < d \\ 1 & r \geq d \end{cases} \quad 98$$

którą można przedstawić na wykresie następująco



Rys. 3 Przebieg funkcji g przy $\rho \rightarrow 0$ dla modelu sztywnych kul.

Równanie **96** możemy uzyskać także korzystając z równania **90**, gdy ograniczymy rozważania do układu dwóch cząsteczek. Zakładając, iż rozważamy układ rozrzedzony, w którym $g(r)$ określa RDF dla dowolnie bliskich molekuł, a $g(\infty)$ dla odległości między cząsteczkowej przy dążącej do nieskończoności

$$g(r) = \frac{2}{\rho^2} \frac{\exp(-\beta u(r))}{Z} \quad \mathbf{99}$$

$$g(r \rightarrow \infty) = \frac{2}{\rho^2} \frac{\exp(-\beta u(r \rightarrow \infty))}{Z} \quad \mathbf{100}$$

w którym Z oznacza całkę konfiguracyjną dla układu dwóch cząstek znajdujących się w objętości V . Stosunek funkcji rozkładu radialnego dla tych dwóch przypadków wyraża się następująco

$$\frac{g(r)}{g(\infty)} = \frac{\exp(-\beta u(r))}{\exp(-\beta u(r \rightarrow \infty))} \quad \mathbf{101}$$

W przypadku gazu rozrzedzonego odległości pomiędzy cząsteczkami są duże, stąd można przyjąć z pewnym przybliżeniem, że energia potencjalna pomiędzy nimi jest bliska zeru, uzyskujemy zatem

$$\frac{g(r)}{g(\infty)} = \exp(-\beta u(r)) \quad \mathbf{102}$$

Funkcja $g(\infty)$ w przypadku niewielkich gęstości jest bliska jedności, co przy takim założeniu prowadzi do równania **96**. Fakt ten, iż w obu przypadkach uzyskujemy jednakowe wyrażenia na RDF w oparciu tylko o potencjał pomiędzy dwiema cząsteczkami świadczy o tym, że na funkcję rozkładu radialnego dla układu rozcieńczonego gazu najistotniejszy wpływ ma potencjał pomiędzy tymi dwiema cząsteczkami [53].

Rozważając nieco gęstszy układ, rozwinięcie **91** można ograniczyć do drugiego wyrazu

$$g(r) = \exp(-\beta u(r))(1 + B(r)\rho) \quad \mathbf{103}$$

w którym funkcja $B(r)$ uwzględnia oddziaływania między trzema cząsteczkami

$$B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \int_V f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_3) f(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 \quad 104$$

a funkcje $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_3)$ oraz $f(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_3)$ mają postać

$$f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_3) = \exp[-\beta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_3)] - 1 \quad 105$$

$$f(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_3) = \exp[-\beta u(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_3)] - 1 \quad 106$$

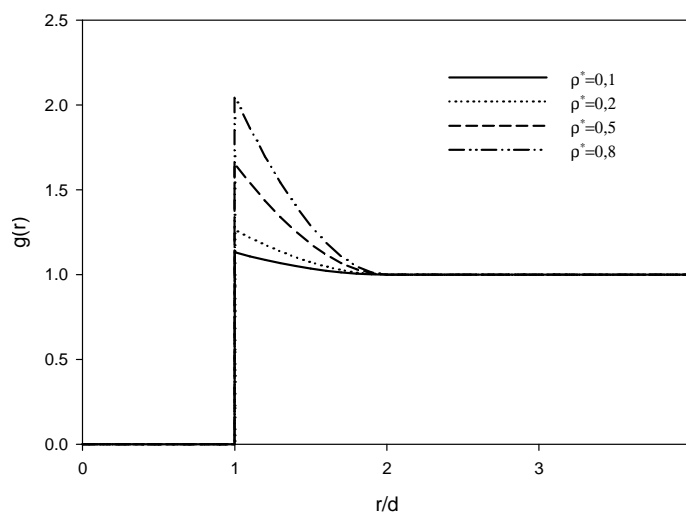
są tak zwanymi funkcjami Mayera.

Dla układu sztywnych kul rozwiązanie funkcji $B(r)$ jest dobrze znane w literaturze [54] i wyraża się równaniem

$$B(r) = \frac{4\pi d^3}{3} \left[1 - \frac{3r}{4d} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{d} \right)^3 \right] \quad 107$$

Podstawiając to wyrażenie do **103** otrzymamy na RDF następującą zależność:

$$g(r) = \begin{cases} 0 & \text{dla } r < d \\ 1 + \rho \frac{4\pi d^3}{3} \left[1 - \frac{3r}{4d} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{d} \right)^3 \right] & \text{dla } d < r < 2d \\ 1 & \text{dla } r > 2d \end{cases} \quad 108$$



Rys. 4 Wpływ gęstości zredukowanej na przebieg przykładowych funkcji g obliczonych z równania 107

Z powyższego wykresu wynika, że wraz ze wzrostem gęstości układu średnie prawdopodobieństwo napotkania cząsteczki sąsiedniej w odległości radialnej $d < r < 2d$ wzrasta proporcjonalnie do gęstości, natomiast maleje ze wzrostem odległości.

Ta prosta teoria niezbyt dobrze oddaje zachowanie się układu dla dużych gęstości, gdzie obserwuje się liczne maksima przy odległości 2, 3, a nawet 4 średnic. Dlatego w przypadku opisu fazy skondensowanej (cieczy) stosuje się teorie bardziej złożone. Współczesne metody określania struktury układów bazują na równaniu Orsteina-Zenicke'a, z którego możemy obliczyć RDF poprzez zależność

$$g(r) = h(r) + 1$$

109

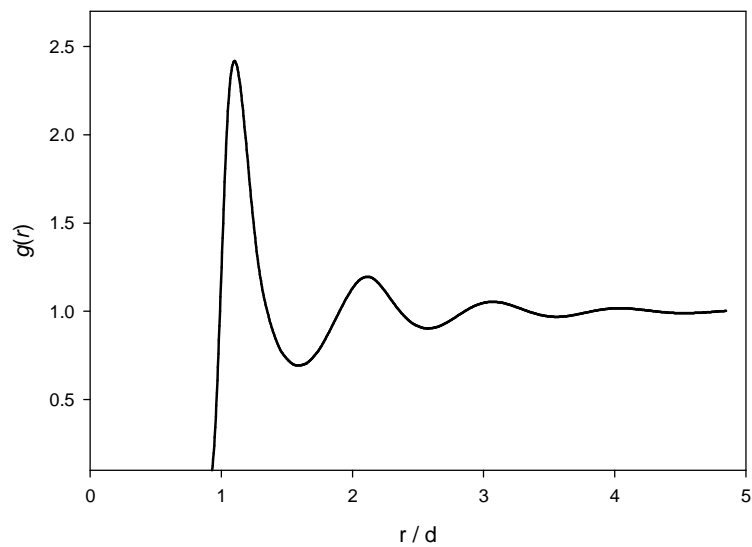
gdzie funkcja $h(r)$ jest zdefiniowana równaniem 11. Wyniki uzyskiwane za pomocą tej metody dla układów o znacznej gęstości wykazują liczne obszary zwiększonego prawdopodobieństwa napotkania cząstki w głębi roztworu, co jest zgodne z danymi eksperymentalnymi [55] i wynikami symulacji komputerowych.

Model sztywnych kul choć w prosty sposób tłumaczy wiele istotnych zagadnień dotyczących układów gazowych o dużym stopniu rozrzedzenia, niezbyt dobrze oddaje własności układów skondensowanych. W bardziej realistycznych modelach uwzględnia się tzw. miękki potencjał, który pozwala zbliżyć się cząsteczkom na odległość mniejszą niż suma ich promieni. Efekt ten uwzględnia częściowe przenikanie chmur elektronowych obu molekuł.

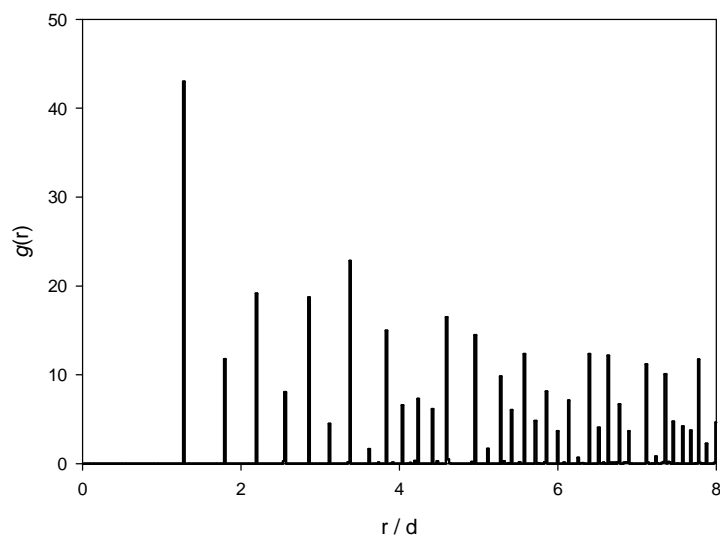
Struktura cieczy jest strukturą przejściową pomiędzy układem gazowym, a krystalicznym. Oznacza to, że cząsteczki cieczy będą wykazywać większe uporządkowanie niż w gazie. Na wykresie funkcji radialnej (**rys. 5**) widoczne jest, prócz charakterystycznego przebiegu krzywej jak dla gazu (**rys. 4**), kilka względnie dużych prawdopodobieństw napotkania cząsteczki sąsiedniej w odległościach od 1 do 3 średnic. Maksima te gwałtownie maleją wraz z odległością. Funkcja rozkładu radialnego z wyjątkiem sztywnych kul, wykazuje zależność temperaturową. Przy wysokich temperaturach zwiększa się szybkość ruchów termicznych w układzie. Prowadzi to do bardziej chaotycznej struktury, co może spowodować obniżenie się ekstremów widocznych na **rys. 5**. W granicznym przypadku, gdy $T \rightarrow \infty$ wówczas $u(r)/k_B T$ dąży do zera, a zatem zgodnie z równaniem 91 dla takiego układu $g(r)=1$.

Odmienne przedstawia się RDF dla ciał krystalicznych (**rys. 6**). Różni się ona od rozkładu radialnego cieczy obecnością ostrych maksimów. Pomiędzy

poszczególnymi maksimami RDF ma wartość równą zero. Maksima te związane są z faktem, iż położenia cząsteczek w strukturze krystalicznej są ściśle określone, co bezpośrednio wpływa na to, że RDF nie dąży do jedności wraz ze wzrostem r/d .



Rys. 5 Przykładowa funkcja rozkładu radialnego dla cieczy



Rys. 6 Przykładowa funkcja rozkładu radialnego dla układów krystalicznych

2.5 Symulacje komputerowe

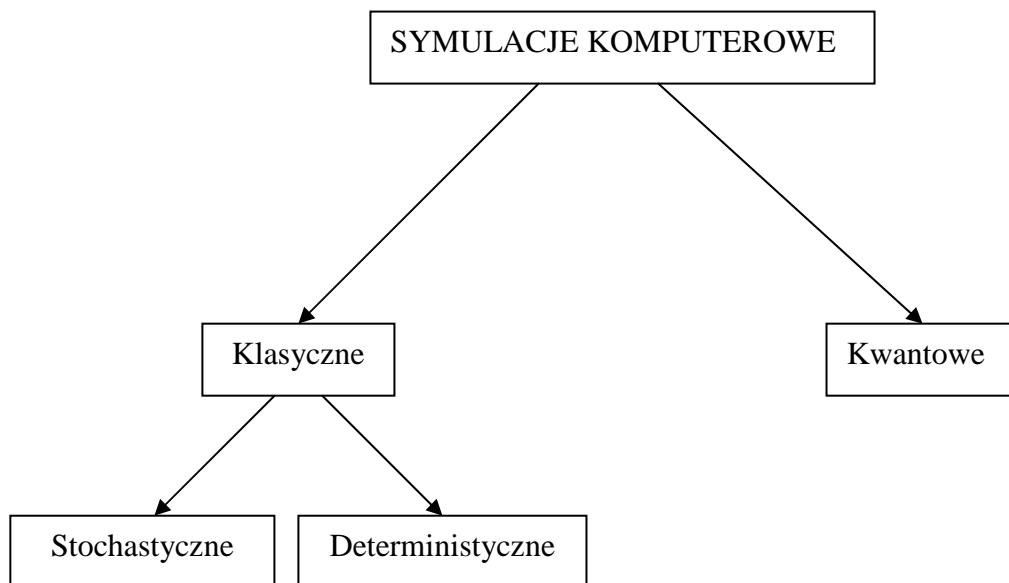
Jedną z metod służących do obliczania współczynników aktywności są symulacje komputerowe. Techniki symulacji komputerowych polegają na wykorzystaniu modelu matematycznego, bądź fizycznego w celu odtworzenia określonego zjawiska - procesu. Poprzez model matematyczny należy rozumieć zbiór zasad i korelacji, na podstawie których można przeprowadzić określony proces. Według McHaneya głównym zadaniem symulacji komputerowych jest nie tylko odtwarzanie zachowania rzeczywistości, ale co ważniejsze „przepowiadanie” przyszłości [56]. Poprzez „przepowiadanie przyszłości” McHaney rozumie metodę badawczo-naukową, która przy uwzględnieniu określonych efektów będzie w stanie wytłumaczyć i przewidzieć pewne zjawiska.

Inną ważną zaletą symulacji komputerowych jest fakt, iż możemy wyeliminować przybliżenia, które w dużej liczbie przypadków należy zastosować aby rozwiązać analitycznie dany problem matematyczny, fizyczny czy chemiczny. Symulacje komputerowe omijają ten problem, gdyż umożliwiają numerycznie rozwiązać analizowane zagadnienie. Numeryczne rozwiązywanie zagadnień ma jeszcze jedną ważną zaletę - umożliwia łączenie wielu, nawet złożonych procesów, przy opisie danego zjawiska, co wykracza (przy obecnym stanie wiedzy) daleko poza ramy analitycznych rozważań. Uwzględnienie licznych procesów i związanych z nimi korelacji jest konieczne, gdyż zazwyczaj na dane zjawisko ma wpływ wiele istotnych czynników. Kolejną właściwością symulacji komputerowych jest to, iż w granicznych przypadkach mogą służyć do stwierdzenia słuszności przybliżeń jak i stosowanych modeli [57]. Model jest pewnym systemem założeń i powiązań służących do opisu konkretnego zjawiska najczęściej za pomocą równań matematycznych, gdyż taki zapis umożliwia weryfikację modelu poprzez doświadczenie. W symulacjach komputerowych najczęściej mamy do czynienia z modelem fizycznym, który można zdefiniować jako abstrakcyjny twór odzwierciedlający układ rzeczywisty. Istotą modelowania fizycznego jest wymóg spełniania praw fizyki we wszystkich częściach danego modelu [58].

Jest wiele różnych sposobów klasyfikacji symulacji. Do najczęstszych podziałów można zaliczyć podział według:

- przewidywalności zdarzeń
- upływu czasu
- formy danych wyjściowych
- liczby użytych komputerów.

Jednak najczęściej spotykanym podziałem w fizyce statystycznej jest podział symulacji na dwie podstawowe grupy: kwantowe oraz klasyczne (**rys. 7**). W każdej z wymienionych grup możemy wyróżnić podgrupy, które charakteryzują się specyficznym podejściem.



Rys. 7 Podział symulacji komputerowych w fizyce statystycznej.

Z uwagi na tematykę niniejszej pracy, która dotyczy klasycznych metod symulacyjnych, szczegółowo omówię te, które są przedmiotem niniejszej pracy. W zależności od tego, w jaki sposób zmieniamy wewnętrzną strukturę układu, możemy wyróżnić dwie podstawowe metody: stochastyczne i deterministyczne.

2.5.1 Dynamika molekularna

Rdzeniem metod deterministycznych jest wykorzystanie dynamiki wewnętrznej układu - modelowanie ruchu cząstek. W tym celu należy sformułować równania ruchu, a następnie scałkować je po czasie, by obliczyć żądaną średnią własność A_u układu

$$A_u = (t - t_0)^{-1} \int_{t_0}^t A_u(t) dt \quad 110$$

gdzie $A_u(t)$ jest wielkością obliczaną, t_0 to czas początkowy, a t końcowy.

Klasyczna dynamika molekularna (MD od ang. Molecular Dynamics) jest związana z numerycznym rozwiązywaniem równań ruchu Newtona dla pojedynczej cząsteczki lub układu N molekuł. Ewolucja czasowa układu najczęściej opisywana jest równaniem

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad i=1,2,3 \dots N \quad 111$$

w którym odpowiednio m_i , \mathbf{F}_i , \mathbf{r}_i to masa, siła oraz położenie i -tej cząsteczki. Jest to równanie różniczkowe drugiego rzędu, które po uwzględnieniu faktu, iż

$$\mathbf{a}_i = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad 112$$

oraz po podstawieniu powyższego równania do **111** otrzymujemy wyrażenie definiujące siłę, zgodnie z drugą zasadą dynamiki Newtona. Przy założeniu, że w układzie siłę wypadkową możemy zdefiniować jako

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij} \quad 113$$

gdzie \mathbf{f}_{ij} określa siłę działającą na i -tą cząstkę od cząstki j -tej. Wówczas po scałkowaniu równania **111** otrzymamy wyrażenie na prędkość i -tej cząstki \mathbf{v}_i zgodnie z równaniem

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_{0,i} + \frac{\mathbf{F}_i \Delta t}{m_i} \quad 114$$

w którym $\mathbf{v}_{0,i}$ to prędkość początkowa, a \mathbf{v}_i to prędkość po czasie Δt .

Siły działające między molekułami można wyznaczyć z potencjału występującego pomiędzy cząsteczkami \mathbf{V}_{ij}

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \mathbf{V}_{ij} \quad 115$$

gdzie ∇ jest operatorem gradientu.

W symulacjach komputerowych jedną z najczęściej spotykanych technik całkowania równania 111 jest algorytm Verleta, w którym korzysta się z niewielkich kroków czasowych Δt , by obliczyć nowe wartości położenia i prędkości cząsteczki. Mamy do dyspozycji następujące algorytmy

- algorytm podstawowy

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad 116$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad 117$$

- algorytm prędkościowy

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad 118$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{2m_i} \Delta t \quad 119$$

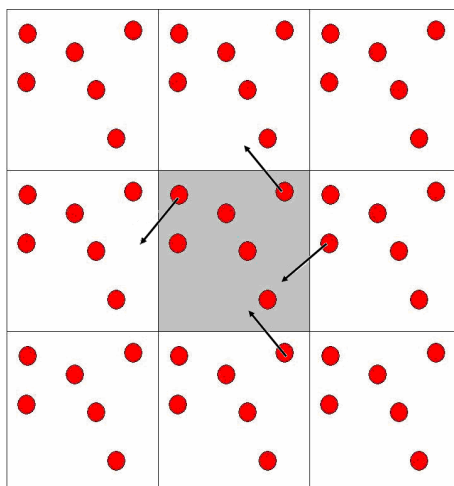
- algorytm przeskokowy

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad 120$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t \quad 121$$

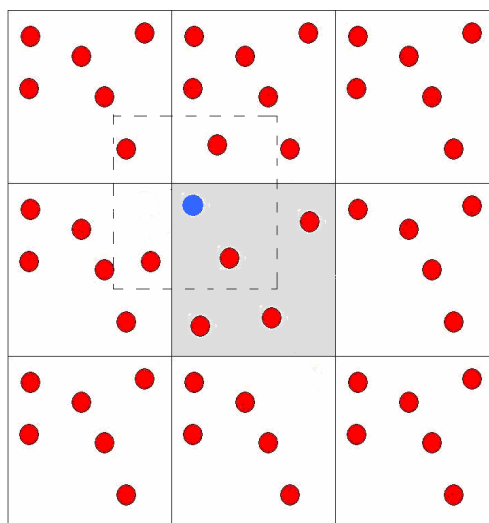
Jeżeli symulacje prowadzona była w boksie o nieprzenikliwych ścianach, wówczas pojawiłyby się dwa niepożądane efekty. Pierwszy z nich to efekt oddziaływań cząsteczki z powierzchnią ściany boks, a drugi to asymetria oddziaływań. Efekt ściany polega na tym, iż cząstki zamiast poruszać się wewnątrz boks symulacyjnego adsorbują się przy jej powierzchni. Spowodowane jest to tym, iż w wyniku zderzenia się ze ścianką boks następuje zmieniona trajektoria ruchu cząstki. Aby zapobiec temu niepożądanemu efektowi, wprowadza się tak zwane okresowe warunki brzegowe, które polegają na otoczeniu boks centralnego jego

replikami oraz nałożenie takich warunków na ściany układu, by te były przenikliwe dla każdej molekuly. Periodyczne warunki brzegowe zapewniają też stałą liczbę cząsteczek znajdujących się w boksie centralnym (na **rys. 8** szary boks). Oznacza to, że w momencie, gdy jedna z cząsteczek opuszcza boks, wówczas z repliki boku wchodzi cząsteczka tego samego typu do boku centralnego.



Rys. 8 Periodyczne warunki brzegowe

Asymetria oddziaływań polega na tym, że wybrana cząstka (na **rys. 9** oznaczona kolorem niebieskim) może znaleźć się w pobliżu ściany boku, co spowoduje, że oddziaływania będą liczone tylko z "jednej strony" cząsteczki - niesymetrycznie. Efekt ten omija się poprzez wprowadzenie wirtualnego boku (linia przerywana), tak by rozważana cząsteczka znalazła się w jego środku. Powyższy mechanizm nazywamy konwencją najbliższego obrazu.



Rys. 9 Konwencja najbliższego obrazu

2.5.2 Metoda Monte Carlo

W metodach stochastycznych podejście jest nieco inne, bazuje ono na fakcie, iż część związaną z prędkością można wyłączyć z analizy. Istotne są same przemieszczenia. W metodzie tej nie mamy do czynienia już, jak to miało miejsce w MD, z pojęciem trajektorii, lecz z pojęciem konfiguracji. Przejście jednej konfiguracji do drugiej odbywa się na sposób losowy. Najbardziej rozpowszechnioną metodą stochastyczną jest metoda Monte Carlo (MC). Nazwa Monte Carlo została wymyślona jako kryptonim badań związanych z rachunkami opartymi na liczbach losowych, prowadzonych między innymi przez von Neumanna, Ulama, Metropolisa i Feynmana w projekcie „Manhattan” w latach 40 XX w. W przypadku metod stochastycznych, obliczana wartość średnia wielkości A_u wynika z rozkładu Boltzmanna

$$\langle A_u \rangle = \frac{\int_{\Omega} A_u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \exp(-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int_{\Omega} \exp(-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N} \quad 122$$

gdzie $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots$ to wektory położenia cząsteczek znajdujących się w boksie, a Ω określa przestrzeń konfiguracyjną. Korzystanie z równania 122 w tej postaci jest mało efektywne, gdyż przy układzie np. 100 cząsteczek otrzymujemy do rozwiązania całkę trzystuwymiarową. Dlatego aby obejść ten problem, stosuje się tzw. próbkowanie istotne. Metoda ta polega na wyborze tych konfiguracji, które zgodnie z rozkładem Boltzmanna, dają "istotny" wkład do energii całkowitej układu.

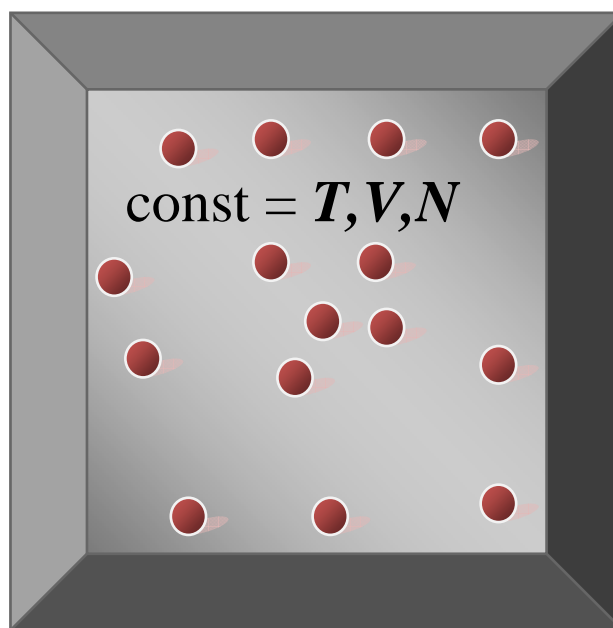
Zarówno symulacje dynamiki molekularnej jak i Monte Carlo mogą być realizowane w różnych warunkach termodynamicznych: izobarycznych, izotermicznych, adiabatycznych itp. W odniesieniu do symulacji komputerowych mówimy wówczas o zespołach statystycznych. Wyróżniamy następujące zespoły:

- mikrokanoniczny (stała energia, liczba cząsteczek oraz objętość)
- kanoniczny (stała liczba cząsteczek, temperatura, objętość)
- izotermiczno-izobaryczny (stała temperatura, ciśnienie, liczba cząsteczek)
- wielki zespół kanoniczny (stała objętość, potencjał chemiczny, temperatura)

W technikach symulacyjnych, prócz metod stochastycznych czy deterministycznych, możemy wyróżnić procedury hybrydowe a więc takie, które łączą w sobie elementy całkowania równań ruchu i korzystania z liczb losowych. Typowym przykładem metod łączonych jest dynamika brownowska. Polega na obliczeniu trajektorii N cząsteczek w oparciu o równania Langevina. W trakcie symulacji równania związane z prędkością są całkowane, natomiast siły są generowane w sposób losowy.

2.5.3 Metoda Monte Carlo dla zespołu kanonicznego

Jak już wcześniej wspomniano symulację Monte Carlo można przeprowadzać w różnych zespołach statystycznych. Typowym dla MC, a zarazem najprostszym zespołem statystycznym jest zespół kanoniczny. W układzie tym stałą mamy liczbę cząsteczek N , temperaturę T oraz objętość boks symulacyjnego V (**rys. 10**) natomiast zmienia się energia potencjalna układu.



Rys. 10 Graficzny model zespołu kanonicznego

Przejście jednej konfiguracji w drugą odbywa się w sposób losowy, poprzez wygenerowanie nowego położenia cząsteczki (tzw. proces Markowa).

Symulacja MC w zespole kanonicznym składa się z następujących etapów:

1. Utworzenie konfiguracji początkowej
2. Obliczenie energii początkowej układu

3. Wylosowanie cząsteczki w celu jej przemieszczenia
4. Obliczenie energii potencjalnej wylosowanej cząsteczki z pozostałymi będącymi w układzie, u_m .
5. Wygenerowanie w sposób losowy nowego położenia cząsteczki zgodnie z wzorami

$$\begin{aligned}x_n &= x_m + 2\Delta x \left(\zeta - \frac{1}{2} \right) \\y_n &= y_m + 2\Delta y \left(\zeta - \frac{1}{2} \right) \\z_n &= z_m + 2\Delta z \left(\zeta - \frac{1}{2} \right)\end{aligned} \quad \mathbf{123}$$

w których odpowiednio x_m, y_m, z_m to stare współrzędne położenia cząsteczki, x_n, y_n, z_n określają współrzędne po przemieszczeniu, $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ to maksymalna wartość, o jaką można zmienić współrzędne położenia, ζ to liczba losowa rzeczywista z przedziału $(0;1)$.

6. Obliczenie energii potencjalnej cząsteczki po przemieszczeniu u_m .
7. Obliczanie prawdopodobieństwa akceptacji z warunku Metropolis'a

$$\text{acc}(\text{konfiguracja stara} \rightarrow \text{nowa}) = \min\left\{1, \exp\left[-(u_n - u_m) / k_B T\right]\right\} \quad \mathbf{124}$$

Z równania **124** wynika, że gdy energia potencjalna przejścia ze starej do nowej konfiguracji jest ujemna, wówczas nowa konfiguracja jest od razu akceptowana (prawdopodobieństwo akceptacji konfiguracji wynosi 1). W przypadku, gdy energia przejścia jest większa od zera, prawdopodobieństwo akceptacji wyraża się wzorem $\exp[-(u_m - u_n) / k_B T]$. By zaakceptować (bądź odrzucić) taką konfigurację, należy wygenerować liczbę losową ζ z przedziału $(0;1)$. Jeśli liczba ta jest mniejsza od obliczonego prawdopodobieństwa, wówczas konfiguracja jest akceptowana, natomiast gdy jest większa nowa konfiguracja ma współrzędne starej.

8. Powrót do kroku 3.
9. Po wykonaniu zadanej liczby cykli obliczane są wartości średnich badanych parametrów termodynamiczno - strukturalnych.

Jak widać z powyższego algorytmu, układ jest kierowany do minimum energetycznego, poprzez akceptowanie korzystnych energetycznie konfiguracji. Konfiguracje o wyższej energii są warunkowo akceptowane zgodnie ze wzorem **124**.

W przypadku symulacji MC w zespole kanonicznym generuje się znaczną liczbę konfiguracji. Liczba ta zależy od rodzaju badanego układu i jego gęstości. Dla typowych symulacji waha się w granicach od 10^7 do 10^8 . Takie liczby konfiguracji najczęściej zapewniają osiągnięcie stanu równowagi, jednak w przypadku bardzo gęstych układów $\rho^* > 0,8$ liczba ta może być niewystarczająca. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku MD, konieczne jest stosowanie periodycznych warunków brzegowych w celu zapobiegnięcia powstawania efektu ściany oraz konwencji najbliższego obrazu.

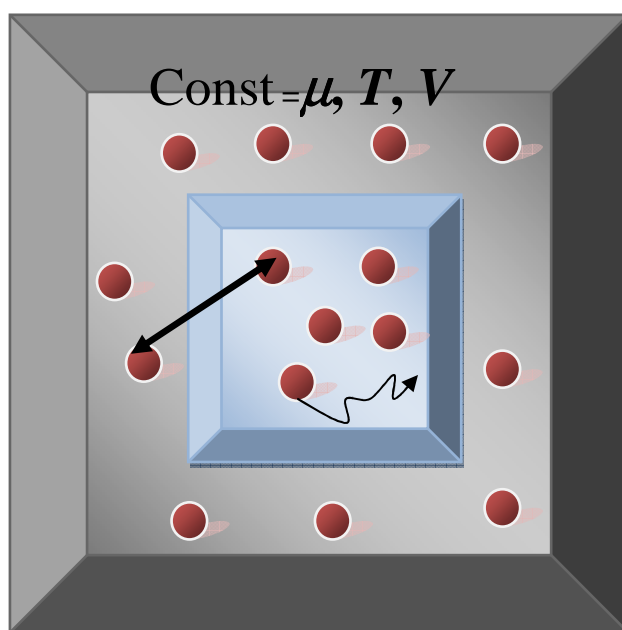
W zespole kanonicznym możemy obliczyć współczynniki aktywności korzystając z metody opracowanej przez Widoma [59], zgodnie z którą podczas symulacji MC wstawia się w sposób losowy do układu tzw. cząsteczkę sondującą (w przypadku cieczy polarnych także z losowymi składowymi momentu dipolowego). Po każdym wstawieniu cząsteczki sondującej obliczana jest energia jej oddziaływań z pozostałymi cząsteczkami. Wartość współczynnika aktywności oblicza się ze wzoru

$$\gamma = \frac{1}{\langle e^{-u_{\text{ins}}/k_B T} \rangle_{\text{ins}}} \quad 125$$

w której $\langle \dots \rangle_{\text{ins}}$ oznacza średnią po wszystkich wstawieniach cząsteczki. Metoda ta zastosowana do obliczeń współczynników aktywności elektrolitów [60-64] ma tę wadę, że silnie zależy od liczby molekuł w układzie i w przypadku elektrolitów należy uzyskane wartości współczynników aktywności ekstrapolować do $N \rightarrow \infty$, [60,61,65-67]. Sloth oraz Sørensen [68] by ominąć problem ekstrapolacji liczby cząsteczek do nieskończoności zaproponowali zastosowanie neutralizującego podłoża o ładunku takim jaki posiada wstawiany jon, ale o znaku przeciwnym.

2.5.4 Metoda Monte Carlo dla wielkiego zespołu kanonicznego

Wielki zespół kanoniczny (GC od ang. Grand Canonical) to taki układ, w którym stałe są wartości potencjału chemicznego μ , temperatury T oraz objętość V . Charakterystyczną cechą tego układu jest to, iż może on wymieniać cząsteczki z otoczeniem (wymiana masy). Jest to zatem układ otwarty. W zespole GC można wydzielić dwa podukłady, między którymi następuje wymiana masy (**rys. 11**)



Rys. 11 Graficzny model wielkiego zespołu kanonicznego

Z uwagi na fakt, iż w układzie fluktuuje liczba cząsteczek, symulacje komputerowe prowadzone w tym zespole umożliwiają obliczenie średniej liczby cząsteczek odpowiadającej zadanemu potencjałowi chemicznemu.

Symulacja Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym (CGMC) składa się, prócz charakterystycznych etapów dla zespołu kanonicznego, z dwóch dodatkowych, mianowicie wstawiania i usuwania cząsteczki:

1. Wstawianie cząsteczki

- Wygenerowanie współrzędnych dla cząsteczki, która ma być wstawiona do boku
- Obliczenie zmiany energii potencjalnej dla układu przed wstawieniem cząsteczki (u_n^N) i po wstawieniu (u_m^{N+1})
- Akceptacja wstawienia cząsteczki z prawdopodobieństwem

$$\text{acc}(N \rightarrow N+1) = \min\left(1, \exp\left\{-\left[u^{N+1} - u^N\right]/k_B T + \ln\left[V\rho\gamma/(N+1)\right]\right\}\right) \quad 126$$

- Jeżeli konfiguracja jest odrzucona, cząsteczka nie jest wstawiana do boku.
2. Usuwanie cząsteczki
- Wylosowanie cząsteczki, która ma zostać usunięta
 - Obliczenie zmiany energii potencjalnej dla układu przed usunięciem cząsteczki (u_n^N) i po usunięciu (u_m^{N+1})
 - Akceptacja usunięcia cząsteczki zgodnie z prawdopodobieństwem

$$\text{acc}(N \rightarrow N-1) = \min\left(1, \exp\left\{-\left[u^{N-1} - u^N\right]/k_B T - \ln(V\rho\gamma/N)\right\}\right) \quad 127$$

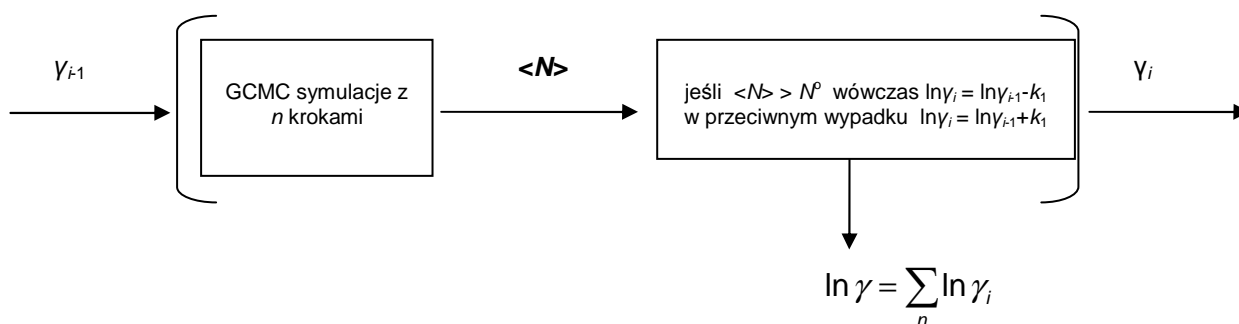
- Jeśli konfiguracja jest odrzucona, pozostawiamy cząsteczkę w boksie.

Kroki związane z wstawieniem i usunięciem czy przemieszczeniem cząsteczki są wybierane w sposób losowy z równym prawdopodobieństwem.

