

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Fizyki



**Ukryty punkt krytyczny w mieszaninach
binarnych – badania metodami
symulacji Monte Carlo.**

Błażej Ratajczak

Rozprawa doktorska przygotowana
w Zakładzie Fizyki Dielektryków
Wydziału Fizyki UAM
pod kierunkiem
prof. dr hab. Małgorzaty Śliwińskiej- Bartkowiak

Poznań 2012r.

Dla Gosi i Jasia

*Dziękuję Pani Profesor Małgorzacie Śliwińskiej-Bartkowiak
za opiekę, wskazówki udzielane mi podczas przygotowywania
niniejszej rozprawy doktorskiej oraz wsparcie naukowe.*

*Dziękuję Profesorowi K. E. Gubbinsowi
z North Carolina State University
za cenne rady oraz gościnę.*

*Dziękuję Profesorowi B. Coasne
z Institut Charles Gerhardt w Montpellier
za cenne rady oraz dyskusję.*

*Dziękuję pracownikom i studentom
Zakładu Fizyki Dielektryków
za pomoc oraz życzliwość.*

*Dziękuję całej mojej rodzinie:
Małgorzacie, Milenie,
Halinie, Wiesławowi,
Bogumile, Jerzemu,
Kamili, Beacie
i Jasiowi
za wsparcie, cierpliwość i doping.*

Spis treści

Wstęp	2
Rozdział 1. Podstawy teoretyczne	6
1.1. Przejścia fazowe i parametr porządku	7
1.2. Mieszanki z ukrytym punktem krytycznym badane metodą nieliniowego efektu dielektrycznego (NDE)	17
Rozdział 2. Model układu	23
2.1. Oddziaływania molekularne; potencjał Lennarda - Jonesa	24
2.2. Układ NPT	33
2.3. Periodyczne warunki brzegowe	38
2.4. Radialna funkcja dystrybucji	41
2.5. Parametr wzajemnej mieszalności g	47
2.6. Krystalizacja i funkcje kątowe Q	50
2.7. Objętość, gęstość, energia konfiguracyjna i entalpia	53
2.8. Parametry potencjału Lennarda – Jonesa badanych cieczy i ich mieszanin	57
2.9. Własności fizykochemiczne badanych związków	62
2.10. Opcje programu	64
2.11. Algorytm programu	65
2.12. Opis plików wejściowych i wyjściowych	68
2.13. Generator liczb pseudolosowych	71
Rozdział 3. Analiza uzyskanych wyników	74
3.1. Nitrobenzen – cyklododekan	75
3.2. m-Nitrotoluen – dekan	81
3.3. m-Nitrotoluen – n-alkany	97
3.4. o-Nitrotoluen – n-alkany	125
Rozdział 4. Dyskusja wyników i wnioski	137
Rozdział 5. Bibliografia	146

Wstęp

Niniejsza praca dotyczy dwóch bardzo istotnych zjawisk obserwowanych w mieszaninach binarnych: zjawiska separacji faz oraz ukrytego punktu krytycznego. Zjawisko separacji faz jest bardzo interesujące ze względu na aplikacyjny charakter – ma bowiem np. ścisły związek z warunkami wydobywania ropy naftowej ze złóż, a także z wypłukiwaniem jej ze skał łupkowych. Poprzez wpompowanie do skał wody, lub innej cieczy, w prosty sposób można wypłukać z nich ropę. Utworzone mieszaniny wody z ropą naftową podlegają rozdziałowi faz, dzięki czemu wydobywanie ropy jest stosunkowo łatwe. Większość badań dotyczących tych zjawisk ma charakter empiryczny, lecz dla pełnego ich wyjaśnienia niezbędne są również badania teoretyczne.

Badania eksperymentalne wykonane dla mieszanin o-nitrotoluen – n-alkany (podstawowy składnik ropy parafinowej), lub nitrobenzen – pewne cykloalkany [1] pokazały, że w pewnych zakresach stężeń wykazują one zjawisko separacji faz z punktem krytycznym. Wraz z obniżaniem temperatury w układach tych, w pewnych zakresach stężeń, rośnie promień korelacji fluktuacji gęstości. W punkcie krytycznym wartość promienia zasięgu korelacji osiąga nieskończoność. Oznacza to, że wraz z obniżaniem temperatury, w układzie rosną klasterki molekularne prowadzące do powstawania gromad superklasterów o zasięgu korelacji rzędu kilku setek nanometrów. W temperaturze krytycznej ich rozmiary są na tyle duże, że siły grawitacji działające na składniki, które mają różną gęstość, powodują zjawisko rozdziału faz. Na podstawie badań nieliniowego efektu dielektrycznego (NDE) znaleziono ostatnio sporą grupę mieszanin wykazujących typowe efekty przedprzejściowe, związane z powstawaniem klasterów molekularnych, jednak nie ulegające rozdziałowi faz [2-7]. W mieszaninach tych, podobnie jak w klasycznych mieszaninach krytycznych, wraz z obniżaniem temperatury w układzie rośnie promień zasięgu korelacji, osiągając jednak skończoną wartość, gdyż przed osiągnięciem temperatury krytycznej mieszaniny te krzepną w

fazie homogennej. Temperatura topnienia takich układów jest wyższa od ich hipotetycznej temperatury krytycznej. Mówi się tutaj o istnieniu ukrytego punktu krytycznego, leżącego poniżej temperatury topnienia, w metastabilnym, eksperymentalnie nieosiągalnym stanie mieszaniny. Zjawisko to ma wpływ na fizyczne i chemiczne własności mieszaniny w jej stabilnej fazie ciekłej. Mieszaniny te nazywamy mieszaninami z ukrytym punktem krytycznym. Należą do nich np. mieszaniny m-nitrotoluenu z n-alkanami, czy 1,3-dichlorobenzenu z alkanami [1, 2, 7, 8]. Zarówno w mieszaninach klasycznych, jak i w tych z ukrytym punktem krytycznym, efekty przedprzejściowe spowodowane są tym samym mechanizmem: powstawaniem klastrów molekularnych będących zarodkami nowych formujących się faz.

Głównym celem niniejszej rozprawy było zbadanie czy pozycja grupy NO_2 nitrotoluenu w położeniach meta- oraz orto- ma wpływ na wielkość formujących się klastrów molekularnych w badanych mieszaninach i czy podobny typ klasteryzacji układów występuje w obydwu rodzajach mieszanin. Zbadano układy: m-nitrotoluen – pentan, m-nitrotoluen – heksan, m-nitrotoluen – heptan, m-nitrotoluen – oktan, m-nitrotoluen – dekan, m-nitrotoluen – dodekan, m-nitrotoluen – heksadekan oraz o-nitrotoluen – pentan, o-nitrotoluen – heksan, o-nitrotoluen – heptan, o-nitrotoluen – oktan, o-nitrotoluen – dekan, o-nitrotoluen – dodekan, o-nitrotoluen – heksadekan. Wszystkie mieszaniny badano techniką symulacji Monte – Carlo [9, 10] przy założeniu oddziaływań molekularnych Van der Waalsa. Mieszaniny podzielono na dwie grupy: m-nitrotoluen – n-alkany oraz o-nitrotoluen – n-alkany. W obydwu grupach moment dipolowy izomerów nitrotoluenu jest różny, co spowodowane jest wzajemnym ułożeniem grupy nitrowej i metylowej. Zastosowanym modelem oddziaływań był potencjał uwzględniający moment dipolowy molekuly [11], który może być przekształcony do postaci potencjału Lennarda – Jonesa 6-12 [1]. Parametry tego potencjału, dla poszczególnych składników, wyznaczone zostały przy wykorzystaniu krytycznych wartości temperatury i objętości tych składników [1, 11, 12]. Parametry σ_{AB} i ϵ_{AB} oddziaływań mieszanych zostały wyznaczone za pomocą zmodyfikowanych zasad Lorentza – Berthelota [1]. W zastosowanym modelu parametr zderzeń σ , zarówno dla m-nitrotoluenu jak i o-nitrotoluenu przyjmował tę samą wartość z uwagi na prawie identyczną objętość molową tych cieczy [1].

Do badania zjawiska klasteryzacji użyto dwucząsteczkowych, niezależnych od czasu, radialnych funkcji dystrybucji [13]. Z ich przebiegu wyznaczono tzw. parametr klasteryzacji g [14], którego wielkość jest proporcjonalna do rozmiarów formujących

się klasterów molekularnych. Dla wszystkich mieszanin wyznaczono funkcje $g(T)$ oraz $g_{\max}(x_{AA})$, gdzie x_{AA} to stężenie cieczy dipolowej wyrażone w ułamku molowym, na podstawie których obliczono stężenia krytyczne badanych układów. Do badania zjawiska krystalizacji użyto funkcji kątowych Q [15, 16]. Ich znajomość pozwala jednoznacznie zidentyfikować formującą się w układzie strukturę krystaliczną [17]. Dla wszystkich badanych mieszanin wyznaczono funkcje $Q(T)$. Ponadto dla wszystkich układów wyznaczono energię konfiguracyjną układu U , entalpię układu H , gęstość układu ρ i objętość układu V w funkcji temperatury. Znajomość funkcji $U(T)$, $H(T)$, $V(T)$ oraz $\rho(T)$ pozwoliła wyznaczyć temperatury przejść fazowych I rodzaju badanych mieszanin. Wszystkie wyniki porównano z danymi eksperymentalnymi.

Badania przeprowadzono w zespole izotermiczno – izobarycznym [10]. Oznacza to, że układy posiadały stałą całkowitą liczbę cząsteczek N , a badania przeprowadzane były przy stałym ciśnieniu P oraz stałej temperaturze T . Układ taki przyjęto gdyż eksperymentalne pomiary dokonywane na cieczach również odbywają się przy stałych N , P oraz T , a teorie mieszanin często są formułowane właśnie przy założeniu stałości tych wielkości. Poza tym symulowane układy krzepły, a niektóre struktury sieciowe nie mogą zostać dostosowane do rozmiaru symulowanego pudełka, jeśli ma ono stałą objętość. Wykonując symulacje w zespole izotermiczno – izobarycznym, umożliwiono zmianę objętości układu.

Rozprawa została podzielona na sześć głównych części.

Pierwszy rozdział stanowią podstawy teoretyczne, gdzie wyjaśniono pojęcia funkcji stanu układu, parametru porządku oraz wykładników krytycznych. Przedstawiono również pokrótce technikę eksperymentalną NDE, gdyż bardzo dużo porównawczych danych eksperymentalnych uzyskano właśnie z badań NDE. Na końcu części teoretycznej przedstawiono krótką charakterystykę badanych molekuł: m-nitrotoluenu, o-nitrotoluenu oraz n-alkanów.

W rozdziale drugim przedstawiono zastosowaną technikę obliczeń. Na wstępie przedyskutowany został zastosowany potencjał oddziaływań. Następnie przedstawiono symulacje molekularne w zespole izobaryczno – izotermicznym oraz ukazano konsekwencje wprowadzenia periodycznych warunków brzegowych i skończoności zasięgu potencjału. Dalej przedstawiono technikę obliczeń radialnych funkcji dystrybucji, parametru g , funkcji kątowych Q oraz innych badanych wielkości. Przedstawiono również zastosowany algorytm oraz pokazano formaty plików wejściowych i wyjściowych.

W rozdziale trzecim zaprezentowano otrzymane wyniki. Analizowane były grupy mieszanin wykazujących dalekie efekty przedkrytyczne (m-nitrotoluen – n-alkany) i układy krytyczne (o-nitrotoluen – n-alkany), w których określono parametr klasteryzacji układu. Wyznaczono wartości parametrów krytycznych i temperatury przejść fazowych pierwszego rodzaju tych układów. Wykazano istnienie podobnego mechanizmu powstawania struktur przedkrytycznych w mieszaninach m- i o-nitrotoluenu z n-alkanami. Ponadto dla niektórych mieszanin określono również ich struktury krystaliczne. Uzyskane rezultaty porównano z wynikami uzyskanymi metodami eksperymentalnymi.

Rozdział czwarty stanowi dyskusja uzyskanych wyników oraz jej podsumowanie, natomiast w rozdziale piątym zawarta została bibliografia.

Rozdział 1

Podstawy teoretyczne

1.1.

Przejścia fazowe i parametr porządku

Układ termodynamiczny to makroskopowy układ wielu ciał, którego rozmiary i czas istnienia są wystarczające do wykonania pomiaru [18]. Fazę układu można zdefiniować przez określony stan termodynamiczny. Układ jest w określonym stanie termodynamicznym, gdy różne makroskopowe jego części znajdują się w tzw. termodynamicznych stanach równowagi, czyli stanach do których zmierza cały układ, gdy nie jest poddany żadnym zewnętrznym oddziaływaniom (czyli będąc izolowanym). Jeśli dwa izolowane układy zaczną ze sobą oddziaływać, to nowy powstały układ przechodzi również w stan równowagi termodynamicznej. Wielkości fizyczne (zmiennie), które przyjmują określone znaczenie dla każdego stanu równowagi nazywamy wielkościami termodynamicznymi lub funkcjami stanu [18]. Układy w stanie równowagi termodynamicznej opisywane są za pomocą funkcji termodynamicznych nazywanych potencjałami termodynamicznymi, dzięki którym możemy określić wszystkie wielkości charakteryzujące dany układ termodynamiczny, czyli w pełni opisać stan tego układu. Aby za pomocą potencjałów termodynamicznych określić własności układu należy wybrać odpowiednie zmienne. Najczęściej wyboru dokonuje się spośród wielkości: entropii S i temperatury T , ciśnienia P i objętości V oraz liczby cząsteczek N i potencjału chemicznego μ . Oczywiście jeśli w układzie zmiany ciśnienia i objętości nie mają znaczenia fizycznego, w miejsce P i V pojawiają się inne zmienne – np. dla magnetyków jest to pole magnetyczne oraz moment magnetyczny, a dla dielektryków jest to natężenie pola elektrycznego oraz polaryzacja. Istnieją cztery podstawowe funkcje stanu [18, 19]:

- ❖ $U(S,V,N)$ – energia wewnętrzna. Jest to całkowita energia układu, czyli suma energii oddziaływań międzycząsteczkowych, wewnątrzcząsteczkowych układu, energii ruchu cieplnego oraz wszystkich innych rodzajów energii [20]. Energia wewnętrzna osiąga minimum w zamkniętym układzie termodynamicznym o stałej entropii.

- ❖ $H(S,P,N)$ – entalpia. Jest to energia wewnętrzna układu powiększona o iloczyn ciśnienia i objętości. Dla przemian, w których nie jest wykonywana praca nieobjętościowa i zachodzących przy stałym ciśnieniu, zmiana entalpii jest równa ilości ciepła dostarczonego do układu [21].
- ❖ $F(T,V,N)$ – energia swobodna (inaczej zwana energią swobodną Helmholtza). Jest to ta część energii wewnętrznej, która w danym procesie może być uwolniona na zewnątrz układu w formie pracy lub ciepła przy stałej temperaturze. Energia swobodna osiąga minimum w stanie równowagi przy stałej temperaturze oraz objętości [21].
- ❖ $G(T,P,N)$ – entalpia swobodna (inaczej zwana energią swobodną Gibbsa lub potencjałem Gibasa). Entalpia swobodna przy stałej temperaturze oraz ciśnieniu w stanie równowagi osiąga minimum [21].

Pierwsza zasada termodynamiki głosi, że przy przejściu układu ze stanu początkowego A do stanu końcowego B energia pobrana przez układ (lub wydzielona na zewnątrz) jest określona jedynie przez stany A i B, czyli nie zależy od drogi czy sposobu przejścia ze stanu A do B [18]. Oznacza to, że energia ta jest równa różnicy energii wewnętrznych w stanie A i B. Przy infinityzmalnej zmianie stanu wielkość dU można zdefiniować [18]:

$$dU = d'Q - d'W \quad (1.1)$$

gdzie $d'Q$ to nieskończenie mała ilość ciepła pochłonięta przez układ, a $d'W$ to nieskończenie mała ilość pracy wykonana przez układ.

Pozostałe funkcje stanu (H, F, G) można przedstawić za pomocą U następującymi wzorami:

$$H = U + VP \quad (1.1.2)$$

$$F = U - TS \quad (1.1.3)$$

$$G = U + VP - TS \quad (1.1.4)$$

Różniczki potencjałów mają postać:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i \quad (1.1.5)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dN_i \quad (1.1.6)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dN_i \quad (1.1.7)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i \quad (1.1.8)$$

Wyrażenia 1.1.5-1.1.8 są różniczkami zupełnymi, co prowadzi do relacji pozwalających określić wielkości termodynamiczne [18]:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_i} \quad (1.1.9)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P,N_i} \quad (1.1.10)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_i} \quad (1.1.11)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_i} \quad (1.1.12)$$

gdzie: P – ciśnienie, S – entropia, T – temperatura, V – objętość, μ – potencjał chemiczny.

Dla każdego układu będącego w stanie równowagi termodynamicznej obowiązuje tzw. reguła faz Gibbsa, która dla przypadku dwóch zmiennych niezależnych termodynamicznie (np. T i P) ma postać:

$$f = s - r + 2 \quad (1.1.13)$$

gdzie:

f – liczba faz,

s – liczba składników niezależnych,

r – liczba stopni swobody.

Fazę stanowi część układu o jednakowych właściwościach w całej przestrzeni przez nią zajmowanej. Oznacza to, że poszczególne fazy charakteryzują się różnicami wartości parametrów i funkcji termodynamicznych. Dla układów jednoskładnikowych (czyli gdy $s=1$) liczba współistniejących faz może wynosić 2 lub 3. Dla takich układów w przypadku współistnienia dwóch faz A i B można napisać [18]:

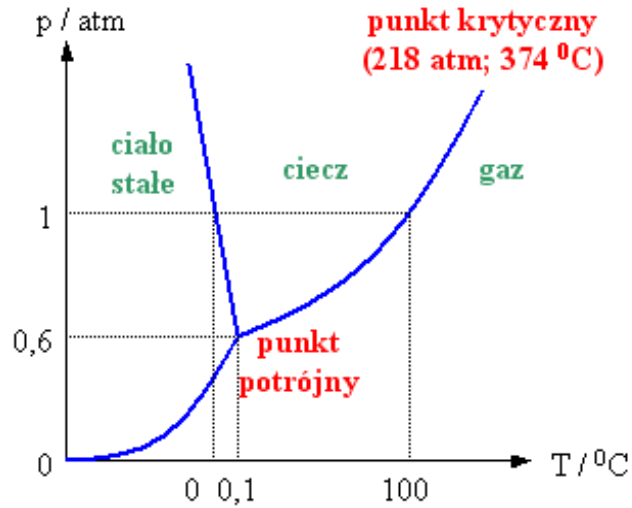
$$\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P) \quad (1.1.14)$$

W przypadku współistnienia trzech faz:

$$\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P) = \mu_C(T, P) \quad (1.1.15)$$

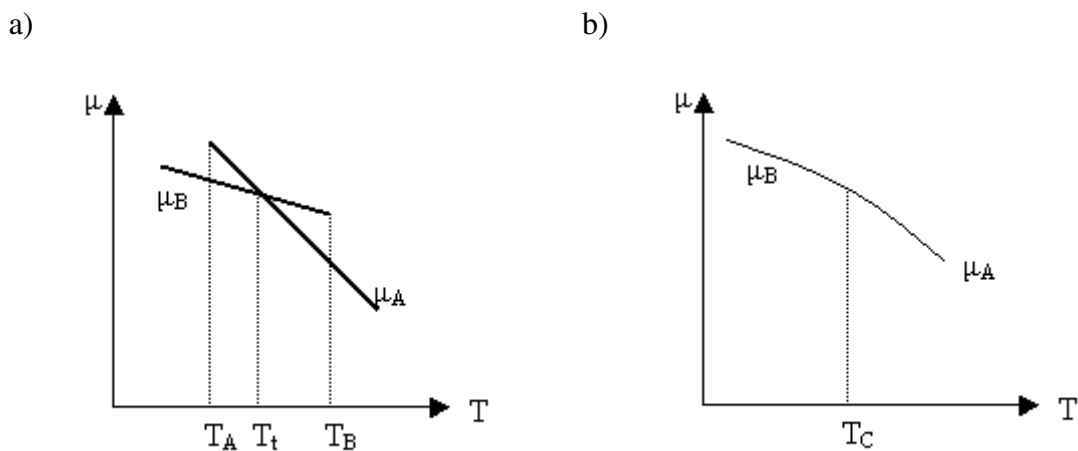
Na diagramie T, P (czyli tzw. diagramie fazowym) równanie 1.1.14 określa linię, wzdłuż której mogą współistnieć dwie fazy, natomiast równanie 1.1.15 określa punkt, w którym współistnieją trzy fazy. Linia 1.1.14 odgranicza obszary egzystencji poszczególnych faz. Linia ta kończy się punktem krytycznym, gdzie przejście między

fazami może być realizowane w sposób ciągły. Poniżej przedstawiono przykład diagramu fazowego (czyli przestrzeni P, T) dla wody:



Rys.1.1.1. Diagram fazowy wody.

Przejście na diagramie fazowym poprzez linię odgraniczającą fazy oznacza, że układ przechodzi z jednej fazy do drugiej. Oznacza to, że w układzie zaszło przejście fazowe. Jednym z kryteriów klasyfikacji przejść fazowych jest rozróżnienie ich na zasadzie sposobu zetknięcia (przecięcia) potencjałów termodynamicznych obu faz w punkcie (lub na linii) przejścia fazowego [18]. Poniżej przedstawiono dwa możliwe sposoby przecięcia się potencjału μ :



Rys.1.1.2. Zależność potencjału termodynamicznego od temperatury przy przemianie a) I-rodzaju, b) nie I-rodzaju.

Klasyfikacja przejść fazowych może być oparta na różnicach w złączeniu funkcji μ_A i μ_B w $T=T_1$ [18]. Gdy potencjał chemiczny μ zastąpi się termodynamicznym potencjałem Gibbsa, warunek równowagi $\mu_A=\mu_B$ można zapisać jako $G_A=G_B$. Wtedy kryterium przejść fazowych Ehrenfesta można zdefiniować następująco: przejście fazowe jest n-tego rodzaju, jeżeli termodynamiczny potencjał Gibbsa wraz ze swoimi pochodnymi aż do (n-1) rzędu są funkcjami ciągłymi, natomiast n-ta pochodna jest przy przejściu fazowym funkcją nieciągłą [18].

Zgodnie z tym podziałem w przemianie fazowej I rodzaju nieciągłość wykazują pochodne pierwszego rzędu $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ oraz $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$. Z równań 1.1.12 wynika, że nieciągłość będą wykazywać objętość właściwa oraz entropia. Przemianą I rodzaju jest np. zmiana stanu skupienia.

Przemianą fazową drugiego rzędu będzie przemiana, w której drugie pochodne funkcji G wykazują nieciągłość, tzn. $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$ oraz $\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$. Z 1.1.12 wynika, że:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T} \quad (1.1.16)$$

Oznacza to, że w przypadku przemiany fazowej II rzędu występuje nieciągłość ciepła właściwego. Przykładem takiej przemiany może być przejście helu z fazy ciekłej helu I do fazy nadciekłej helu II [18].

W ten sam sposób można zdefiniować przemiany fazowe wyższych rzędów, zależnie od tego, jakiego rzędu pochodna G wykazuje nieciągłość.

Obecnie odchodzi się od podziału przejść fazowych na przejścia I, II i wyższych rzędów, gdyż dotychczas nie są znane przemiany fazowe rzędu wyższego niż drugi. Zamiast tego stosuje się podział na przejścia nieciągłe oraz ciągłe. Przez nieciągłość przejścia rozumie się nieciągłość pierwszej pochodnej potencjału termodynamicznego. Analogicznie można zdefiniować przejścia ciągłe. W ramach tak przyjętej klasyfikacji mieszczą się wszystkie możliwe przejścia fazowe (warunki klasyfikacji sprowadzają się do podziału na przejścia I rodzaju i nie I rodzaju).