2.5.5 Metoda odwróconej symulacji w wielkim zespole kanonicznym

W przypadku, gdy obszarem badań są współczynniki aktywności, typowym zespołem statystycznym do wyznaczania tego parametru jest wielki zespół kanoniczny. Niestety symulacja w wielkim zespole kanonicznym ma jedną istotną wadę, mianowicie dla zadanego potencjału chemicznego μ obliczana jest średnia liczba cząsteczek $\langle N \rangle$ (stężenie) a z nich współczynnika aktywności γ . Znacznie bardziej praktyczne miałyby odwrócenie techniki tj. dla zadanego stężenia wyznaczanie współczynnika aktywności. Takim właśnie podejściem charakteryzuje się nowa metoda odwróconego wielkiego zespołu kanonicznego (IGCMC od ang. Inverse Grand Canonical Monte Carlo) opracowana przez Lamperskiego [69]. Metoda ta polega na tym, iż dzielimy symulację na n krótszych symulacji GCMC. Rozpoczynamy symulację z zadanymi wartościami współczynnika aktywności γ objętości układu oraz gęstości (stężenia), której odpowiada początkowa liczba cząsteczek N^0 . Po każdej krótkiej symulacji GCMC obliczana jest średnia liczba

cząsteczek $\langle N_i \rangle$. Wartość średniej liczby cząsteczek jest użyta do modyfikacji współczynnika aktywności, jeśli liczba ta jest większa od początkowej liczby cząsteczek N^0 , wówczas wartość współczynnika aktywności jest obniżana; w przeciwnym razie zwiększana (tzw. próbkowanie współczynnika aktywności). Po wykonaniu n krótkich symulacji zostanie obliczony jest średni współczynnik aktywności γ .



Rys. 12 Algorytm metody IGCMC

Ta nowatorska metoda została z powodzeniem zastosowana do wyznaczenia współczynnika aktywności dla prymitywnego modelu elektrolitu [69], mieszaniny sztywnych kul, elektrolitu z prymitywnym modelem rozpuszczalnika [70].

W niniejszej pracy prezentowane są wyniki współczynników aktywności dla różnych modeli cieczy polarnej [71,72] oraz nieprymitywnego modelu elektrolitu. W przyszłości planowane są badania uwzględniające wielopunktowe modele cząsteczek rozpuszczalnika.

2.6 Własności dielektryczne rozpuszczalnika

2.6.1 Dielektryki i mechanizmy polaryzacji

Dielektrykiem nazywamy układ, który jest słabym przewodnikiem prądu elektrycznego. To niewielkie przewodnictwo jest wynikiem związania swobodnych ładunków, które mogą wykonywać ograniczone ruchy względem położenia równowagowego. Dielektryk wprowadzony do zewnętrznego pola elektrycznego polaryzuje się, tzn. następuje niewielkie przesunięcie ładunków dodatnich i ujemnych względem siebie pod wpływem linii pola elektrycznego. Zjawisko to nazywane jest polaryzacją dielektryka i wyraża się równaniem

$$\mathbf{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \mathbf{E} \quad 128$$

gdzie \mathbf{P} to wektor polaryzacji, ϵ_0 przenikalność elektryczna próżni, a \mathbf{E} jest wektorem natężenia pola elektrycznego. W przypadku cieczy polarnej, czyli układu obdarzonego trwałym momentem dipolowym μ , wektor polaryzacji zdefiniowany jest jako stosunek wypadkowego momentu dipolowego \mathbf{M} pochodzącego od N dipoli do objętości V , jaką te cząsteczki zajmują

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{M}}{V} \quad 129$$

Wyróżniamy pięć podstawowych mechanizmów polaryzacji, a każdy z nich charakteryzowany jest przez odpowiednie polaryzowalności:

- 1 Polaryzacja elektronowa - polega na przemieszczeniu się ujemnie naładowanych chmur elektronowych względem dodatnich jąder. Występuje w każdym materiale przy częstościach odpowiadających UV. Jest procesem bardzo szybkim.
- 2 Polaryzacja atomowa (odkształceniowa) - wynika z odkształcenia położeń jąder przez przyłożone pole (zjawisko to jest obserwowane do częstotliwości odpowiadającej podczerwieni). Ruch drgający cząsteczki (zginanie i rozciąganie) powoduje zmianę momentu dipolowego.

- 3 Polaryzacja jonowa - zachodzi tylko w materiałach jonowych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego; dodatnie i ujemne ładunki ulegają przemieszczeniu.
- 4 Polaryzacja orientacyjna - pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego dipole znajdujące się w dielektryku ustawiają się zgodnie z liniami pola. Sporadycznie po ustąpieniu pola elektrycznego, dipole mogą pozostać w tych pozycjach, co spowoduje powstaniem trwałej polaryzacji dielektryka.
- 5 Polaryzacja ładunku przestrzennego - powstaje na skutek defektów obecnych w dielektryku, co może powodować powstanie punktowych ładunków elektrycznych, które pod wpływem pola \mathbf{E} będą się przemieszczać.

Całkowita polaryzowalność α jest sumą poszczególnych składowych

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad 130$$

gdzie odpowiednio α_e , α_a , α_i , α_d , α_s to polaryzowalność elektronowa, atomowa, jonowa, dipolowa oraz ładunku przestrzennego.

Polaryzowalność orientacyjna (dipolowa) α_d jest zależna od temperatury i wyraża się równaniem

$$\alpha_d = \frac{\mu^2}{3k_B T} \quad 131$$

Uwzględniając równanie **130** polaryzację dielektryka opisaną wyrażeniem **128** możemy zapisać następująco

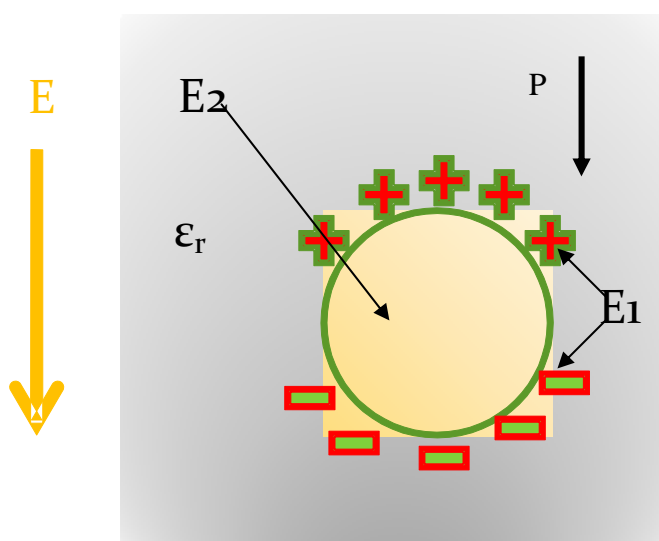
$$\mathbf{P} = N\alpha\mathbf{F} \quad 132$$

w którym \mathbf{F} jest tak zwanym polem lokalnym. Pole lokalne \mathbf{F} w ośrodkach rozrzedzonych odpowiada polu \mathbf{E} . Natomiast w układach skondensowanych zagadnienie pola lokalnego jest bardziej złożone i możemy opisać je różnymi modelami.

2.6.2 Pole lokalne według Lorentza

Jak już wcześniej wspomniano tylko w przypadku gazu rozrzedzonego możemy założyć, że pole lokalne \mathbf{F} jest równe polu zewnętrznemu \mathbf{E} . W innych przypadkach należy uwzględnić różnicę między tymi polami.

Pierwszą, a zarazem najprostszą teorią opisującą zależność między tymi polami jest teoria pola lokalnego według Lorentza.



Rys. 13 Model półmakroskopowej wnęki według Lorentza

Zgodnie z tym modelem dielektryk umieszczony jest w polu zewnętrznym o natężeniu \mathbf{E} , wewnątrz dielektryka znajduje się półmakroskopowa sferyczna wnęka, na powierzchni której osadzone są ładunki dodatnie i ujemne. Natężenie pola w wnęki jest sumą pola zewnętrznego \mathbf{E} , pola \mathbf{E}_1 pochodzącego od ładunków będących na powierzchni sfery, a także ładunków znajdujących się wewnątrz wnęki \mathbf{E}_2 . Dielektryk poza wnęką jest jednorodny i charakteryzowany jest odpowiednią wartością względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r (**rys. 13**).

$$\mathbf{F} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}$$

133

Jeśli założymy, iż wewnątrz wnęki struktura jest krystaliczna o wysokiej symetrii lub bezładny rozkład cząsteczek cieczy lub gazu, wówczas pola pochodzące

od każdej molekuly wzajemnie się znoszą i możemy założyć, iż $\mathbf{E}_2 = 0$. Wkład do pola \mathbf{E}_1 daje składowa wektora polaryzacji.

Stąd

$$\mathbf{E}_1 = \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \quad 134$$

zatem pole lokalne wynosi

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} + \mathbf{E} \quad 135$$

Korzystając z równania **128** pole lokalne możemy zapisać jako

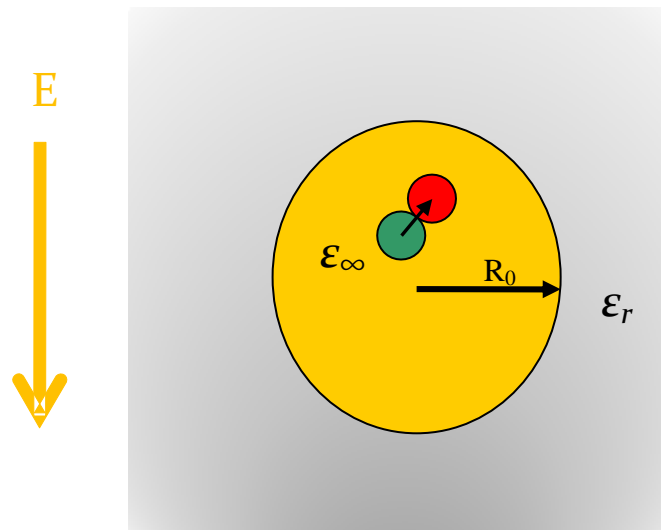
$$\mathbf{F} = \frac{\epsilon_r + 2}{3} \mathbf{E} \quad 136$$

Jak widać, w przypadku gazów rozrzedzonych, dla których możemy przyjąć, że $\epsilon_r \approx 1$ równanie **136** upraszcza się do wyrażenia $\mathbf{F} = \mathbf{E}$.

Pole lokalne Lorentza, choć w prosty sposób opisuje naturę dielektryka, daje wyniki sprzeczne z doświadczeniem w odniesieniu do cieczy polarnych. Zgodnie z tą teorią w pewnej temperaturze (tzw. temperaturze Curie) każdy dielektryk powinien mieć nieskończoną wartość podatności dielektrycznej, powinien stać się ferroelektrykiem (tzw. katastrofa Mossotiego). W rzeczywistości niewiele jest cieczy polarnych, które wykazują takie zachowanie. Nietypowe zachowanie cieczy polarnych jest konsekwencją przyjęcia pola $\mathbf{E}_2 = 0$, czyli zaniedbania oddziaływań molekuł polarnych z najbliższymi sąsiadami znajdującymi się wewnątrz wnęki [73].

2.6.3 Pole lokalne według Onsagera

Model pola lokalnego Lorentza prowadzi do sprzecznych z doświadczeniem wyników w przypadku, gdy rozpatrujemy ciecze polarne. Rozbieżność ta jest konsekwencją braku uwzględnienia oddziaływań dipoli znajdujących się wewnątrz wnęki. Dlatego w 1936 Onsager w swej pracy [74] zaproponował nowy model układu służący do obliczenia pola \mathbf{F} dla dielektryków dipolowych.



Rys. 14 Model wnęki według Onsagera

Onsager wydzielił w ośrodku ciągłym o względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r wnękę o promieniu R_0 , wewnątrz której znajduje się punktowy dipol elektryczny o momencie μ . Względna przenikalności elektrycznej wnęki wynosi ϵ_∞ (rys. 14). Onsager założył, że pole lokalne \mathbf{F} jest superpozycją dwóch pól. Pierwszym z nich jest tzw. pole reakcji \mathbf{R} . Pole to działa na dipol znajdujący się wewnątrz wnęki, a pochodzi od ładunków indukowanych znajdujących się na powierzchni wnęki. Drugie pole \mathbf{G} jest polem panującym wewnątrz wnęki.

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} + \mathbf{G} \quad 137$$

Pole \mathbf{G} wyraża się równaniem

$$\mathbf{G} = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r - 1} \mathbf{E} \quad 138$$

natomiast pole reakcji jest różnicą pomiędzy polem pochodzącym od ładunków znajdujących się na powierzchni wnęki a polem dipola. W ogólnej postaci pole reakcji \mathbf{E}_r dane jest równaniem

$$\mathbf{E}_r = \frac{2}{\epsilon_r} \frac{\epsilon_r - \epsilon_\infty}{2\epsilon_r + \epsilon_\infty} \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 R_0^3} \quad 139$$

W przypadku, gdy wewnątrz wnęki jest próżne, a zatem $\epsilon_\infty = 1$, wówczas

$$\mathbf{R} = \frac{2}{\epsilon_r} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \frac{\boldsymbol{\mu}}{4\pi\epsilon_0 R_0^3} \quad 140$$

Jeśli uwzględnimy, że $\frac{4}{3}\pi R_0^3$ jest objętością wnęki V , a stosunek momentu dipolowego do objętości $\boldsymbol{\mu}/V$ jest wektorem polaryzacji wnęki \mathbf{P}_w , to równanie 140 możemy zapisać jako

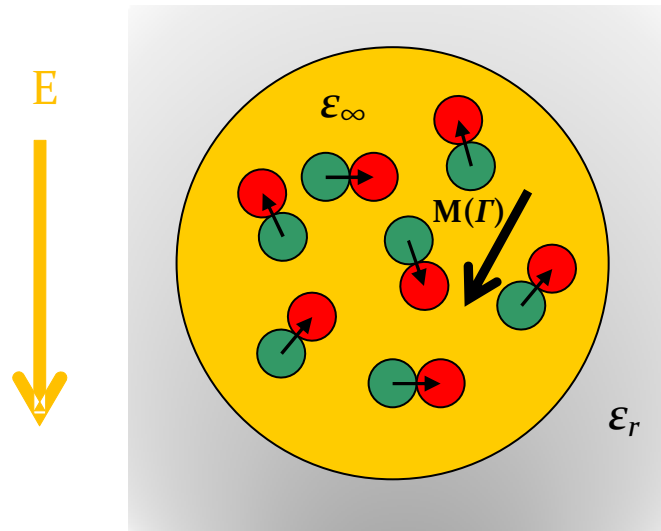
$$\mathbf{R} = \frac{2}{\epsilon_r} \frac{\epsilon_r - 1}{2(\epsilon_r + 1)} \frac{\mathbf{M}}{3\epsilon_0 V} \quad 141$$

gdzie \mathbf{M} jest momentem dipolowym jednorodnie spolaryzowanej wnęki (zgodnie z równaniem 129).

Model pola lokalnego według Onsagera możemy stosować dla cząsteczek polarnych o budowie sferycznej, które nie oddziałują ze sobą wzajemnie. W przypadku, gdy przedmiotem rozważań jest gęsty układ polarny, o wartości obliczonych parametrów takich jak moment dipolowy czy przenikalność elektryczna, znacznie odbiegają od eksperymentalnych. Główną przyczyną tej rozbieżności jest pominięcie w teorii Onsagera oddziaływań bliskiego zasięgu między dipolami.

2.6.4 Pole lokalne według Fröhlicha

Ograniczeniem modelu Onsagera jest stosowanie tej teorii do układów o niewielkich momentach dipolowych. Natomiast ciecze polarne są układami, które charakteryzują się znacznymi wartościami momentów dipolowych: nitrobenzen 4,3 D, acetonitryl 3,44 D, sulfolan 4,8 D czy woda 1,85 D. Dlatego przy opisie właściwości dielektryków polarnych należy uwzględniać oddziaływania dipola z jego najbliższym otoczeniem. Fröhlich rozpatruje sferyczną wnękę o objętości V i stałej dielektrycznej ϵ_∞ , wewnątrz której znajdują się cząsteczki obdarzone momentem dipolowym. Liczba molekuł w sferze musi być na tyle duża, by można było stosować prawa statystyki (rys. 15). Dipole mogą ustawiać się wewnątrz wnęki zgodnie z polem elektrycznym w przypadku, gdy $\mathbf{E} \neq 0$ lub w sposób przypadkowy gdy $\mathbf{E} = 0$.



Rys. 15 Model wnęki według Fröhlicha

W każdym z tych przypadków wnęka ma pewien wypadkowy moment elektryczny \mathbf{M} . Poza wnęką dielektryk jest traktowany jako ośrodek ciągły o względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r . Średnia wartość wypadkowego momentu dipolowego $\langle M \rangle_E$, rzutowanego na kierunek linii pola \mathbf{E} , ma wartość

$$\langle M \rangle_E = \frac{\int M(\Gamma) \cos \theta \exp \left[-\frac{u(\Gamma, E)}{k_B T} \right] d\Gamma}{\int \exp \left[-\frac{u(\Gamma, E)}{k_B T} \right] d\Gamma} \quad 142$$

gdzie $u(\Gamma, E)$ oznacza energię układu znajdującego się w konfiguracji Γ w zewnętrznym polu elektrycznym E , gdzie Γ - zbiór przesunięć r_i ładunków e_i z ich położeń równowagi, dający wypadkowy moment układu $M(\Gamma)$

$$d\Gamma = \prod_i dr_i \quad 143$$

Podczas, gdy na dielektryk działa pole zewnętrzne E , wówczas wewnątrz wnęki wytworzone jest pole \mathbf{E}_w , którego energia oddziaływań z ładunkami znajdującymi się wewnątrz wnęki wynosi

$$u(\Gamma, E) = -\mathbf{M}(\Gamma)\mathbf{E}_w = -M(\Gamma)E_w \cos \theta \quad 144$$

w którym θ jest kątem zawartym między kierunkiem pola \mathbf{E}_w a kierunkiem momentu dipolowego.

Jeżeli uwzględnimy, że oddziałują wszystkie ładunki znajdujące się wewnątrz wnęki (polaryzowalność traktowana jest mikroskopowo), oraz założymy, że ładunki znajdują się w próżni, to pole wewnątrz wnęki będzie opisane równaniem 138. Natomiast jeżeli, gdy molekuly traktowane będą jako sztywne kule z punktowym momentem dipolowym, a polaryzowalność indukowaną potraktujemy makroskopowo, wówczas wnękę można traktować, jako ośrodek ciągły o przenikalności elektrycznej ϵ_∞ . W takim przypadku pole wnęki będzie wynosić

$$\mathbf{G} = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + \epsilon_\infty} \mathbf{E} \quad 145$$

Pole reakcji \mathbf{R} dane równaniem 141 pozostaje niezmienione, gdyż jest równoległe do $M(\Gamma)$. Równanie 144 uwzględnia oddziaływanie ładunków z wnęką, zatem energia potencjalna może być zapisana jako

$$u(\Gamma, E) = u(\Gamma, 0) - M(\Gamma, 0) E_w \cos \theta \quad 146$$

w którym $u(\Gamma, 0)$ oznacza energię, gdy $E = 0$. Jeżeli $k_B T$ jest znacznie większe od $M(\Gamma) E \cos \theta$, wówczas

$$\exp\left[-\frac{u(\Gamma, E)}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{u(\Gamma, 0)}{k_B T}\right] \left[1 + \frac{M(\Gamma, 0)}{k_B T} E_w \cos \theta + \dots\right] \quad 147$$

Zakładając, że pole zewnątrz E jest równe zero, wówczas średnia wartość momentu dipolowego w dowolnym kierunku jest równa zero

$$\int M(\Gamma) \cos \theta \exp\left[-\frac{u(\Gamma, 0)}{k_B T}\right] = 0 \quad 148$$

a równanie 142 przyjmuje postać

$$\langle M \rangle_E = \frac{E_w}{3k_B T} \frac{\int M^2(\Gamma, 0) \exp\left[-\frac{u(\Gamma, 0)}{k_B T}\right] d\Gamma}{\int \exp\left[-\frac{u(\Gamma, 0)}{k_B T}\right] d\Gamma} = \frac{E_w}{3k_B T} \langle M^2(\Gamma, 0) \rangle \quad 149$$

gdzie E_w to energia pola wytworzonego wewnątrz wnęki, natomiast $\langle M^2(\Gamma, 0) \rangle$ oznacza wartość średnią kwadratu spontanicznej polaryzacji przy założeniu, że pole elektryczne $\mathbf{E} = 0$.

Jeżeli założymy, że $\mathbf{M}(\Gamma)$ może przyjąć dowolny kierunek względem pola \mathbf{E} , wówczas wartość średnia rzutu momentu dipolowego w kierunku pola zewnętrznego możemy wyrazić równaniem

$$\langle M \rangle_E = \frac{E_w}{3k_B T} \langle M^2(\Gamma, 0) \rangle \quad 150$$

gdzie

$$\langle M^2(\Gamma, 0) \rangle = \frac{\int M^2(\Gamma, 0) \exp\left[-\frac{u(\Gamma, 0)}{k_B T}\right] d\Gamma}{\int \exp\left[-\frac{u(\Gamma, 0)}{k_B T}\right] d\Gamma} \quad 151$$

Przenikalność elektryczna będzie dana wzorem:

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0 V} \frac{\langle M^2 \rangle E_w}{3k_B T E} \quad 152$$

Teoria Fröhlicha ma najbardziej ogólny charakter. Z niej, po wprowadzeniu pewnych uproszczeń, możemy otrzymać model Onsagera, Kirkwooda czy Lorentza [75,76]. Sporym sukcesem teorii Fröhlicha było uzyskanie dużej wartości stałej dielektrycznej dla wody, a także wielu alkoholi [77] przez uwzględnienie wiązań wodorowych.

3 Cel pracy

Zastosowanie w badaniach teoretycznych, w tym w symulacjach komputerowych, różnego typu modeli rozpuszczalnika implikuje odmienne właściwości badanego układu. W najprostszym modelu zakłada się, że cząsteczki substancji rozpuszczonej są umieszczone w nieskończonym, ciągłym ośrodku, charakteryzującym się określoną polarnością. Warunek ciągłości ośrodka implikuje zupełne pominięcie właściwości strukturalnych cząsteczek rozpuszczalnika, które wywierają istotny wpływ na właściwości termodynamiczne substancji rozpuszczonej. Uwzględnienie objętości własnej cząsteczek rozpuszczalnika poprzez sztywne kule o zadanej średnicy zawdzięczamy modelowi SPM (od ang. Solvent Primitive Model). Model SPM daje lepszy opis termodynamiczno-strukturalny roztworu elektrolitu. Umieszczenie wewnątrz sztywnej kuli punktowego momentu dipolowego definiuje kolejny model rozpuszczalnika. Obecność punktowego momentu dipolowego wymusza odpowiednią orientację i ułożenie się cząsteczek względem siebie.

Celem niniejszej pracy jest określenie właściwości strukturalnych i termodynamicznych trzech modeli cieczy polarnej oraz roztworu elektrolitu. Modele cieczy polarnej różnią się potencjałem oddziaływań międzycząsteczkowych. Rozważane są następujące potencjały: sztywnych kul z punktowym momentem dipolowym (DHS), dipolowego Yukawy (DY) i Stockmayera (STM). Potencjał DHS stanowi najprostszy model cieczy polarnej, który posiada analityczne rozwiązanie dla teorii MSA (od ang. Mean Spherical Approximation) oraz PT (od ang. Perturbation Theory). Potencjał DY z uwagi na obecność, oprócz oddziaływań dipolowych, także oddziaływań dyspersyjnych, znacznie lepiej opisuje fazę skondensowaną. Posiada także rozwiązanie analityczne dla MSA i PT. Najbardziej realistycznie oddaje właściwości cieczy polarnej potencjał Stockmayera, w którym sztywne oddziaływania steryczne zastąpione są miękkimi. Jednak rozwiązanie analityczne równań PT i MSA dla tego potencjału jest praktycznie niemożliwe.

W pracy szczególny nacisk położono na wyznaczenie współczynników aktywności cieczy polarnych i roztworów elektrolitów metodą IGCMC. Współczynniki aktywności, które określają odstępstwa układu rzeczywistego od idealnego, są przedmiotem wielu badań eksperymentalnych. Natomiast zdecydowanie mniej jest prac teoretycznych. Współczynniki aktywności obliczone na podstawie

granicznego prawa Debye'a-Hückla, poszerzonego prawa Debye'a-Hückla, równania Fuossa czy Bjerruma są poprawne tylko w zakresie niskich stężeń elektrolitu z uwagi na przyjęcie uproszczonych modeli elektrolitu oraz zastosowanie przybliżeń matematycznych. Współczesne teorie, takie jak MSA lub PT, pozwalają obliczać współczynniki aktywności w całym zakresie stężeń, jednak teorie te są bardzo złożone. Jednym ze sposobów ominięcia problemu stosowania uproszczeń modelowych oraz przybliżeń matematycznych, jest zastosowanie symulacji komputerowych, które najlepiej opisują modelowany układ. Najlepsze wyniki modelowania rzeczywistych cieczy polarnych i roztworów elektrolitów uzyskuje się przy użyciu technik MC i MD.

Metoda IGCMC opracowana przez Profesora Lamperskiego [69] z powodzeniem została zastosowana do obliczania współczynników aktywności dla sztywnych kul ich mieszaniny oraz dla prymitywnego modelu elektrolitu [70]. Modele DHS, DY oraz STM są podstawą wielu prac dotyczących cieczy polarnych, z których najważniejsze można wymienić te dotyczące energii potencjalnej, energii swobodnej, pojemności cieplnej oraz względnej przenikalności elektrycznej, a także funkcji korelacyjnych [78-83]. Natomiast nie prowadzono badań nad użyciem metody IGCMC do obliczania współczynników aktywności dla potencjału DHS, DY, STM oraz nieprymitywnego modelu elektrolitu. Właściwości termodynamiczne i strukturalne cieczy polarnych i roztworów elektrolitów badane w zespole kanonicznym przedstawione w niniejszej pracy służą do weryfikacji poprawności opracowanych programów numerycznych.

4 Wyniki i ich omówienie

4.1 Wyniki dla modelu DHS

4.1.1 Potencjał DHS i parametry symulacji

Najprostszym modelem cieczy polarnej jest sztywna kula o średnicy d z punktowym momentem dipolowym μ umieszczonym wewnątrz sfery (DHS od ang. Dipole Hard Sphere). W modelu uwzględniona jest przenikalność elektryczna ϵ_∞ ośrodka, która odzwierciedla polaryzowalność elektronową cząsteczek. Energia potencjalna pomiędzy dwoma dipolami μ_i i μ_j , których położenie przestrzenne określają wektory \mathbf{r}_i oraz \mathbf{r}_j , opisuje równanie

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r_{ij} < d \\ \left[\mu_i \cdot \mu_j r_{ij}^2 - 3(\mu_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mu_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right] / 4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty r_{ij}^5 & \text{dla } r_{ij} \geq d \end{cases} \quad 153$$

W równaniu tym r_{ij} jest odległością pomiędzy dipolami, a ϵ_0 przenikalnością elektryczną próżni. Symulacje Monte Carlo w zespole kanonicznym przeprowadzane były dla różnych wartości zredukowanego momentu dipolowego $\mu^* = (\mu^2/4\pi\epsilon_\infty\epsilon_0d^3k_B T)$ oraz gęstości zredukowanej $\rho^* = \rho d^3$, a wyniki MC porównano z uzyskanymi z teorii MSA oraz PT. W celu uwzględnienia oddziaływań dalekiego zasięgu zastosowano metodę pola reakcji daną równaniem

$$\mathbf{E}_{\text{RF}} = \frac{2(\epsilon_\infty - 1)}{(2\epsilon_\infty + 1)R_0^3} \sum_i \mu_i \quad 154$$

gdzie R_0 jest promieniem wnęki sferycznej, wewnątrz której znajdują się dipole. Liczba cząsteczek polarnych N_D wynosiła 864, a liczby konfiguracji wstępnych i właściwych odpowiednio 100 i 300mln. Konfiguracja początkowa była określona przez komórkę krystaliczną regularną płasko centrowaną (fcc).

4.1.2 Energia potencjalna, pojemność cieplna i względna przenikalność elektryczna

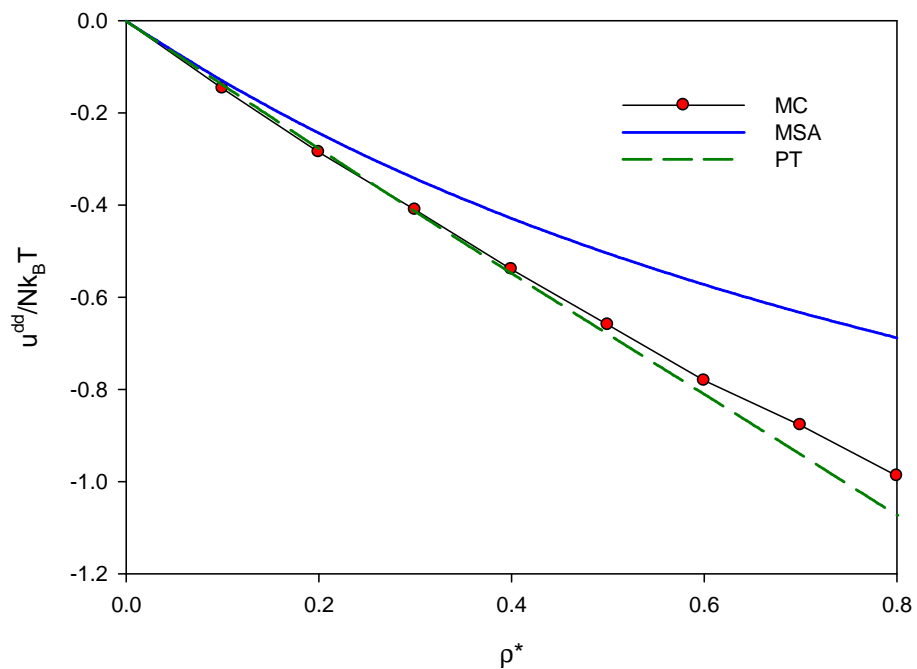
W celu weryfikacji poprawności napisanego programu przeprowadzono szereg symulacji dla różnych wartości zredukowanych momentów dipolowych oraz gęstości, a uzyskane wyniki porównano z danymi literaturowymi (tab. 2).

Tab. 1 Porównanie własnych wyników symulacyjnych z literaturowymi [84-86]

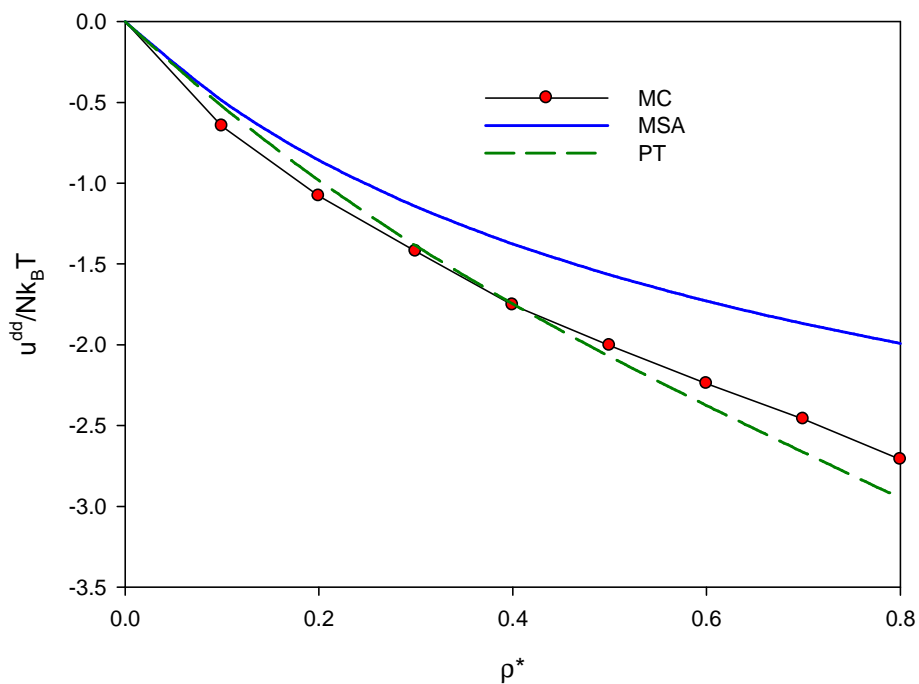
ρ^*	μ^*	$u^{dd}/Nk_B T$	
		MC	MC ^{lit.}
0,1	2	-3,87	-3,9
0,1	3	-17,71	-18,1
0,3	2	-5,07	-5,1
0,3	3	-18,86	-18,7
0,7	1	-0,89	-0,88
0,7	1,41	-2,51	-2,48
0,7	1,73	-4,37	-4,35

Z powyższej tabeli wynika, że pomiędzy poszczególnymi wartościami energii potencjalnej, uzyskanymi z własnych symulacji, a wynikami literaturowymi istnieje duża zgodność zarówno w przypadku układów o niskiej jak i wysokiej gęstości, a także obserwowana jest poprawność wyników w zależności od wartości zredukowanego momentu dipolowego.

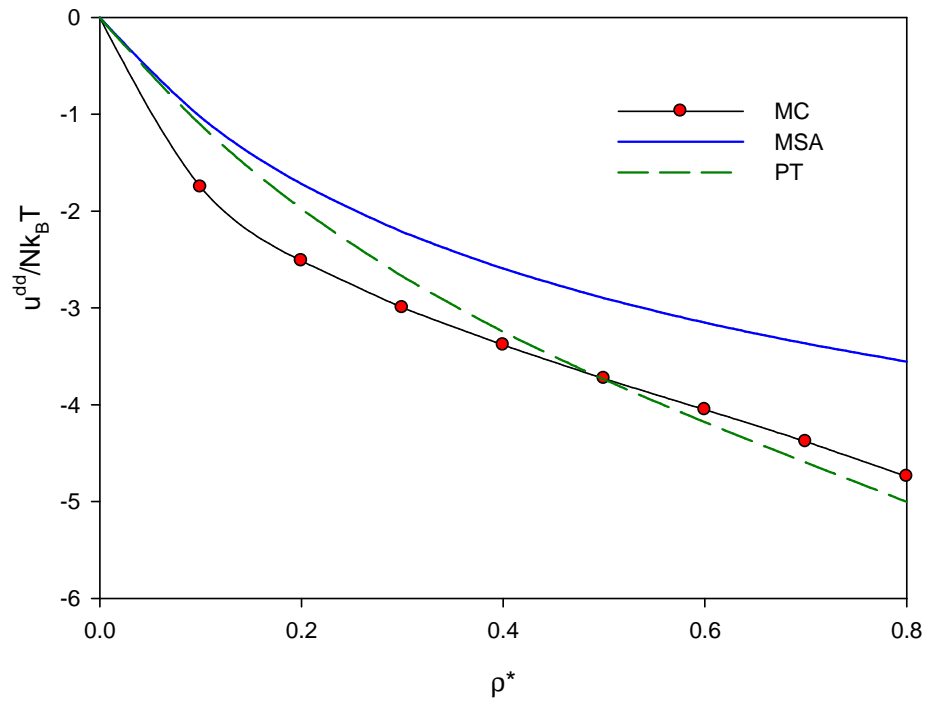
Następnie porównano wyniki symulacyjne z wynikami uzyskanymi za pomocą metod MSA i PT. Symulacje komputerowe przeprowadzono dla różnych wartości zredukowanego momentu dipolowego ($\mu^{*2} = 1, 2, 3, 4$) oraz gęstości układu ($\rho^* = 0,1-0,8$). Wyniki przedstawiono na **rys. 20-19**, z których wynika, iż największą zgodność z MC daje metoda PT dla $\mu^{*2} = 1$ niemal w całym zakresie gęstości. Metoda MSA daje wyższe wartości niż MC w obszarze badanych gęstości jak i momentów dipolowych. Wraz ze wzrostem momentu dipolowego zbieżność wyników PT z symulacyjnymi maleje. W początkowym zakresie gęstości dla $\mu^{*2} = 2$ i 3 (**rys. 17-18**) wyniki symulacyjne mają wartości niższe od tych, jakie uzyskano z PT. Rozbieżność w tym zakresie gęstości między MC a PT jest tym większa, im wyższy jest moment dipolowy.



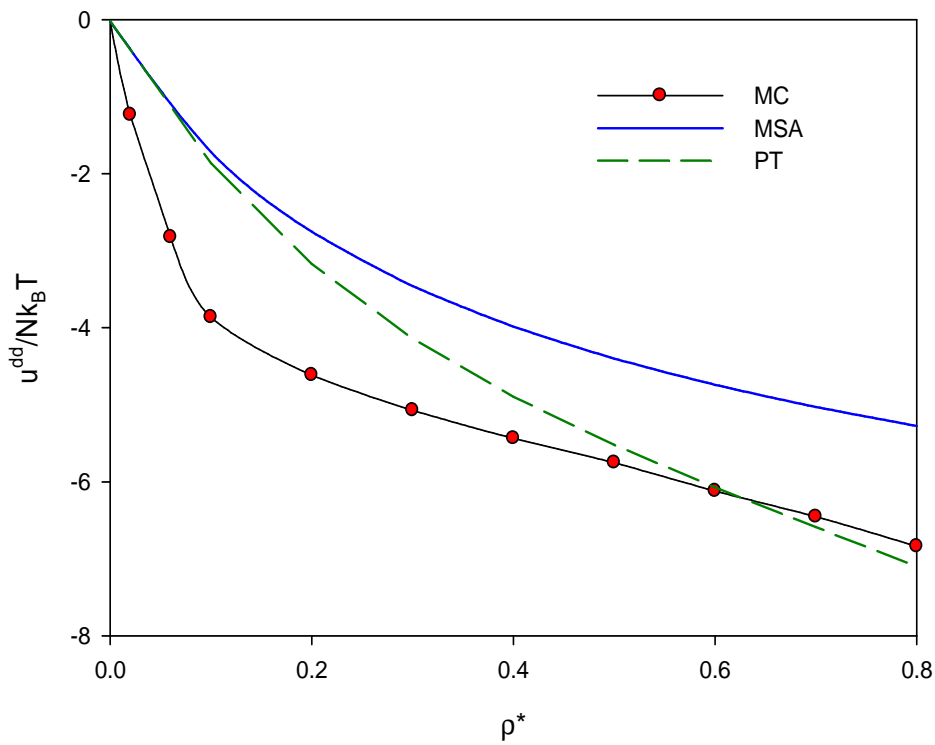
Rys. 16 Wpływ gęstości zredukowanej na wartość energii potencjalnej obliczonej z MC —●— , PT— - - - oraz MSA — — przy $\mu^2 = 1$



Rys. 17 Wpływ gęstości zredukowanej na wartość energii potencjalnej obliczonej z MC —●— , PT— - - oraz MSA — — przy $\mu^2 = 2$



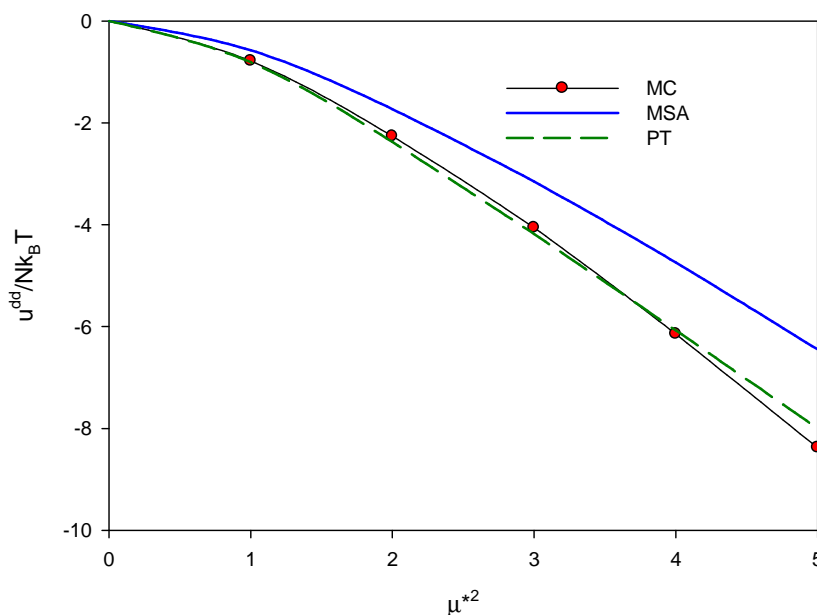
Rys. 18 Wpływ gęstości zredukowanej na wartość energii potencjalnej obliczonej z MC \bullet , PT $---$ oraz MSA $---$ przy $\mu^2 = 3$



Rys. 19 Wpływ gęstości zredukowanej na wartość energii potencjalnej obliczonej z MC \bullet , PT $---$ oraz MSA $---$ przy $\mu^2 = 4$

W obszarze wysokich ρ^* wyniki symulacyjne mają wartości wyższe w porównaniu z PT. Największe różnice u^{dd} między PT, MSA, a MC występują dla $\mu^{*2}=4$ i są widoczne na **rys. 19** niemal w całym zakresie ρ^* .

Porównując przedstawiony na **rys. 20** wpływ momentu dipolowego na energię układu przy stałej gęstości można zauważyć, że ze wzrostem wartości momentu dipolowego energia staje się bardziej ujemna. Zależność u^{dd} od μ^{*2} jest nieliniowa. Zgodność wyników MC z PT jest zdecydowanie lepsza niż z MSA.



Rys. 20 Wpływ zredukowanego momentu dipolowego na wartość energii potencjalnej obliczonej z MC —●—, PT— --- oraz MSA — — przy $\rho^* = 0,6$

Metoda Monte Carlo w zespole kanonicznym pozwala obliczyć nie tylko średnią energię potencjalną układu, ale także pojemność cieplną w stałej objętości C_V . W wyniku zmian konfiguracji energia układu fluktuuje. Z fluktuacji tej można obliczyć pojemność cieplną w stałej objętości

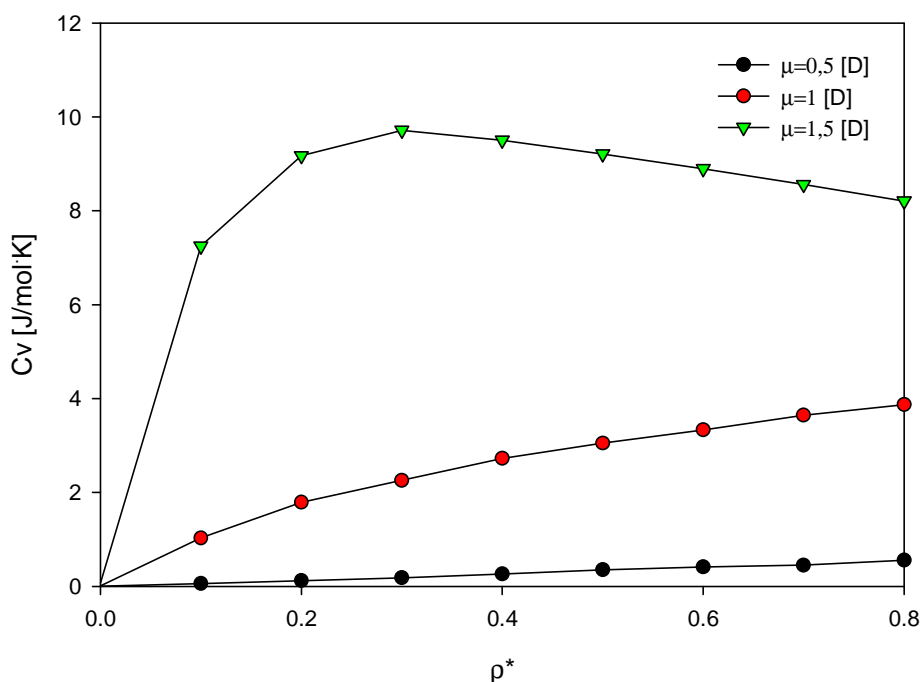
$$C_V = \frac{\sigma_E^2}{k_B T^2} \quad 155$$

gdzie

$$\sigma_E^2 = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad 156$$

Natomiast E w przypadku MC jest energią potencjalną konfiguracji. Stąd C_V opisane równaniem 155 jest składową potencjalną pojemności cieplnej. Symulacje przeprowadzono dla 864 cząsteczek, temperatury $T = 298,15$ K, momentu

dipolowego $\mu = 0,5, 1, 1,5$ D, średnicy cząsteczki $d = 300$ pm i gęstości układu $\rho^* = 0,1-0,8$.



Rys. 21 Wpływ gęstości zredukowanej na wartość pojemności cieplnej przy $T=298,15$ K, $d=300$ pm oraz różnych μ

Z rysunku 21 wynika, że dla $\mu = 0,5$ i 1 D wraz ze wzrostem gęstości pojemność cieplna rośnie. Jest to zależność zbliżona do liniowej. Widoczny jest także wzrost C_v z rosnącym μ . Przy momencie dipolowym $\mu = 1,5$ D oraz $\rho^* = 0,3$ widać wyraźne maksimum pojemności, co może świadczyć o wystąpieniu przemiany fazowej w tym obszarze.

Zastosowane w symulacjach komputerowych pole reakcji umożliwia obliczenie względnej przenikalności elektrycznej cieczy polarnej zgodnie ze wzorem

$$\epsilon_r = 1 + \frac{\langle \mathbf{M} \rangle}{3Vk_B T \epsilon_0} \quad 157$$

w którym V jest objętością boks symulacyjnego, a $\langle \mathbf{M} \rangle$ jest wartością średnią wektora polaryzacji

$$\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \quad 158$$

Względna przenikalność elektryczna ośrodka ma istotny wpływ na właściwości elektryczne takich układów jak kondensatory, w których dielektryki posiadające znaczne wartości ϵ_r zwiększają pojemności tych układów. W tabeli 2 przedstawiono kilka przykładowych, doświadczalnych wartości przenikalności elektrycznej. Związki organiczne takie jak halogenki alkilowe, mimo iż posiadają znaczną wartość momentu dipolowego, charakteryzują się niewielkim ϵ_r . Natomiast metanol czy gliceryna mają przenikalność elektryczną zbliżoną do wartości, jaką posiada woda. Jest to najprawdopodobniej spowodowane występowaniem słabych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w metanolu i w glicerynie, które są nieco silniejsze w wodzie i determinują jej strukturę, a ta przekłada się na dużą wartość ϵ_r .

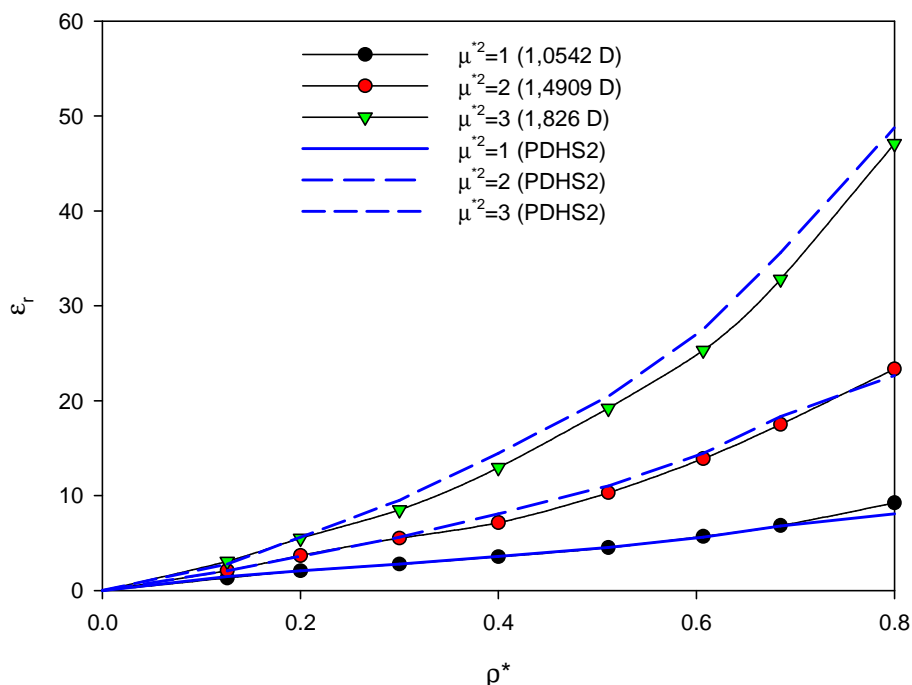
Tab. 2 Zestawienie doświadczalnych wartości ϵ_r dla wybranych cieczy [87]

Ośrodek	Względna przenikalność elektryczna
Eter etylowy	4,33
Bromobenzen	5,40
Bromek heksylu	5,82
Bromek etylu	9,20
Bromek metylu	9,82
Etanol	24,30
o-nitrotoulen	27,40
Metanol	30,63
Acetonitryl	37,50
Woda	82,00

Przyjęty w symulacjach uproszczony model cieczy polarnej, który uwzględnia jedynie oddziaływania steryczne oraz elektrostatyczne, a pomija wiązania wodorowe, daje wartości względnej przenikalności elektrycznej nieco niższe niż wynika to z danych eksperymentalnych. Rozbudowane wielopunktowe modele cząsteczek rozpuszczalnika dają znacznie lepszą zgodność wartości ϵ_r z doświadczeniem [88].

Wpływ gęstości układu na wartość względnej przenikalności elektrycznej badano przy zredukowanych momentach dipolowych równych $\mu^{*2} = 1, 2, 3$,

co odpowiada momentom dipolowym $\mu = 1,0542$, $1,4909$ oraz $1,826$ D. Uzyskane wyniki porównano z wynikami otrzymanymi z teorii perturbacyjnej PDHS2 (od ang. Polarizable Dipolar Hard Sphere), zaproponowanej przez Valiskó i Bodę [89,90].



Rys. 22 Wpływ ρ^* na wartość ϵ_r obliczonej za pomocą MC dla różnych $\mu^{*2} = 1$ —●—, 2 —○—, 3 —▼—, oraz z PDHS2 $\mu^{*2} = 1$ ———, 2 — - - -, 3 - - - - przy $T = 298,15$ K, $d = 300$ pm

Z rysunku 22 wynika, że wraz ze wzrostem gęstości rośnie względna przenikalność elektryczna. Na wartość ϵ_r ma wpływ moment dipolowy oraz gęstość układu. Wzrost μ^{*2} zwiększa oddziaływania między dipolami, które powodują odpowiednią ich orientację, a ta z kolei wpływa na wartość $\langle \mathbf{M} \rangle$. Większe ρ^* zmniejsza odległości między cząsteczkami, co wymusza silniejsze oddziaływania. Model PDHS2 w zakresie analizowanych gęstości i momentów dipolowych wykazuje dużą zbieżność z wynikami Monte Carlo, co szczególnie widoczne jest to dla $\mu^{*2} = 1$. W symulacjach komputerowych dla momentu dipolowego $\mu^{*2} = 3$, który w przybliżeniu odpowiada momentowi dipolowemu wody, uzyskano $\epsilon_r = 48,72$ przy gęstości $\rho^* = 0,8$. Jest to wynik odbiegający od wartości doświadczalnej, jednak biorąc pod uwagę pominięcie wiązań wodorowych w użytym modelu, wynik ten można uznać za zadowalający.

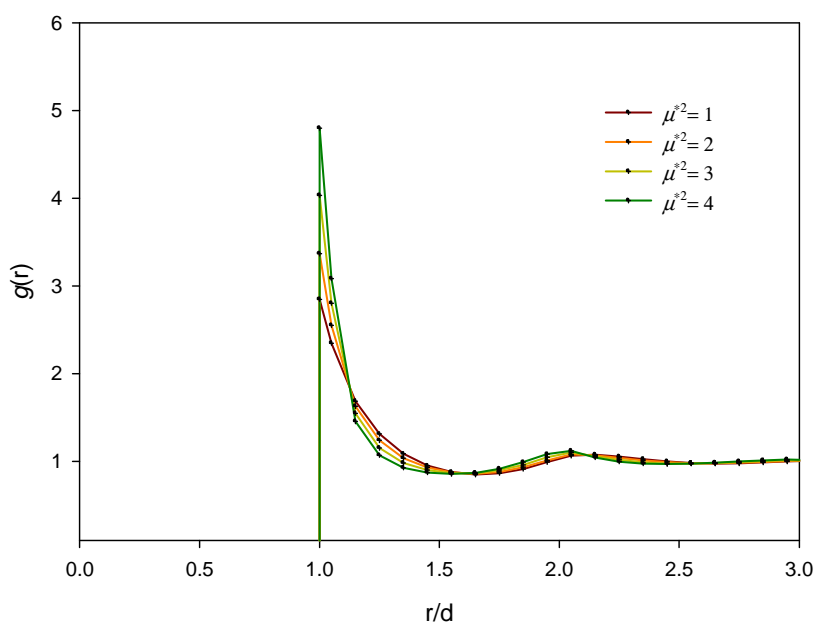
4.1.3 Funkcje rozkładu radialnego i orientacyjnego

Jak już wspomniano wcześniej, silny wpływ na właściwości termodynamiczne układu mają jego efekty korelacyjne. Podstawową funkcją opisującą efekty korelacyjne jest funkcja rozkładu radialnego g . W przypadku cieczy polarnych, czyli układów molekularnych posiadających trwały moment dipolowy, definiujemy jeszcze funkcję korelacji orientacyjnej h^{dd}

$$h^{dd}(r) = \langle \boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j \rangle \quad 159$$

gdzie $\boldsymbol{\mu}_i$ oraz $\boldsymbol{\mu}_j$ są wektorami jednostkowym i -tego i j -tego dipola.

W tabeli 3 przedstawiono wartości kontaktowe funkcji rozkładu radialnego $g(d)$ dla DHS przy różnych zredukowanych gęstościach i momentach dipolowych, a na rysunku 23 pokazano przykładową funkcję $g(r)$ dla różnych μ^{*2} przy $\rho^* = 0,6$. Z wyników przedstawionych na rysunku i zamieszczonych w tabeli wynika, że wraz ze wzrostem μ^{*2} zwiększa się prawdopodobieństwo napotkania dwóch cząsteczek w pobliżu odległości kontaktowej ($r/d = 1$). Wzrost wartości $g(d)$ spowodowany jest wzrastającymi oddziaływaniami typu dipol-dipol. Największy przyrost wartości $g(d)$ obserwuje się dla układów o niskich gęstościach. Wzrost momentu dipolowego powoduje przesunięcie funkcji g w kierunku mniejszych odległości międzycząsteczkowych (efekt przyciągania międzypolowego).



Rys. 23 Funkcja rozkładu radialnego dla $\rho^* = 0,6$ oraz $\mu^{*2} = 1, 2, 3, 4$

Tab. 3 Wpływ ρ^* oraz μ^{*2} na wartości kontaktowe funkcji rozkładu radialnego $g(d)$

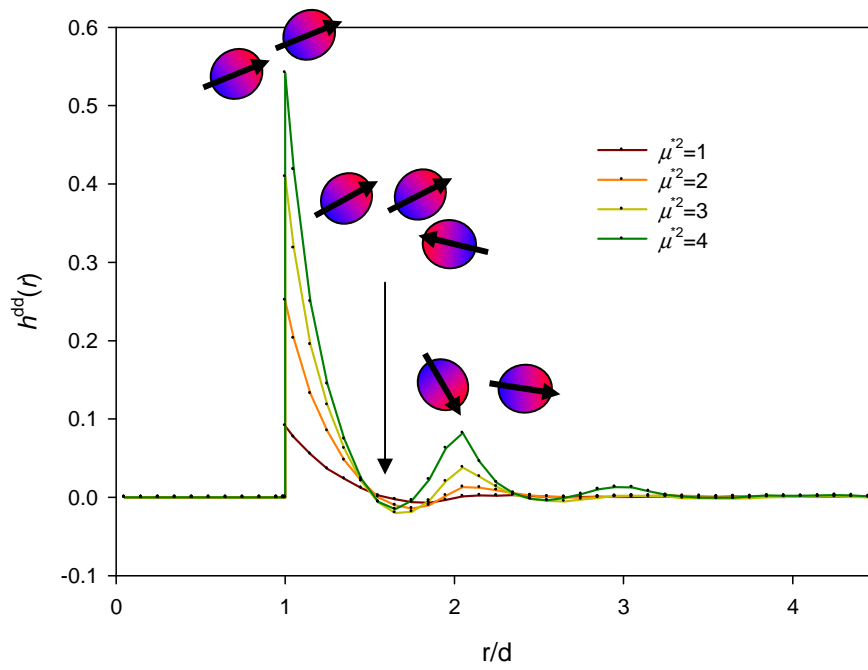
$(\mu^*)^2$	ρ^*							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
1	1,351	1,562	1,8221	2,064	2,391	2,825	3,390	4,126
2	1,762	2,643	2,650	2,755	2,956	3,296	3,761	4,424
3	5,946	4,607	3,987	3,745	3,716	3,889	4,215	4,761
4	11,981	7,514	5,714	4,961	4,602	4,557	4,698	4,705

Wzajemna orientacja dipoli zależy zarówno do momentu dipolowego μ jak i od gęstości układu ρ^* . W tabeli 4 przedstawiono wartości kontaktowe funkcji korelacyjnej h^{dd} w zależności od μ^{*2} oraz ρ^* . Dla cieczy polarnej o momencie dipolowym równym $\mu^{*2} = 1$ efekt korelacyjny jest najniższy, wzrost μ^{*2} powoduje zwiększenie wartości kontaktowych.

Tab. 4 Wpływ ρ^* oraz μ^{*2} na wartości kontaktowe funkcji orientacyjnej h^{dd}

$(\mu^*)^2$	ρ^*							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
1	0,0651	0,0701	0,0797	0,0916	0,0989	0,1073	0,1130	0,1169
2	0,2194	0,2292	0,2461	0,2491	0,2480	0,2478	0,2455	0,2439
3	0,4100	0,4286	0,4203	0,4032	0,3850	0,3659	0,3509	0,3508
4	0,5918	0,5836	0,5681	0,5356	0,5008	0,4714	0,4485	0,4265

W punkcie kontaktowym odległość międzycząsteczkowa jest na tyle mała, że potencjał kulombowski wymusza zgodne ułożenie dipoli (**rys. 24**). Świadczy o tym maksimum funkcji h^{dd} przy $r/d = 1$. Funkcja h^{dd} w $r/d = 1,5$ posiada minimum. Wartość h^{dd} w minimum jest ujemna, co oznacza, że wektory momentów dipolowych są przeciwnie skierowane. Za takie ułożenie dipoli najprawdopodobniej odpowiedzialne są cząsteczki znajdujące się w odległości $r/d = 1$, które silnie oddziałują z dipolami znajdującymi się w pobliżu $r/d = 1,5$. W okolicy $r/d = 2$ dipole orientują się zgodnie. Efekt ten jest tym silniejszy, im większy jest moment dipolowy.



Rys. 24 Funkcja h^{dd} przy $\rho^* = 0,6$ oraz $\mu^{*2} = 1, 2, 3, 4$

4.2 Współczynniki aktywności dla modeli DHS, DY i STM

4.2.1 Parametry symulacyjne dla modelu DHS

Badania prowadzono dla różnych wartości momentów dipolowych zmieniających się w zakresie $\mu = 0-4$ D, a także różnych średnic cząsteczek $d = 240-360$ pm i temperatur $T = 100-600$ K. Uwzględniono także energię oddziaływań dalekiego zasięgu. Zastosowano omówiona wcześniej metodę pola reakcji oraz sumę Ewalda (ES). Wzór na energię potencjalną dla układu cieczy polarnej uwzględniającą ES składa się z trzech członów: energii kulombowskich oddziaływań przedstawionych w przestrzeni rzeczywistej, energii kulombowskiej w przestrzeni odwrotnej oraz członu wykluczającego oddziaływania cząsteczki "samej z sobą" [91].

$$u_{ij} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon_\infty} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|^3} \left(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j B(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|) - 3 \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}) \boldsymbol{\mu}_j \cdot (\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n})}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|^2} C(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|) \right) \quad 160$$

$$+ \frac{1}{2\epsilon_0\epsilon_\infty V} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \exp\left(-\frac{G^2}{4\alpha^2}\right) \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{G})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{G})}{G^2} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{ij}) - \frac{\alpha^3}{6\epsilon_0\epsilon_\infty \pi \sqrt{\pi}} \sum_{i=1 \dots N} \boldsymbol{\mu}_i^2$$

$$B(r) = \text{erfc}(\alpha r) + \frac{2\alpha r}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 r^2) \quad 161$$

$$C(r) = \text{erfc}(\alpha r) + \frac{2\alpha r}{\sqrt{\pi}} \left(1 + \frac{2}{3} \alpha^2 r^2\right) \exp(-\alpha^2 r^2)$$

gdzie $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, parametr α reguluje zbieżność poszczególnych sum,

a $\mathbf{G} = \left(\frac{2\pi}{L} n_x, \frac{2\pi}{L} n_y, \frac{2\pi}{L} n_z\right)$ jest wektorem położenia cząsteczek w przestrzeni

odwrotnej. Parametr zbieżności sumy wynosił $\alpha = 5,1$, a liczba wektorów w przestrzeni odwrotnej spełniała warunek $|\mathbf{n}|^2 \leq 27$. Liczba cząsteczek w przypadku RF wynosiła 864, a dla ES 256. Liczba konfiguracji w przypadku RF wynosiła 200,000 kroków w przeliczeniu na cząsteczkę, a dla ES 40,000. Konfiguracja początkowa była określona przez strukturę krystaliczną regularną płasko centrowaną (fcc). Parametr k_1 , w metodzie IGCMC, dla konfiguracji wstępnych wynosił 0,05, a dla właściwych 0,02. Liczba kroków w IGCMC $n = 20,000$.

4.2.2 Współczynniki aktywności uzyskane metodami IGCMC i Widoma dla modelu DHS

Sloth oraz Sørensen [66,67] zauważyli, że wartości współczynników aktywności obliczone dla prymitywnego modelu elektrolitu metodą Widoma liniowo zależą od pierwiastka kwadratowego z liczby cząsteczek. W celu uzyskania poprawnego wyniku należy przeprowadzić ekstrapolację do liczby jonów dążących do nieskończoności, co wymaga przeprowadzenia szeregu symulacji, a tym samym wydłuża czas obliczeń. W związku z powyższym przeprowadziłem dla modelu DHS badania wpływu liczby cząsteczek polarnych N^0 w układzie na wartość współczynnika aktywności metodą IGCMC oraz Widoma. Zastosowano dwie różne metody uwzględniające oddziaływania dalekie - pole reakcji (RF) i sumę Ewalda (ES). Badania były prowadzone dla temperatury $T = 298,15$ K, średnicy $d = 300$ pm oraz momentu dipolowego $\mu = 1,85$ D. Uwzględniono również względną przenikalność elektryczną ośrodka ($\epsilon_\infty = 2$), która charakteryzuje średnią polaryzację elektronową.

Liczba molekuł użytych w przypadku pola reakcji i odpowiadające im wartości współczynników aktywności są przedstawione w tab. 5. Analizując niniejszej tabelę stwierdzono, iż liczba cząsteczek, w obu metodach, nie wpływa znacząco na wartości $\ln\gamma$, a wyniki stabilizują się dla $N^0 > 500$. Badano także, wpływ liczby cząsteczek polarnych na wartości $\ln\gamma$ w przypadku zastosowania sumy Ewalda. Liczba sztywnych kul z punktowym momentem dipolowym wynosiła 108, 256, 500, a odpowiadające im wartości $\ln\gamma$ zestawiono w tabeli 6.

Tab. 5 Współczynniki aktywności dla różnych liczb cząsteczek obliczone metodą IGCMC oraz Widoma przy zastosowaniu RF dla $T = 298,15$ K, $d = 300$ pm, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_\infty = 2$, $\rho^* = 0,6$

N^0	$\ln\gamma$	
	IGCMC	Widom
256	3,534	3,530
500	3,554	3,566
864	3,555	3,571
1372	3,559	3,576
2048	3,560	3,579

Tab. 6 Współczynniki aktywności dla różnych liczb cząsteczek obliczone metodą IGCMC oraz Widoma przy zastosowaniu ES dla $T = 298,15$ K, $d = 300$ pm, $\mu = 1,85$ D, $\varepsilon_{\infty} = 2$, $\rho^* = 0,6$

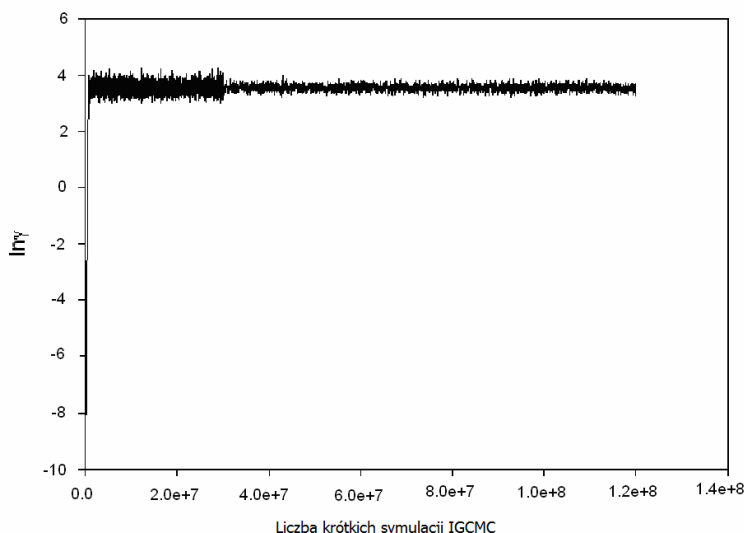
N°	$\ln \gamma$	
	IGCMC	Widom
108	3,772	3,549
256	3,759	3,551
500	3,748	3,603

Również w przypadku ES nie stwierdzono silnego wpływu liczby cząsteczek na wartość współczynnika aktywności. W związku z powyższym stwierdziłem, że najefektywniejsze w dalszych symulacjach będzie zastosowanie 864 liczby cząsteczek dla RF, oraz 256 dla ES.

Analizując algorytm przedstawiony na **rys. 12** można zauważyć, że w metodzie IGCMC potrzebna jest pewna początkowa wartość współczynnika aktywności γ_0 , która w trakcie symulacji modyfikowana jest tak, by odpowiadała zadanemu stężeniu. Zatem na końcową wartość $\ln \gamma$ może mieć wpływ jego wartość początkowa oraz liczba konfiguracji użytych w symulacjach. W celu sprawdzenia wpływu liczby konfiguracji oraz początkowej wartości współczynnika aktywności na wynik końcowy wykonano symulacje z różnymi początkowymi wartościami γ_0 . W badaniach zastosowano pole reakcji, liczba konfiguracji wstępnych wynosiła 35,000, właściwych 100,000 na cząsteczkę, a początkowe wartości γ_0 dobrałem tak by: $\gamma_0 = 1$ (układ idealny $\ln \gamma_0 = 0$), 30 (bliski do spodziewanego wyniku, $\ln \gamma = 3,42$) oraz 0,0001 ($\ln \gamma_0 = -9,19$ odległy od spodziewanego). Parametr k_1 w przypadku symulacji wstępnych wynosił 0,05, a dla właściwych 0,02. Większa wartość k_1 w przypadku konfiguracji wstępnych została zastosowana w celu szybkiego uzyskania stanu równowagi. Wyniki dla $\ln \gamma = -9,19$ przedstawiono na rysunku **25**.

Pierwsza część symulacji, charakteryzująca się dużymi odchyleniami od średniej wartości współczynnika aktywności, jest konsekwencją doboru wartości parametru k_1 , który jest nieco większy w tym etapie symulacji. Jak widać, nawet wyraźnie odbiegająca od spodziewanego, wartość początkowa współczynnika aktywności pozwala w krótkim czasie uzyskać układ zrównoważony. Wartości współczynników aktywności obliczone dla $\gamma_0 = 1$; 30 i 0,0001 wynoszą odpowiednio:

3,549, 3,553 oraz 3,548 (odchylenia standardowe: 0,0155, 0,0160, 0,0169), a odpowiadające im średnie liczby cząsteczek to 863,97, 863,95, 863,91, które są bardzo bliskie $N^0=864$.



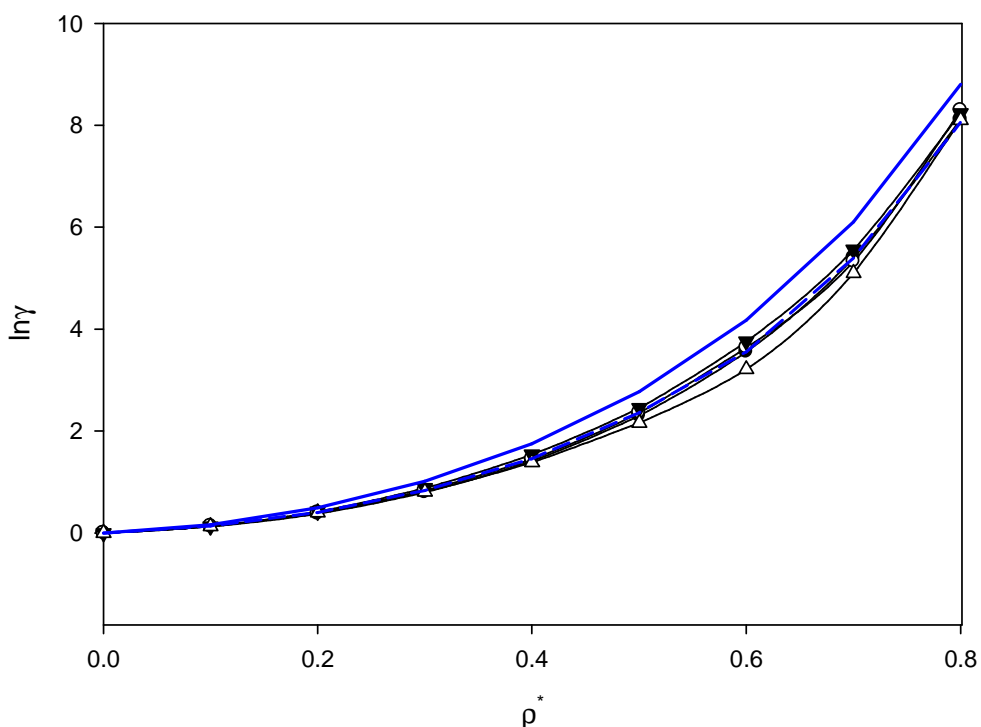
Rys. 25 Fluktuacja wartości współczynnika aktywności ($\gamma_0 = 0,0001$) w trakcie symulacji IGCMC

W kolejnym etapie porównano wartości współczynników aktywności otrzymanych z symulacji IGCMC z niezależną metodą symulacyjną Widoma oraz metodami teoretycznymi: MSA oraz PT dla różnych gęstości układu. W celu uproszczenia analizy wyników założono, iż względna przenikalność elektryczna nie zależy od gęstości układu. W symulacjach uwzględniono zarówno pole reakcji jak i sumę Ewalda, a wyniki zestawiono w tab. 7 i pokazano na rys. 26.

Tab. 7 Wpływ ρ^* na wartości $\ln \gamma$ dla $T = 298,15$ K, $d=300$ pm, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_\infty = 2$ obliczonych różnymi metodami symulacyjnymi i teoretycznymi

ρ^*	$\ln \gamma$					
	IGCMC (RF)	Widom (RF)	IGCMC (ES)	Widom (ES)	MSA	PT
0,1	0,136	0,138	0,131	0,130	0,16535	0,13370
0,2	0,403	0,403	0,420	0,401	0,49592	0,37972
0,3	0,836	0,836	0,879	0,811	1,01227	0,77372
0,4	1,460	1,449	1,540	1,386	1,75088	1,36160
0,5	2,361	2,357	2,454	2,160	2,77218	2,20746
0,6	3,555	3,571	3,559	3,210	4,17227	3,40634
0,7	5,397	5,324	5,559	5,100	6,10228	5,10512
0,8	8,053	8,294	8,236	8,100	8,80349	7,53893

Wyniki uzyskane za pomocą poszczególnych metod zarówno symulacyjnych jak i uwzględniających oddziaływania dalekie są do siebie zbliżone. Obserwuje się niewielkie różnice w obszarze $\rho^* > 0,6$, co można tłumaczyć mniejszą dokładnością wyników w obszarze dużych gęstości. MSA daje wartości współczynników nieco wyższe od uzyskanych w symulacjach w całym zakresie ρ^* . Natomiast PT w rozpatrywanym zakresie gęstości wykazuje dużą zgodność z metodą Widoma oraz IGCMC, co widać na **rys. 26**.