Według teorii Landaua przejście fazowe doprowadzające do zmiany symetrii może zajść na jeden z dwóch sposobów: poprzez skokową zmianę struktury lub przez infinitezmalną zmianę powodującą zniknięcie bądź pojawienie się jakiegoś elementu symetrii. W drugim przypadku zawsze można znaleźć wielkość, której mała zmiana

powoduje zmianę symetrii, czyli, której nieznaczną zmianę ilościową powoduje jakościowe zmiany własności ciała [18]. Ponadto zmiany jakościowe zachodzą, gdy wielkość ta przechodzi w zero lub z zera staje się niezerową. Wielkość ta nosi nazwę parametr porządku, bądź parametr uporządkowania (ϕ). Zanikanie parametru porządku związane jest z podwyższeniem symetrii układu, a więc z pojawieniem się nowego elementu symetrii. Oznacza to, że powinien istnieć związek między symetrią w jednej i drugiej fazie. Związek ten jest cechą charakterystyczną ciągłych przejść fazowych. Ciągła przemiana fazowa zachodzi w punktach na diagramie fazowym zwanych punktami krytycznymi.

Teoria Landaua ciągłych przejść fazowych opiera się na dwóch założeniach:

- ❖ Przy każdym ciągłym przejściu fazowym można znaleźć pewną wielkość zwaną parametrem uporządkowania (bądź też parametrem porządku) – ϕ ,
- ❖ W pobliżu punktu krytycznego potencjał termodynamiczny można rozwinąć w szereg potęgowy względem parametru porządku.

Parametr porządku ϕ musi posiadać następujące własności:

- ❖ W fazie nieuporządkowanej ϕ musi zniknąć, a w fazie uporządkowanej przybiera wartości różne od zera,
- ❖ ϕ musi dążyć do zera w sposób ciągły, gdy temperatura dąży do temperatury krytycznej od strony temperatur, w których istnieje faza uporządkowana,
- ❖ Poniżej punktu krytycznego ϕ nie jest w pełni zdeterminowany przez warunki zewnętrzne.

Również do opisu nieciągłych przejść fazowych można wprowadzić pewną wielkość, która odpowiada parametrowi porządku, lecz w punkcie przejścia zmienia się skokowo. Parametr porządku, wraz ze zwykłymi zmiennymi termodynamicznymi, takimi jak P oraz T , opisuje fazy układu – oznacza to, że potencjał termodynamiczny G można przedstawić jako funkcję P , T oraz ϕ .

Przykładem parametru porządku dla przejścia ciec-z-gaz jest wielkość: $\rho_L - \rho_G$, gdzie ρ_L to gęstość cieczy, a ρ_G – gęstość gazu. W przypadku tego przejścia wielkością termodynamiczną sprzężoną do parametru porządku jest różnica ciśnień $P_L - P_G$. Poniżej punktu krytycznego, gdy układ ciec-z-gaz pozostaje w równowadze, gęstość cieczy i gęstość gazu są równe, czyli:

$$\rho_L - \rho_G = 0 \quad (1.1.17)$$

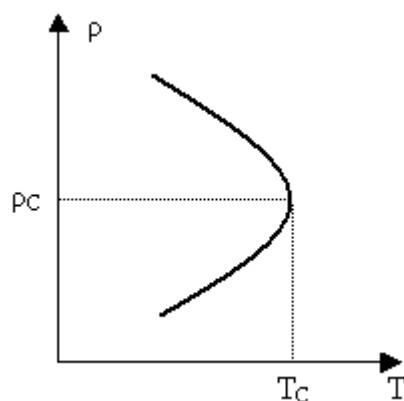
Parametr porządku przyjmuje więc wartość zerową. Powyżej punktu krytycznego istnieje tylko faza gazowa, czyli:

$$\rho_L = 0 \quad (1.1.18)$$

i:

$$\rho_L - \rho_G = -\rho_G \quad (1.1.19)$$

Parametr porządku przyjmuje zatem wartość niezerową. Można to zobrazować rysunkiem:



Rys.1.1.3. Krzywa współistnienia faz $\rho(T)$ dla układu ciecz-gaz (p_C to gęstość krytyczna, T_C to temperatura krytyczna).

Parametr porządku niekoniecznie musi być skalarem. Przy przejściach *nadprzewodnik – przewodnik* jest liczbą zespoloną (tzw. zespolony parametr szczelinowy Δ), a przy przejściach w kryształach antyferromagnetycznych parametr porządku ma wiele wymiarów [22, 23].

Opis przejścia fazowego nie może jedynie dotyczyć zdefiniowania jego rodzaju. Hipoteza skalowania zakłada, że istnieje zależność funkcyjna wielkości charakteryzujących układ od zmiennej x , gdy dąży ona do swojej wartości krytycznej [18]. Funkcję tę można zapisać w postaci:

$$f(x) = A \left(\frac{x - x_C}{x_C} \right)^\lambda \quad (1.1.20)$$

gdzie λ dla $x \rightarrow x_C$ jest tzw. wykładnikiem krytycznym, natomiast stała A to amplituda. Wykładnik krytyczny (lub indeks krytyczny) określa sposób dążenia funkcji $f(x)$ w x_C do nieskończoności lub do zera.

Bardziej ściśle wykładnik krytyczny można zdefiniować jako [25]:

$$\lim_{\Delta_C x \rightarrow 0^+} \left[\frac{\ln f(x)}{\ln |\Delta x_C|} \right] = \lambda \quad (1.1.21)$$

$$\lim_{\Delta_C x \rightarrow 0^-} \left[\frac{\ln f(x)}{\ln |\Delta x_C|} \right] = \lambda' \quad (1.1.22)$$

gdzie:

$$\Delta x_C = \frac{x - x_C}{x_C} \quad (1.1.23)$$

Miarą „odległości” temperaturowej od punktu krytycznego jest bezwymiarowa temperatura, określona zależnością:

$$\tau = \frac{T - T_C}{T_C} \quad (1.1.24)$$

Poniżej przedstawiono podstawowe wykładniki krytyczne zdefiniowane za pomocą parametru porządku (w równaniach 1.1.25 – 1.1.33 h oznacza wielkość termodynamiczną sprzężoną z parametrem porządku φ , natomiast χ oznacza podatność na działanie siły uogólnionej):

- ❖ β – charakteryzujący zależność parametru porządku φ od „odległości” temperaturowej do punktu przejścia:

$$\varphi \sim |\tau|^\beta \quad (1.1.25)$$

dla $\tau < 0$ oraz dla $h = 0$,

- ❖ δ – charakteryzujący zależność parametru uporządkowania od siły uogólnionej z nim sprzężonej:

$$\varphi \sim |h|^{1/\delta} \quad (1.1.26)$$

dla $\tau = 0$ oraz dla $h \neq 0$,

- ❖ γ – dla podatności na działanie siły uogólnionej termodynamicznie sprzężonej z parametrem porządku:

$$\chi \sim |\tau|^{-\gamma} \quad (1.1.27)$$

dla $\tau > 0$ oraz dla $h = 0$,

- ❖ γ' – dla podatności na działanie siły uogólnionej termodynamicznie sprzężonej z parametrem porządku gdy $\tau < 0$ oraz $h = 0$:

$$\chi \sim |\tau|^{-\alpha} \quad (1.1.28)$$

- ❖ α – charakteryzujący zależność ciepła właściwego od „odległości” temperaturowej do punktu przejścia:

$$c_h \sim \tau^{-\alpha} \quad (1.1.29)$$

dla $\tau > 0$,

- ❖ α' – charakteryzujący zależność ciepła właściwego od odległości do punktu przejścia gdy $\tau < 0$:

$$c_h \sim |\tau|^{-\alpha'} \quad (1.1.30)$$

- ❖ ν – dla wielkości charakteryzującej zasięg korelacji (ξ jest długością korelacji; parametr porządku fluktuuje w blokach o wszystkich rozmiarach aż do ξ [25]):

$$\xi(T) \sim |\tau|^{-\nu} \quad (1.1.31)$$

dla $\tau > 0$,

- ❖ ν' – dla wielkości charakteryzującej zasięg korelacji gdy $\tau < 0$:

$$\xi(T) \sim |\tau|^{-\nu'} \quad (1.1.32)$$

- ❖ η – charakteryzujący zależność oddziaływań od odległości oddziałujących obiektów ($G(r)$ jest zależną od odległości funkcją korelacji):

$$G(r) \sim r^{-(d-2+\eta)} \quad (1.1.33)$$

dla $|r| \rightarrow \infty$, gdzie d to wymiar przestrzeni, natomiast r to odległość pomiędzy oddziałującymi obiektami.

Powyższe dziewięć indeksów krytycznych hipoteza skalowania uznaje za podstawowe [18, 25].

Wartości indeksów krytycznych w teorii wynikają wprost z otrzymanych zależności w postaci potęgowej albo z rozwijania otrzymanych relacji w odpowiednie szeregi potęgowe. Obszar (zakres) temperatur w pobliżu punktu krytycznego, gdzie zależności są potęgowe, nazywa się obszarem krytycznym.

W tabeli 1.1.1 przedstawiono liczbowe wartości wykładników krytycznych dla dwóch różnych układów fizycznych: ksenonu (jako przykład przejścia *ciecz – gaz*) oraz mieszaniny dwóch płynów (jako przykład mieszaniny dwuskładnikowej) [18, 25-27]:

wykładnik	ksenon	ciecz dwuskładnikowa
D	1	1
α	<0,2	$0,113 \pm 0,005$
β	$0,35 \pm 0,015$	$0,322 \pm 0,002$
γ	$1,3^{+0,1}_{-0,2}$	$1,239 \pm 0,002$
δ	$4,2^{+0,6}_{-0,3}$	$4,85 \pm 0,03$
η	$0,1 \pm 0,1$	$0,017 \pm 0,015$
ν	$\approx 0,57$	$0,625 \pm 0,006$

Tabela 1.1.1. Wartości wykładników krytycznych dla ksenonu (ciecz-gaz) i dla mieszaniny dwóch płynów (separacja faz); α i β dla cieczy dwuskładnikowej mierzono dla mieszaniny etanol-heksan, natomiast γ , η i ν dla mieszaniny trimetylopentanu i nitroetanu [18, 25-27]. D to wymiar parametru porządku.

Widać, że wykładniki krytyczne określone dla przejść fazowych różnych klas zjawisk fizycznych są równe z dokładnością co do błędu pomiarowego. Możliwość opisu ciągłych przejść fazowych za pomocą parametru uporządkowania, niezależnie od rodzaju materiału w jakim te przejścia zachodzą oraz te same wartości indeksów krytycznych doprowadziły do sformułowania przez Kadanoffa tzw. hipotezy uniwersalności [18, 28]. Według tej hipotezy ciągłe przejścia fazowe można podzielić na niewielką liczbę klas (tzw. klas uniwersalności) w zależności od wymiaru układu oraz od symetrii stanu uporządkowanego. W każdej z klas wielkości fizyczne zależą w taki sam sposób od odległości od punktu krytycznego w jego otoczeniu. Oznacza to, że wartości jakie przyjmują indeksy krytyczne zależą jedynie od wymiaru i symetrii układu oraz od wymiaru parametru uporządkowania. Wyniki z tabeli pokazują, że wszystkie układy z tej samej klasy mają takie same (co do błędu pomiarowego) wykładniki krytyczne.

Wykładniki krytyczne nie są od siebie niezależne. Z tzw. hipotezy skalowania [18] można między nimi wyprowadzić cztery zależności:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (1.1.34)$$

$$\alpha + 2(\delta + 1) = 2 \quad (1.1.35)$$

$$(2 - \eta)\nu = \gamma \quad (1.1.36)$$

$$\nu d = 2 - \alpha \quad (1.1.37)$$

Równania 1.1.34 oraz 1.1.35 noszą nazwę praw Rushbrooke'a i Griffithsa [18, 29], natomiast 1.1.36 oraz 1.1.37 to prawa Fishera i Josephsona [18, 30]. Ponadto prawo opisane równaniem 1.1.37 to jedyne prawo skalowania zawierające wymiar układu. Dla dostatecznie dużego d prawo to nie jest prawdziwe [18].