Rys. 26 Wpływ ρ^* na wartości $\ln\gamma$ dla następujących metod: IGCMC(RF) —●—, Widom(RF) —○—, IGCMC(ES) —▼—, Widom(ES) —▽—, MSA ——, PT —--- przy $T = 298,15$ K, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_\infty = 2$

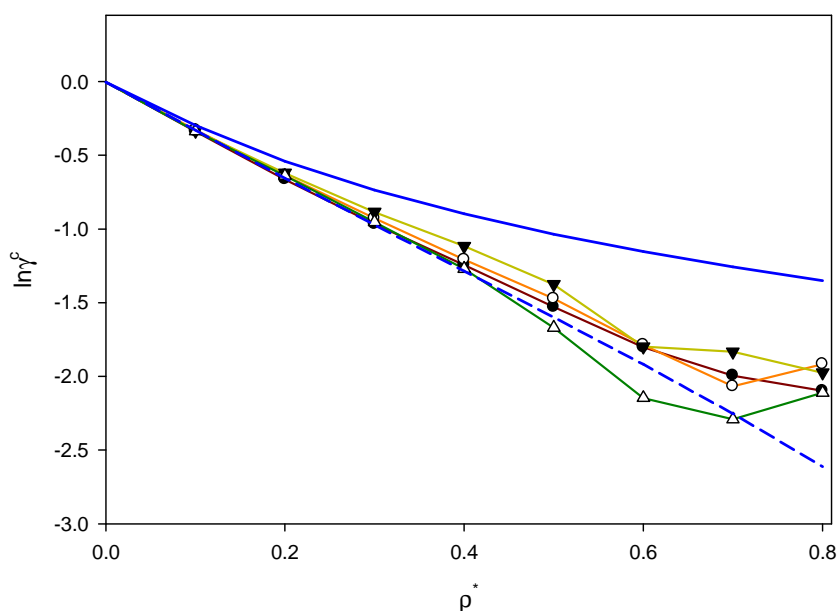
Współczynnik aktywności można rozdzielić na dwie niezależne składowe

$$\ln\gamma = \ln\gamma^{\text{HS}} + \ln\gamma^{\text{c}} \quad 162$$

z których pierwsza opisuje potencjał odpychający sztywnych kul, a druga oddziaływania kulombowskie. Składowa kulombowska lepiej ukazuje różnice pomiędzy poszczególnymi metodami. W tabeli 8 i na rysunku 27 przedstawiono $\ln\gamma^{\text{c}}$ dla modelu cieczy polarnej przedstawionej w tab. 7.

Tab. 8 Wpływ ρ^* na wartość $\ln\gamma^c$ dla $T = 298,15$ K, $d=300$ pm, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_\infty = 2$

ρ^*	$\ln\gamma^c$					
	IGCMC (RF)	Widom (RF)	IGCMC (ES)	Widom (ES)	MSA	PT
0,1	-0,328	-0,326	-0,333	-0,334	-0,29835	-0,33003
0,2	-0,632	-0,632	-0,615	-0,634	-0,53878	-0,65500
0,3	-0,914	-0,914	-0,871	-0,939	-0,73453	-0,97313
0,4	-1,192	-1,203	-1,112	-1,266	-0,89702	-1,28629
0,5	-1,454	-1,458	-1,361	-1,655	-1,03462	-1,59932
0,6	-1,750	-1,715	-1,591	-2,140	-1,15323	-1,91916
0,7	-2,004	-2,077	-1,842	-2,301	-1,25702	-2,25416
0,8	-2,656	-2,415	-2,473	-2,609	-1,34901	-2,61359

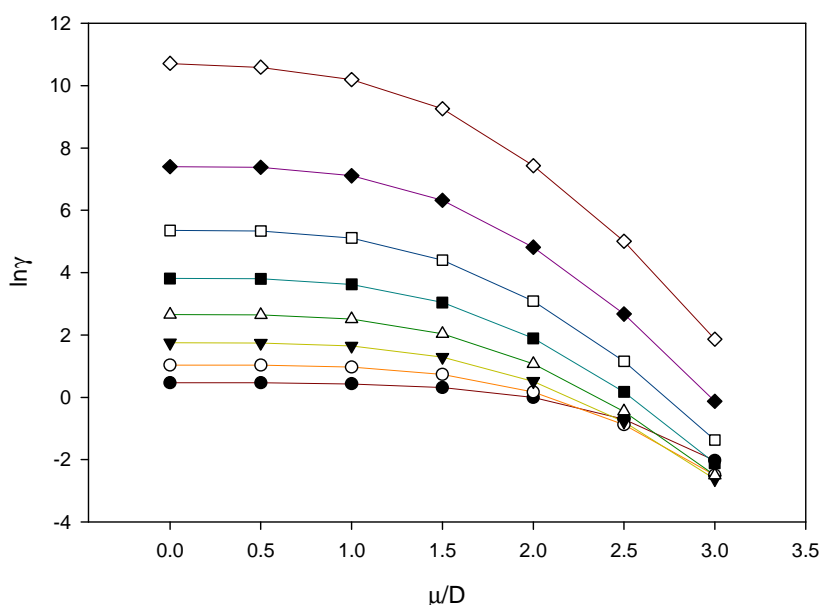


Rys. 27 Wpływ ρ^* na wartość $\ln\gamma^c$ dla następujących metod: IGCMC(RF) —●—, Widom(RF)—○—, IGCMC(ES) —▼—, Widom(ES)—▽—, MSA ———, PT - - - przy $T = 298,15$ K, $d=300$ pm, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_r = 2$

Obserwowana niemal w całym zakresie gęstości, liniowa zależność $\ln\gamma^c$ od ρ^* dla metody IGCMC widoczna jest także dla PT, podczas gdy MSA ma kształt podobny do malejącej funkcji wykładniczej. Wyniki IGCMC dla ES wykazują nieznacznie mniejsze wartości $\ln\gamma^c$ niż te, które otrzymano dla RF. Natomiast w przypadku metody Widoma wpływ typu oddziaływań dalekich na kulombowski człon współczynnika aktywności jest odwrotny. Wartości $\ln\gamma^c$ obliczone metodą Widoma z uwzględnieniem RF wykazują dużą zgodność z tymi, jakie obliczono z metody IGCMC w całym zakresie gęstości. Natomiast w przypadku zastosowania sumy Ewalda zgodność wartości współczynników aktywności obserwuje się tylko do

$\rho^*=0,6$. Z uwagi na fakt, iż różnice pomiędzy wynikami RF i ES są niewielkie, a rodzaj metody użytej do opisu oddziaływań dalekich istotnie wpływa na czas obliczeń, dalsze badania prowadzono przy użyciu pola reakcji.

W dalszej części pracy przebadalem wpływ momentu dipolowego, gęstość zredukowanej, temperatury oraz średnicy cząsteczek na wartość współczynników aktywności dla modelu DHS. Uzyskane wyniki porównałem z tymi, jakie otrzymałem z PT i MSA. Wpływ momentu dipolowego na wartość współczynnika aktywności przy różnych gęstościach układu dla $T = 298,15$ K, $d = 300$ pm oraz $\epsilon_\infty = 2$ przedstawiony jest na **rys. 28**, a odpowiadające tym wynikom wartości współczynników aktywności zostały zebrane w tab. 9 ($\ln\gamma$) oraz 10 ($\ln\gamma^c$).



Rys. 28 Wpływ μ na $\ln\gamma$ dla $d = 300$ pm, $T = 298,15$ K $\epsilon_\infty = 2$ oraz dla następujących gęstości układu: $\rho^*=0,1$ —●—, $\rho^*=0,2$ —○—, $\rho^*=0,3$ —▼—, $\rho^*=0,4$ —▽—, $\rho^*=0,5$ —■—, $\rho^*=0,6$ —□—, $\rho^*=0,7$ —◆—, $\rho^*=0,8$ —◇—

Tab. 9 Wpływ μ i ρ^* na wartość współczynnika aktywności dla $T = 298,15$ K, $d = 300$ pm, D , $\epsilon_\infty = 2$

$\mu / D (\mu^*)$	$\ln\gamma$							
	$\rho^* = 0,1$	$\rho^* = 0,2$	$\rho^* = 0,3$	$\rho^* = 0,4$	$\rho^* = 0,5$	$\rho^* = 0,6$	$\rho^* = 0,7$	$\rho^* = 0,8$
0	0,465	1,040	1,764	2,656	3,830	5,357	7,401	10,211
0,5 (0,3354)	0,462	1,032	1,741	2,643	3,802	5,332	7,377	10,184
1,0 (0,6707)	0,433	0,970	1,647	2,507	3,623	5,112	7,106	10,107
1,5 (1,0061)	0,314	0,732	1,290	2,035	3,041	4,402	6,322	9,261
2,0 (1,3414)	-0,005	0,166	0,514	1,070	1,894	3,084	4,817	7,430
2,5 (1,6768)	-0,697	-0,875	-0,782	-0,448	0,173	1,153	2,671	5,008
3,0 (2,0122)	-2,022	-2,496	-2,625	-2,497	-2,110	-1,370	-0,126	1,861

Tab. 10 Wpływ μ i ρ^* na $\ln\gamma^c$ obliczoną metodą IGCMC przy $T = 298,15$ K, $d = 300$ pm, $\epsilon_\infty = 2$

μ/D (μ^*)	$\ln\gamma^c$							
	$\rho^* = 0,1$	$\rho^* = 0,2$	$\rho^* = 0,3$	$\rho^* = 0,4$	$\rho^* = 0,5$	$\rho^* = 0,6$	$\rho^* = 0,7$	$\rho^* = 0,8$
0,5 (0,3354)	-0,003	-0,008	-0,023	-0,013	-0,028	-0,025	-0,033	-0,027
1,0 (0,6707)	-0,032	-0,070	-0,117	-0,149	-0,207	-0,245	-0,304	-0,104
1,5 (1,0061)	-0,151	-0,308	-0,474	-0,621	-0,789	-0,955	-1,088	-0,950
2,0 (1,3414)	-0,470	-0,874	-1,250	-1,586	-1,936	-2,273	-2,593	-2,781
2,5 (1,6768)	-1,162	-1,915	-2,546	-3,104	-3,657	-4,204	-4,739	-5,203
3,0 (2,0122)	-2,487	-3,536	-4,389	-5,153	-5,940	-6,727	-7,536	-8,350

Tab. 11 Wpływ μ i ρ^* na $\ln\gamma^c$ obliczoną metodą PT przy $T = 298,15$ K, $d = 300$ pm, $\epsilon_\infty = 2$

μ/D (μ^*)	$\ln\gamma^c$							
	$\rho^* = 0,1$	$\rho^* = 0,2$	$\rho^* = 0,3$	$\rho^* = 0,4$	$\rho^* = 0,5$	$\rho^* = 0,6$	$\rho^* = 0,7$	$\rho^* = 0,8$
0,5 (0,3354)	-0,00194	-0,00422	-0,00689	-0,00997	-0,01348	-0,01747	-0,02200	-0,02710
1,0 (0,6707)	-0,03026	-0,06446	-0,10252	-0,14447	-0,19048	-0,24089	-0,29621	-0,35717
1,5 (1,0061)	-0,14759	-0,30265	-0,46361	-0,63011	-0,80303	-0,98442	-1,17729	-1,38545
2,0 (1,3414)	-0,44345	-0,86682	-1,27034	-1,65916	-2,04193	-2,42947	-2,83379	-3,26752
2,5 (1,6768)	-1,01735	-1,88401	-2,63700	-3,31487	-3,95460	-4,59001	-5,25155	-5,96690
3,0 (2,0122)	-1,96287	-3,43495	-4,60083	-5,59168	-6,50314	-7,40691	-8,35886	-9,40494

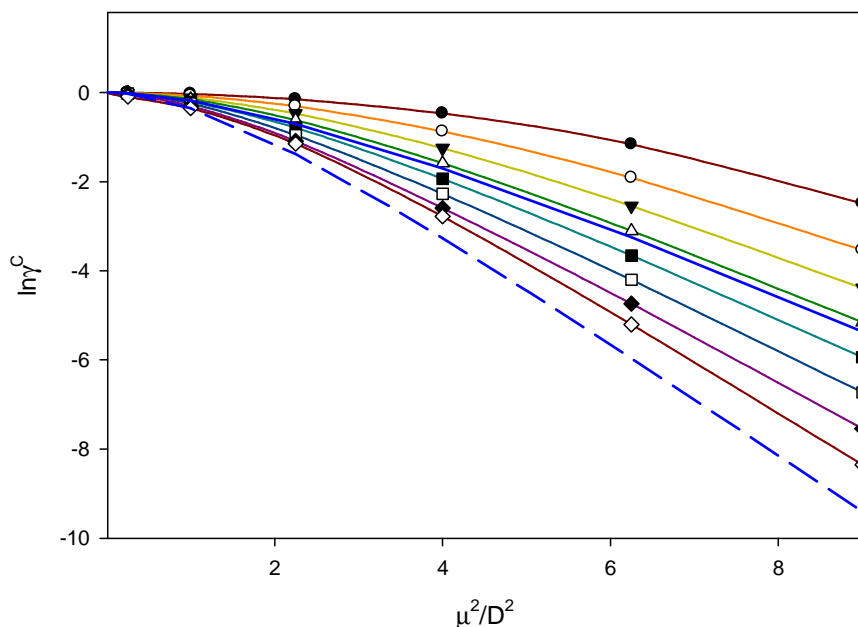
Tab. 12 Wpływ μ i ρ^* na $\ln\gamma^c$ obliczoną metodą MSA przy $T = 298,15$ K, $d = 300$ pm, $\epsilon_\infty = 2$

μ/D (μ^*)	$\ln\gamma^c$							
	$\rho^* = 0,1$	$\rho^* = 0,2$	$\rho^* = 0,3$	$\rho^* = 0,4$	$\rho^* = 0,5$	$\rho^* = 0,6$	$\rho^* = 0,7$	$\rho^* = 0,8$
0,5 (0,3354)	-0,00175	-0,00348	-0,00510	-0,00685	-0,00850	-0,01021	-0,01173	-0,01331
1,0 (0,6707)	-0,02742	-0,05320	-0,07744	-0,10011	-0,12142	-0,14442	-0,16026	-0,17800
1,5 (1,0061)	-0,13364	-0,24960	-0,35025	-0,43812	-0,51551	-0,58426	-0,64585	-0,70147
2,0 (1,3414)	-0,40045	-0,71199	-0,95877	-1,15962	-1,32714	-1,47054	-1,59484	-1,70437
2,5 (1,6768)	-0,91411	-1,54072	-1,99680	-2,34870	-2,63252	-2,86883	-3,07045	-3,24583
3,0 (2,0122)	-1,75255	-2,80588	-3,52180	-4,05487	-4,47472	-4,81962	-5,11097	-5,36241

Wraz ze wzrostem wartości trwałego momentu dipolowego maleje wartość współczynnika aktywności. Spadek wartości $\ln\gamma$ jest konsekwencją wzrostu oddziaływań kulombowskich. Rysunek 29 przedstawia wpływ momentu dipolowego na składową kulombowską $\ln\gamma^c$. Jak widać na rys. 29, zależność współczynnika aktywności od wartości kwadratu trwałego momentu dipolowego nie ma charakteru liniowego. Porównując wartości $\ln\gamma$ obliczone z MSA, PT i IGCMC (tab. 12) można stwierdzić, iż najlepszą zgodność z MC uzyskuje się dla teorii PT. Współczynniki aktywności obliczone za pomocą metody PT w zakresie $\rho^* = 0,1 - 0,2$ są nieco wyższe do obliczonych z MC. Natomiast powyżej $\rho^* = 0,2$ wartości współczynników

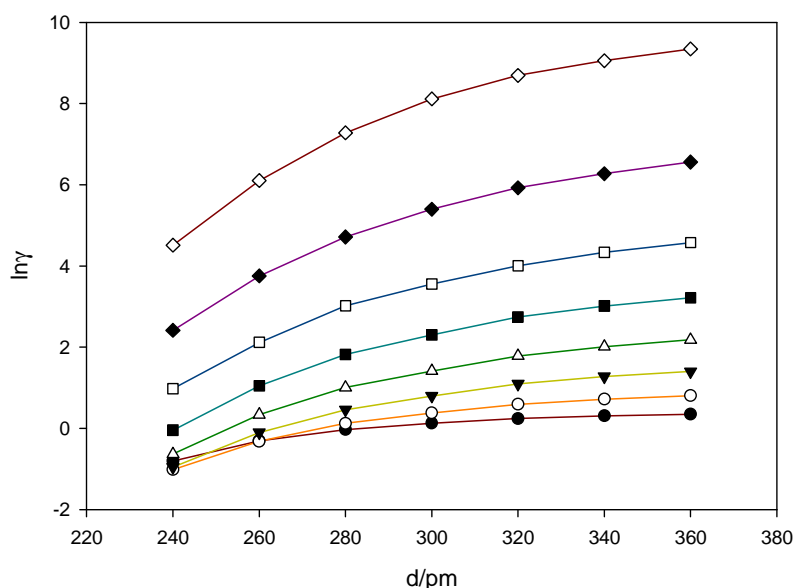
aktywności są niższe. Metoda MSA daje wyniki $\ln \gamma$ w całym zakresie ρ^* zawyżone w porównaniu z MC. Wyniki z metod PT, MSA i techniki IGCMC przedstawiono także na **rys. 29**. Dla zachowania przejrzystości wykresu pokazano wyniki tylko dla $\rho^*=0,8$.

Na rysunkach **28** i **29** przedstawiony jest także wpływ gęstości układu na wartość $\ln \gamma$ oraz $\ln \gamma^c$. W zakresie niskich wartości ρ^* i dużego momentu dipolowego współczynnik aktywności $\ln \gamma$ ma wartość ujemną, co świadczy o istotnej przewadze oddziaływań kulombowskich. W zakresie dużych ρ^* i niewielkich momentów dipolowych w układzie dominuje odpychający potencjał sztywnych kul, czego konsekwencją jest dodatnia wartość $\ln \gamma$. Znacząco różny charakter ma wpływ ρ^* na składową kulombowską współczynnika aktywności $\ln \gamma^c$. W tym przypadku wzrost gęstości powoduje obniżenie wartości $\ln \gamma^c$ w całym zakresie μ .



Rys. 29 Wpływ μ na wartość $\ln \gamma^c$ dla $d = 300$ pm, $T = 298,15$ K $\epsilon_\infty = 2$ oraz dla następujących gęstości układu: $\rho^*=0,1$ —●—, $\rho^*=0,2$ —○—, $\rho^*=0,3$ —▼—, $\rho^*=0,4$ —▽—, $\rho^*=0,5$ —■—, $\rho^*=0,6$ —□—, $\rho^*=0,7$ —◆—, $\rho^*=0,8$ —◇—, — MSA dla $\rho^*=0,8$, - - - PT dla $\rho^*=0,8$

Właściwości cieczy polarnej można modelować zmieniając nie tylko wartość momentu dipolowego, lecz również średnicę cząsteczki. W tym celu przebadano wpływ średnicy d przy $T = 298,15$ K, $\mu = 1,85$ D oraz $\epsilon_\infty = 2$ i różnych gęstości układu na wartość współczynnika aktywności i porównano z tymi, jakie obliczono dla metod MSA i PT. Wartość momentu dipolowego dobrano tak, by jak najbardziej odpowiadała tej, jaką posiada cząsteczka wody.



Rys. 30 Wpływ d na $\ln\gamma$ przy $\mu = 1,85$ D, $T = 298,15$ K oraz $\epsilon_\infty = 2$ dla różnej gęstości układu: $\rho^* = 0,1$ —●—, $\rho^* = 0,2$ —○—, $\rho^* = 0,3$ —△—, $\rho^* = 0,4$ —▽—, $\rho^* = 0,5$ —■—, $\rho^* = 0,6$ —□—, $\rho^* = 0,7$ —◆—, $\rho^* = 0,8$ —◇—

Z wyników przedstawionych na powyższym rysunku i tab. 13 można zauważyć, iż przy zadanej gęstości ρ^* wzrost $\ln\gamma$ jest wynikiem zwiększającej się średnicy cząsteczki, która w granicy $d \rightarrow \infty$ prowadzi do $\ln\gamma^{\text{HS}}$ charakterystycznego dla danego ρ^* . W obszarze małych gęstości układu i małych średnic molekuł dominują w układzie oddziaływania kulombowskie (ujemna wartość współczynnika aktywności). Rysunek 31 i tab. 14-16 przedstawiają wyniki dotyczące wpływu średnicy sztywnej kuli na wartość $\ln\gamma^c$ obliczonych za pomocą techniki IGCMC i metod teoretycznych. W tym wypadku zarówno wzrost gęstości jak i $1/d^3$ cząsteczki powoduje obniżenie wartości współczynnika aktywności.

Tab. 13 Wpływ d oraz ρ^* na wartość $\ln\gamma$ obliczoną techniką IGCMC przy $T = 298,15$ K, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_\infty = 2$

d / pm	$\ln\gamma$							
	$\rho^* = 0,1$	$\rho^* = 0,2$	$\rho^* = 0,3$	$\rho^* = 0,4$	$\rho^* = 0,5$	$\rho^* = 0,6$	$\rho^* = 0,7$	$\rho^* = 0,8$
240	-0,805	-1,019	-0,954	-0,634	-0,043	0,759	2,413	4,509
260	-0,308	-0,318	-0,105	0,334	1,051	2,031	3,755	6,105
280	-0,030	0,125	0,459	1,004	1,819	2,916	4,716	7,276
300	0,128	0,377	0,798	1,412	2,301	3,555	5,397	8,112
320	0,241	0,595	1,096	1,785	2,742	4,004	5,926	8,691
340	0,308	0,720	1,276	2,014	3,015	4,336	6,272	9,057
360	0,352	0,808	1,399	2,180	3,213	4,576	6,559	9,340

Tab. 14 Wpływ d oraz ρ^* na wartość $\ln\gamma^c$ obliczoną techniką IGCMC przy $T = 298,15$ K, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_\infty = 2$

d / pm	$\ln\gamma^c$							
	$\rho^*=0,1$	$\rho^*=0,2$	$\rho^*=0,3$	$\rho^*=0,4$	$\rho^*=0,5$	$\rho^*=0,6$	$\rho^*=0,7$	$\rho^*=0,8$
240	-1,270	-2,059	-2,718	-3,290	-3,873	-4,598	-4,979	-5,702
260	-0,773	-1,358	-1,869	-2,322	-2,779	-3,326	-3,637	-4,106
280	-0,495	-0,915	-1,305	-1,652	-2,011	-2,441	-2,676	-2,935
300	-0,337	-0,663	-0,966	-1,244	-1,529	-1,802	-1,995	-2,099
320	-0,224	-0,445	-0,668	-0,871	-1,088	-1,353	-1,466	-1,520
340	-0,157	-0,320	-0,488	-0,642	-0,815	-1,021	-1,120	-1,154
360	-0,113	-0,232	-0,365	-0,476	-0,617	-0,781	-0,833	-0,870

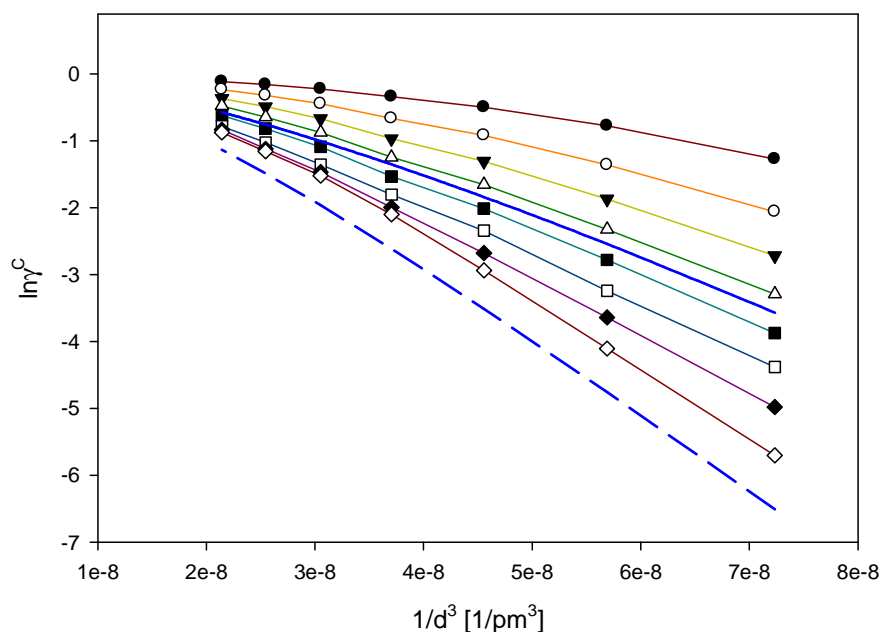
Tab. 15 Wpływ d oraz ρ^* na wartość $\ln\gamma^c$ obliczoną metodą PT przy $T = 298,15$ K, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_\infty = 2$

d / pm	$\ln\gamma^c$							
	$\rho^*=0,1$	$\rho^*=0,2$	$\rho^*=0,3$	$\rho^*=0,4$	$\rho^*=0,5$	$\rho^*=0,6$	$\rho^*=0,7$	$\rho^*=0,8$
240	-1,15024	-2,1098	-2,93026	-3,66099	-4,34673	-5,02684	-5,73575	-6,50413
260	-0,73966	-1,40148	-1,99919	-2,55214	-3,08221	-3,61173	-4,16243	-4,75513
280	-0,48822	-0,94922	-1,38452	-1,80090	-2,20874	-2,62050	-3,04967	-3,51017
300	-0,33003	-0,65500	-0,97313	-1,28629	-1,59932	-1,91916	-2,25416	-2,61358
320	-0,22801	-0,46004	-0,69394	-0,92988	-1,17009	-1,41849	-1,68033	-1,96180
340	-0,16067	-0,32852	-0,50182	-0,68026	-0,8649	-1,05805	-1,26306	-1,48413
360	-0,11528	-0,23827	-0,36778	-0,50346	-0,64585	-0,79638	-0,95727	-1,13143

Tab. 16 Wpływ d oraz ρ^* na wartość $\ln\gamma^c$ obliczoną metodą MSA przy $T = 298,15$ K, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_\infty = 2$

d / pm	$\ln\gamma^c$							
	$\rho^*=0,1$	$\rho^*=0,2$	$\rho^*=0,3$	$\rho^*=0,4$	$\rho^*=0,5$	$\rho^*=0,6$	$\rho^*=0,7$	$\rho^*=0,8$
240	-1,03245	-1,72454	-2,22176	-2,60263	-2,90835	-3,16215	-3,37835	-3,56599
260	-0,66614	-1,14793	-1,51056	-1,79594	-2,02898	-2,22472	-2,39274	-2,53952
280	-0,44069	-0,77929	-1,04501	-1,25992	-1,43861	-1,59054	-1,72227	-1,83808
300	-0,29853	-0,44056	-0,73450	-0,89702	-1,03462	-1,15323	-1,25702	-1,34901
320	-0,20636	-0,37892	-0,52401	-0,64735	-0,75369	-0,84659	-0,92874	-1,00213
340	-0,14543	-0,27088	-0,37909	-0,47310	-0,55553	-0,62854	-0,69377	-0,75255
360	-0,10441	-0,19659	-0,27790	-0,34990	-0,41402	-0,47446	-0,52348	-0,57069

Zależność $\ln\gamma^c$ od $1/d^3$ jest nieliniowa. Metoda perturbacyjna poprawnie odzwierciedla wyniki symulacyjne w zakresie gęstości zredukowanej $\rho^* < 0,6$, MSA natomiast daje wyniki zaniżone w stosunku do MC.

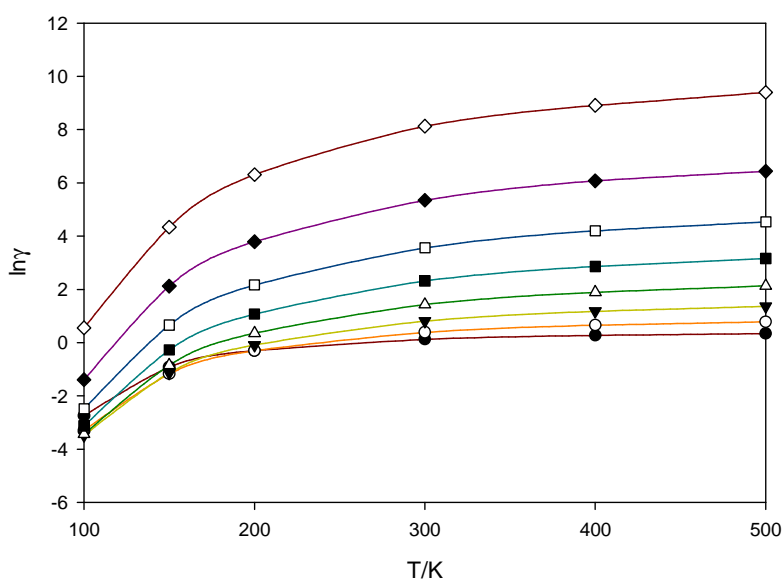


Rys. 31 Wpływ d na $\ln\gamma^c$ przy $\mu = 1,85$ D, $T = 298,15$ K oraz $\epsilon_\infty = 2$ dla następujących gęstości układu: $\rho^*=0,1$ —●—, $\rho^* = 0,2$ —○—, $\rho^* = 0,3$ —△—, $\rho^* = 0,4$ —▽—, $\rho^* = 0,5$ —◊—, $\rho^* = 0,6$ —■—, $\rho^* = 0,7$ —◆—, $\rho^* = 0,8$ —◇—, — MSA dla $\rho^* = 0,8$, - - - - PT dla $\rho^* = 0,8$

Temperatura jest kolejnym parametrem, który wpływa na wartość współczynnika aktywności. Zależność temperaturową $\ln\gamma$ analizowano dla różnych ρ^* przy stałym momencie dipolowym $\mu = 1,85$ D, średnicy cząsteczki $d = 300$ pm oraz względnej przenikalności elektrycznej $\epsilon_\infty = 2$. Wyniki przedstawiono w tab. 17 i na rys. 32

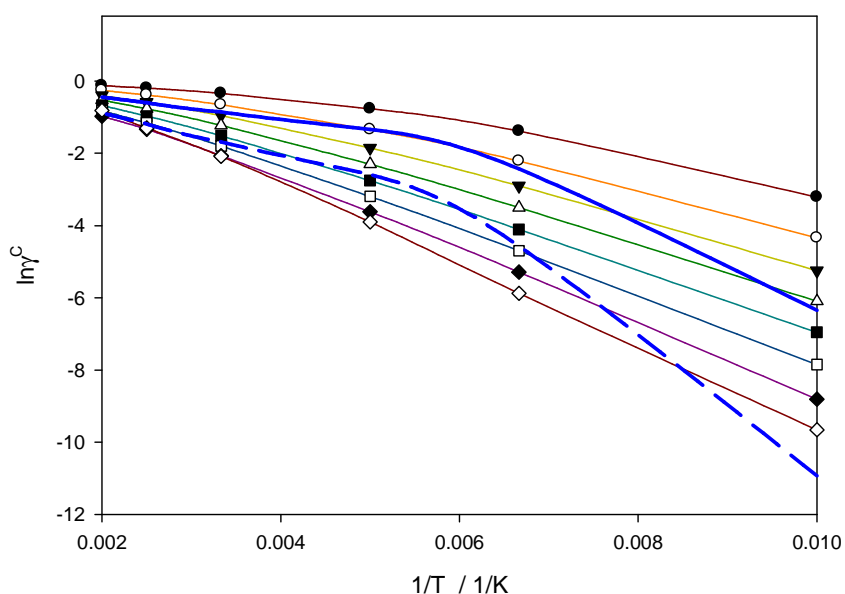
Tab. 17 Wpływ temperatury i gęstości zredukowanej na wartość współczynnika aktywności przy $d=300$ pm, $\mu=1,85$ D, $\epsilon_\infty=2$

T/K	$\ln\gamma$							
	$\rho^*=0,1$	$\rho^*=0,2$	$\rho^*=0,3$	$\rho^*=0,4$	$\rho^*=0,5$	$\rho^*=0,6$	$\rho^*=0,7$	$\rho^*=0,8$
100	-2,747	-3,302	-3,486	-3,440	-3,127	-2,492	-1,396	0,556
150	-0,922	-1,174	-1,136	-0,848	-0,276	0,658	2,123	4,338
200	-0,302	-0,305	-0,089	0,354	1,073	2,163	3,791	6,310
300	0,124	0,385	0,809	1,430	2,317	3,560	5,346	8,128
400	0,272	0,653	1,175	1,890	2,862	4,199	6,076	8,910
500	0,340	0,783	1,363	2,131	3,159	4,535	6,438	9,400



Rys. 32 Wpływ T na $\ln\gamma$ przy $\mu = 1,85 D$ oraz $\epsilon_{\infty} = 2$ dla różnej gęstości układu: $\rho^* = 0,1$ —●—, $\rho^* = 0,2$ —○—, $\rho^* = 0,3$ —▼—, $\rho^* = 0,4$ —▽—, $\rho^* = 0,5$ —■—, $\rho^* = 0,6$ —□—, $\rho^* = 0,7$ —◆—, $\rho^* = 0,8$ —◇—

Widzimy, że wraz ze wzrostem temperatury współczynnik aktywności rośnie, przy czym największy wzrost $\ln\gamma$ można zaobserwować przy niskich temperaturach. W obszarze wysokich temperatur wartość współczynnika aktywności rośnie asymptotycznie do $\ln\gamma^{\text{HS}}$ typowego dla danego ρ^* . Na rys. 33 i w tab. 18 przedstawione zostały dane pokazujące zależność $\ln\gamma^{\text{C}}$ od temperatury.



Rys. 33 Wpływ T na $\ln\gamma^{\text{C}}$ przy $\mu = 1,85 D$, $d = 300 \text{ pm}$ oraz $\epsilon_{\infty} = 2$ dla różnej gęstości układu: $\rho^* = 0,1$ —●—, $\rho^* = 0,2$ —○—, $\rho^* = 0,3$ —▼—, $\rho^* = 0,4$ —▽—, $\rho^* = 0,5$ —■—, $\rho^* = 0,6$ —□—, $\rho^* = 0,7$ —◆—, $\rho^* = 0,8$ —◇—, — — MSA dla $\rho^* = 0,8$, - - - PT dla $\rho^* = 0,8$

Tab. 18 Wpływ temperatury i gęstości zredukowanej na składową kulombowską współczynnika aktywności obliczoną metodą IGCMC przy $d = 300$ pm, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_{\infty} = 2$

T/K	$\ln\gamma^c$							
	$\rho^*=0,1$	$\rho^*=0,2$	$\rho^*=0,3$	$\rho^*=0,4$	$\rho^*=0,5$	$\rho^*=0,6$	$\rho^*=0,7$	$\rho^*=0,8$
100	-3,212	-4,342	-5,250	-6,096	-6,957	-7,849	-8,806	-9,655
150	-1,387	-2,214	-2,900	-3,504	-4,106	-4,699	-5,287	-5,873
200	-0,767	-1,345	-1,853	-2,302	-2,757	-3,194	-3,619	-3,901
300	-0,341	-0,655	-0,955	-1,226	-1,513	-1,797	-2,064	-2,083
400	-0,193	-0,387	-0,589	-0,766	-0,968	-1,158	-1,334	-1,301
500	-0,125	-0,257	-0,401	-0,525	-0,671	-0,822	-0,972	-0,811

Tab. 19 Wpływ temperatury i gęstości zredukowanej na składową kulombowską współczynnika aktywności obliczoną metodą PT przy $d = 300$ pm, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_{\infty} = 2$

T/K	$\ln\gamma^c$							
	$\rho^*=0,1$	$\rho^*=0,2$	$\rho^*=0,3$	$\rho^*=0,4$	$\rho^*=0,5$	$\rho^*=0,6$	$\rho^*=0,7$	$\rho^*=0,8$
100	-2,44794	-4,19040	-5,52331	-6,63526	-7,65285	-8,66531	-9,73914	-10,9276
150	-0,69955	-1,33042	-1,90381	-2,43673	-2,94905	-3,46148	-3,99444	-4,56772
200	-0,32617	-0,64771	-0,96279	-1,27321	-1,58368	-1,90102	-2,23347	-2,59017
300	-0,18805	-0,38231	-0,58083	-0,78341	-0,99152	-1,20812	-1,43729	-1,68403
400	-0,12218	-0,25208	-0,38843	-0,53085	-0,67997	-0,83733	-1,00531	-1,18702
500	-0,08571	-0,17864	-0,27801	-0,38354	-0,49558	-0,61509	-0,74364	-0,88331

Tab. 20 Wpływ temperatury i gęstości zredukowanej na składową kulombowską współczynnika aktywności obliczoną metodą MSA przy $d = 300$ pm, $\mu = 1,85$ D, $\epsilon_{\infty} = 2$

T/K	$\ln\gamma^c$							
	$\rho^*=0,1$	$\rho^*=0,2$	$\rho^*=0,3$	$\rho^*=0,4$	$\rho^*=0,5$	$\rho^*=0,6$	$\rho^*=0,7$	$\rho^*=0,8$
100	-2,18074	-3,42692	-4,25568	-4,86563	-5,34381	-5,73477	-6,06412	-6,34777
150	-0,63041	-1,09037	-1,43847	-1,71346	-1,93851	-2,12784	-2,29056	-2,43282
200	-0,29495	-0,53295	-0,72691	-0,88805	-1,02458	-1,14231	-1,24536	-1,33671
300	-0,17027	-0,31520	-0,43881	-0,54518	-0,63776	-0,71923	-0,79169	-0,85673
400	-0,11068	-0,20802	-0,29357	-0,36907	-0,43615	-0,49617	-0,55026	-0,59936
500	-0,07766	-0,14748	-0,21013	-0,26648	-0,31733	-0,36346	-0,40550	-0,44402

Analizując powyższe wyniki można zauważyć, że wraz z obniżaniem temperatury wartości współczynników aktywności maleją. Jest to spowodowane tym, że w niskich temperaturach energia oddziaływań kulombowskich dominuje nad energią kinetyczną układu. Zarówno PT jak i MSA w zakresie badanych temperatur dają wartości współczynników aktywności zawyżone w stosunku do tych, jakie uzyskano z IGCMC. Charakter krzywych także jest inny niż dla IGCMC.

4.2.3 Potencjał dipolowego Yukawy i Stockmayera oraz parametry symulacji

Jak już wcześniej wspomniano, bardziej realistycznymi modelami cieczy polarnej niż DHS są modele: dipolowego Yukawy (DY) i Stockmayera (STM). W obu przypadkach prócz oddziaływań kulombowskich dodatkowy wkład do potencjału wnosi człon dyspersyjny (DY) lub człon dyspersyjny i "miękkie" oddziaływania odpychające (STM). Oddziaływania pomiędzy dwiema cząsteczkami opisane są następującymi wzorami:

- Potencjał DY

$$u_{\text{DY}}(r_{ij}) = u(r_{ij}) + u_Y(r_{ij}) \quad 163$$

gdzie

$$u_Y(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & r_{ij} < d \\ -\frac{\varepsilon_Y d}{r_{ij}} \exp[-\lambda(r_{ij} - d)], & r_{ij} \geq d \end{cases} \quad 164$$

W równaniach tych r_{ij} jest odległością między cząsteczkami, ε_Y głębokością studni potencjału, a λ jej szerokością. Własności potencjału Yukawy są zbliżone do potencjału Lennarda-Jonesa wówczas, gdy parametr λ przyjmuje wartość $\lambda = 1,8/d$. Punktowy moment dipolowy μ umieszczony jest w środku sztywnej kuli, a oddziaływania między dwoma dipolami i oraz j opisane są równaniem **153**.

- Model Stockmayera

$$u_{\text{ST}}(r_{ij}) = u(r_{ij}) + u_{\text{LJ}}(r_{ij}) \quad 165$$

gdzie

$$u_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad 166$$

natomiast ε i σ są parametrami Lennarda-Jonesa. Moment dipolowy umieszczony jest w środku miękkiej kuli, a oddziaływania pomiędzy dwoma dipolami opisuje także równanie

$$u(r_{ij}) = \left[\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j r_{ij}^{-2} - 3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right] / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}^5 \quad 167$$

W celu uogólnienia rozważań wprowadzono wielkości zredukowane, które uniezależniają wyniki od takich parametrów jak średnica, moment dipolowy czy temperatura. Zostały zdefiniowane następująco:

- Yukawa dipolowy

$$(\mu^*)^2 = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_Y d^3}, \quad T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_Y}, \quad \rho^* = \rho d^3. \quad 168$$

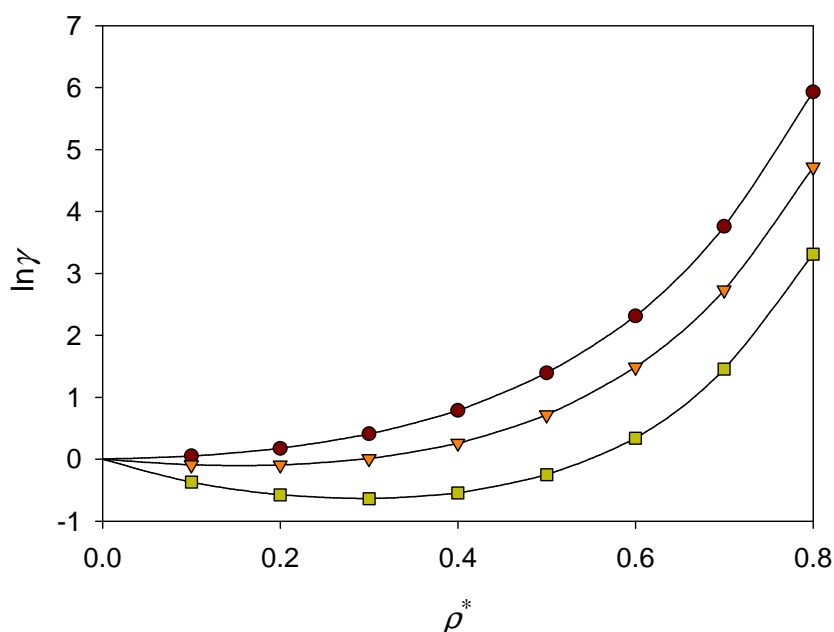
- Stockamyer

$$(\mu^*)^2 = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\sigma^3}, \quad T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}, \quad \rho^* = \rho\sigma^3. \quad 169$$

Symulacje komputerowe przeprowadzałem w zakresie gęstości $\rho^* = 0,1-0,8$ dla $T^* = 3$ oraz zredukowanych momentów dipolowych $\mu^2 = 1, 3$ i 5 , które odpowiadają następującym wartościom momentów dipolowych wyrażonych w debajach: 0,9371, 1,6231, oraz 2,0955 przy $T = 298,15$ K, $d = \sigma = 400$ pm oraz $\epsilon_Y = \epsilon = 826,33$ J/mol. Temperaturę zredukowaną dobrano tak, by dla stosowanych momentów dipolowych była wyższą od temperatury krytycznej T_c^* dla STM. W symulacjach uwzględniono oddziaływania dalekie stosując sumę Ewalda. Wartość parametru zbieżności α wynosiła 5,1, a liczba wektorów w przestrzeni odwrotnej została dobrana tak, by $|\mathbf{n}|^2 \leq 27$. Liczba cząsteczek wynosiła 256, a liczba konfiguracji wstępnych i właściwych w przeliczeniu na cząsteczkę wynosiła odpowiednio 25,000 i 40,000. Parametr k_1 stosowany w technice IGCMC miał wartości 0,05 dla konfiguracji wstępnych, oraz 0,02 dla konfiguracji właściwych.

4.2.4 Współczynniki aktywności dla modelu dipolowego Yukawy uzyskane za pomocą IGCMC

Wpływ gęstości zredukowanej i zredukowanego momentu dipolowego na wartość współczynnika aktywności, obliczonego z symulacji IGCMC dla modelu dipolowego Yukawy został przedstawiony na **rys. 34** i w tab. 21



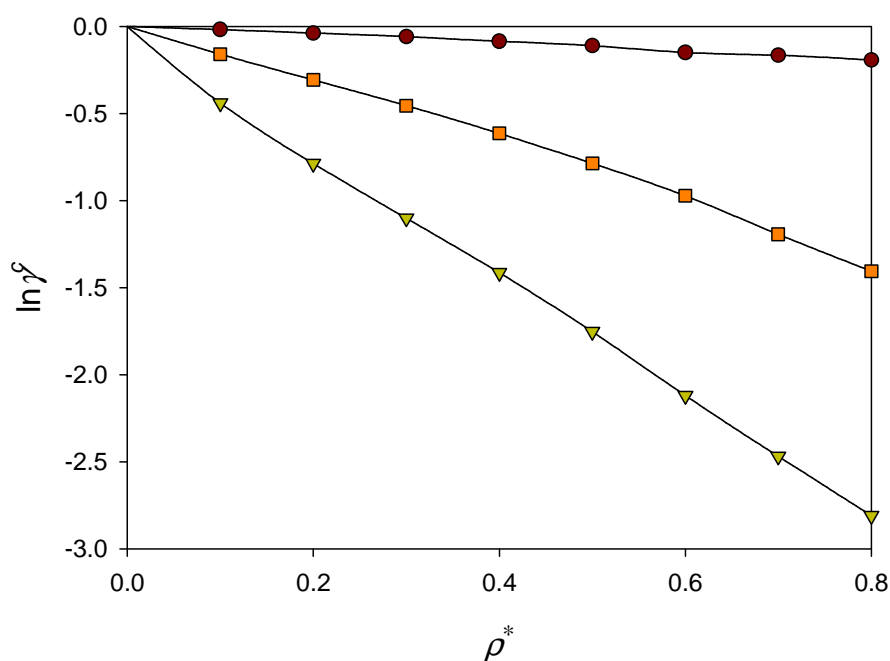
Rys. 34 Wpływ ρ^* na wartość $\ln \gamma$ przy $T^* = 3,0$ oraz $\mu^{*2} = 1,0$ (—●—), $3,0$ (—▼—), $5,0$ (—■—) dla modelu DY

Na powyższym rysunku widać, że dla $(\mu^*)^2 = 1$ i 3 wraz ze wzrostem gęstości wartość współczynnika aktywności rośnie w całym zakresie gęstości. Wyniki dla $(\mu^*)^2 = 1$ zbliżone są do tych, jakie otrzymano dla modelu sztywnych kul (tab. 21). Natomiast dla $(\mu^*)^2 = 5$ w zakresie gęstości do $\rho^* \leq 0,3$ obserwujemy spadek wartości $\ln \gamma$, a powyżej wzrost.

Tab. 21. Wpływ ρ^* na wartość $\ln \gamma$ przy $T^* = 3,0$ oraz różnych $\mu^{*2} = 1, 3, 5$ dla modelu DY

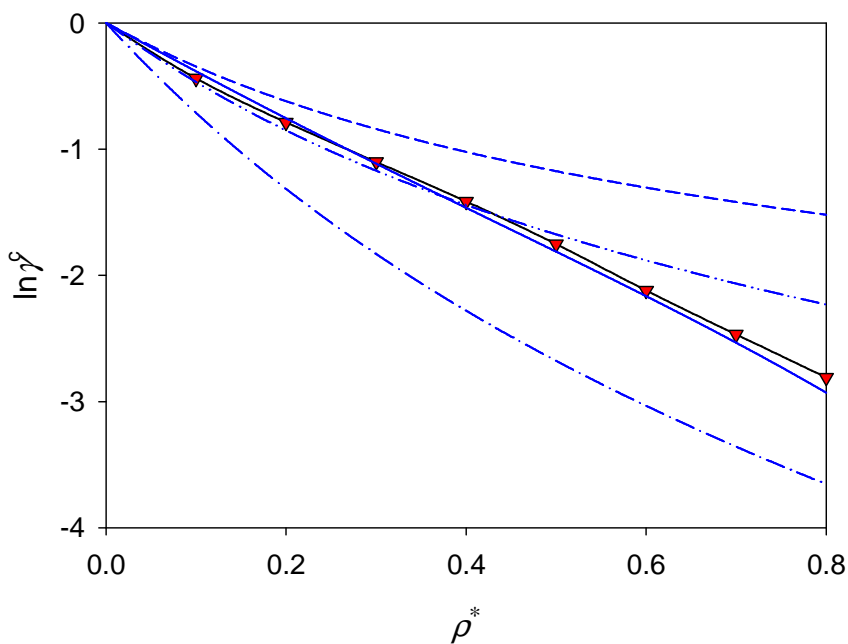
ρ^*	$\ln \gamma$			
	$(\mu^*)^2 = 0,0$	$(\mu^*)^2 = 1,0$	$(\mu^*)^2 = 3,0$	$(\mu^*)^2 = 5,0$
0,1	0,0677	0,0501	-0,0912	-0,3718
0,2	0,2124	0,1748	-0,0945	-0,5751
0,3	0,4643	0,4058	0,0097	-0,6373
0,4	0,8700	0,7843	0,2551	-0,5452
0,5	1,5016	1,3919	0,7157	-0,2508
0,6	2,4607	2,3087	1,4861	0,3386
0,7	3,9215	3,7566	2,7280	1,4532
0,8	6,0987	5,9270	4,7140	3,3095

Wzrost momentu dipolowego powoduje zmniejszenie wartości $\ln \gamma$ (rys. 34). Obserwowane ujemne wartości współczynników aktywności świadczą o przeważającym udziale w układzie oddziaływań przyciągających.



Rys. 35. Wpływ ρ^* przy różnych momentach dipolowych (μ^2): 1,0 (—●—), 3,0 (—■—), 5,0 (—▼—) na wartość $\ln \gamma^c$ przy $T = 3,0$ dla modelu dipolowego Yukawy.

Na rys. 35 pokazano wpływ gęstości i momentu dipolowego na składową kulombowską potencjału chemicznego. Widzimy na nim, że wraz ze wzrostem momentu dipolowego wartość $\ln \gamma^c$ także maleje. Na rys. 36 zestawiono wyniki $\ln \gamma^c$ obliczone z metod MSA i PT, a następnie zestawiono je z tymi, jakie otrzymano z symulacji komputerowych dla $(\mu^*)^2=5$. Najlepszą zgodność teorii z wynikami symulacyjnymi uzyskano w oparciu o rachunek zaburzeń. Zgodność ta widoczna jest w całym zakresie gęstości. W przypadku MSA, gdzie współczynnik aktywności obliczono w oparciu o $z_{D_{Y,V}}$ oraz $z_{D_{Y,A}}$, wartości $\ln \gamma^c$ wykazują rozbieżność z danymi z symulacyjnymi, przy czym większa jest dla $z_{D_{Y,V}}$. Metoda KLS zdecydowanie lepiej opisuje właściwości układu, szczególnie w zakresie gęstości do $\rho^* < 0,5$. Przy wyższych gęstościach widoczne są rozbieżności z wynikami symulacyjnymi.



Rys. 36 Wpływ ρ^* na $\ln\gamma^c$ przy $T^* = 3,0$ oraz $(\mu^*)^2 = 5,0$ (— \blacktriangledown — IGCMC, PT —, $MSA_{Z_A}^{DY}$ - - -, $MSA_{Z_V}^{DY}$ - · - · -, KLS - · - · -) dla modelu DY

4.2.5 Współczynniki aktywności dla modelu Stockmayera uzyskane za pomocą IGCMC

Jak już wcześniej wspomniano rozważania teoretyczne dotyczące STM są nieco bardziej skomplikowane. W przeciwieństwie do DY model Stockmayera nie posiada rozwiązania analitycznego dla PT i MSA. Barker i Henderson (BH) [40,41] wykazali, że energia potencjalna miękkich oddziaływań może być przybliżona potencjałem sztywnej kuli po zastąpieniu średnicy HS tzw. efektywną średnicą molekuly d_T . Średnica efektywna, która zależy od temperatury może być obliczona ze wzoru

$$d_T = \sigma \int_0^\sigma \{1 - \exp[-u_{LJ}(r_{ij}) / k_B T]\} dr_{ij} \quad 170$$

Cotterman i wsp. [92] sparametryzowali powyższe równanie otrzymując wyrażenie

$$d_T = \sigma \frac{1 + 0,29770T^*}{1 + 0,33163T^* + 0,0010477T^{*2}} \quad 171$$

które jest słuszne w zakresie temperatur zredukowanych $0 < T^* < 15$. Inny sposób obliczania d_T zaproponowali Weeks, Chandler oraz Andersen (WCA) [42], zgodnie z którym efektywna średnica miękkiej kuli jest rozwiązaniem równania

$$\int_0^{r_{\min}} r_{ij}^2 y_{HS}(r_{ij}) \exp[-u_{HS}(r_{ij}) / k_B T] dr_{ij} - \int_0^{r_{\min}} r_{ij}^2 y_{HS}(r_{ij}) \exp[-(u_{LJ}(r_{ij}) + \varepsilon) / k_B T] dr_{ij} = 0 \quad 172$$

w którym $r_{\min} = 2^{1/6} \sigma$, y_{HS} jest funkcją Percusa–Yevicka dla sztywnych kul

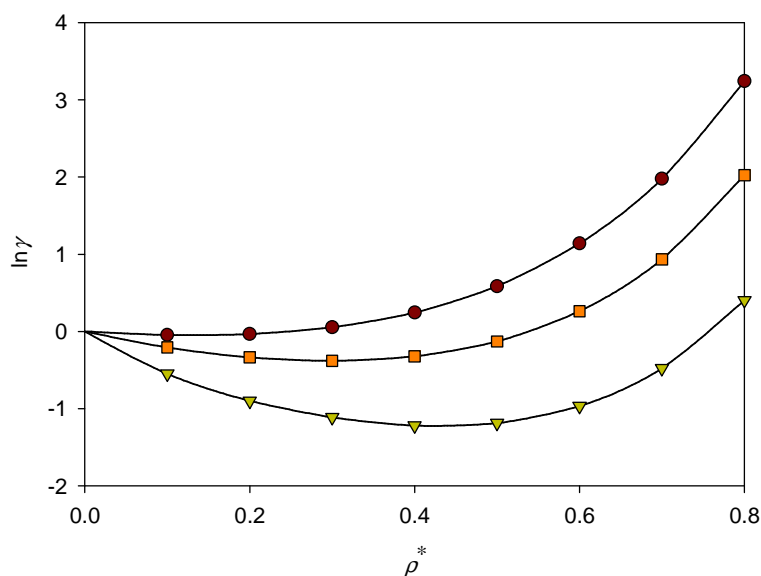
$$y_{HS}(r_{ij}) = \lambda_1 + 6\eta\lambda_2 (r_{ij} / d) + \frac{1}{2}\eta\lambda_1 (r_{ij} / d)^3 \quad 173$$

natomiast $\lambda_1 = (1+2\eta)^2 / (1-\eta)^4$ oraz $\lambda_2 = -(1+\eta/2)^2 / (1-\eta)^4$. Średnica w teorii WCA zależy zarówno od temperatury jak i od gęstości układu

Wyniki symulacji IGCMC otrzymane dla modelu STM przedstawiono w tab. 22 i na **rys. 37**. Kształt krzywych przypomina ten, jaki uzyskano dla dipolowego Yukawy z tą różnicą, że wartości współczynników aktywności są nieco niższe.

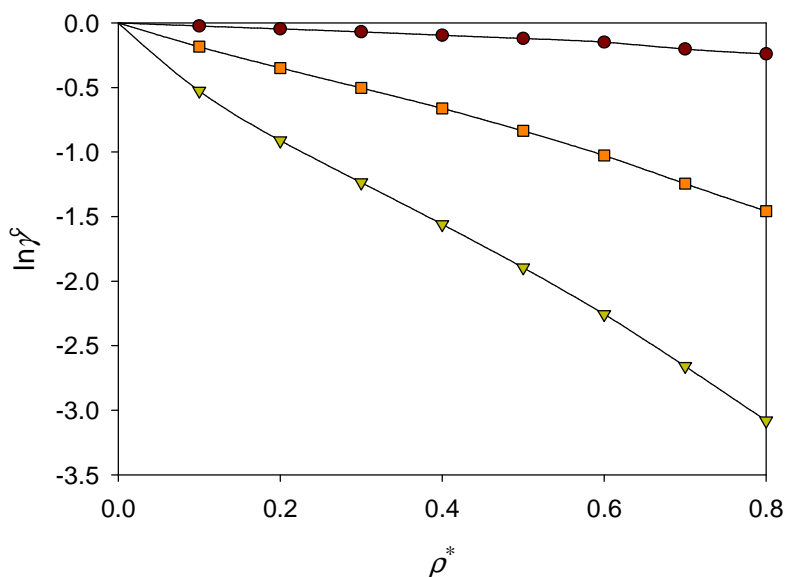
Tab. 22 Wpływ ρ^* na wartość $\ln \gamma$ przy $T^* = 3,0$ oraz $\mu^{*2} = 1, 3, 5$ dla modelu STM

ρ^*	$\ln \gamma$			
	$(\mu^*)^2 = 0,0$	$(\mu^*)^2 = 1,0$	$(\mu^*)^2 = 3,0$	$(\mu^*)^2 = 5,0$
0,1	-0,0231	-0,0467	-0,2077	-0,5497
0,2	0,0116	-0,0347	-0,3368	-0,8999
0,3	0,1211	0,0526	-0,3818	-1,1150
0,4	0,3381	0,2431	-0,3239	-1,2217
0,5	0,7059	0,5855	-0,1310	-1,1897
0,6	1,2886	1,1394	0,2616	-0,9684
0,7	2,1796	1,9774	0,9345	-0,4798
0,8	3,4833	3,2424	2,0245	0,4017



Rys. 37 Wpływ ρ^* na wartość $\ln \gamma$ przy $T^* = 3,0$ oraz $\mu^{*2} = 1,0$ (—●—), $3,0$ (—■—), $5,0$ (—▼—) dla modelu Stockmayera

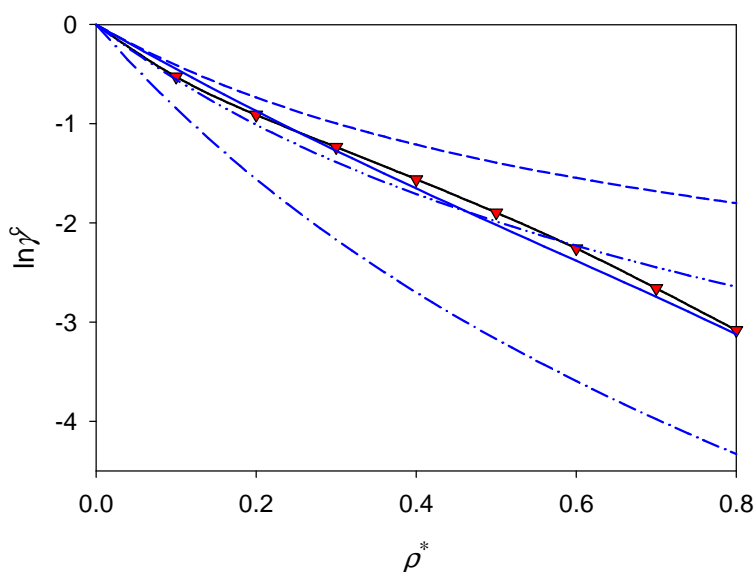
W przeciwieństwie do DY różnice pomiędzy układem, w którym $(\mu^*)^2 = 0,0$, a $(\mu^*)^2 = 1$ są widoczne szczególnie w obszarze małych gęstości ($\rho^* < 0,5$). Wzrost momentu dipolowego powoduje obniżenie wartości współczynnika aktywności. Przy $(\mu^*)^2 = 5$ w obszarach wysokich gęstości nadal dominują oddziaływania przyciągające (ujemne wartości współczynników aktywności), czego nie obserwowano w modelu DY i DHS przy tych samych parametrach.



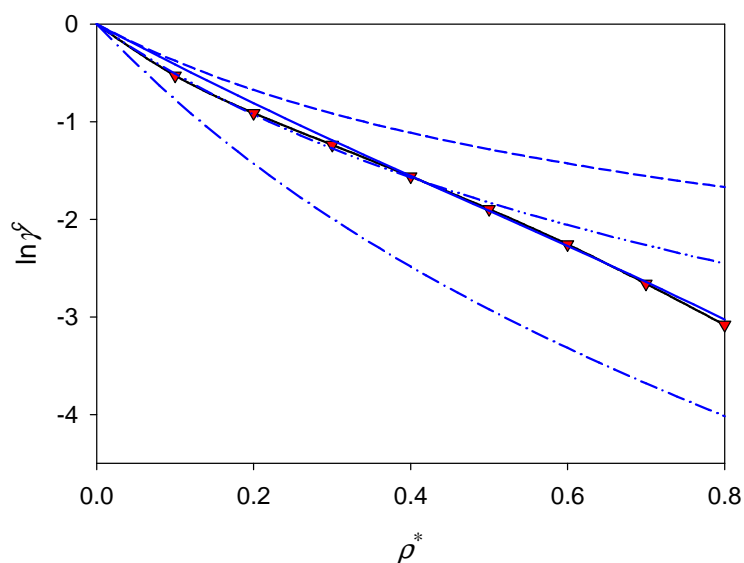
Rys. 38 Wpływ ρ^* na wartość $\ln \gamma^c$ przy $T^* = 3,0$ oraz $\mu^{*2} = 1,0$ (—●—), $3,0$ (—■—), $5,0$ (—▼—) dla modelu Stockmayera

Za takie zachowanie układu odpowiedzialne są dwa efekty: pierwszy związany z oddziaływaniami kulombowskimi, drugi związany z przenikaniem się chmur elektronowych dwóch cząsteczek. Ten ostatni efekt nie występował w modelach DHS i DY. Kulombowskie oddziaływania mają większe znaczenie w obszarach małych gęstości, natomiast "miękkie" w obszarach dużych ρ^* .

Na kolejnym wykresie (**rys. 38**) przedstawiono wpływ momentu dipolowego i gęstości na składową kulombowską współczynnika aktywności. Podobnie jak ma to miejsce w modelu DY, wzrost momentu dipolowego obniża wartość $\ln\gamma^c$. Analogiczną zależność obserwuje się w przypadku gęstości. Na kolejnych dwóch rysunkach przedstawiono wyniki symulacyjne uzyskane metodą IGCMC dla $(\mu^*)^2 = 5$. Porównano je z MSA i PT, przy czym wartość efektywnej średnicy d_T obliczona była na dwa sposoby. Rysunek **39** przedstawia porównanie wyników MC z teoretycznymi dla d_T obliczonego z wzoru **170** (BH). Korzystając z niniejszego wzoru wyznaczono $d_T/\sigma = 0,94505$. Podobnie, jak ma to miejsce w przypadku DY, najlepszą zgodność z IGCMC obserwuje się dla teorii perturbacyjnej, a najmniejszą dla MSA. W przypadku modelu Stockmayera widać znacznie lepszą zbieżność metody KLS z symulacjami w obszarze wysokich gęstości. Na kolejnym rysunku porównano wyniki symulacyjne z teoretycznymi uzyskanymi dla średnicy obliczonej z teorii WCA. Jak już wcześniej wspomniano, d_T obliczone z równania **172**, zależy jednocześnie od gęstości układu i od temperatury.

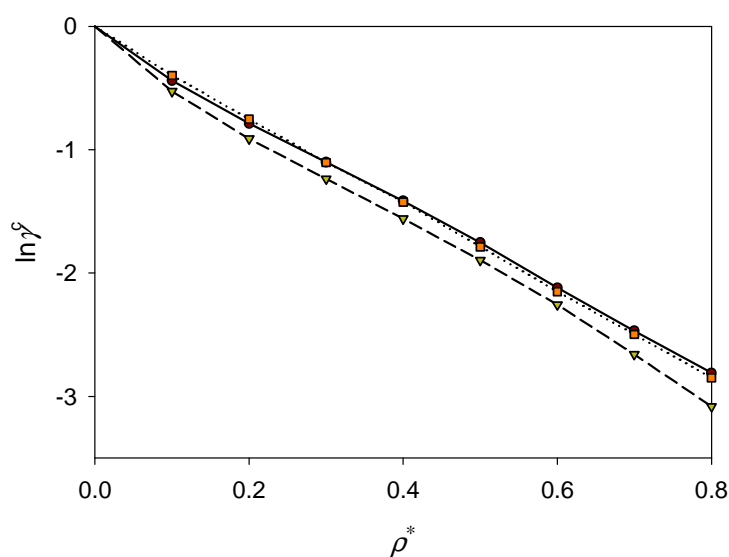


Rys. 39 Wpływ ρ^* na $\ln\gamma^c$ dla $T^* = 3,0$, d_T obliczonego z równania BH przy oraz $(\mu^*)^2 = 5,0$ (—▼— IGCMC, PT —, $MSA_{Z_A}^{DY}$ - - - , $MSA_{Z_V}^{DY}$ · · · · · , KLS - · · · · ·) dla modelu STM



Rys. 40 Wpływ ρ^* na $\ln\gamma^c$ dla d_T obliczonego z równania WCA przy $T^* = 3,0$ oraz $(\mu^*)^2 = 5,0$ (— \blacktriangledown — IGCMC, PT —, $MSA_{z_A^{DY}}$ - - -, $MSA_{z_T^{DY}}$ - · - · -, KLS - · - · -) dla modelu STM

Wartości d_T obliczona dla gęstości mieszczącej się w przedziale $\rho^* = 0,1-0,8$ zmieniały się odpowiednio od $d_T = 0,97312$ do $0,96900$ dla temperatury $T^* = 3$. Jak widać z powyższego wykresu, teoria WCA nie poprawia w sposób istotny wartości współczynników aktywności dla teorii MSA. Znacznej poprawie uległy wyniki otrzymane metodą KLS w obszarze małych gęstości, natomiast dla $\rho^* > 0,5$ nadal widoczna jest rozbieżność. Teoria WCA znacząco poprawiła wyniki PT w obszarach dużych gęstości układu.



Rys. 41 Wpływ gęstości zredukowanej ρ^* na $\ln\gamma^c$ obliczonych metodą IGCMC przy $T^* = 3,0$, $(\mu^*)^2 = 5,0$ dla modelu DHS —, STM - - -, DY ·····

Rysunek 41 przedstawia wpływ gęstości zredukowanej na kulombowską składową współczynnika aktywności obliczonego metodą IGCMC dla modelu DHS, DY oraz STM. Z powyższego rysunku widać, że nie ma znacznych różnic w wartościach $\ln \gamma^c$ pomiędzy DHS a DY, natomiast STM daje wyniki bardziej ujemne.

4.3 Nieprymitywny model elektrolitu

4.3.1 Potencjał i parametry symulacji dla nieprymitywnego modelu elektrolitu

Badania właściwości elektrolitu przeprowadzono w zespole kanonicznym. Użyto w nich tzw. nieprymitywnego modelu elektrolitu. W modelu tym przyjmuje się, że jony są to sztywne kule o średnicy d_i z punktowym ładunkiem $z_i e$ w środku, a cząsteczki rozpuszczalnika to też sztywne kule, lecz o średnicy d_s i posiadają moment dipolowy μ . Energia oddziaływań jon-jon, jon-dipol oraz dipol-dipol wyraża się równaniem

$$u^{jj}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r_{ij} < d_i \\ z_i z_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij} & \text{dla } r_{ij} \geq d_i \end{cases} \quad 174$$

$$u^{jd}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r_{ij} < (d_i + d_s) / 2 \\ -z_i e \mu_j \cos(\theta) / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}^2 & \text{dla } r_{ij} \geq (d_i + d_s) / 2 \end{cases} \quad 175$$

$$u^{dd}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r_{ij} < d_s \\ [\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j r_{ij}^2 - 3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})] / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}^5 & \text{dla } r_{ij} \geq d_s \end{cases} \quad 176$$

w których z_i , z_j to liczby ładunkowe jonów, θ to kąt zawarty między wektorem momentu dipolowego i wektorem łączącym środki sztywnych kul jonu i dipola. W symulacjach uwzględniono oddziaływania dalekie stosując dla poszczególnych typów oddziaływań pole reakcji [93]

$$u_{\text{RF}}^{jj} = \frac{2(\epsilon_r - 1)r_{ij}^2}{(2\epsilon_r + 1)R_0^3} \sum_{i,j} z_i z_j \quad 177$$

$$u_{\text{RF}}^{jd} = \frac{2(\epsilon_r - 1)r_{ij}}{(2\epsilon_r + 1)R_0^3} \sum_{i,j} \mu_i z_j \quad 178$$

$$u_{\text{RF}}^{\text{dd}} = \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{(2\varepsilon_r + 1)R_0^3} \sum_{i,j} \mu_i \mu_j \quad 179$$

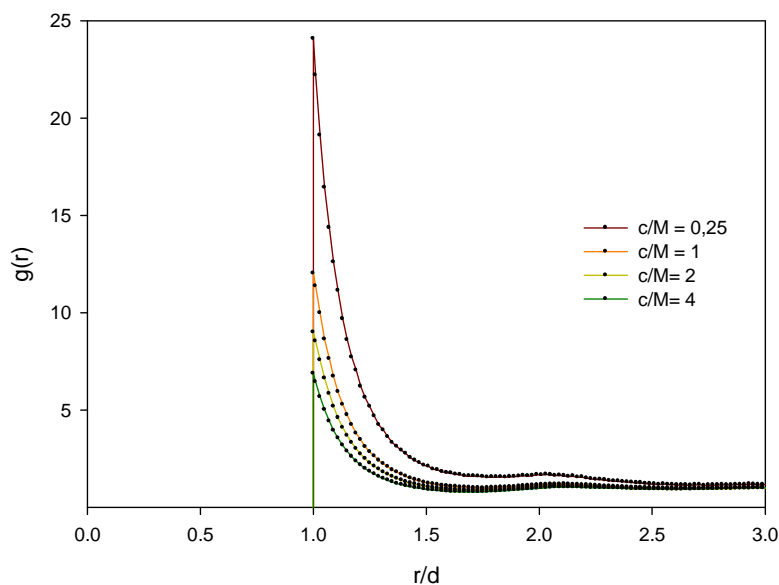
Symulacje przeprowadzono dla różnych stężeń roztworu elektrolitu $c/M = 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4$. Liczby ładunkowe dla anionu i kationu wynosiły odpowiednio -1 oraz 1. Liczba jonów spełniała warunek $N_i \geq 100$, natomiast liczba dipoli N_D w zależności od rozpatrywanego stężenia mieściła się w przedziale 344-5179. Wartości zredukowanego momentu dipolowego $\mu^{*2} = (\mu^2 / 4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0k_B Td^3)$ wynosiły 0,015, 0,06, 0,13, 0,23, co przy $d = 350$ pm, $\varepsilon_r = 40$ i $T = 298,15$ K odpowiada 1,03, 2,06, 3,03 i 4,03 w debajach. Jeżeli przyjmujemy, że $\mu^{*2} = 0$ wówczas z nieprymitywny model elektrolitu upraszcza się do modelu SPM elektrolitu.

Przyjęcie tak znacznej wartości przenikalności elektrycznej miało na celu osłabić silne oddziaływania typu jon-jon w układzie. Oddziaływania te przy małym ε_r powodowały przy zadanych parametach powstawanie niefizycznych układów strukturalnych, a co za tym idzie niepoprawnych wartości u , C_v czy ε_r . Symulacje komputerowe były przeprowadzane dla układu, w którym gęstość zredukowana $\rho^* = 0,7$. Taka wartość ρ^* w przybliżeniu odpowiada gęstości roztworów elektrolitów. Liczba konfiguracji wstępnych wynosiła 30 mln, a właściwych 100 mln. Układ początkowy był określony przez strukturę fcc.

4.3.2 Funkcje rozkładu radialnego i orientacyjnego

Struktury roztworów elektrolitów z rozpuszczalnikiem niepolarnym (model SPM) i z cieczą dipolową ma nieco odmienną postać. Związane jest to z dodatkowymi oddziaływaniami wewnątrz układu między rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną, które wymuszają określoną orientację molekuł dipolowych oraz sprzyjają otaczaniu jonów przez cząsteczki rozpuszczalnika (efekt solwatacyjny). Ponadto znacząco na strukturę układu wpływają oddziaływania dipolowe pomiędzy samymi cząsteczkami rozpuszczalnika, które przy niskich stężeniach elektrolitu powodują tworzenie się struktur łańcuchowych.

Rysunek 42 przedstawia funkcję rozkładu radialnego jonów o znakach przeciwnych g_{+-} dla modelu SPM przy wybranych stężeniach elektrolitu i $\rho^* = 0,7$, a w tab. 23 zestawiono wartości kontaktowe dla wszystkich stężeń elektrolitu. Z kolei wyniki dla jonów o znakach przeciwnych na rysunku 43 i tabeli 24.