1.2.

Mieszanki z ukrytym punktem krytycznym badane metodą nieliniowego efektu dielektrycznego (NDE)

Istotną rolę przy przejściach fazowych odgrywają fluktuacje gęstości układu. Determinują one nie tylko zachowanie się wielu wielkości fizycznych w okolicy przejścia, ale i samo przejście [18]. W punkcie krytycznym można, poprzez tzw. zjawisko opalescencji krytycznej [31- 33], obserwować anomalny wzrost fluktuacji gęstości. Fluktuacje gęstości powodują znaczne zwiększenie natężenia światła rozproszonego w roztworach krytycznych w porównaniu z innymi cieczami [34]. W pobliżu punktu krytycznego natężenie światła rozproszonego jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu długości fali światła rozpraszane, podczas gdy daleko od punktu krytycznego natężenie światła rozproszonego jest odwrotnie proporcjonalne do czwartej potęgi długości fali światła padającego [35, 36]. W najbliższej okolicy punktu krytycznego w roztworach krytycznych obserwuje się również anomalny wzrost nieliniowego efektu dielektrycznego (NDE) [34]. Zjawisko to po raz pierwszy zostało zaobserwowane w roztworach nitrobenzenu w heksanie [37]. Wzrost NDE spowodowany jest fluktuacjami stężenia w okolicy punktu krytycznego [34, 37- 44, 45]. W ostatnich latach, na podstawie badań NDE, a także innych metod dielektrycznych, znaleziono dużą grupę mieszanin wykazujących obecność ukrytego punktu krytycznego [1-8, 46, 47]. W układach tych wraz z obniżaniem temperatury podobnie jak w mieszaninach klasycznych rośnie promień zasięgu korelacji fluktuacji, osiągając jednak wartość skończoną, gdyż przed osiągnięciem temperatury krytycznej mieszaniny krzepną.

Nieliniowy efekt dielektryczny definiowany jest jako zmiana podatności elektrycznej ośrodka przy silnym zewnętrznym polu elektrycznym [34]:

$$\Delta\chi = \chi^E - \chi^0 \chi \tag{1.2.1}$$

gdzie:

χ^E – podatność w obecności pola,

χ^0 – podatność gdy zewnętrzne pole $E=0$.

Podatność można zdefiniować za pomocą polaryzacji układu P [34]:

$$\chi = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (1.2.2)$$

gdzie:

ϵ_0 – przenikalność dielektryczna.

Dla silnych pól P nie jest liniowe do E:

$$P = \epsilon_0 (\chi^0 + bE^2 + cE^4 + \dots)E \quad (1.2.3)$$

gdzie:

b, c – stałe.

Widać, że podatność zależy od kolejnych parzystych potęg E:

$$\chi = \chi^0 + bE^2 + cE^4 + \dots \quad (1.2.4)$$

Orientacja dipoli w polu elektrycznym opisana jest funkcją Langevina L(y) [45]:

$$L(y) = \frac{\langle \mu \rangle_E}{\mu} \quad (1.2.5)$$

gdzie:

μ – moment dipolowy,

$\langle \mu \rangle_E$ – średnia wartość rzutu momentu dipolowego na kierunek pola E.

Funkcję Langevina można zapisać w postaci szeregu [45]:

$$L(y) = \frac{y}{3} - \frac{y^3}{45} + \frac{2y^5}{945} + \dots \quad (1.2.6)$$

gdzie:

y – energia dipola:

$$y = \frac{\mu E'}{kT} \quad (1.2.7)$$

gdzie:

E' – pole lokalne.

Po podstawieniu równania 1.2.7 do 1.2.6 otrzymuje się:

$$L(y) = \frac{\mu E'}{3kT} \left(1 - \frac{\mu^2 E'^2}{15k^2 T^2} + \dots \right) \quad (1.2.8)$$

Dla małych wartości y , $L(y)$ jest liniowa, gdyż w słabych polach orientacja dipoli jest niewielka i proporcjonalna do natężenia pola. Dla silnych pól (gdy y dąży do nieskończoności) dipole dążą do całkowitego uporządkowania. Wtedy należy uwzględnić drugi człon szeregu. Człon ten określa NDE i dla lokalnego pola Onagera [45, 48-50] ma postać:

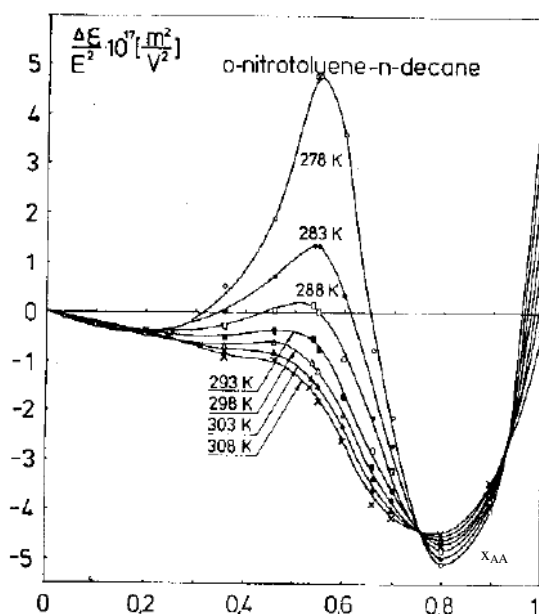
$$\frac{\Delta\epsilon}{E^2} = -\sigma_E \frac{N_A \mu^4}{45k^3 T^3 V} \quad (1.2.9)$$

gdzie:

σ_E – stała zależna od pola,

N_A – stała Avogadra.

W okolicy punktu krytycznego obserwuje się anomalny wzrost NDE związany z fluktuacjami gęstości. Przy zbliżeniu się do punktu krytycznego obserwuje się wyraźny wzrost NDE, który dla stężenia krytycznego w miarę zbliżania się do temperatury krytycznej przyjmuje wartość największą. Poniżej przedstawiono zależność NDE w funkcji stężenia o-nitrotoluenu (wyrażonego w ułamku molowym o-nitrotoluenu x_{AA}) w mieszaninie o-nitrotoluen – dekan [2]:



Rys. 1.2.1. NDE w funkcji stężenia dla mieszaniny o-nitrotoluen – dekan [2].

Jak wynika z rys. 1.2.1, NDE osiąga wartość maksymalną dla stężenia $x_{AA}=0.535$ gdy temperatura dąży do swej wartości krytycznej.

Według modelu kroplowego przejść fazowych (Oxtobiego – Methiu) [45, 51] w okolicy punktu krytycznego tworzą się tzw. krople, czyli lokalne zagęszczenia tych samych molekuł. W miarę zbliżania się do temperatury krytycznej, krople zaczynają się łączyć w grupy, tzw. klastery molekularne. Powstawanie klastrów molekularnych można wyjaśnić istnieniem silnych fluktuacji gęstości w okolicy punktu krytycznego [45, 52, 53], które nasilają się w miarę zbliżania się układu do temperatury krytycznej. Różnicę gęstości między superklasternami bogatszymi (ρ_K) i uboższymi ($\rho_{K'}$) w daną ciecz opisuje równanie [45]:

$$(\rho_K - \rho_{K'}) = \frac{\pm Df}{I_K^u} \frac{r_K}{I_K} \quad (1.2.10)$$

gdzie:

D – stała,

f – tzw. funkcja skalująca,

I_K – wymiar liniowy kropli,

r_K – promień kropli,

u – wykładnik krytyczny.

Na podstawie tego modelu przewidziano wykładniczy charakter NDE. Można go opisać funkcją [51, 54]:

$$f(t) = f_B + \Lambda |t|^{-\lambda} \left(1 + \sum_i a_i \tau^{v_i} + \dots \right) \quad (1.2.11)$$

gdzie:

f_B – efekt tła,

Λ, a_i – współczynniki,

v_i – indeks korelacyjny.

Na mierzoną eksperymentalnie wartość NDE wpływ mają trzy efekty [51, 55]:

$$\frac{\Delta \varepsilon_E}{E^2} = \frac{\Delta \varepsilon_E'}{E^2} + \frac{\Delta \varepsilon_E''}{E^2} + \frac{\Delta \varepsilon_E'''}{E^2} \quad (1.2.12)$$

gdzie:

$\frac{\Delta \varepsilon_E'}{E^2}$ - to udział tła,

$\frac{\Delta \varepsilon_E''}{E^2}$ - to efekt pochodzący od elektrostrykcji,

$\frac{\Delta \varepsilon_E'''}{E^2}$ - to efekt związany z deformacją kropli.

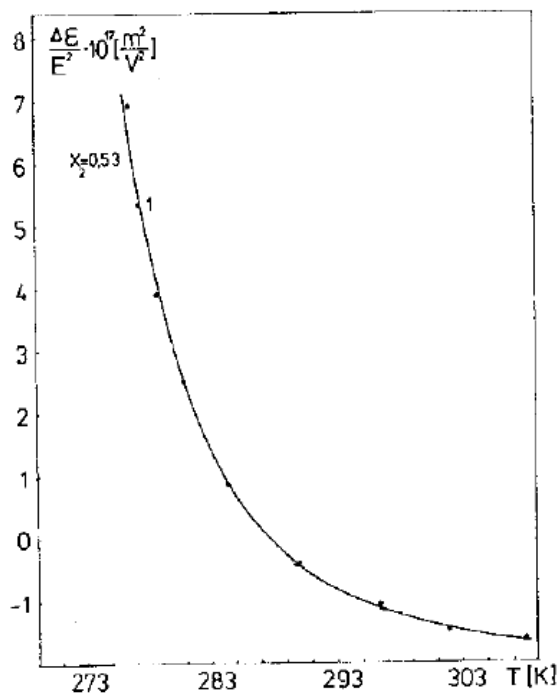
Dominujące znaczenie ma efekt związany z deformacją kropli, dlatego ostatecznie można zapisać [45]:

$$\frac{\Delta \varepsilon}{E^2} = A \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\Phi} \quad (1.2.13)$$

gdzie A to stała amplituda, natomiast Φ to wykładnik krytyczny związany z wcześniej wprowadzonymi wykładnikami zależnością:

$$\Phi = \gamma - 2\beta = 0.59. \quad (1.2.14)$$

Dla stężenia krytycznego wzrost NDE obserwowany jest nawet około 50K powyżej temperatury krytycznej [2, 42, 56]. Na rys. 1.2.2. przedstawiono temperaturową zależność NDE dla mieszaniny o-nitrotoluen – dekan dla stężenia $x_{AA}=0.53$ (stężenie krytyczne) [2]:



Rys. 1.2.2. NDE w funkcji temperatury dla mieszaniny o-nitrotoluen – dekan dla stężenia krytycznego $x_{AA}=0.53$ [2].

Na powyższym rysunku wyraźnie widać, że wzrost NDE rozpoczyna się już kilkadziesiąt kelwinów powyżej temperatury krytycznej. NDE pozwala zatem obserwować dalekie efekty przedprzejściowe i jest dobrym indykátorem tych zjawisk.

Badania NDE wykonane dla mieszanin m-nitrotoluen – n-alkany oraz 1,3-dimetylobenzen – alkany [2-7] wykazały anomalny wzrost NDE, podobny jak dla układów krytycznych. W mieszaninach tych, podobnie jak w klasycznych krytycznych mieszaninach, wraz z obniżaniem temperatury w układzie rośnie promień zasięgu fluktuacji stężenia (zależność 1.1.31), osiągając jednak wartość skończoną, gdyż przed osiągnięciem temperatury krytycznej mieszanina krzepnie. Dla takich mieszanin temperatura topnienia układu jest zatem wyższa od jego hipotetycznej, nieosiągalnej eksperymentalnie, temperatury krytycznej. Mówi się tutaj o istnieniu ukrytego punktu krytycznego, leżącego poniżej temperatury topnienia, w metastabilnym, eksperymentalnie nieosiągalnym stanie mieszaniny. Istnienie tego punktu wpływa jednak na fizyczne i chemiczne własności mieszaniny w jej stabilnej fazie ciekłej. Hipotetyczne parametry krytyczne dla takich układów można było wyznaczyć metodami eksperymentalnymi [1, 4, 57].