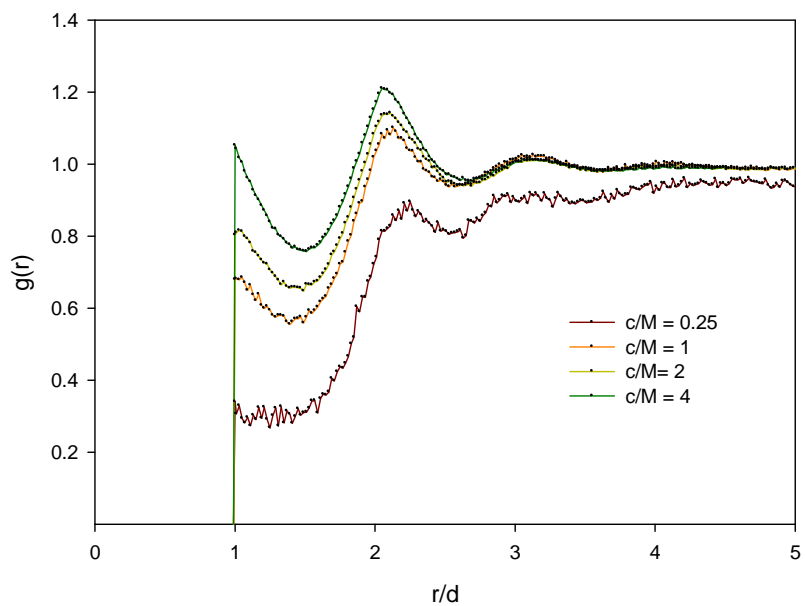


Rys. 42 Funkcje rozkładu radialnego g_{\pm} dla modelu SPM przy $\rho^* = 0,7$, $d = 350$ pm, $T = 298,15$ K oraz $\epsilon_r = 40$

Tab. 23 Wartości kontaktowe funkcji g_{\pm} dla modelu SPM przy $\rho^* = 0,7$, $d = 350$ pm, $T = 298,15$ K, $\epsilon_r = 40$

c [mol/dm ³]						
0,25	0,5	1	1,5	2	3	4
24,07	17,25	12,02	10,49	9,00	7,76	6,87

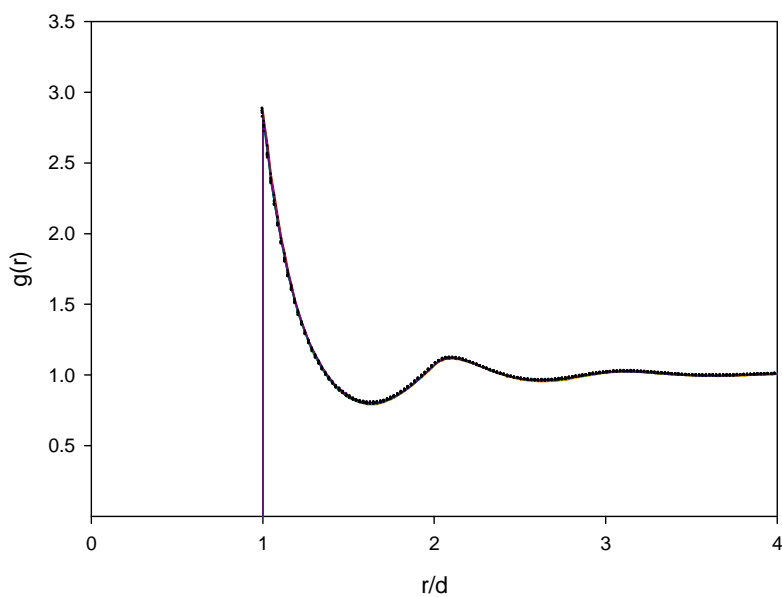
Przebieg funkcji g_{+} i g_{++} (lub g_{-}) możemy tłumaczyć jako superpozycja dwóch efektów: oddziaływań sterycznych i elektrostatycznych [94,95]. Przebieg funkcji rozkładu radialnego dla jonów pozbawionych ładunku przedstawiony jest na **rys. 45**. Funkcja ta jest niezależna od stężenia elektrolitu gdyż, stałe jest ρ^* . Nałożenie elektrostatycznych oddziaływań przyciągających lub odpychających prowadzi do wyników pokazanych odpowiednio na **rys. 42** i **rys. 43**. Z rysunku **42** wynika, że również dla elektrolitów z rozpuszczalnikiem niepolarnym wraz ze wzrostem stężenia g_{\pm} maleje. Krzywe rozkładu radialnego, nawet przy niskich stężeniach elektrolitu, wykazują oscylacje charakterystyczne dla układu o dużej gęstości. Dla najniższych stężeń elektrolitu maksimum funkcji g_{\pm} jest największe, a wraz ze wzrostem c obniża się. W przypadku funkcji g_{++} lub g_{-} (**rys. 43**) dla $c/M = 0,25$ obserwujemy najniższą wartość funkcji g_{++} lub g_{-} w punkcie kontaktowym. Wartość ta rośnie wraz ze wzrostem stężenia.



Rys. 43 Funkcje rozkładu radialnego g_{++} lub g_{--} dla modelu SPM przy $\rho^* = 0,7$, $d = 350$ pm, $T = 298,15$ K oraz $\epsilon_r = 40$

Tab. 24 Wartości kontaktowe funkcji g_{++} lub g_{--} dla modelu SPM przy $\rho^* = 0,7$, $d = 350$ pm, $T = 298,15$ K, $\epsilon_r = 40$

c [mol/dm ³]						
0,25	0,5	1	1,5	2	3	4
0,34	0,52	0,68	0,86	0,80	0,95	1,0520



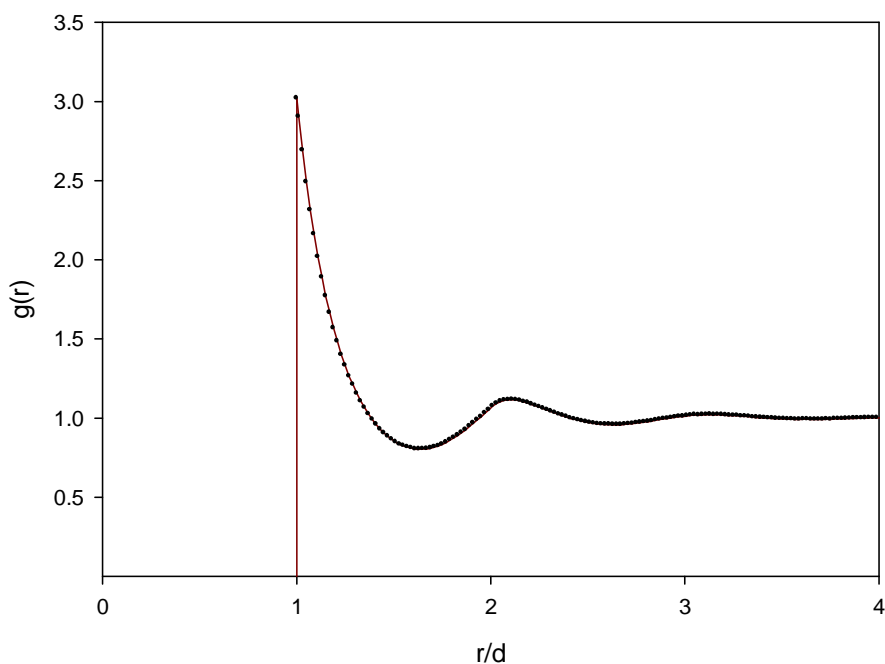
Rys. 44 Funkcje rozkładu radialnego g_{-HS} lub g_{+HS} dla modelu SPM przy $\rho^* = 0,7$, $d = 350$ pm, $T = 298,15$ K oraz $\epsilon_r = 40$

Tab. 25 Wartości kontaktowe funkcji g_{-HS} lub g_{+HS} dla modelu SPM przy $\rho^* = 0,7$, $d = 350$ pm, $T = 298,15$ K oraz $\epsilon_r = 40$

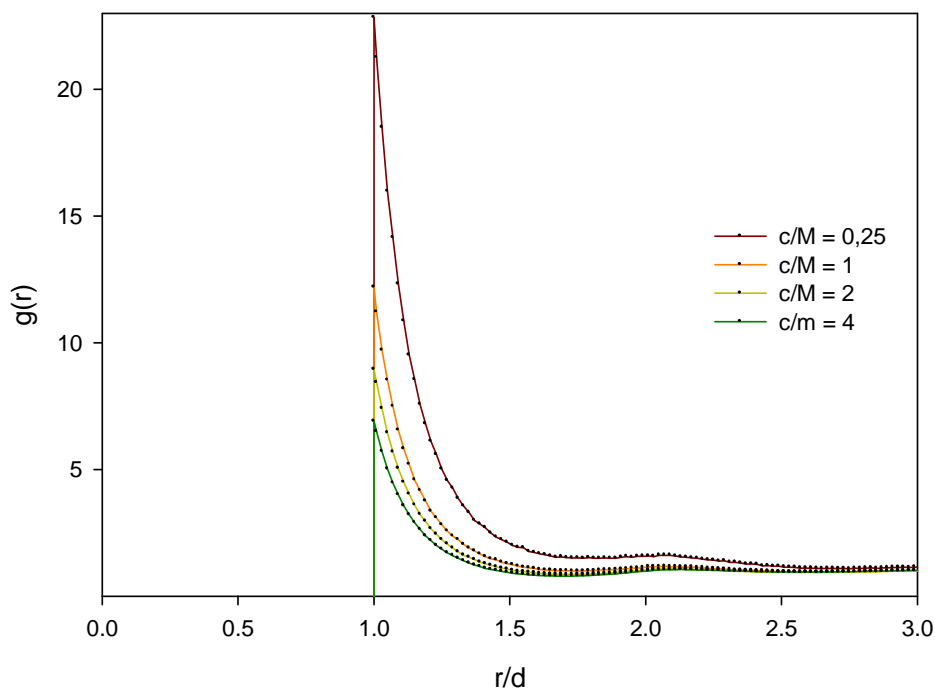
c [mol/dm ³]						
0,25	0,5	1	1,5	2	3	4
2,88	2,88	2,87	2,85	2,85	2,86	2,86

Rysunek 44 przedstawia funkcje rozkładu radialnego g_{-HS} lub g_{+HS} dla układu jon-sztynna kula. Wzrost stężenia elektrolitu nie wpływa na wartość maksimum funkcji, co można zauważyć w tab. 25. Brak korelacji pomiędzy stężeniem, a maksimum RDF jest spowodowany tym, iż nie występują żadne oddziaływania kulombowskie pomiędzy jonami a rozpuszczalnikiem. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku funkcji g dla rozpuszczalnika (rys. 45).

Następnie badałem nieprymitywny model elektrolitu, w którym sferyczne cząsteczki rozpuszczalnika mają punktowy moment dipolowy. Pojawienie się dodatkowych potencjałów (jon-dipol oraz dipol-dipol) powinno osłabić oddziaływania jon-jon w układzie. Rysunek 46 przedstawia funkcję rozkładu radialnego dla cząsteczek o przeciwnych znakach g_{+-} dla wybranych stężeń elektrolitu przy zredukowanym momencie dipolowym równym $\mu^{*2} = 0,015$.



Rys. 45 Funkcje rozkładu radialnego dla modelu sztywnych kul przy $\rho^* = 0,7$,

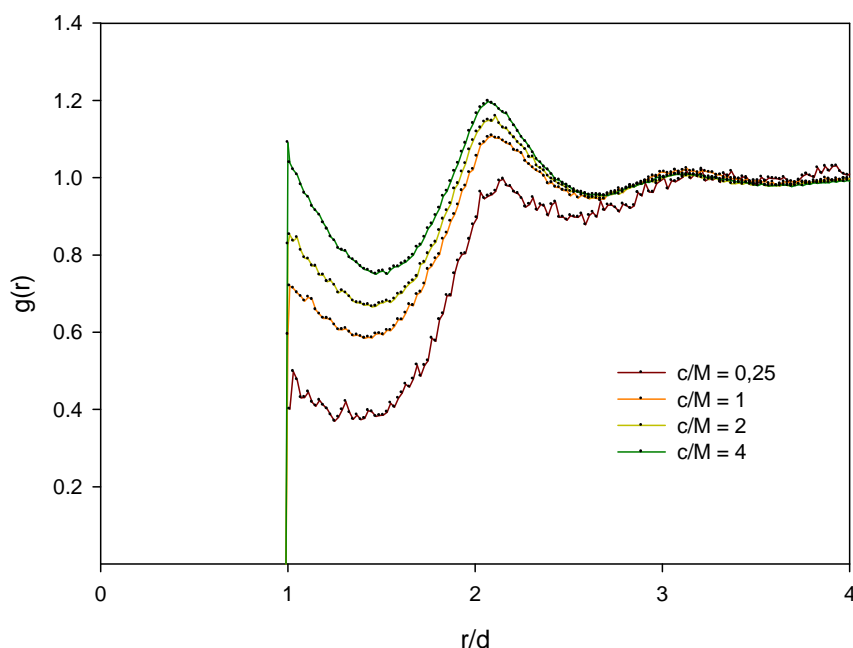


Rys. 46 Funkcje rozkładu radialnego g_{+-} przy $\mu^{*2} = 0,015$, $\rho^* = 0,7$

Tab. 26 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość kontaktową funkcji g_{+-} dla różnych μ^{*2} przy $\rho^* = 0,7$

$(\mu^*)^2$	c [mol/dm ³]						
	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4
0,015	22,83	16,35	12,19	10,03	8,95	7,77	6,90
0,06	18,19	15,30	11,09	9,59	8,60	7,30	6,83
0,13	16,83	13,49	9,72	8,82	8,25	7,08	6,70
0,23	13,86	10,49	8,97	7,95	7,23	6,79	6,29

Porównując wartości kontaktowe z tabel 23 oraz 26 dla poszczególnych stężeń możemy zauważyć, iż maksimum funkcji g_{+-} jest mniejsze w układzie polarnym i maleje wraz ze wzrostem momentu dipolowego. Jest to efekt częściowego ekranowania silnych oddziaływań jon-jon słabszymi oddziaływaniami jon-dipol oraz dipol-dipol.

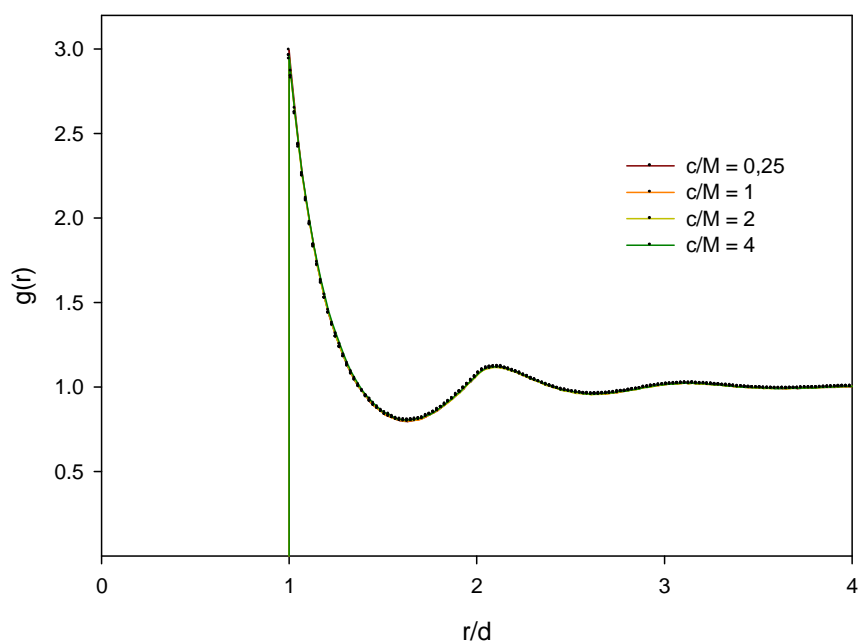


Rys. 47 Funkcje rozkładu radialnego g_{++} lub g_{--} dla $\mu^{*2} = 0,015$ przy $\rho^* = 0,7$

Tab. 27 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość kontaktową funkcji g_{++} lub g_{--} dla różnych $(\mu^*)^2$ przy $\rho^* = 0,7$

$(\mu^*)^2$	c [mol/dm ³]						
	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4
0,015	0,40	0,57	0,59	0,74	0,83	0,97	1,09
0,06	0,32	0,59	0,62	0,80	0,96	0,99	1,09
0,13	0,47	0,79	0,81	0,84	0,88	1,02	1,06
0,23	0,52	0,64	0,81	0,80	0,90	1,00	1,10

Funkcja rozkładu radialnego dla jonów o tym samym znaku g_{++} lub g_{--} (rys. 47 i tab. 27) ma analogiczny przebieg jak funkcja dla modelu SPM. Uwzględnienie momentu dipolowego w cząsteczkach rozpuszczalnika spowodowało niewielki wzrost wartości kontaktowych wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu (ekranowanie oddziaływań jon-jon), szczególnie w obszarze małych stężeń. Wpływ ekranowania na strukturę roztworu elektrolitu jest jeszcze słabszy w przypadku funkcji g_{+d} , g_{-d} oraz g_{dd} dla układu dipol-jon i dipol-dipol.



Rys. 48 Funkcje rozkładu radialnego g_{+d} lub g_{-d} przy $\mu^{*2} = 0,015$, $\rho^* = 0,7$

Tab. 28 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość kontaktową funkcji g_{+d} lub g_{-d} dla różnych μ^{*2} przy $\rho^* = 0,7$

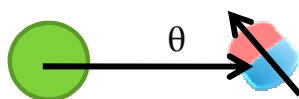
$(\mu^*)^2$	c [mol/dm ³]						
	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4
0,015	2,85	2,89	2,91	2,86	2,87	2,86	2,88
0,06	2,98	2,97	2,98	2,90	2,89	2,92	2,89
0,13	3,04	3,06	2,99	2,99	2,96	2,94	2,96
0,23	3,11	3,08	3,06	3,07	3,03	2,98	3,01

Jak widać z powyższej tabeli zmiany wartości kontaktowych wraz ze zmianą stężenia elektrolitu są niewielkie, natomiast im większy moment dipolowy, tym wartość kontaktowa wzrasta dla poszczególnych stężeń elektrolitu. W przypadku oddziaływań dipol-dipol wartości kontaktowe (przy zadanych parametrach symulacyjnych) nie wykazują wyraźnej zależności zarówno w stosunku do stężenia elektrolitu jak i momentu dipolowego (tab. 29)

Tab. 29 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość kontaktową funkcji g_{dd} dla różnych $(\mu^*)^2$ przy $\rho^* = 0,7$

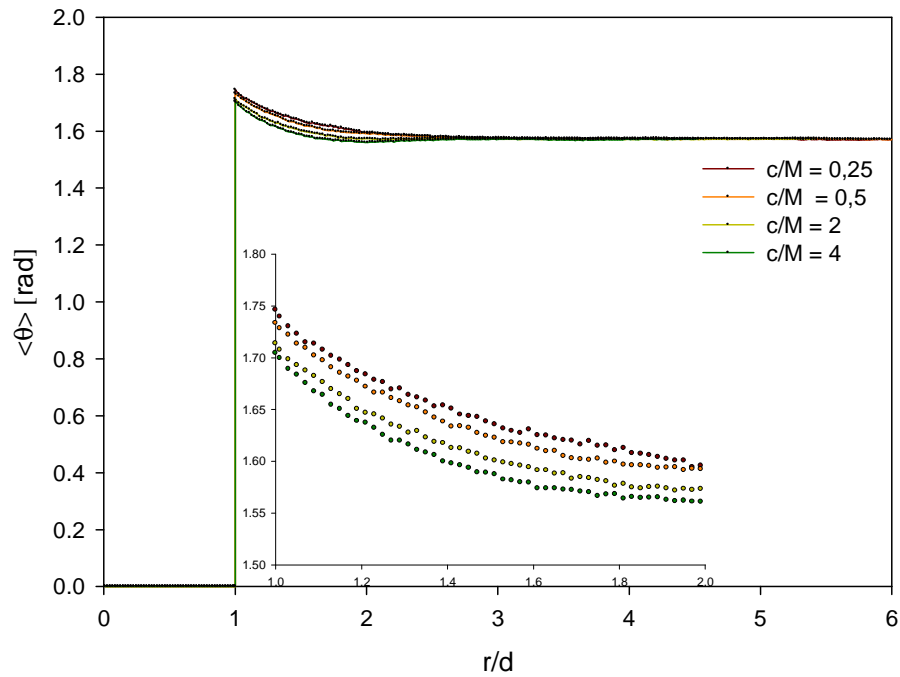
$(\mu^*)^2$	c [mol/dm ³]						
	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4
0,015	2,90	2,89	2,89	2,89	2,91	2,90	2,92
0,06	2,91	2,90	2,90	2,90	2,91	2,90	2,91
0,13	2,90	2,91	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90
0,23	2,91	2,91	2,91	2,90	2,91	2,89	2,89

W nieprymitywnym modelu elektrolitu należy uwzględnić orientacje dipoli, którą zaburzą jony. W cieczach polarnych funkcją charakteryzującą wzajemne ułożenie cząsteczek polarnych jest funkcja h^{dd} . Natomiast dla nieprymitywnego modelu elektrolitu można zdefiniować dwie dodatkowe: anion-dipol oraz kation-dipol. Polarna cząsteczka rozpuszczalnika z uwagi na obecność punktowego momentu dipolowego może się w różny sposób orientować w zależności od tego, czy będzie w pobliżu kationu czy anionu. W tym celu badano średni kąt $\langle\theta\rangle$ zawarty między wektorem momentu dipolowego i wektorem łączącym środki sztywnych kul z ładunkiem i z momentem dipolowym (**rys. 49**). Przykładowe zależności $\langle\theta\rangle$ od odległości kation-dipol oraz anion-dipol zostały przedstawione odpowiednio na rysunkach **50** i **51**.

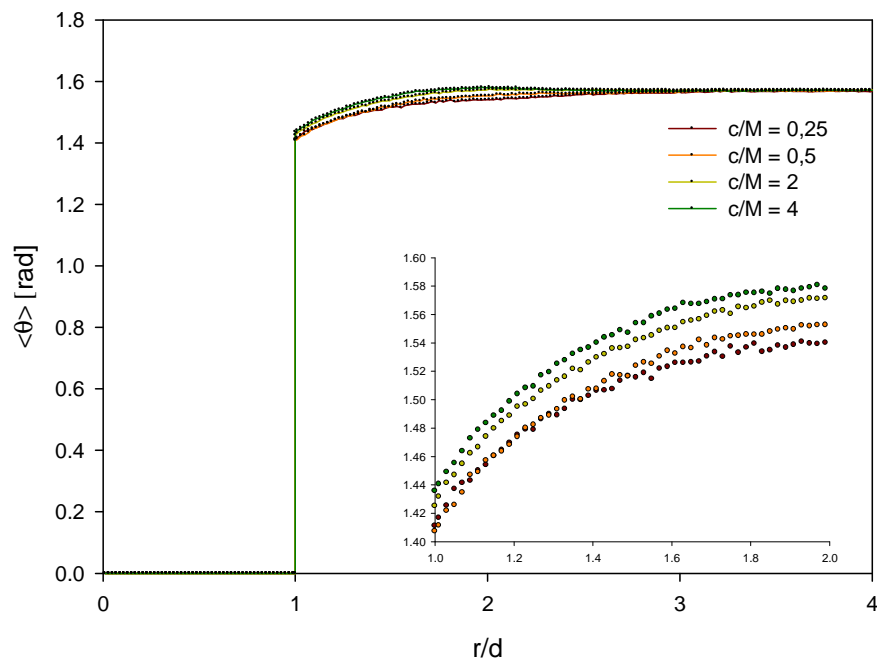


Rys. 49 Rysunek przedstawiający kąt θ między wektorem momentu dipolowym i wektora łączącego środki dwóch cząsteczek

W przypadku funkcji $\langle\theta\rangle$, przedstawiającej wartości średniego kąta dla układu kation-dipol w odległości $r/d = 1$ można zauważyć, iż wartość $\langle\theta\rangle$ jest większa od $\pi/2$ co świadczy o silnym efekcie korelacyjnym w tym obszarze. W odległości $r/d = 2$, dla najwyższej wartości stężenia, obserwujemy minimum funkcji, za które odpowiadają sąsiednie jony o znaku przeciwnym. Wraz ze wzrostem odległości funkcja $\langle\theta\rangle$ dąży do $\pi/2$, gdzie nie ma efektu korelacyjnego.



Rys. 50 Zależność $\langle \theta \rangle$ od odległości dla układu kation-dipol dla wybranych stężeń elektrolitu przy $\mu^2 = 0,06$ $\rho = 0,7$



Rys. 51 Zależność $\langle \theta \rangle$ od odległości dla układu anion-dipol dla wybranych stężeń elektrolitu przy $\mu^2 = 0,06$ przy $\rho = 0,7$

Tab. 30 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość kontaktową $\langle\theta\rangle$ dla układu kation-dipol przy różnych $(\mu^*)^2$ oraz dla $\rho = 0,7$

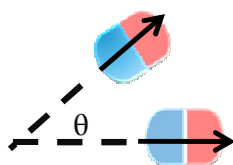
$(\mu^*)^2$	c [mol/dm ³]						
	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4
0,015	1,67	1,66	1,65	1,64	1,64	1,63	1,63
0,06	1,74	1,73	1,72	1,71	1,70	1,70	1,69
0,13	1,81	1,80	1,78	1,77	1,76	1,75	1,74
0,23	1,85	1,84	1,83	1,82	1,82	1,81	1,80

Tabela 30 przedstawia wpływ stężenia oraz momentu dipolowego na wartości kontaktowe średniego kąta θ dla układu kation-dipol. Z powyższej tabeli wynika, że dla kationów wartości średniego kąta zależą zarówno od stężenia jak i od wartości momentu dipolowego. Maksymalna wartość kąta maleje wraz ze wzrostem stężenia (rys. 50). Obniżenie $\langle\theta\rangle$ spowodowane jest zwiększającą się liczbą jonów w układzie, których potencjał silniej wpływa na cząsteczki dipolowe znajdujące się w otoczeniu jonów. Wzrost momentu dipolowego powoduje zwiększenie się wartości kontaktowych funkcji. Jest to oczywiste, gdyż wzrostowi μ musi towarzyszyć wzrost oddziaływań kulombowskich, a co za tym idzie zwiększenie efektów korelacyjnych.

Tab. 31 Wpływ stężenia elektrolitu na wartości $\langle\theta\rangle$ dla układu anion-dipol przy różnych $(\mu^*)^2$ przy $\rho^* = 0,7$

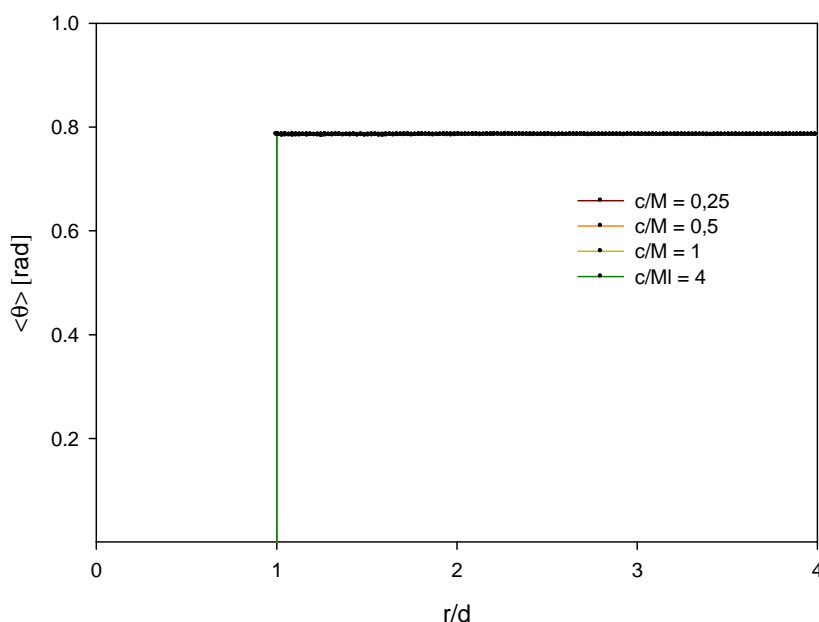
$(\mu^*)^2$	c [mol/dm ³]						
	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4
0,015	1,47	1,48	1,49	1,50	1,50	1,51	1,51
0,06	1,42	1,42	1,42	1,43	1,43	1,44	1,44
0,13	1,34	1,35	1,36	1,36	1,37	1,38	1,39
0,23	1,29	1,30	1,31	1,31	1,32	1,33	1,34

Wpływ stężenia i momentu dipolowego na wartość kontaktową funkcji $\langle\theta\rangle$ dla układu anion-dipol pokazany jest w tab. 31. Jest on odwrotny niż miało to miejsce dla układu kation-dipol. W przypadku funkcji orientacyjnej $\langle\theta\rangle$ wzrost stężenia powoduje wzrost wartości kontaktowych. Natomiast wzrost μ^{*2} powoduje obniżenie $\langle\theta\rangle$.



Rys. 52 Rysunek przedstawiający kąt θ między wektorami momentu dipolowego dwóch cząsteczek

Podobnie jak w przypadku cieczy polarnych badano także wpływ średniego kąta między dipolami (rys. 52). W tym przypadku oddziaływania dipol-dipol zostały całkowicie przysłonięte silnymi oddziaływaniami jon-dipol. W rezultacie średni kąt (dla rozpatrywanych parametrów symulacyjnych) nie wykazywał dostrzegalnej zależności zarówno od momentu dipolowego, stężenia czy odległości między cząsteczkami polarnymi, a wartość $\langle\theta\rangle$ wynosiła w przybliżeniu $\pi/4$.



Rys. 53 Zależność $\langle\theta\rangle$ od odległości dla układu dipol-dipol dla wybranych stężeń elektrolitu przy $\mu^2 = 0,23$ przy i $\rho^* = 0,7$

4.3.3 Energia potencjalna, pojemność cieplna i względna przenikalność elektryczna

W celu sprawdzenia poprawności napisanego programu, przeprowadziłem szereg symulacji mających na celu porównanie uzyskanych przeze mnie wartości energii potencjalnej z wynikami literaturowymi [96]. Wyniki dla przykładowych stężeń elektrolitu zestawiałem w tabeli 32. Badania przeprowadziłem przy następujących

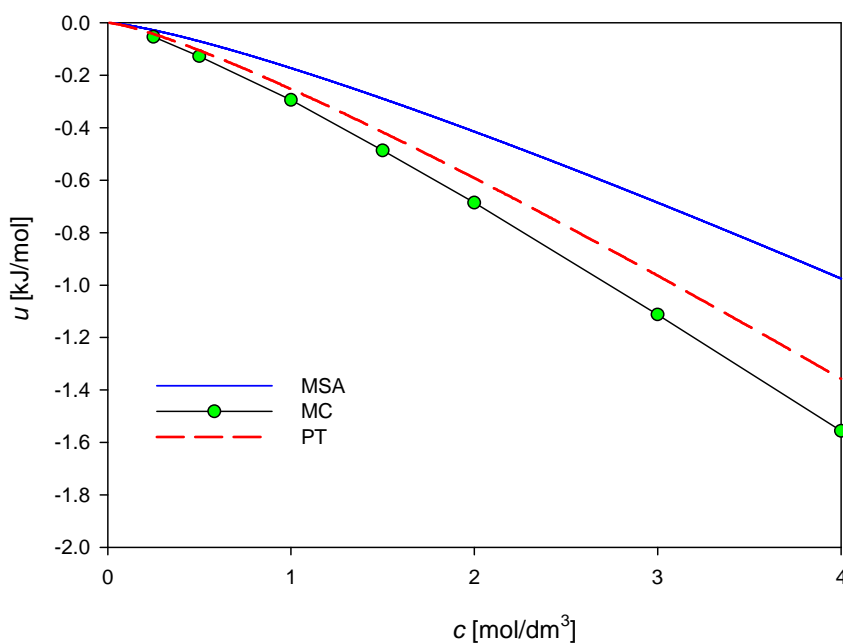
wartościach parametrów: $T = 298,15 \text{ K}$, $\mu^{*2} = (\mu^2 / 4\pi\epsilon_0 k_B T d^3) = 1,775$, $\rho^* = 0,8$ oraz $q^{*2} = (q^2 / 4\pi\epsilon_0 k_B T d) = 13,6$.

Tab. 32 Porównanie własnych wyników symulacyjnych z literaturowymi [103] dla nieprymitywnego modelu elektrolitu

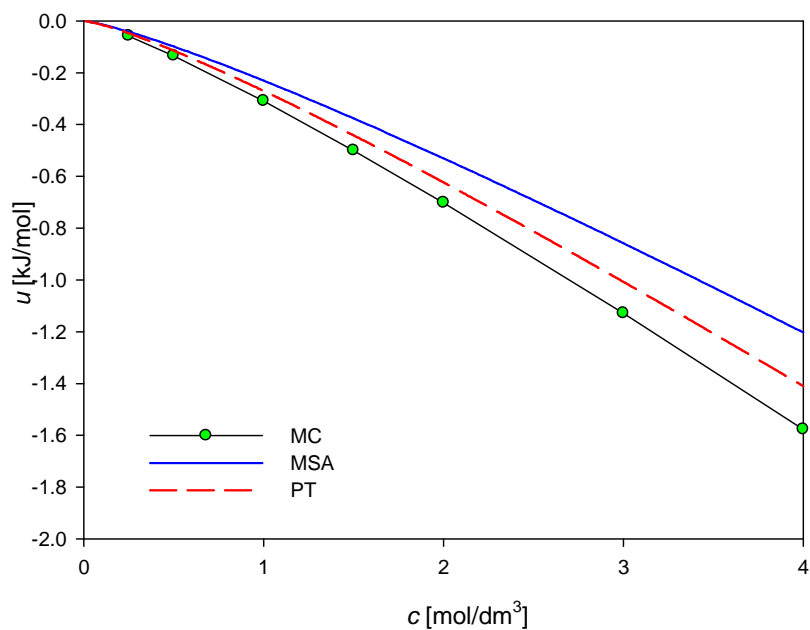
c/M	u/k _B T	
	Wyniki własne	Wyniki literaturowe
1,54	-10,56	-10,31
5,46	-29,25	-28,11
12,3	-63,58	-62,50

Analizując powyższą tabelę możemy zauważyć, że zgodność pomiędzy wynikami własnymi, a literaturowymi jest duża. Różnica nie przekracza 4%, co świadczy o poprawności napisanego programu.

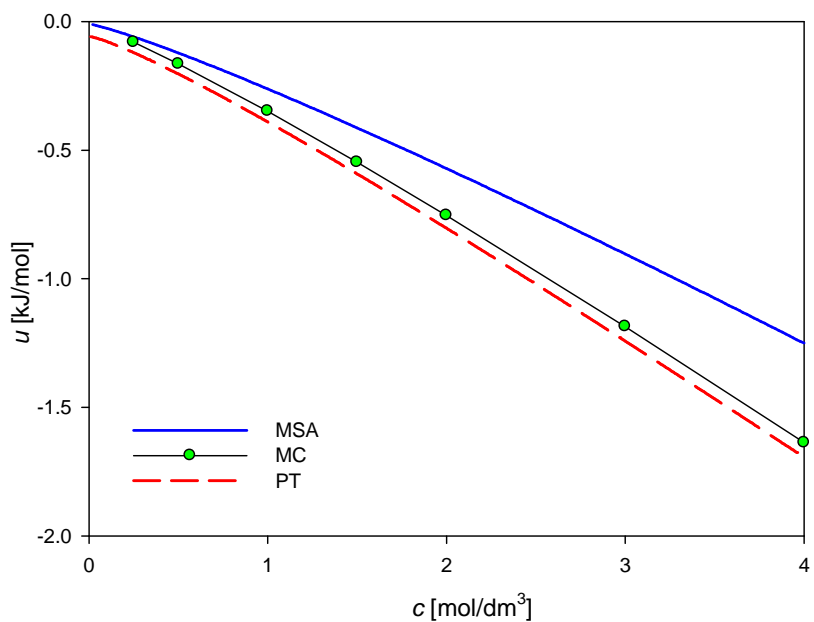
Rysunki **54-58** przedstawiają zależność energii potencjalnej obliczonej za pomocą MC, MSA i PT od stężenia elektrolitu dla różnych wartości momentu dipolowego. Na rysunkach **54-58** można zauważyć, że zależność energii potencjalnej układu od stężenia elektrolitu nie ma charakteru liniowego. Wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu energia maleje.