Stwierdzono, że zarówno w mieszaninach klasycznych, jak i w tych z ukrytym punktem krytycznym wykładnik krytyczny Φ , charakteryzujący temperaturową zależność NDE w okolicy temperatury krytycznej, ma tę samą wartość [6, 57]. Sugeruje to, że w obydwu przypadkach obserwuje się efekty przedprzejściowe powstawania klastrów molekularnych będących zarodkami nowych formujących się faz.

Ponadto w ostatnim czasie badano metodami symulacji molekularnych, techniką TraPPE [58-60], nieliniowy efekt dielektryczny dla mieszanin izomerów nitrotolenu z dekanem [61]. Pokazano, że wzrost wartości zewnętrznego pola elektrycznego powoduje podobną lokalizację molekuł m-nitrotolenu i o-nitrotolenu w mieszaninie. Oznacza to, że w obydwu przypadkach mechanizm powstawania klastrów molekularnych jest podobny.

Rozdział 2

Model układu

2.1.

Oddziaływania molekularne; potencjał Lennarda – Jonesa

W oddziaływaniach między molekułami cieczy największe znaczenie mają wyrażenia odwrotnie proporcjonalne do szóstej potęgi odległości międzymolekularnych [62]. Takie oddziaływania nazywane są oddziaływaniami van der Waalsa. Oddziaływania te są oddziaływaniami przyciągającymi. Siły van der Waalsa nie zmieniają chemicznej tożsamości cząsteczek. W skład tych oddziaływań przyciągających wchodzi:

❖ Oddziaływania elektrostatyczne, które można podzielić na:

- Zachodzące pomiędzy dwoma ładunkami punktowymi q_1 i q_2 . Energia potencjalna takiego oddziaływania opisana jest wzorem [21, 62]:

$$U = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.1.1)$$

gdzie:

q_1, q_2 – ładunki cząsteczek,

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni,

r – odległość między cząsteczkami.

W wyrażeniu 2.1.1 przyjęto założenie, że obydwa ładunki znajdują się w próżni. Jeśli ładunki nie znajdują się w próżni, lecz w innym materiale, to przenikalność elektryczną próżni (ϵ_0) należy zastąpić przenikalnością elektryczną materiału (ϵ_m).

- Zachodzące pomiędzy jonem i dipolem. Dipol elektryczny złożony jest z dwóch jednakowych ładunków o przeciwnych znakach, odległych od siebie o stałą odległość. Wielkością charakteryzującą dipol jest tzw. moment dipolowy μ , czyli iloczyn ładunku jednego znaku i odległości środków ładunków przeciwnych znaków. Energia jonu q , umieszczonego w polu dipola μ dana jest równaniem [62]:

$$U = -\frac{\mu q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos \theta \quad (2.1.2)$$

gdzie:

θ – kąt pomiędzy prostą łączącą ładunki obu znaków dipola, a wektorem, łączącym środek dipola z ładunkiem punktowym q .

- Zachodzące pomiędzy dwoma trwałymi dipolami. Energia oddziaływań zależy od kątów jaki tworzą osie dipoli z prostą łączącą ich środki. Energia przyciągania dipoli jest największa, gdy są one położone równoległe do linii łączącej ich środki i mają zgodne zwroty. Jeżeli zwroty ich są przeciwne, lecz osie są nadal równoległe to dipole się odpychają. Jeśli dipole ustawione są prostopadłe do osi łączącej ich środki, lecz zwroty są przeciwne to energia przyciągania jest dwa razy mniejsza niż w przypadku ustawienia równoległego do osi. Jeśli dipole są prostopadłe do osi i mają zgodne zwroty to się odpychają [62]. Uśredniając energię po wszystkich kątach otrzymuje się wyrażenie na średnią energię oddziaływania elektrostatycznego między dwoma dipolami μ_1 i μ_2 [62]:

$$U = -\frac{2}{3kT} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{R^6} - \frac{24}{35} \left(\frac{k}{T} \right)^3 \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^4 \frac{\mu_1^4 \mu_2^4}{R^{12}} - \dots \quad (2.1.3)$$

gdzie:

k – stała Boltzmana,

R – odległość pomiędzy środkami dwóch dipoli.

Pierwszy wyraz energii jest odwrotnie proporcjonalny do szóstej potęgi odległości między środkami dwóch dipoli.

- ❖ Oddziaływania indukcyjne. Jeśli układ różnoimiennych ładunków zostanie umieszczony w polu elektrycznym, wówczas siły działające na ładunki spowodują ich rozsuniecie i zmianę położenia ładunków dodatnich i ujemnych. W układzie pojawi się dodatkowy indukowany moment dipolowy μ_{ind} [62]. Wielkość indukowanego momentu dipolowego jest proporcjonalna do natężenia indukującego pola elektrycznego E_{ind} [62].

$$\mu_{ind} = \alpha E_{ind} \quad (2.1.4)$$

gdzie:

α – polaryzowalność molekuly, która jest wprost proporcjonalna do objętości [62]:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3 \quad (2.1.5)$$

gdzie:

a – promień molekuly.

Oddziaływania indukcyjne można podzielić na:

- o Zachodzące pomiędzy dipolem indukowanym i ładunkiem q . Energię takiego oddziaływania można wyrazić zależnością [62]:

$$U = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{q\alpha}{R^4} \quad (2.1.6)$$

- o Zachodzące pomiędzy dipolem indukowanym i dipolem trwałym μ . Energię takiego oddziaływania można wyrazić zależnością [62]:

$$U = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 (3\cos^2\theta + 1) \frac{\mu^2\alpha}{R^6} \quad (2.1.7)$$

gdzie:

θ – kąt pomiędzy osią dipola trwałego μ i prostą łączącą środek tego dipola ze środkiem molekuly, w której indukowany jest moment dipolowy.

Energia takiego oddziaływania jest odwrotnie proporcjonalna do szóstej potęgi odległości między dipolami.

- ❖ Oddziaływania dyspersyjne to oddziaływania międzymolekularne, w których główną rolę odgrywa polaryzowalność oddziałujących molekuł, a nie ich trwały moment dipolowy [62]. Zmienne pole elektryczne, które je wywołuje, to pole elektryczne fali elektromagnetycznej lub chwilowe pole zmiennych dipoli sąsiednich molekuł [62]. Energię takiego oddziaływania można wyznaczyć znając energie jonizacji molekuł [62, 63]. Według Londona energia takich oddziaływań dana jest zależnością [62, 63]:

$$U = -\frac{3}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad (2.1.8)$$

gdzie:

I_1, I_2 – energie jonizacji obu cząsteczek.

Oddziaływania dyspersyjne są oddziaływaniami elektrycznymi pochodzącymi od chwilowych rozmieszczeń ładunków elektrycznych. Ich energia jest odwrotnie proporcjonalna do szóstej potęgi odległości R między środkami dipoli [62].

Energię oddziaływania dzielimy na energię oddziaływania elektrostatycznego (dotyczy oddziaływań pola elektrostatycznego molekuł o ładunkach rozmieszczonych tak jak w molekułach izolowanych), energię oddziaływania indukcyjnego (związaną z wpływem zmiany rozmieszczenia ładunków w molekułach, na którą działa inna molekula o niezaburzonym układzie ładunków) oraz na energię oddziaływania dyspersyjnego (wywołane zmiennym polem elektrycznym) [62]. Uwzględniając tylko oddziaływania dipolowe oraz pomijając oddziaływania multipoli wyższych rzędów, otrzymuje się wyrażenie na oddziaływania van der Waalsa [62]:

$$U = -\frac{1}{R^6} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left[\frac{2}{3} \frac{1}{kT} \mu_1^2 \mu_2^2 + (\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) + \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 \right] \quad (2.1.9)$$

Największy wkład w całkowitą energię oddziaływań mają oddziaływania dyspersyjne [62].

Oddziaływania van der Waalsa są odwrotnie proporcjonalne do szóstej potęgi odległości międzymolekularnej. Energia takiego oddziaływania może być opisana ogólnym wzorem:

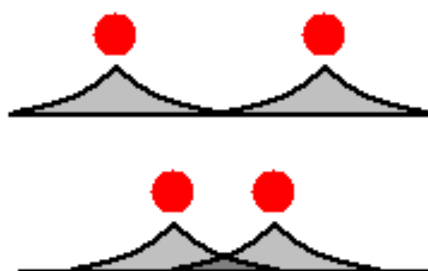
$$U_1 = -\frac{A}{r^6} \quad (2.1.10)$$

gdzie:

A – stała,

r – odległość między cząsteczkami.

W miarę jak molekuly zbliżają się do siebie ich przestrzenne rozkłady ładunków zaczynają się stopniowo przekrywać. Można to zobrazować następującym rysunkiem:



Rys. 2.1.1. W miarę zbliżania się cząstek (czerwone kółka) następuje przekrywanie się rozkładów ładunków elektronów.

Dla małych odległości między molekułami należy uwzględnić oddziaływanie między ładunkami tego samego znaku. Oddziaływania takie wywołują odpychanie oddziałujących cząsteczek. Stan energetyczny jest tym większy, im odległość między cząsteczkami jest mniejsza. Odpychające się ładunki zajmują znaczną część przestrzeni [62]. Energię oddziaływania odpychającego opisuje funkcja wykładnicza, bądź funkcja hiperboliczna wysokiego stopnia [62]:

$$U_2 = \frac{B}{r^n} \quad (2.1.11)$$

B – stała,

r – odległość między cząsteczkami,

n – wykładnik.

Wykładnik n jest wyznaczany empirycznie. Najczęściej stosowaną wartością jest n=12. Właśnie taka jego wartość daje dobre przybliżenie energii oddziaływań odpychających [62].

Całkowita energia oddziaływania pomiędzy dwiema molekułami znajdującymi się w odległości r od siebie jest sumą energii oddziaływań przyciągających i oddziaływań odpychających.

$$U(r) = U_1 + U_2 = \frac{B}{r^n} - \frac{A}{r^m} \quad (2.1.12)$$

Taką postać wyrażenia energii oddziaływań nazywamy potencjałem Lennarda – Jonesa n-m.

Wykładniki n i m najczęściej przyjmują wartości $n=12$ oraz $n=6$, natomiast stałe A i B można niezależnie wyznaczyć doświadczalnie (np. poprzez dokonanie pomiarów lepkości oraz współczynników wirialnych w fazie gazowej). Podstawiając:

$$A = 4\epsilon\sigma^6 \quad (2.1.13)$$

oraz

$$B = 4\epsilon\sigma^{12} \quad (2.1.14)$$

otrzymujemy wzór:

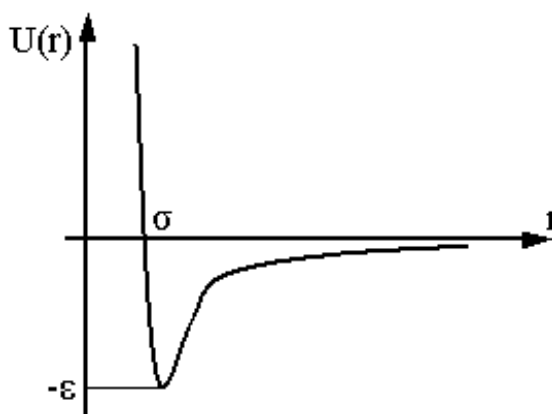
$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1.15)$$

gdzie:

ϵ – minimum energii oddziaływania pomiędzy cząsteczkami (rys. 2.1.2)

σ – odległość, dla której energia oddziaływania jest równa zero (czyli gdy energia oddziaływania przyciągającego ma dokładnie taką samą wartość jak energia oddziaływania odpychającego). Jest to tzw. parametr zderzeń.

Wyrażenie 2.1.15 nosi nazwę potencjału Lennarda – Jonesa 6-12 [21]. Można go przedstawić następująco:



Rys. 2.1.2. Potencjał Lennarda – Jonesa.

Z powyższego wykresu widać, że gdy cząstki są blisko siebie to następuje ich bardzo silne odpychanie (proporcjonalne do r^{-12}). Jeśli jednak cząstki są odległe od siebie to następuje ich przyciąganie (proporcjonalne do r^{-6}). Potencjał zeruje się w odległości $r=\sigma$ (odległość $r=\sigma$ jest najmniejszą odległością, na którą mogłaby się zbliżyć cząstka b do

cząstki a , gdyby zbliżała się z nieskończoności pod wpływem nieskończonego małego impulsu), natomiast minimum potencjału (do którego cząsteczki będą dążyły) przypada w tzw. odległości równowagowej r_0 :

$$r_0 = \sqrt[6]{2}\sigma \quad (2.1.16)$$

Inną ciekawą własnością tego potencjału jest to, że dla odległości równowagowej r_0 energia oddziaływania przyciągającego jest dokładnie dwukrotnie większa od energii oddziaływania odpychającego.

W przypadku mieszanin, gdy układ tworzą dwa rodzaje cząsteczek, wprowadza się indeksy A oraz B. Parametry σ_{AA} , ε_{AA} (lub σ_{BB} , ε_{BB}), dla dwóch identycznych cząstek, można wyznaczyć doświadczalnie. Parametr σ_{AB} (oddziaływania mieszane) najczęściej wyznacza się jako średnią arytmetyczną parametrów σ_{AA} (dla dwóch molekuł A) i σ_{BB} (dla dwóch molekuł B) [62]:

$$\sigma_{AB} = \left(\frac{\sigma_{AA} + \sigma_{BB}}{2} \right) \quad (2.1.17)$$

Parametr ε_{AB} (oddziaływania mieszane) najczęściej wyznacza się jako średnią geometryczną parametrów ε_{AA} (dla dwóch molekuł A) i ε_{BB} (dla dwóch molekuł B) [62]:

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA}\varepsilon_{BB}} \quad (2.1.18)$$

Równania 2.1.17 i 2.1.18 noszą nazwę zasad Lorentza – Berthelota [9].

W niniejszej rozprawie zastosowano zmodyfikowany potencjał Lennarda – Jonesa 6-12, gdzie uwzględniono moment dipolowy jednego ze składników badanej mieszaniny [1]:

$$U_{AB} = 4\varepsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^6 \right] - \frac{\alpha_B \mu_A^2}{r_{AB}^6} \quad (2.1.19)$$

gdzie indeks A odpowiada cząsteczce niedipolowej, indeks B odpowiada cząsteczce dipolowej oraz:

α_B – polaryzowalność (cząstki niedipolowej),

μ_A – moment dipolowy (cząstki dipolowej).

Wzór (2.1.19) może zostać przekształcony w postać Lennarda – Jonesa 6-12 [1]:

$$U_{AB} = 4\varepsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^6 \right] \quad (2.1.20)$$

lecz zasady Lorentza – Berthelota muszą być zmienione zgodnie z poniższymi regułami [1, 11]:

$$\sigma_{AB} = \xi^{-\frac{1}{6}} \left(\frac{\sigma_{AA} + \sigma_{BB}}{2} \right) \quad (2.1.21)$$

$$\varepsilon_{AB} = \xi^2 \sqrt{\varepsilon_{AA} \varepsilon_{BB}} \quad (2.1.22)$$

gdzie

$$\xi = 1 + \frac{\alpha_B \mu_A^{*2}}{4\sigma_{BB}^3} \sqrt{\frac{\varepsilon_{AA}}{\varepsilon_{BB}}} \quad (2.1.23)$$

Widać, że jeśli rozpatrywana cząstka nie posiada momentu dipolowego ($\mu=0$), to wtedy wartość $\xi=1$ i parametry σ_{AB} oraz ε_{AB} z równań (2.1.21) i (2.1.22) przyjmują postać taką jak w równaniach (2.1.17) oraz (2.1.18). W takim przypadku mamy do czynienia z zasadami Lorentza – Berthelota.

Reasumując, w niniejszej pracy, dla każdego rodzaju oddziaływań (AA, BB, AB) używany był potencjał Lennarda – Jonesa 6-12. Dla oddziaływań AA oraz BB, parametry σ_{AA} , ε_{AA} , σ_{BB} i ε_{BB} zostały wcześniej wyznaczone [1, 6, 7], natomiast dla oddziaływań mieszanych AB, parametry σ_{AB} i ε_{AB} zostały wyznaczone za pomocą zależności (2.1.21) oraz (2.1.22).

Warto zaznaczyć, że w zastosowanym modelu podstawową różnicę pomiędzy cząstkami m-nitrotoluenu a o-nitrotoluenu stanowi parametr ε_{AB} . Parametr σ , zarówno dla m-nitrotoluenu jak i o-nitrotoluenu jest bardzo podobny, gdyż ciecze te mają prawie taką samą objętość molową – stąd podobieństwo parametru σ_{AB} . Dane liczbowe zawarte są w rozdziale 2.8 – „Parametry potencjału Lennarda – Jonesa badanych cieczy i ich mieszanin”.

W celu obliczenia energii układu N cząstek należy zsumować oddziaływania po wszystkich parach [9]:

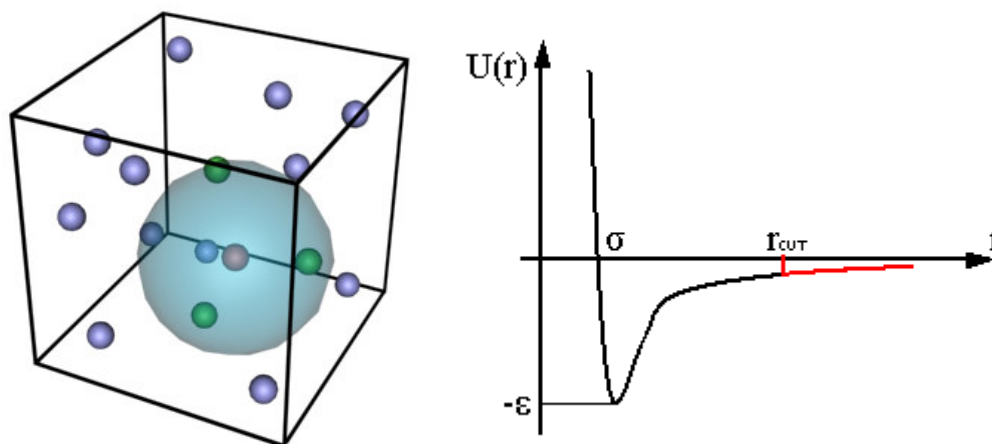
$$U_{tot} = \sum_{i < j} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.1.24)$$

gdzie $\sum_{i < j}$ oznacza sumowanie po parach i-tych oraz j-tych cząsteczek, natomiast ε_{ij} , σ_{ij}

oraz r_{ij} są wielkościami dla pary złożonej z i-tej oraz j-tej cząsteczki.

Ze względu na ograniczenia modelu (układ ma skończony rozmiar oraz narzucone są periodyczne warunki brzegowe) zastosowano tzw. obcięcie potencjału [9, 10, 64].

Oznacza to, że dana cząstka oddziałuje tylko z cząstkami będącymi w odległości nie większej niż zasięg potencjału (tzw. r_{cut}). Można to przedstawić w następujący sposób:



Rys. 2.1.3. Zasięg potencjału.

Tabela 2.1.1 przedstawia wartości energii potencjalnej pary cząsteczek (wyrażonej w ϵ) względem odległości pomiędzy tymi cząsteczkami (wyrażonej w σ):

r [σ]	U [ϵ]	r [σ]	U [ϵ]
2,0	-0,06152	3,1	-0,00450
2,1	-0,04609	3,2	-0,00372
2,2	-0,03497	3,3	-0,00309
2,3	-0,02684	3,4	-0,00259
2,4	-0,02082	3,5	-0,00217
2,5	-0,01632	3,6	-0,00184
2,6	-0,01291	3,7	-0,00156
2,7	-0,01030	3,8	-0,00133
2,8	-0,00828	3,9	-0,00114
2,9	-0,00671	4,0	-0,00098
3,0	-0,00548	4,1	-0,00084

Tabela 2.1.1. Zasięg potencjału.

Jak wynika z tabeli 2.1.1 już w odległości $r=2,8\sigma$ wartość potencjału w stosunku do ϵ jest mniejsza niż 1%. W niniejszej rozprawie jako odległość r_{cut} przyjęto 70% połowy początkowej długości ścianki pudełka symulacyjnego L . Ograniczenie to jest spowodowane fluktuacjami objętości układu.

2.2.

Układ NPT

Do badania własności mieszanin o- i m-nitrotoluenu z n-alkanami a także nitrobenzenu z cykłododekanem zastosowano metodę Monte Carlo dla zespołu izotermiczno – izobarycznego. Symulowany układ posiada stałą całkowitą liczbę cząsteczek N , stałe ciśnienie P oraz stałą temperaturę T [9]. Charakterystyczną funkcją stanu dla tego rozkładu jest energia swobodna Gibbsa. Stałość temperatury oraz ciśnienia powoduje zmiany objętości układu, czyli przeskalowanie pozycji wszystkich cząsteczek. Przyjęcie takiego rozkładu ma dwie zasadnicze zalety:

Pierwszą z nich jest fakt, że eksperymentalne pomiary dokonywane na cieczach również odbywają się przy stałych N , P oraz T . Teorie mieszanin często są formułowane właśnie przy założeniu stałych tych wielkości.

Drugim czynnikiem przemawiającym za przyjętym zespołem jest to, że badane układy mogą krzepnąć w struktury krystaliczne. Ma to wpływ na ergodyczność. Termin ten oznacza, że każdy stan jest osiągalny z każdego innego stanu. W innym przypadku stany układu podzielone są na tzw. klasy ergodyczności i przejście pomiędzy tymi klasami nie jest możliwe. Sytuacja taka występuje w układach gęsto upakowanych. Nie może tam nastąpić przejście ze stanu heksagonalnego do stanu np. płasko centrowanego. Inaczej mówiąc, niektóre struktury sieciowe nie mogą zostać dostosowane do rozmiaru symulowanego pudełka, jeśli ma ono stałą objętość. Wykonując symulacje w zespole izotermiczno – izobarycznym, umożliwia się zmianę objętości układu, czyli zmianę rozmiaru ścianki pudełka. Przy takich warunkach rozmiary sześciennego pudełka symulacyjnego dopasują się do stałej sieci i struktury krystaliczne będą mogły się pojawiać.

Pierwsze symulacje molekularne w zespole NPT wykonano dla sztywnych sfer i dysków [65]. McDonald rozszerzył tę technikę na potencjał Lennarda – Jonesa [66, 67].

W pracy zastosowano tzw. algorytm Metropolisa dla zespołu NPT [9, 68]. Głównym krokiem w algorytmie Metropolisa dla tego rozkładu jest obliczenie zmiany czynnika $\Delta H_{\alpha'\alpha}$

$$\Delta H_{\alpha'\alpha} = E_{\alpha'} - E_{\alpha} + P(V_{\alpha'} - V_{\alpha}) - k_B T \ln \frac{V_{\alpha'}}{V_{\alpha}} \quad (2.2.1)$$

przy zmianie stanu z α do α' . We wzorze 2.2.1:

$E_{\alpha'}$ – energia nowego stanu

E_{α} – energia starego stanu

$V_{\alpha'}$ – objętość nowego stanu

V_{α} – objętość starego stanu

W zastosowanym zespole zmiana stanu realizowana jest na jeden z dwóch (bądź trzech – w zależności od układu) sposobów:

1. Translacja cząsteczki – wybraną cząstkę przemieszcza się o wektor losowej długości i kierunku.
2. Zamiana miejscami losowo wybranej cząsteczki jednego rodzaju z cząsteczką drugiego rodzaju – przy układach dwuskładnikowych, zwłaszcza takich, gdzie możliwa jest klasteryzacja, taki ruch jest dopuszczalny (ruch ten jest bardzo podobny do translacji cząsteczki)
3. Zmiana objętości układu – losuje się nową objętość układu. Wiąże się to z przeskalowaniem położenia wszystkich cząsteczek.