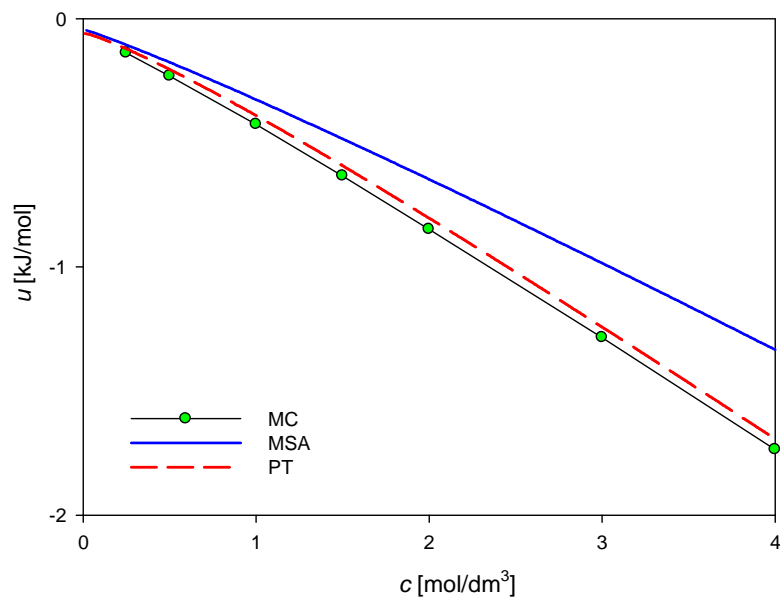
Rys. 54 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość energii potencjalnej układu obliczonej za pomocą MC (—●—), MSA — oraz PT - - - dla $(\mu^*)^2 = 0,0$, $\rho^* = 0,7$



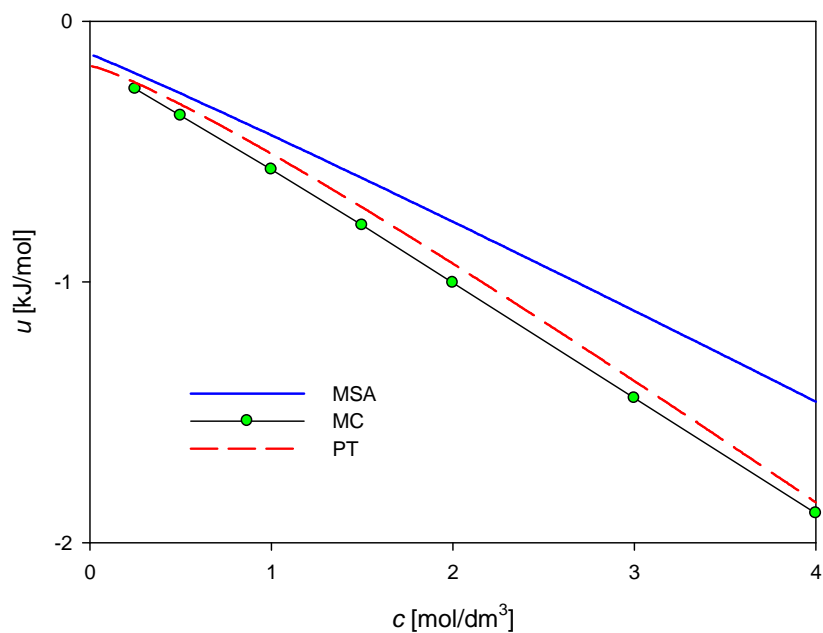
Rys. 55 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość energii potencjalnej układu obliczonej za pomocą MC (—●—), MSA — oraz PT - - - dla $(\mu^*)^2 = 0,015$, $\rho^* = 0,7$



Rys. 56 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość energii potencjalnej układu obliczonej za pomocą MC (—●—), MSA — oraz PT - - - dla $(\mu^*)^2 = 0,06$, $\rho^* = 0,7$

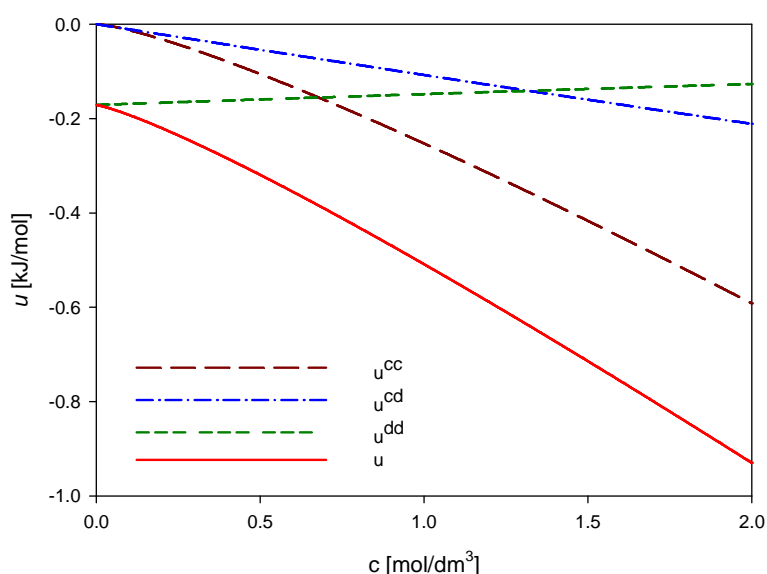


Rys. 57 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość energii potencjalnej układu obliczonej za pomocą MC (—●—), MSA — oraz PT - - - dla $(\mu^*)^2 = 0,13$, $\rho^* = 0,7$



Rys. 58 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość energii potencjalnej układu obliczonej za pomocą MC (—●—), MSA — oraz PT - - - dla $(\mu^*)^2 = 0,23$, $\rho^* = 0,7$

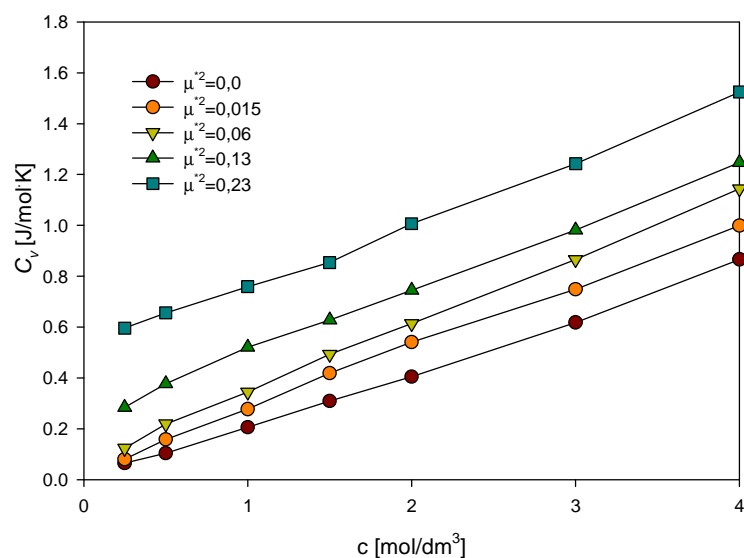
Efekt ten można wytłumaczyć tym, iż w miarę wzrostu c zwiększa się w układzie stosunek liczby jonów do cząsteczek polarnych, a tym samym udział silnych oddziaływań typu jon-jon. Wzrost momentu dipolowego powoduje także obniżenie u z tą różnicą, że zmiany energii są mniejsze. Teoria MSA daje wyniki nieco zawyżone w stosunku do MC, podobnie jak metoda PT (za wyjątkiem $\mu^{*2}=0,06$) z tą różnicą, iż zbieżność PT z wynikami MC jest dużo lepsza. Zbieżność z wynikami symulacyjnymi maleje wraz z wzrostem stężenia elektrolitu.



Rys. 59 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość poszczególnych składowych energii potencjalnej układu obliczone dla $(\mu^*)^2=0,23$, $\rho^*=0,7$ za pomocą metody PT

Rysunek 59 przedstawia udział poszczególnych składowych energii potencjalnej: u^{cc} (ładunek-ładunek), u^{cd} (ładunek-dipol) oraz u^{dd} (dipol-dipol) w energii całkowitej u obliczony z teorii PT. Widać na nim, że przy $c = 0$ wartości składowych u^{cc} oraz u^{cd} wynoszą zero i ich wartość ujemna rośnie wraz ze wzrostem stężenia, przy czym wzrost składowej u^{cc} jest znacznie większy niż u^{cd} . Składowa u^{dd} przy $c = 0$ ma wartość ujemną, która maleje wraz ze wzrostem stężenia, co jest spowodowane zmniejszającą się liczbą dipoli w układzie.

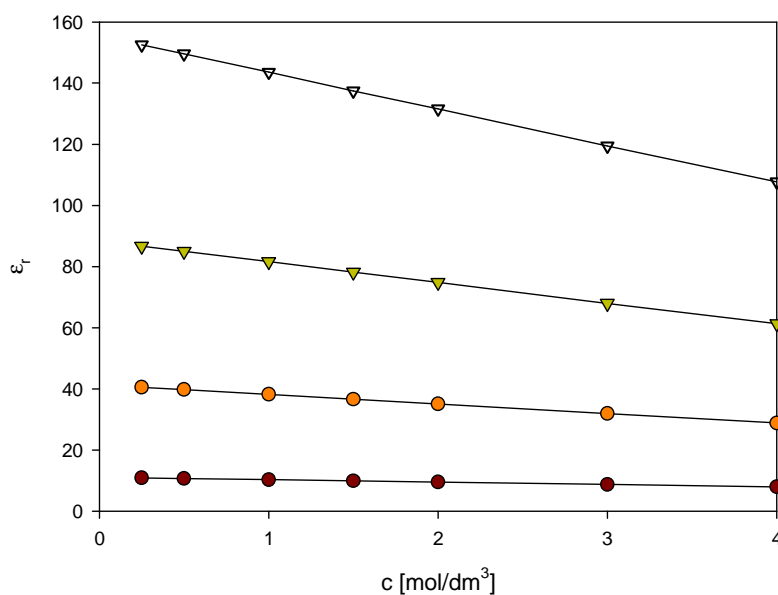
Rysunek 60 przedstawia wpływ stężenia, przy różnych wartościach momentu dipolowego, na wartość pojemności cieplnej. Pojemność cieplną wyznaczono z fluktuacji energii potencjalnej zgodnie z równaniem 155. Ze wzrostem stężenia elektrolitu pojemności cieplna układu rośnie. Dla modelu SPM ($\mu^{*2} = 0,0$) można zauważyć, iż wartość C_v przy $c \rightarrow 0$ zmierza także do zera, co jest charakterystyczne dla układu sztywnych kul, gdyż w takim układzie występuje tylko potencjał steryczny.



Rys. 60 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość pojemności cieplnej dla różnych $(\mu^*)^2$ przy $\rho^* = 0,7$, $d = 350$ pm, $T = 298,15$ K

Wzrost momentu dipolowego powoduje wzrost pojemności cieplnej, jednak jest on słabszy niż wpływ stężenia elektrolitu. Jest to wynikiem tego, iż oddziaływania jon-jon (wpływ stężenia) są znacznie silniejsze niż oddziaływania dipol-dipol (wpływ momentu dipolowego).

Kolejne badania dotyczyły wpływu stężenia elektrolitu na wartości względnej przenikalności elektrycznej. Wyniki przedstawiono na rys. 61 i w tab. 33.



Rys. 61 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość względnej przenikalności elektrycznej dla różnych $(\mu^*)^2$ przy $\rho^* = 0,7$

Tab. 33 Wpływ stężenia elektrolitu na wartość względnej przenikalności elektrycznej dla różnych $(\mu^*)^2$ przy $\rho^* = 0,7$

c [mol/dm ³]	ϵ_r			
	$(\mu^*)^2=0,015$	$(\mu^*)^2=0,06$	$(\mu^*)^2=0,13$	$(\mu^*)^2=0,23$
0,25	10,88	40,54	86,66	152,53
0,5	10,69	39,76	84,97	149,61
1	10,30	38,21	81,61	143,59
1,5	9,90	36,61	78,14	137,48
2	9,52	35,09	74,82	131,61
3	8,73	31,91	67,93	119,44
4	7,96	28,83	61,33	107,72

Wzrost stężenia elektrolitu powoduje obniżenie wartości ϵ_r . Taką zależność można wytłumaczyć następująco: zgodnie z równaniem **157** największy wpływ na wartość względnej przenikalności elektrycznej ma wektor $\langle \mathbf{M} \rangle$, który wzrasta, gdy ułożenie dipoli względem siebie jest równoległe, więcej jest cząsteczek rozpuszczalnika oraz większy jest ich moment dipolowy. Wzrost stężenia elektrolitu obniża liczbę dipoli w układzie, a pole elektryczne wytworzone przez jony zaburza zgodne ułożenie dipoli. Wzrost momentu dipolowego powoduje znaczny wzrost przenikalności elektrycznej układu, co jest równoznaczne z porządkowaniem się struktury dipolowej roztworu elektrolitu.

4.3.4 Parametry symulacyjne dla metody IGCMC

Technika IGCMC zastosowana do nieprymitywnego modelu elektrolitu pozwala na obliczenie nie tylko średniego współczynnika aktywności γ_{\pm} , ale także współczynników indywidualnych γ_i . W niniejszej pracy obliczałem średni współczynniki aktywności dla elektrolitu typu 1:1 o tych samych średnicach anionów i kationów, a zatem indywidualny współczynnik aktywności miał tą samą wartość co średni. Wartość $\ln \gamma_{\pm}$, dla nieprymitywnego modelu elektrolitu można rozseparować na dwie niezależne składowe

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma^{\text{HS}} + \ln \gamma_{\pm}^{\text{c}} \quad 180$$

z których pierwsza opisuje oddziaływania sztywnych kul, a druga oddziaływania kulombowskie typu jon-jon ($\ln \gamma_{\pm}^{\text{cc}}$) i jon-dipol ($\ln \gamma_{\pm}^{\text{cd}}$), co można wyrazić równaniem

$$\ln \gamma_{\pm}^{\text{c}} = \ln \gamma_{\pm}^{\text{cc}} + \ln \gamma_{\pm}^{\text{cd}} \quad 181$$

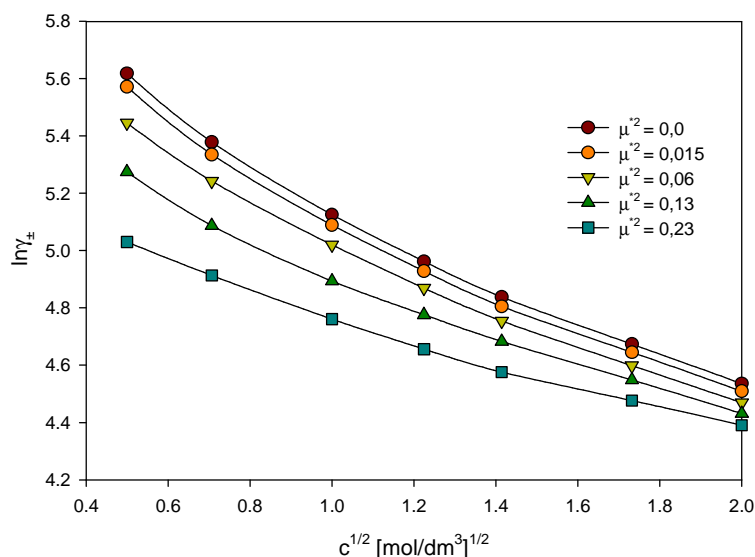
Na początku obliczano współczynniki aktywności dla analogiczny parametrów fizycznych jak w zespole kanonicznym, tzn. dla $\rho^* = 0,7$, stężenia elektrolitu $c/M = 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4$, liczb ładunkowych dla anionu i kationu równych -1 oraz 1. Wartości zredukowanego momentu dipolowego wynosiły $\mu^{*2} = (\mu^2 / 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T d^3) = 0,015, 0,06, 0,13$ i $0,23$, co przy założeniu, że $d_i = d_s = 350$ pm oraz $\epsilon_r = 40$ odpowiadało wartościom 1,03, 2,06, 3,03 i 4,03 wyrażonym w debajach. Następnie zmieniono średnicę cząsteczki rozpuszczalnika na $d_s = 300$ oraz 400 pm i analizowano wpływ d_s na wartości $\ln \gamma_{\pm}^{\text{c}}$, przy $d_i = 350$ pm, $\mu = 2,06$ D i $\epsilon_r = 40$. W symulacjach uwzględniono oddziaływania dalekie stosując dla poszczególnych oddziaływań odpowiedni pole reakcji (równania **177-179**). Liczba jonów spełniała warunek $N_i \geq 100$, a odpowiadająca im liczba dipoli (w zależności od stężenia elektrolitu) mieściła się w zakresie od 344 do 5179. Liczba symulacji wstępnych i właściwych wynosiła odpowiednio 60,000,000 i 150,000,000. Konfiguracja początkowa była strukturą krystaliczną regularną płasko centrowaną (fcc). Parametr adjustacji k_1 w technice IGCMC wynosił w symulacjach wstępnych i właściwych odpowiednio 0,05 oraz 0,02. Odchylenie standardowe współczynników aktywności dla wszystkich symulacji nie przekraczało 0,02. Uzyskane wyniki porównano z obliczonymi za pomocą teorii MSA oraz PT.

4.3.5 Współczynniki aktywności dla nieprymitywnego modelu elektrolitu

Tabela 34 oraz **rys. 62** przedstawiają wartości współczynników aktywności obliczone za pomocą IGCMC dla różnych wartości μ^{*2} oraz stężeń elektrolitu.

Tab. 34 Wartości średnich współczynników aktywności dla różnych $(\mu^*)^2$ i stężeń elektrolitu przy $\rho = 0,7$

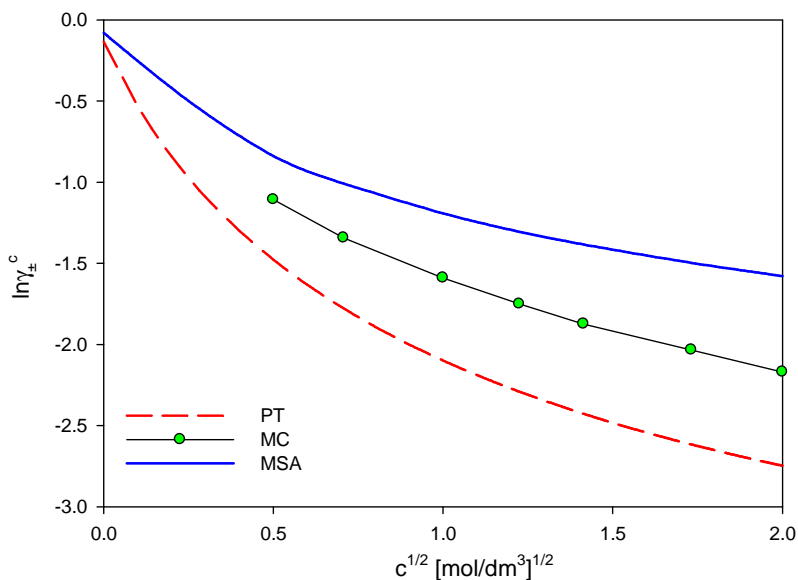
c [mol/dm ³]	ln γ_{\pm}				
	$\mu^{*2}=0,0$	$\mu^{*2}=0,015$	$\mu^{*2}=0,06$	$\mu^{*2}=0,13$	$\mu^{*2}=0,23$
0,25	5,618	5,572	5,441	5,274	5,029
0,5	5,378	5,335	5,242	5,087	4,913
1	5,125	5,089	5,020	4,893	4,760
1,5	4,962	4,928	4,869	4,775	4,656
2	4,838	4,805	4,754	4,682	4,576
3	4,673	4,645	4,598	4,548	4,476
4	4,536	4,509	4,469	4,431	4,390



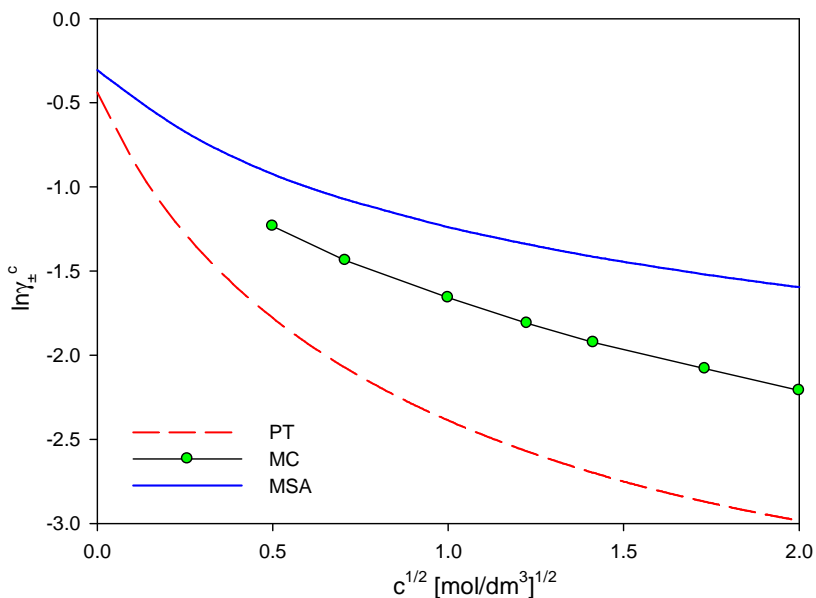
Rys. 62 Wpływ stężenia i momentu dipolowego na wartość średniego współczynnika aktywności przy $\rho = 0,7$, $\mu^{*2} = 0,015, 0,06, 0,13, 0,23$

Z powyższych danych wynika, że wraz ze wzrostem c wartość $\ln \gamma_{\pm}$ obniża się. Jest to wynik odmienny od tego, jaki otrzymuje się dla modelu RPM elektrolitu, gdzie po początkowym spadku wartości $\ln \gamma_{\pm}$ następuje, przy wyższych stężeniach elektrolitu, jego wzrost [97]. Obniżanie wartości współczynnika aktywności jest spowodowane rosnącym udziałem oddziaływań między-jonowych ze wzrostem stężenia elektrolitu. Zależność $\ln \gamma_{\pm}$ od pierwiastka ze stężenia nie ma tu przebiegu liniowego, co przewidywałaby teoria Debye'a-Hückla. Na rysunku 62 pokazany jest także wpływ momentu dipolowego na wartości współczynników aktywności. Widać na nim, że wraz ze wzrostem momentu dipolowego wartość współczynnika aktywności maleje. Najniższe wartości obserwuje się tutaj dla $\mu^{*2} = 0,23$ (najsilniejsze

oddziaływania ładunek-dipol) oraz dla dużych stężeń elektrolitów. W tab. 35 oraz na rys. 63-66 przedstawiono wpływ momentu dipolowego i stężenia na wartość składowej kulombowskiej współczynnika aktywności ($\ln \gamma_{\pm}^c$) obliczonego za pomocą IGCMC, MSA oraz PT.



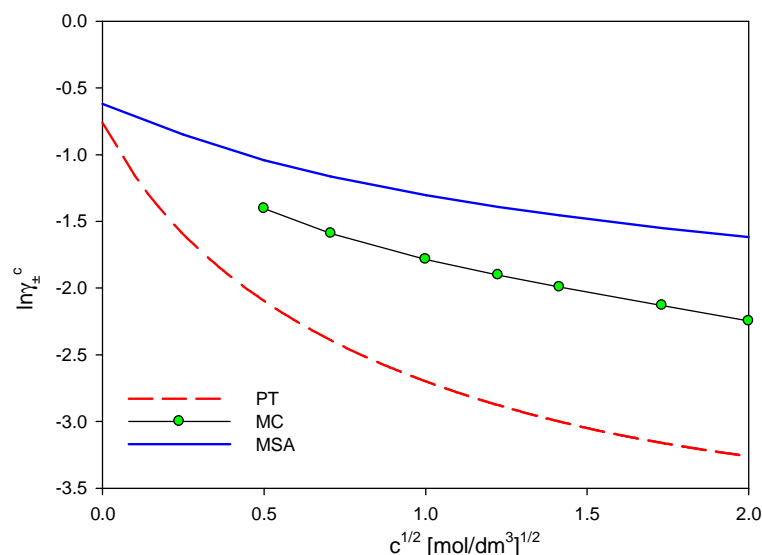
Rys. 63 Zależność $\ln \gamma_{\pm}^c$ od stężenia uzyskana za pomocą metodą IGCMC, MSA i PT przy $\mu^2 = 0,015$, $\rho^* = 0,7$



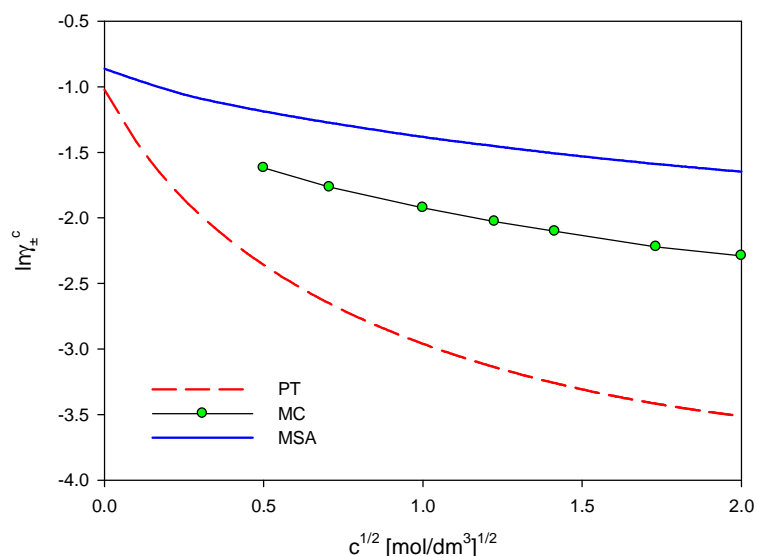
Rys. 64 Zależność $\ln \gamma_{\pm}^c$ od stężenia uzyskana za pomocą metodą IGCMC, MSA i PT przy $\mu^2 = 0,06$, $\rho^* = 0,7$

Tab. 35 Wartości współczynników aktywności dla różnych $(\mu^*)^2$ i stężeń elektrolitu przy $\rho^* = 0,7$

c [mol/dm ³]	$\ln \gamma_{\pm}^c$														
	IGCMC					MSA					PT				
	$\mu^{*2}=0,0$	$\mu^{*2}=0,015$	$\mu^{*2}=0,06$	$\mu^{*2}=0,13$	$\mu^{*2}=0,23$	$\mu^{*2}=0,0$	$\mu^{*2}=0,015$	$\mu^{*2}=0,06$	$\mu^{*2}=0,13$	$\mu^{*2}=0,23$	$\mu^{*2}=0,0$	$\mu^{*2}=0,015$	$\mu^{*2}=0,06$	$\mu^{*2}=0,13$	$\mu^{*2}=0,23$
0,25	-1,06	-1,11	-1,23	-1,40	-1,62	-0,800	-0,839	-0,924	-1,041	-1,188	-1,347	-1,478	-1,778	-2,097	-2,359
0,5	-1,30	-1,34	-1,44	-1,59	-1,77	-0,979	-1,009	-1,074	-1,163	-1,275	-1,650	-1,778	-2,075	-2,392	-2,653
1	-1,55	-1,59	-1,66	-1,79	-1,92	-1,172	-1,193	-1,239	-1,303	-1,383	-1,975	-2,099	-2,388	-2,700	-2,961
1,5	-1,72	-1,75	-1,81	-1,90	-2,03	-1,288	-1,305	-1,340	-1,392	-1,453	-2,171	-2,291	-2,571	-2,879	-3,139
2	-1,84	-1,87	-1,92	-1,99	-2,10	-1,373	-1,384	-1,415	-1,455	-1,508	-2,310	-2,427	-2,700	-3,001	-3,260
3	-2,01	-2,03	-2,08	-2,13	-2,22	-1,491	-1,497	-1,520	-1,551	-1,589	-2,510	-2,618	-2,871	-3,161	-3,418
4	-2,14	-2,17	-2,21	-2,25	-2,29	-1,573	-1,578	-1,596	-1,619	-1,648	-2,652	-2,748	-2,983	-3,261	-3,512



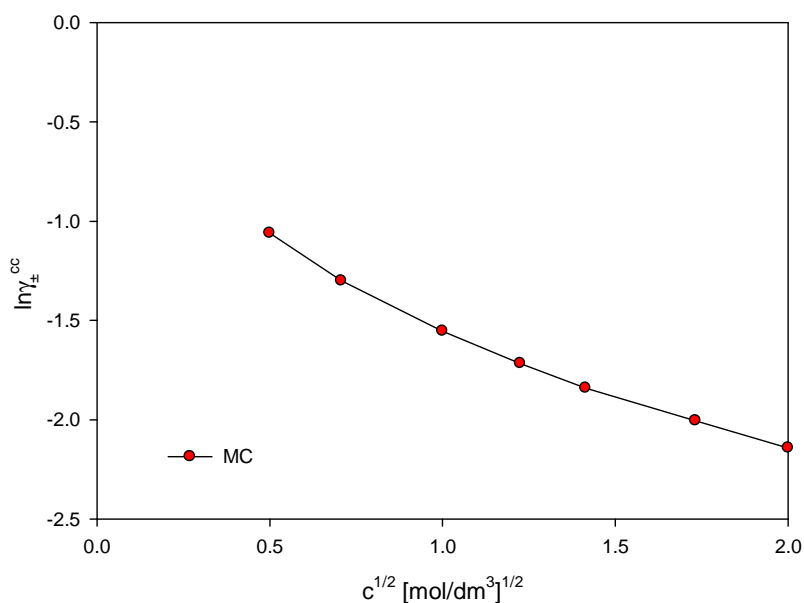
Rys. 65 Zależność $\ln \gamma_{\pm}^c$ od stężenia uzyskana za pomocą metodą IGCMC, MSA i PT przy $\mu^{*2} = 0,13$, $\rho^* = 0,7$



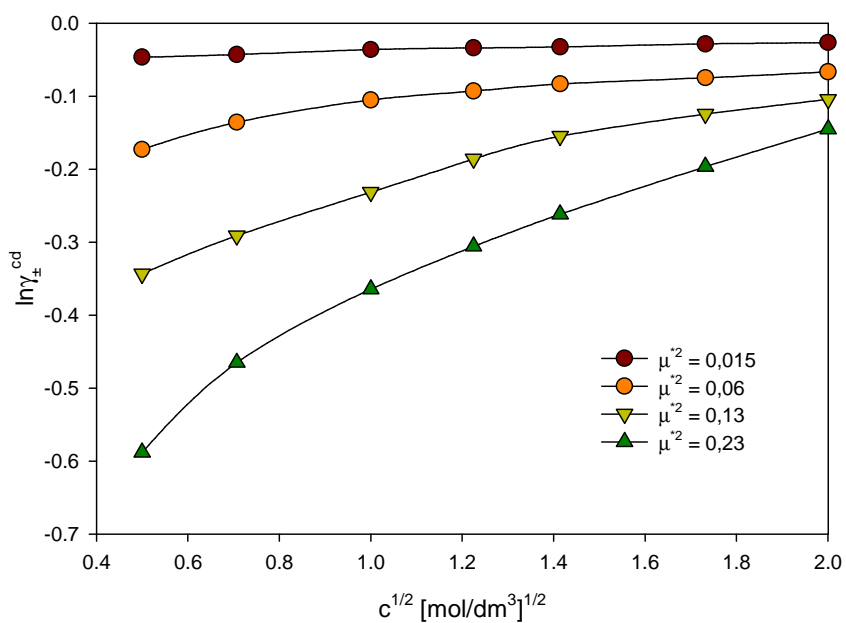
Rys. 66 Zależność $\ln \gamma_{\pm}^c$ od stężenia uzyskana za pomocą metodą IGCMC, MSA i PT przy $\mu^{*2} = 0,23$, $\rho^* = 0,7$

Teoria MSA w każdym z rozpatrywanych przypadków daje wyniki zawyżone w porównaniu z IGCMC, natomiast PT zaniżone. Największe rozbieżności występują przy dużych stężeniach elektrolitu oraz momentach dipolowych. Przebieg krzywych MSA w stosunku do IGCMC jest zachowany dla wszystkich wartości μ^{*2} , natomiast dla PT tylko do $\mu^{*2} = 0,06$. W przypadku modelu SPM krzywe IGCMC, MSA i PT w granicy $c^{1/2} \rightarrow 0$ także dążą do zera. Niezerowa wartość współczynnika aktywności $\ln \gamma_{\pm}^c$ w granicy $c^{1/2} \rightarrow 0$ dla modelu nieprymitywnego elektrolitu jest to graniczna wartość składowej $\ln \gamma_{\pm}^{cd}$.

Na rysunkach **67** oraz **68** przedstawiony jest wpływ stężenia na wartość składowych jon-jon oraz jon-dipol. Na rysunku **67** widać, że wartość składowej $\ln \gamma_{\pm}^{cc}$ jest ujemna i maleje wraz ze wzrostem stężenia. Odwrotnie jest w przypadku składowej $\ln \gamma_{\pm}^{cd}$ (**rys. 68**), gdzie wzrost c powoduje zmniejszenie jej wartości. Na składową jon-dipol ma także wpływ moment dipolowy. Wzrost μ^{*2} powoduje zwiększanie się wartości ujemnych $\ln \gamma_{\pm}^{cd}$, które są tu największe dla $\mu^{*2} = 0,23$.



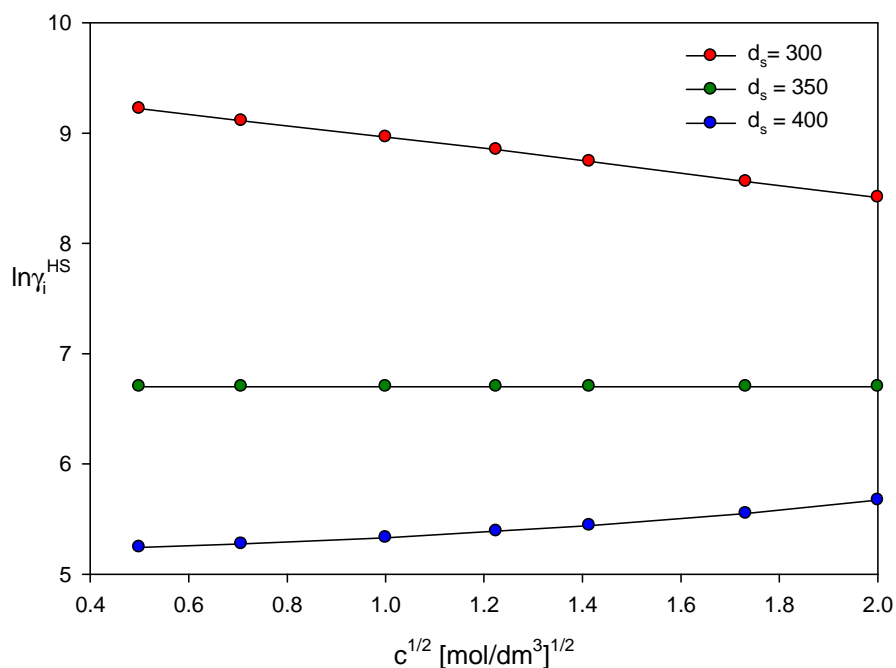
Rys. 67 Wpływ stężenia na wartość składowej $\ln \gamma_{\pm}^{cc}$ przy $\rho^* = 0,7$



Rys. 68 Wpływ stężenia na wartość składowej $\ln \gamma_{\pm}^{cd}$ przy $\rho^* = 0,7$, $\mu^{*2} = 0,015, 0,06, 0,13, 0,23$

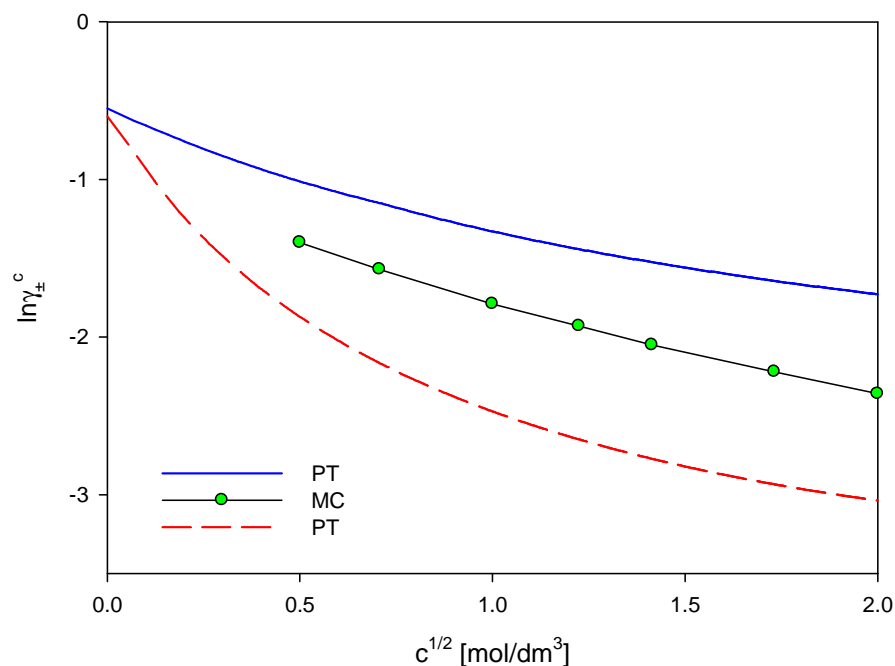
Kolejnym etapem badań było obliczenie wartości średnich współczynników aktywności metodą IGCMC dla układ o różnych średnicach cząsteczek rozpuszczalnika. Średnica anionu i kationu była jednakowa i wynosiła 350 pm, natomiast zmieniała się średnica cząsteczek rozpuszczalnika, $d_s = 300, 350, 400$ pm. Obliczenia prowadzono dla $\mu = 2,06 D$, $\rho^* = 0,7$, $\epsilon_r = 40$ oraz $c/M = 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4$. Otrzymane wartości współczynników aktywności porównano z wynikami MSA i PT.