(szczegóły poszczególnych kroków opisane są w rozdziale 2.11 – „Algorytm Programu”)

Gdy zmiana czynnika $\Delta H_{\alpha'\alpha}$ (wzór 2.2.1) przy zmianie konfiguracji układu jest ujemna, wówczas akceptuje się nową konfigurację. Celem jest uzyskanie układu w stanie równowagi termodynamicznej. W zespole NPT stanem równowagi jest stan o minimalnej wartości entalpii swobodnej (energia swobodna Gibbsa) [9]. Jeśli natomiast zmiana czynnika $\Delta H_{\alpha'\alpha}$ jest dodatnia, zmianę konfiguracji akceptuje się z prawdopodobieństwem równym czynnikowi Boltzmanowskiemu dla przyjętego rozkładu NPT, gdzie generuje się łańcuch Markowa o ograniczonym rozkładzie proporcjonalnym do:

$$\exp(-\beta(PV + E(r)) + N \ln V) \quad (2.2.2)$$

gdzie

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.2.3)$$

k_B – stała Boltzmana

T – temperatura

P – ciśnienie

V – objętość

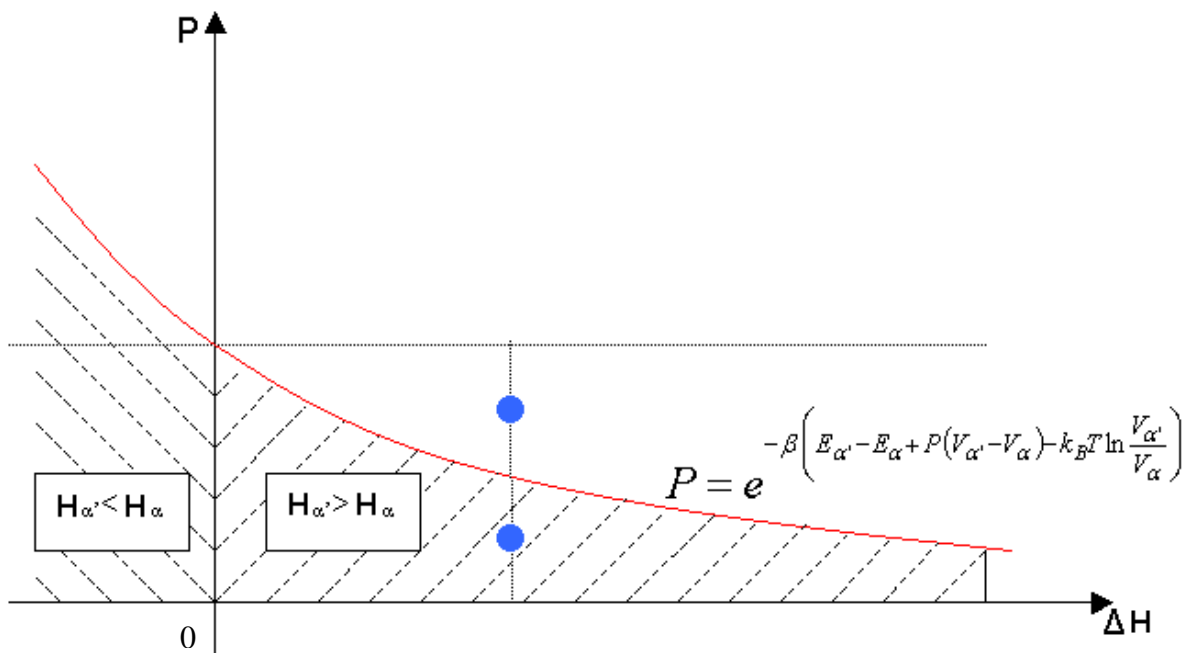
N – całkowita liczba cząsteczek

E – energia

Przy krokach zwiększających czynnik $\Delta H_{\alpha'\alpha}$ prawdopodobieństwo akceptacji zmiany konfiguracji układu wynosi zatem [9]:

$$P = e^{-\beta \left(E_{\alpha'} - E_{\alpha} + P(V_{\alpha'} - V_{\alpha}) - k_B T \ln \frac{V_{\alpha'}}{V_{\alpha}} \right)} \quad (2.2.4)$$

Akceptacja zmiany konfiguracji następuje przez wygenerowanie liczby losowej r z przedziału $(0,1)$ a następnie sprawdzenie czy $r < P$. Jeśli tak – zmiana konfiguracji jest akceptowana. Można to zobrazować rysunkiem:



Rys. 2.2.1. W zespole NPT układ kierowany jest w kierunku minimum entalpii swobodnej.

Warto zauważyć, że jeśli objętość układu nie ulega zmianie wzór (2.2.4) przyjmuje postać:

$$P = e^{-\beta(E_{\alpha'} - E_{\alpha})} \quad (2.2.5)$$

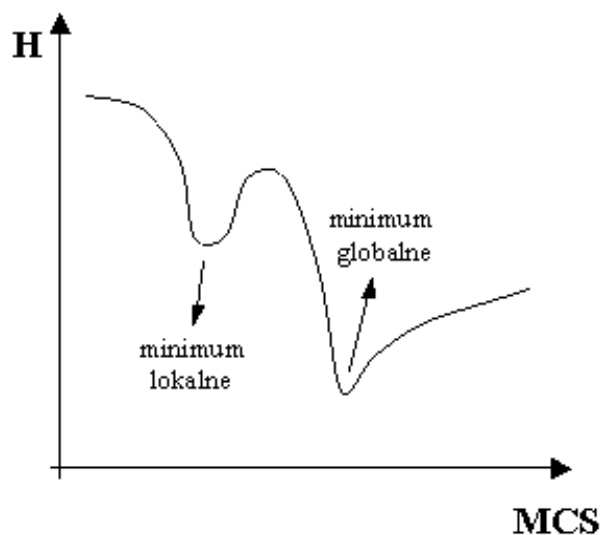
Wtedy minimalizowana jest energia konfiguracyjna układu (tak jak w zespole NVT – gdzie stała jest całkowita liczba cząsteczek N , objętość V oraz temperatura T). Zatem, jeśli w danym kroku występuje zmiana objętości, wtedy minimalizowana jest entalpia swobodna, natomiast jeśli zmiana objętości nie występuje, wtedy minimalizowana jest energia konfiguracyjna.

Algorytm Metropolis (pierwszy raz algorytm Metropolis zastosowano już w 1953r. [69]) dla układu NPT przedstawia się następująco [9, 10]:

1. Określenie konfiguracji początkowej α , której odpowiada energia E_α
2. Generacja nowej konfiguracji α' (poprzez translację molekuly, lub poprzez zmianę objętości układu – tutaj należy jeszcze wygenerować nowy zbiór współrzędnych spójny z nową próbną objętością), której odpowiada energia $E_{\alpha'}$
3. Obliczenie zmiany czynnika $\Delta H_{\alpha'\alpha}$ (wzór 2.2.1)
4. Jeśli $\Delta H_{\alpha'\alpha} < 0$ to akceptacja nowej konfiguracji i powrót do punktu 2 (układ dąży do równowagi termodynamicznej)
5. Obliczenie P z wzoru 2.2.4
6. Generacja liczby losowej r z przedziału $(0,1)$
7. Jeśli $r < P$ to akceptacja nowej konfiguracji i powrót do kroku 2, w przeciwnym przypadku pozostawienie starej konfiguracji w roli nowej i powrót do kroku 2.

Należy wspomnieć, że w metodzie MC czasu fizycznego nie ma. Metoda ta mierzy wielkości statyczne, a nie dynamiczne. Mówiąc o czasie, mówimy o liczbie kroków MC (MCS – Monte Carlo Steps). Wykonanie jednego kroku MC odpowiada wykonaniu N cykli powyższego algorytmu, gdzie N jest całkowitą ilością cząstek w układzie.

Analizując algorytm widać, że układ kierowany jest do minimum entalpii swobodnej, odpowiadającemu określonym wartościom parametrów N , P , T . Zawsze akceptowana jest nowa konfiguracja, jeżeli wartość entalpii swobodnej jest niższa niż poprzedniej konfiguracji. Konfiguracje układu o wyższej entalpii swobodnej są akceptowane tylko z prawdopodobieństwem odpowiadającym rozkładowi Boltzmana. Możliwość akceptacji konfiguracji o wyższej entalpii swobodnej powoduje fakt, że układ dążąc do stanu równowagi termodynamicznej może znaleźć się w lokalnym minimum i tylko możliwość akceptacji przejścia układu do konfiguracji o wyższej entalpii swobodnej pozwala opuścić układowi to miejsce. Można to zobrazować rysunkiem:



Rys. 2.2.2. *Możliwe minima entalpii swobodnej dla rozkładu NPT.*

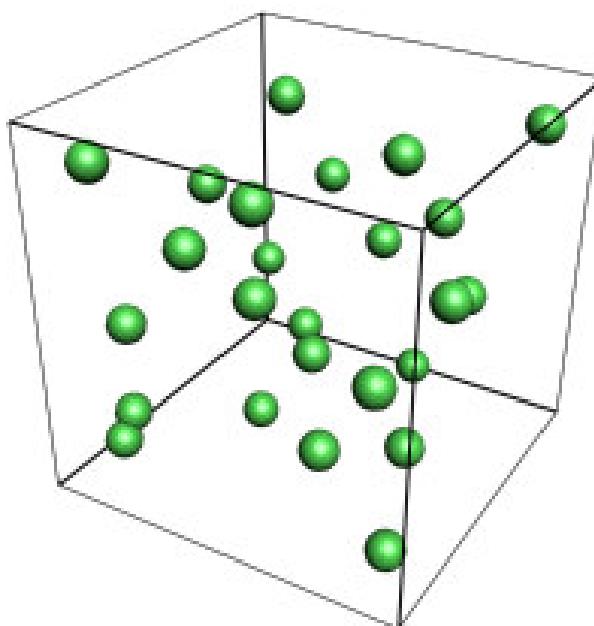
Innym uzasadnieniem możliwości akceptacji konfiguracji o wyższej entalpii swobodnej jest fakt, iż zmienne w układzie fluktuują także w stanie równowagi.

Gdy fluktuacje energii, czy też entalpii będą widoczne tylko wokół pewnej określonej wartości, można przyjąć, że układ osiągnął stan równowagi termodynamicznej (układ spełnia rozkład statystyczny NPT). Obserwuje się tu jak pewne wielkości w wyniku relaksacji przechodzą do stanu równowagi. Dopiero po osiągnięciu przez układ stanu równowagi można przejść do obliczeń średnich wartości wielkości fizycznych [9] (szczegóły dotyczące obliczeń średnich wartości zawarto w rozdziale 2.7).

2.3.

Periodyczne warunki brzegowe

Przyjęty model obliczeń ma odzwierciedlać układ makroskopowy, toteż rozmiar układu przyjmuje się jako nieskończony. Wyróżnia się jednak z tego układu pewną objętość, tzw. komórkę, o określonej liczbie cząsteczek N . Komórka ta będzie miała dokładnie takie same własności jak każda inna o tej samej liczbie cząsteczek. Załóżmy, że komórką tą jest sześcian:



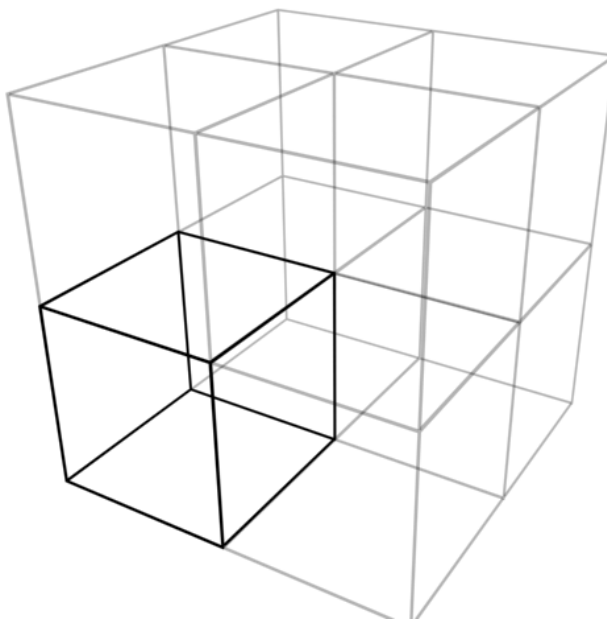
Rys. 2.3.1. Symulowane cząsteczki umieszczone są w komórce o kształcie sześcianu.