W celu obliczenia wartości $\ln \gamma_{\pm}^c$ roztworu elektrolitu o różnych wartościach d_i i d_s , konieczne jest obliczenie współczynnika aktywności $\ln \gamma_i^{HS}$ sztywnych kul o średnicy d_i w mieszaninie z kulami o średnicy d_s . W tym przypadku, wartość $\ln \gamma_i^{HS}$ zmienia się również ze składem mieszaniny. Badania prowadzono za pomocą metody IGCMC. Zależność współczynnika aktywności $\ln \gamma_i^{HS}$ sztywnych kul o średnicy 350 pm w mieszaninie ze sztywnymi kulami o średnicy 300, 350 i 400 pm przedstawiona jest na rysunku 69. Wynika z niego, że w przypadku, gdy wprowadzamy kulę do układu z dużymi kulami, wówczas jej współczynnik aktywności jest mniejszy, niż gdy wprowadzamy ją do małych kul. Fakt ten tłumaczymy tym, iż łatwiej wprowadzić jest małą kulę do układu, w którym są duże kule niż odwrotnie.

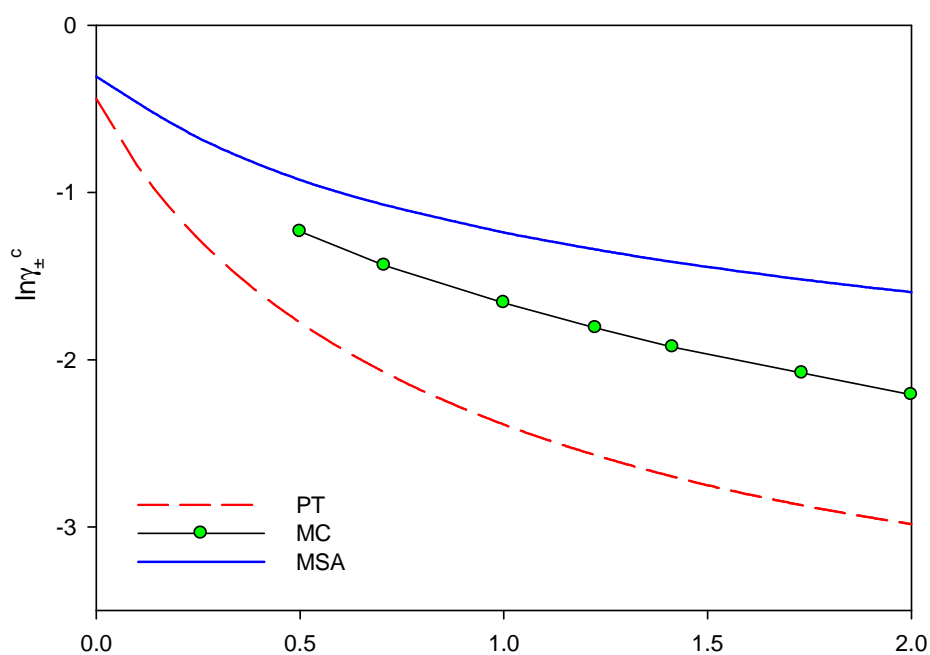


Rys. 69 Zależność $\ln \gamma_i^{HS}$ sztywnych kul o średnicy $d_i = 350$ pm w mieszaninie ze sztywnymi kulami o średnicy $d_s = 300, 350$ i 400 pm uzyskane metodą IGCMC przy $\rho^* = 0,7$

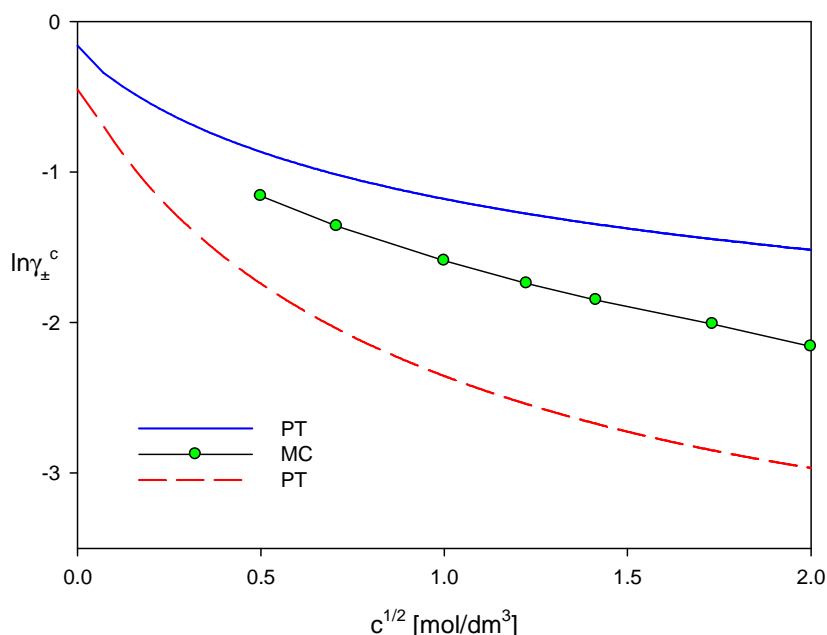
Obliczone wartości $\ln\gamma_{\pm}^c$ metodą IGCMC, MSA i PT zestawiono w tabeli 36 i przedstawiono **rys. 70-72**.



Rys. 70 Zależność $\ln\gamma_{\pm}^c$ od stężenia uzyskana za pomocą metod IGCMC, MSA i PT dla $d_s = 300$ pm przy $\mu = 2,06$ D, $\epsilon_r = 40$, $\rho^* = 0,7$, $d_i = 350$ pm, $T = 298,15$ K



Rys. 71 Zależność $\ln\gamma_{\pm}^c$ od stężenia uzyskana za pomocą metod IGCMC, MSA i PT dla $d_s = 350$ pm przy $\mu = 2,06$ D, $\epsilon_r = 40$, $\rho^* = 0,7$, $d_i = 350$ pm, $T = 298,15$ K



Rys. 72 Zależność $\ln\gamma_{\pm}^c$ od stężenia uzyskana za pomocą metod IGCMC, MSA i PT dla $d_s = 400$ pm przy $\mu = 2,06$ D, $\epsilon_r = 40$, $\rho^* = 0,7$, $d_l = 350$ pm, $T = 298,15$ K

Tab. 36 Wartości $\ln\gamma_{\pm}^c$ dla różnych d_s i stężeń elektrolitu przy $\mu = 2,06$ D, $\epsilon_r = 40$, $\rho^* = 0,7$, $d_l = 350$ pm, $T = 298,15$ K

c [mol/dm ³]	$\ln\gamma_{\pm}^c$								
	IGCMC			MSA			PT		
	$d_s = 300$	$d_s = 350$	$d_s = 400$	$d_s = 300$	$d_s = 350$	$d_s = 400$	$d_s = 300$	$d_s = 350$	$d_s = 400$
0,25	-1,40	-1,26	-1,16	-1,1689	-1,0773	-1,0298	-1,8714	-1,7782	-1,7425
0,5	-1,57	-1,46	-1,36	-1,3338	-1,2596	-1,2215	-2,1473	-2,0754	-2,0225
1	-1,79	-1,69	-1,59	-1,5139	-1,4574	-1,4287	-2,4718	-2,3886	-2,3561
1,5	-1,93	-1,84	-1,74	-1,6260	-1,5798	-1,5566	-2,6321	-2,5717	-2,5238
2	-2,05	-1,95	-1,85	-1,7064	-1,6673	-1,6477	-2,7561	-2,7004	-2,6557
3	-2,22	-2,11	-2,01	-1,8225	-1,7930	-1,7784	-2,9175	-2,8718	-2,8317
4	-2,36	-2,24	-2,16	-1,9056	-1,8826	-1,8714	-3,0367	-2,9839	-2,9669

Analizując powyższe wyniki można stwierdzić, że wraz ze wzrostem średnicy cząsteczki rozpuszczalnika wartość składowej kulombowskiej współczynnika aktywności maleje. Teoria MSA daje wyniki bardziej dodatnie niż IGCMC, choć przebieg krzywych w każdym z rozpatrywanych przypadków został zachowany. Zbieżność wyników MSA z MC jest tym lepsza, im średnica rozpuszczalnika jest większa. Teoria PT daje wartości współczynników aktywności bardziej ujemne w stosunku do MC, a rozbieżność pomiędzy krzywymi IGCMC i PT jest tym większa, im większy jest moment dipolowy.

5 Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy zaprezentowałem wyniki oraz ich analizę, dotyczącą cieczy polarnych oraz roztworów elektrolitów. Badania dla powyższych układów prowadziłem za pomocą symulacji komputerowych typu Monte Carlo w zespole kanonicznym oraz w wielkim zespole kanonicznym przy użyciu techniki IGCMC.

Napisane przeze mnie programy do symulacji w zespole kanonicznym pozwalają obliczyć takie wielkości termodynamiczne jak: energia potencjalna, pojemność cieplna w stałej objętości, względna przenikalność elektryczna, a także uzyskać radialne oraz orientacyjne funkcje rozkładu. Programy oparte na technice IGCMC posłużyły do obliczenia współczynników aktywności cieczy polarnych. Rozważałem trzy modele: DHS (od ang. Dipole Hard Sphere), dipolowy Yukawa (DY) oraz Stockmayera (STM). W modelu DHS punktowy moment dipolowy umieszczony jest wewnątrz sztywnej kuli. Model DY wzbogacony jest o oddziaływania dyspersyjne, a w STM sztywne steryczne oddziaływania zastąpiono miękkimi. W programie uwzględniłem także oddziaływania dalekiego zasięgu, które mają znaczący wpływ na strukturę i właściwości termodynamiczne układu. Do ich opisu używałem sumy Ewalda albo pola reakcji. W celu porównania wyników uzyskanych za pomocą symulacji komputerowych z teoretycznymi, napisałem programy do obliczenia potrzebnych mi wielkości termodynamicznych z teorii MSA oraz PT.

W toku przeprowadzonych badań stwierdziłem, że w przypadku DHS teoria PT najlepiej przybliży wartości wyników energii potencjalnej u otrzymane z symulacji z tym, że ich zbieżność maleje ze wzrostem gęstości zredukowanej ρ^* oraz zredukowanego momentu dipolowego μ^* . Teoria MSA dla rozpatrywanych μ^* w całym zakresie gęstości daje wyniki zawyżone. Wartości pojemności cieplnych C_v obliczone dla $\mu = 0,5$ i 1 wykazują liniową zależność od ρ^* . Natomiast w przypadku $\mu = 1,5$ D zaobserwowano maksimum C_v przy $\rho^* = 0,3$, które może sugerować, iż w tym obszarze następuje przemiana fazowa. Z kolei względna przenikalność elektryczna wykazuje nieliniową zależność od gęstości zredukowanej i ma wartości zbliżone do uzyskanych z PDHS2. W przypadku zredukowanego momentu dipolowego $\mu^{*2} = 3$ (1,826 D) oraz zredukowanej gęstości $\rho^* = 0,8$, co w przybliżeniu odpowiada parametrom wody, obliczona wartość ϵ_r wynosiła 48,72.

Wzrost momentu dipolowego powoduje wzrost wartości kontaktowej funkcji rozkładu radialnego przy stałym ρ^* oraz przesunięcie funkcji $g(r)$ w kierunku mniejszych wartości r . Moment dipolowy oraz gęstość układu wpływają także na wzajemne orientowanie się dipoli. Wzrost μ^2 oraz ρ^* wymuszają bardziej zgodne ułożenie się cząsteczek w pobliżu odległości kontaktowej.

W trakcie analizy wyników stwierdziłem, że użyta przeze mnie metoda IGCMC, która wcześniej zastosowana była do obliczania współczynników aktywności dla prymitywnego modelu elektrolitu, może być użyta do obliczania $\ln\gamma$ dla układów polarnych. Nie stwierdziłem znaczącej zależności wartości współczynnika aktywności od liczby cząsteczek użytych w symulacji, zarówno w przypadku zastosowania pola reakcji jak i sumy Ewalda. Przebrałem wpływ takich parametrów fizycznych jak: moment dipolowy, średnica oraz temperatura na wartość współczynników aktywności w modelu DHS. Otrzymane wyniki porównałem z tymi, jakie obliczyłem z MSA i PT. Stwierdziłem, że wzrost momentu dipolowego powoduje wzrost wartości kulombowskiej składowej współczynnika aktywności. Teoria PT najlepiej przybliża wartości składowej kulombowskiej współczynników aktywności, z tym że jej zbieżność z MC maleje wraz ze wzrostem gęstości. Obliczone przeze mnie wartości $\ln\gamma^{\text{dd}}$ z teorii MSA są zawyżone. Wzrost średnicy powoduje zmniejszenie się wartości współczynnika aktywności. Podobnie, jak w przypadku momentu dipolowego, najlepszą zgodność wyników teoretycznych z symulacyjnymi otrzymałem dla teorii PT. Obniżenie temperatury powoduje wzrost wartości współczynników aktywności. Tutaj zarówno teoria PT jak i MSA w rozważanym zakresie gęstości i temperatur dają wyniki współczynników aktywności odbiegające od tych, jakie uzyskałem z symulacji.

Uwzględnienie oddziaływań dyspersyjnych w potencjale DY nie spowodowało znaczącej różnicy wartości współczynnika aktywności w stosunku do DHS. Najlepszą zgodność wyników $\ln\gamma^{\text{c}}$ uzyskałem z wartościami współczynników aktywności obliczonymi z teorii PT w całym zakresie gęstości. Również dobrze opisuje wartości współczynników aktywności teoria opracowana przez Kronome, Liszi i Szalai (KLS) [35], jednak jej zbieżność maleje wraz ze wzrostem ρ^* . Teoria MSA, w zależności od tego, czy była obliczona metodą wirialną (z_v^{DY}) czy energii swobodnej (z_A^{DY}), daje wyniki odpowiednio zaniżone lub zawyżone. Uwzględnienie oddziaływań miękkich (model STM) spowodowało obniżenie wartości współczynników aktywności. Podobnie jak w przypadku DY, najlepszą zgodność z wynikami symulacyjnymi

otrzymałem dla PT. Metoda KLS także dobrze przybliżyła wartości $\ln \gamma^c$, zwłaszcza w obszarze małych ρ^* .

Kolejnym etapem moich badań było określenie właściwości termodynamiczne i strukturalnych nieprymitywnego modelu elektrolitu za pomocą symulacji MC w zespole kanonicznym. Do opisu oddziaływań dalekich zastosowałem pole reakcji.

Stwierdziłem, że uwzględnienie momentu dipolowego w cząsteczkach rozpuszczalnika spowodowało niewielki wzrost wartości kontaktowych funkcji g_{+-} oraz g_{++} lub g_{--} wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu (ekranowanie oddziaływań jon-jon), szczególnie w obszarze małych stężeń. Słaby efekt korelacyjny pokazują funkcje orientacyjne kation-dipol oraz anion-dipol. Natomiast w przypadku oddziaływań dipol-dipol nie zaobserwowano wyraźnego efektu korelacyjnego. Świadczy to o tym, że słabe oddziaływania dipol-dipol zostały przysłonięte przez znacznie silniejsze oddziaływania typu jon-jon oraz jon-dipol. Wartości energii potencjalnej obliczone za pomocą MC porównano z uzyskanymi z PT i MSA. Stwierdziłem, iż wartość energii potencjalnej rośnie wraz ze wzrostem stężenia oraz momentu dipolowego. Kształt krzywych teoretycznych jest taki sam, jak symulacyjnych. Zarówno krzywa PT jak i MSA mają wartości u bardziej dodatnie od symulacyjnych, za wyjątkiem krzywej PT dla $\mu^{*2} = 0,06$, której wartości są bardziej ujemne. Pojemność cieplna C_v roztworów elektrolitów wzrasta wraz ze wzrostem stężenia. Zależność pojemności cieplnej od stężenia ma charakter liniowy. Podobny charakter wykazuje zależność stężenia od wartości względnej przenikalności elektrycznej ośrodka, z tą różnicą, że wzrost stężenia powoduje spadek wartości ϵ_r .

Ostatnim etapem mojej pracy było obliczenie wartości współczynników aktywności dla nieprymitywnego modelu elektrolitu. Badania były prowadzone za pomocą metody IGCMC. W toku analizy wyników stwierdziłem, że metodę IGCMC z powodzeniem można stosować dla nieprymitywnego modelu elektrolitu.

Rozwazałem dwa przypadki. W pierwszym średnice jonów i cząsteczek rozpuszczalnika były równe, a w drugim zmieniałem średnicę rozpuszczalnika. Stwierdziłem, że wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu wartości składowych kulombowskich jon-jon oraz jon-dipol współczynnika aktywności stają się bardziej ujemne, podczas gdy składowej dipol-dipol maleje. Współczynniki aktywności uzyskane z PT i MSA mają wartości odpowiednio bardziej ujemne lub bardziej dodatnie od symulacyjnych. Współczynniki aktywności obliczone z MSA są bardziej zbliżone do uzyskanych z IGCMC, a zgodność ta jest tym większa im większy jest

moment dipolowy. Podobną zbieżność krzywych MSA i PT z MC zaobserwowałem w przypadku układu o różnych średnicach cząsteczek rozpuszczalnika. Teoria MSA daje wartości $\ln \gamma_{\pm}^c$ bardziej dodatnie niż IGCMC, a wzrost średnicy rozpuszczalnika poprawia ich zgodność z IGCMC. W przypadku współczynników aktywności obliczonych metodą PT można stwierdzić, że w stosunku do MC, ich wartość jest bardziej ujemna, a zgodność zmniejsza się wraz ze wzrostem średnicy rozpuszczalnika.

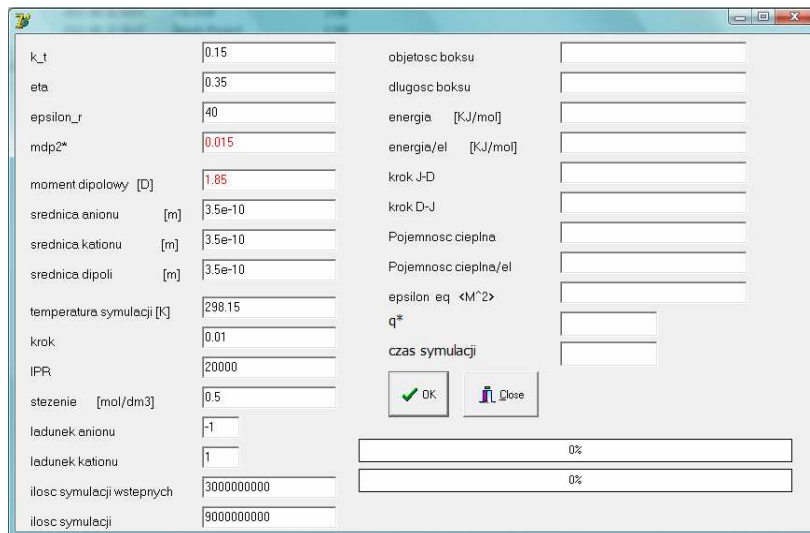
6 Interfejsy graficzne napisanych programów

Rys. 73 Interfejs graficzny programu do obliczania u^{dd} , ϵ_r , C_V oraz $\ln \gamma$ metodą Widoma dla modelu DHS z zastosowaniem pola reakcji

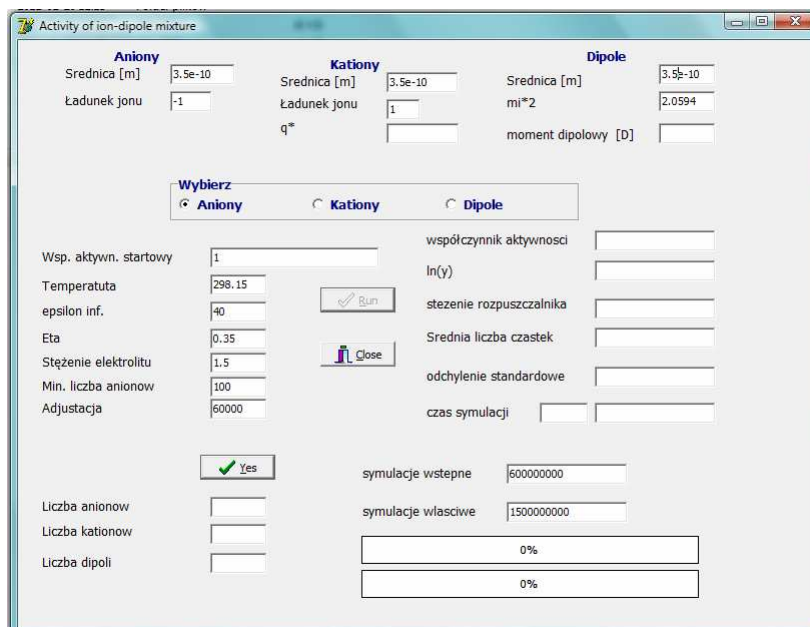
Rys. 74 Interfejs graficzny programu do obliczania u^{dd} , ϵ_r , C_V oraz $\ln \gamma$ metodą Widoma dla modelu DHS z zastosowaniem sumy Ewalda

Rys. 75 Interfejs graficzny programu do obliczania I_{ny} metodą IGCMC dla modelu DHS z zastosowaniem pola reakcji / sumy Ewalda

Rys. 76 Interfejs graficzny programu do obliczania I_{ny} metodą IGCMC dla modelu DY oraz STM z zastosowaniem pola reakcji / sumy Ewalda



Rys. 77 Interfejs graficzny programu do obliczania μ , ϵ_r , C_V dla nieprymitywnego modelu elektrolitu w zespole kanonicznym



Rys. 78 Interfejs graficzny programu do obliczania $\ln \gamma$ metodą IGCMC dla nieprymitywnego modelu elektrolitu

7 Streszczenie w języku angielskim

The free enthalpy G and free energy F are the most important thermodynamic functions. From these functions one can derive the enthalpy, entropy, internal energy or chemical potential. The chemical potential plays an important role in the description of thermodynamic properties of liquids and solutions. It describes the interactions in a system and their changes related to the changes in concentration of the system's components. The potential is directly related to the activity coefficient, which describes the difference between the real and ideal systems.

The aim of my study is investigation of the structural and thermodynamic properties of different models of polar fluids and the nonprimitive model of an electrolyte. The investigation was carried out by the Monte Carlo simulation technique in canonical and grand canonical ensemble (GCMC method). The inverse GCMC (IGCMC) was used to calculate the activity coefficients. This technique, developed by Lamperski, was earlier successfully applied to calculate the activity coefficients of a hard fluid, primitive model of electrolyte and electrolyte with solvent primitive model. Three models of polar fluids were considered: dipolar hard sphere (DHS), dipolar Yukawa (DY) and Stockmayer (STM). The reaction field (RF) or the Ewald summations (ES) were applied to describe the long-range interactions. The simulation results were compared with those obtained by the mean spherical approximation (MSA) and perturbation theory (PT).

The first task of my research was to calculate the potential energy u , heat capacity C_v and the relative electric permittivity ϵ_r . The PT theory gives the best agreement between the potential energy results with those of the simulations at low reduced densities ρ^* and low reduced dipole moments μ^* . The MSA technique overestimates the results of u . The dependence of C_v on ρ^* is almost linear for $\mu = 0.5$ and 1D. For $\mu = 1.5$ D the maximum heat capacity is observed at $\rho^* = 0.3$. For $\rho^* = 0.8$ and $\mu = 1.85$ D, which correspond to water, the relative electric permittivity obtained from MC is equal to 48.2. The agreement with PDHS2 theory is excellent [89]. The radial distribution (RDF) and orientations functions were also determined. The contact values of RDF increase with increasing μ^* . The high values of μ^* and ρ^* enforce more consistent alignment of dipoles at the contact distance.

The influence of the density number, electric dipole moment, diameter of a hard sphere, and temperature on the activity coefficient predicted by the DHS model

was analyzed. The hard-sphere contribution, $\ln\gamma^{\text{HS}}$, is positive and depends only on the reduced density of a fluid while the coulombic contribution, $\ln\gamma^{\text{C}}$, is negative and increases with μ , $1/d^3$ and $1/T$. The best agreement between MC and theoretical results was observed for PT.

The activity coefficients of the dipolar Yukawa and Stockmayer model were calculated by the IGCMC method. A comparison of those results with obtained by PT, MSA and the theory given by Kronome Liszi and Szalai (KLS) [35] is presented. The PT results for the DY model are in a very good agreement with the simulation data in the whole range of ρ^* . At low ρ^* the KLS approach also gives correct results. For the STM model with d_T calculated according to the WCA theory, the KLS approach at $\rho^* < 0.4$ and the PT theory at $\rho^* > 0.4$ give nearly a perfect agreement with the IGCMC results. The conclusion that the MSA virial route underestimates the magnitude of the activity coefficient, while PT gives its much more accurate value can be extended to other thermodynamic properties.

The potential energy, heat capacity and the relative electric permittivity for the nonprimitive model of electrolyte were calculated by MC simulation. The internal energy increased with c and μ . The best agreements between MC results were obtained with those predicted by PT theory. The dependence of C_v and ϵ_r on c was linear. The radial distribution and correlation functions were also determined. The influence of electrolyte concentration c , and reduced dipole moment on the radial distribution function was analyzed. The contact values of radial distribution functions g_{++} or g_{--} decrease and for g_{+-} increase with c . A weak correlation effect is observed for the ion-dipoles orientation function.

The mean activity coefficient $\ln\gamma_{\pm}$ for the non-primitive electrolyte model was calculated by IGCMC. Two cases were considered. In the first, the diameters of ions and dipoles were the same, while in the second diameters of solvent were different. In both cases the influence of electrolyte concentration c on $\ln\gamma_{\pm}$ was analyzed. With increasing c , the coulombic contributions of ion-ion and ion-dipole interaction increased. The best agreement between MC the theoretical results was observed for the MSA theory.

8 Literatura

- [1] W. Yana S. Han, *J. Chem. Therm.*, **30**, (1998), 743.
- [2] H. F. Holmes R. E. Mesmera, *J. Chem. Therm.*, **30** (1998), 723.
- [3] E. Rodil, J.H. Vera, *Fluid Phase Equilib.*, **187-188**, (2001), 15.
- [4] S. Baabor, M. A. Gilchrist, E. J. Delgado, *J. Chem. Therm.*, **31**, (1999), 1045.
- [5] M.K Khoshkbarchi, J.H Vera, *Fluid Phase Equilib.*, **121**, (1996), 253.
- [6] E. Rodil, J.H Vera, *Fluid Phase Equilib.*, **205**, (2003), 115.
- [7] P. Debye, E.Hüeckl, *Z. Phys.*, **24**, (1923), 185.
- [8] G. Gouy, *Comt. Rend.* **149**, (1909), 654.
- [9] G. Gouy, *J. Phys.* **4**, (1910), 457.
- [10] D.L Chapman, *Phil. Mag.*, **25**, (1913), 475.
- [11] T-H. Chung, L. L. Lee, *J. Chem. Phys.*, **130**, (2009), 134513.
- [12] A Kiszka A., WNT, Elektrochemia i jonika I, Warszawa (2000), 80.
- [13] N. Bjerrum, *Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd.* **7**, (1926), 9.
- [14] R. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1952), p. 267 and 409.
- [15] R.M. Fuoss, L. Onsager, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **47**, (1961), 818-25.
- [16] Chemia fizyczna, Praca zbiorowa, PWN Warszawa 1966.
- [17] L. Sobczyk, A. Kiszka, Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1975.
- [18] P-F Yan, M. Yang, C-P Li, X-M Liu, Z-C Tan, *Fluid Phase Equilib.*, **298**, (2010), 287.
- [19] R. Triolo, J. R. Grigera, L. Blum, *J. Phys. Chem.*, **80** (1976), 1858.
- [20] J. Krejčí, I. Nezbeda, R. Melnyk, A. Trokhymchuk, *Condens. Matter Phys.*, **14**, (2011), 1.
- [21] J-P Simonin, L. Blum, P. Turq, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 7704.
- [22] J. K. Percus and G. Yevick, *Phys. Rev.* **136**, (1964), 290.
- [23] J. L. Lebowitz and J. K. Percus, *Phys. Rev.* **144**, (1966), 251.
- [24] L. Blum, *Mol. Phys.* **30**, (1975), 1529.
- [25] L. Blum and J. S. Høye, *J. Phys. Chem.* **81**, (1977), 1311.
- [26] L. Blum, *Chem. Phys. Lett.* **26**, (1974), 200.
- [27] L. Blum, *J. Stat. Phys.* **18**, (1978), 451.
- [28] L. Blum and D. Q. Wei, *J. Chem. Phys.* **87**, (1987), 555.
- [29] L. Blum *J. Chem. Phys.* **61**, (1974), 2129
- [30] L. Blum and J. S. Høye: *J. Stat. Phys.* **19** (1978) 317.
- [31] R. J. Baxter, *J. Chem. Phys.* **52**, (1970), 4559.
- [32] M. S Wertheim, *J. Chem. Phys.* **55**, (1971), 429.
- [33] D. Henderson, D. Boda, I. Szalai, K-Y. Chan, *J. Chem. Phys.*, **110**, (1999), 7348.
- [34] W-B Liu, Z-P Liu, Y-G Li J-F Lu, *Fluid Phase Equilib.*, **178**, (2001), 45.
- [35] G. Kronome, J. Liszi and I. Szalai. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, (1997), 3053.
- [36] F. Carnahan and K. E. Starling, *Journal of Chemical Physics.*, **51**, (1969), 635.
- [37] L. Blum, D.Q. Wei, *J. Chem. Phys.*, **87**, (1987), 555.
- [38] W. R. Fawcett, A. C. Tikanen, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 4251
- [39] C.-X. Li, Y.-G. Li, J.-F. Lu, *Fluid Phase Equilib.*, **124**, (1996), 99.
- [40] J. A. Barker, D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **47**, (1967), 4714.
- [41] J.A Barker, D. Henderson *Phys. Rev A.*, **4**, (1971), 806.
- [42] J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **54**, (1971), 5237.

-
- [43] S. Beret, J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21**, (1975), 1123.
- [44] G. Stell, J.C. Rasaiah, H. Narang, *Mol. Phys.*, **27**, (1974), 559.
- [45] W. Cong, Y. Li, J. Lu. *Sol. Chem.*, **25**, (1996), 1213.
- [46] G. A. Mansoori, N. E Carnahan, K. E. Starling, T. W. Leland, *J. Chem. Phys.*, **54**, (1971), 1523.
- [47] L Blum, J.S Høye. *J.Chem.Phys.* **81**, (1977), 1311.
- [48] V. B. Warshavsky, X. C. Zeng, *Phys. Rev. E* **68**, (2003), 011203
- [49] D. Gillespie, M. Valiskó, D. Boda., *J. Phys. Condens. Matter* , **17**, (2005), 6609.
- [50] O.Pizio, A.Patrykiewicz, S.Sokołowski *J. Phys. Condens. Matter* , **7**, (2004), 779.
- [51] J. Gross., *J. Chem. Phys.*, **131**, (2009), 204005.
- [52] A. Ben-Naim, Oxford University Press Inc. New York (2006), *Molecular Theory of Solutions* pp. 35.
- [53] A. Ben-Naim, Oxford University Press Inc. New York (2006), *Molecular Theory of Solutions* pp. 36-37.
- [54] A. Ben-Naim, Oxford University Press Inc. New York (2006), *Molecular Theory of Solutions* pp. 39-42.
- [55] G. M. Barrow, Chemia Fizyczna, *PWN*, 1971, p 123-128.
- [56] McHaney, *Academic press, Inc. San Diego* 2003, Computer simulation: a practical perspective, , California, pp. 2-3
- [57] D. Heermann, Podstawy symulacji komputerowych w fizyce, *WNT*, Warszawa 1997, pp. 10-20.
- [58] Z. Mrozek, *Pomiary Automatyka Robotyka*, Modelowanie fizyczne, nr 4/2003.
- [59] B. Widom, *J. Chem. Phys.*, **39**, (1963), 2808.
- [60] P. Sloth T.S. Sørensen, *Chem. Phys. Lett.*, **143**, (1988), 140.
- [61] P. Sloth, T.S. Sørensen. *Chem. Phys. Lett.*, **146**, (1988), 452.
- [62] K.S Shing, *Chem. Phys Lett.*, **119**, (1985), 149.
- [63] P. Sindzingre, G. Cicotti, C. Masobrio, D. Frenkel. *Chem Phys. Lett.*, **136**, (1985), 35.
- [64] S. W. de Leeuw, C.P. Williams. *J.Chem. Phys.*, **93**, (1990), 2704.
- [65] K.S Shing, *Chem. Phys Lett.*, **119**, (1985), 149.
- [66] P. Sindzingre, G. Cicotti, C. Masobrio, D. Frenkel, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, (1985), 35.
- [67] S. W. de Leeuw, C.P. Williams. *J. Chem. Phys.*, **93**, (1990), 2704.
- [68] P. Sloth, T.S. Sørensen. *Chem. Phys. Lett.*, **173**, (1990), 51.
- [69] S. Lamperski, *Mol. Simul.*, **33**, (2007), 1193.
- [70] S. Lamperski, M. Płuciennik, *Molec. Simul.*, **36**, (2010), 111.
- [71] S.Lamperski, R. Górnaiak, *Fluid Phase Equilib.*, **295**, (2010), 255.
- [72] S.Lamperski, R. Górnaiak, *Fluid Phase Equilib.*, **317**, (2011), 29.
- [73] A. Chełkowski, *Fizyka dielektryków*, Warszawa *PWN*, 1979 pp. 35-36.
- [74] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, (1936), 1486.
- [75] A. Chełkowski, *Fizyka dielektryków*, Warszawa *PWN*, 1979 pp. 54-56.
- [76] T. Hilczer, *Dielektryki – Notatki do wykładu*, pp.25-27.
- [77] J.G Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **7**, (1939), 911.
- [78] I. Szalai, D. Henderson, D. Boda, K-Y. Chan, *J. Chem. Phys.*, **111**, (1999) 337.
- [79] I. Szalai, K.-Y. Chan, Y.W. Tang, *Mol. Phys.*, **101**, (2003), 1819.
- [80] L.E. Johnson, R. Barnes, T.W. Draxler, B.E. Eichinger, B.H. Robinson, *J. Phys. Chem. B.*, **114** (2010) 8431.
- [81] C. Kriebel and Winkelmann. *J. Mol. Phys.*, **88**, (1996), 559.
- [82] Y. V. Kalyuzhnyi, I. A. Protsykevitch, P. T. Cummings, *Europhysics Letters.*, **80**, (2007),
- [83] Z. Máté and I. Szalai. *Fluid Phase Equilib.*, **54**, (2010), 54.
- [84] J.J Weis, D. Lavesque, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, (1993), 2729.
- [85] D.J. Adams, *Mol. Phys.* **40**, (1980), 1261.
- [86] D. Matyushov, V Dimitry, Ladanyi, M. Branka., *Chem. Phys.*, **110**, (1999) 994.

-
- [87] A. Chełkowski *Fizyka dielektryków*, Warszawa PWN, 1979, pp.76-77.
- [88] S. Gavryushov, *J. Phys. Chem. B*, **110**, (2006), 10888.
- [89] M. Valiskó, D. Boda, *Cond. Mat. Phys.*, **8**, (2005), 357.
- [90] M. Valiskó, D. Boda, J. Liszi, I. Szalai, *Molec. Phys.*, **100**, (2002), 3239.
- [91] W. Smith, *CCP5 Quarterly*, **4**, (1982), 13.
- [92] R.L. Cotterman, B.J. Schwarz, J.M. Prausnitz. *A. I. Ch E. Journal*, **32**, (1986) 1787.
- [93] M. Neumann, *J. Chem. Phys.*, **82**, (1985), 5663.
- [94] J. Reščič, V. Vlachy, L. B. Bhulyan, C. W. Outhwaite, *Mol. Phys.*, **95**, (1998), 233.
- [95] J. Reščič, V. Vlachy, L. B. Bhulyan, C. W. Outhwaite, *Chem. Phys.* **107**, (1998), 3611.
- [96] K-Y Chan, K.E. Gubbins, D. Henderson, L. Blum, *Mol. Phys.*, **66**, (1989), 299.
- [97] J.P. Valleau, L.Cohen, C. Kenneth; N. Damon, *J. Chem. Phys.*, **72**, (1980), 5942.