Wprowadzenie sześcienną komórkę powoduje pojawienie się sześciu niechcianych ścian. Powstają tzw. efekty wpływu powierzchni, które powodują, że cząsteczki znajdujące się na skraju układu podlegają innym oddziaływaniom wypadkowym niż te znajdujące się w jego środku. Pierwszy raz zjawisko to badane było przez Borna i von Karmana [70]. Istnienie takich powierzchni wpływa znacząco na wszystkie własności układu, co jest szczególnie istotne w przypadku układów o małej liczbie cząstek. Aby to

zredukować, nakłada się na układ periodyczne warunki brzegowe (periodic boundary conditions), [71, 72] co oznacza, że komórka bazowa identycznie powtarza się nieskończenie wiele razy, we wszystkich kierunkach. Jeśli komórka jest sześcianem o długości boku L , to dla dowolnej obserwabli A zachodzi równość [68]:

$$A(x) = A(x + nL) \quad (2.3.1)$$

gdzie $n=(n_1, n_2, n_3)$, natomiast n_1, n_2, n_3 to liczby całkowite.



Rys. 2.3.2. Periodyczne warunki brzegowe.

Jeżeli cząstka przekracza powierzchnię komórki bazowej, to wchodzi do wnętrza tej komórki przez przeciwległą ściankę. Zastosowanie periodycznych warunków brzegowych eliminuje powierzchnie i tworzy objętość o wymiarze quasi-nieskończonym [68]. W ten sposób otrzymuje się bardziej ścisłą reprezentację układu makroskopowego.

Gdy cząsteczka wychodzi poza którąś ze ścianek symulowanego pudełka, z przeciwnej jego strony pojawia się jej obraz. Można powiedzieć, że każdej cząstce znajdującej się w pewnym punkcie r_i odpowiada zbiór cząstek – obrazów, położonych w punktach $r_i + nL$ (n jest wektorem o składowych całkowitych). Odległość pomiędzy cząstką i oraz inną cząstką j obliczana jest następująco:

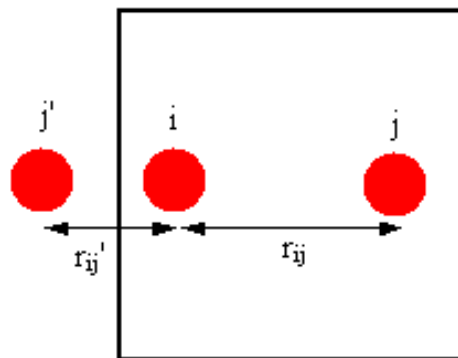
$$r_{ij} = \min_n \{ |r_i - r_j + nL| \} \quad (2.3.2)$$

Wzór 2.3.2 definiuje tzw. najbliższy obraz, czyli faktyczną odległość pomiędzy cząstką i znajdującą się w punkcie r_i , a cząstką j , znajdującą się w punkcie r_j . Cząstka z komórki bazowej oddziałuje tylko ze wszystkimi $N-1$ cząstkami z tej komórki lub z ich najbliższymi obrazami [68].

Całość sprowadza się do tego, że jeśli odległość r_{ij} pomiędzy cząstkami i oraz j jest większa niż $L/2$, to dokonuje się zamiany:

$$r_{ij}' = L - |r_{ij}| \quad (2.3.3)$$

gdzie r_{ij}' jest odległością pomiędzy cząsteczką i oraz najbliższym obrazem cząsteczki j (rys. 2.3.3).



Rys. 2.3.3. Wybór odległości pomiędzy cząstkami i oraz j przy zastosowaniu periodycznych warunków brzegowych.

2.4.

Radialna funkcja dystrybucji

Radialna funkcja dystrybucji (rdf – radial distribution function) jest niezależną od czasu funkcją korelacji między cząstkami.

Dwucząsteczkowa funkcja rozkładu zależy tylko od odległości względnej między dwiema cząstkami $r_{12}=|r_2-r_1|$ [13]. Na bardzo dużych odległościach dwie cząstki zajmują swoje położenia niezależnie jedna od drugiej. Dwucząsteczkową funkcję rozkładu $n_2(r_{12})$ można zapisać jako [13]:

$$n_2(r_{12}) \xrightarrow{r_{12} \rightarrow \infty} n_1(r_1)n_2(r_2) = \left(\frac{N}{V}\right)^2 \quad (2.4.1)$$

gdzie:

N – całkowita liczba cząsteczek w układzie,

V – objętość układu.

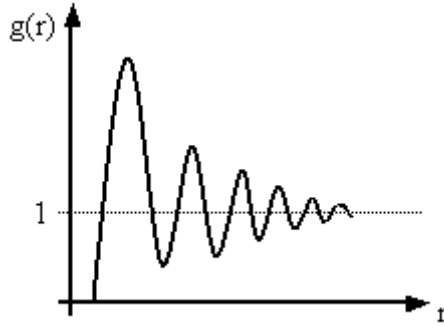
Wartość $(N/V)^2$ odpowiada zupełnej przypadkowości, czyli braku korelacji między cząsteczkami. Jeśli $n_2(r_{12})$ wykazuje odchylenia od tej wartości oznacza to, że pomiędzy cząsteczkami istnieje korelacja i wtedy równanie (2.4.1) przyjmuje postać [13]:

$$n_2(r_{12}) = \left(\frac{N}{V}\right)^2 g_2(r_{12}) \quad (2.4.2)$$

gdzie funkcję $g_2(r_{12})$, zwaną dalej $g(r)$, nazywamy radialną funkcją dystrybucji.

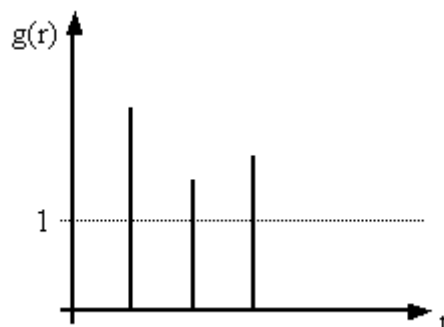
Radialna funkcja dystrybucji jest miarą korelacji między położeniami cząsteczek. Ściślej $g(r)dr$ jest prawdopodobieństwem znalezienia cząstki w elemencie o objętości dr w otoczeniu punktu r wtedy, gdy inna cząsteczka znajduje się w punkcie $r=0$.

Poniżej przedstawiono przykładową krzywą dla jednoatomowej cieczy [13]:



Rys. 2.4.1. Radialna funkcja dystrybucji dla cieczy jednoatomowej.

Analizując powyższą krzywą widać, że $g(r) \rightarrow 1$ gdy $r \rightarrow \infty$. Natomiast gdy $r \rightarrow 0$, to $g(r) \rightarrow 0$. Jest to wynikiem tego, że dla bardzo małych odległości dwie cząsteczki nie mogą nałożyć się jedna na drugą. W obszarze pośrednim $g(r)$ przechodzi przez jedno zasadnicze maksimum, położone przy r niezbyt odległym od minimum energii pary $u(r_{12})$, i następnie wykonuje szereg oscylacji zbliżając się do wartości granicznej 1. Poszczególne maksima wyznaczają pewnego rodzaju strefy koordynacyjne. Spadek wysokości maksimum świadczy o tym, że mimo pewnego stopnia uporządkowania cząsteczek cieczy, nie można jednak mówić o strukturze cieczy. Maksima $g(r)$ stają się wyraźniejsze przy zbliżaniu się do punktu topnienia [13] (w pobliżu punktu topnienia odległość pierwszego maksimum jest zbliżona do odległości pomiędzy najbliższymi sąsiadami w ciele stałym powstałym już po zakrzepnięciu) i rozmywają się w miarę wzrostu temperatury. Poniżej przedstawiono radialną funkcję dystrybucji charakterystyczną dla jednoatomowego kryształu [13]:

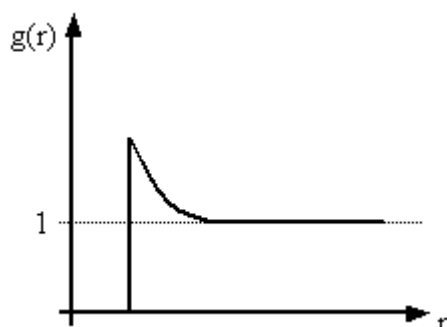


Rys. 2.4.2. Radialna funkcja dystrybucji dla jednoatomowego kryształu.

Przebieg radialnej funkcji dystrybucji wykazuje tutaj pewne wyróżnione odległości, w których rozmieszczone są względem siebie poszczególne cząsteczki, a więc na pewną

ustaloną strukturę ciała stałego. Poszczególne maksima wyznaczają kolejne strefy koordynacyjne.

Poniżej przedstawiono radialną funkcję dystrybucji dla gazu doskonałego:

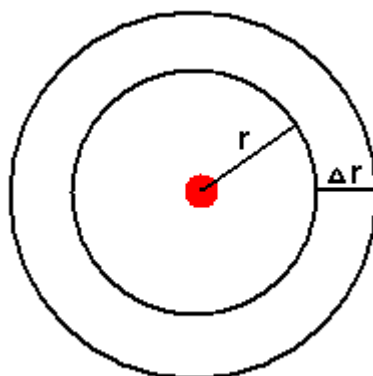


Rys. 2.4.3. Radialna funkcja dystrybucji dla gazu doskonałego.

Widać tylko jedno maksimum, które odpowiada minimalnej odległości między cząsteczkami gazu. Dalej radialna funkcja dystrybucji przyjmuje wartość równą 1, co świadczy o braku korelacji między cząsteczkami.

Doświadczalnie przebieg radialnej funkcji dystrybucji można określić z pomiarów rozpraszania neutronów i promieni Roentgena na próbce [13, 73].

Przebieg $g(r)$ można wyznaczyć także numerycznie [9, 10]. Funkcja $g(r)$, wyznaczona w trakcie symulacji, nie jest funkcją ciągłą, gdyż następuje dyskretyzacja. Można wyróżnić pewną cząsteczkę, wokół której buduje się sfery. Promień każdej kolejnej sfery jest o Δr większy od promienia poprzedniej. Wokół wyróżnionej cząsteczki powstają pewne strefy w kształcie „łusek” (ograniczone kolejnymi sferami) [68]:



Rys. 2.4.4. Liczba cząstek, potrzebnych do wyznaczenia rdf, zliczana jest w strefach w kształcie „łusek” .

W tym momencie następuje przejście ze zmiennych ciągłych do zmiennych dyskretnych. Domyślnie w programie zaimplementowano 500 stref wokół cząstki (wartość tę można zmienić). Poprzez nałożenie okresowych warunków brzegowych promień ostatniej strefy nie może być większy niż połowa ścianki pudełka minus Δr , co przy 500 strefach daje „grubość” każdej z nich:

$$\Delta r = \frac{L}{1000} \quad (2.4.3)$$

Ponadto, ze względu na fluktuacje objętości, zachowano tutaj pewien margines. Otóż fluktuacje mogą zmniejszyć rozmiar pudełka, co może spowodować błędy przy wyznaczaniu $g(r)$. Dlatego w niniejszej pracy promień ostatniej strefy przyjęto jako większy niż 70% połowy początkowej długości ścianki pudełka L pomniejszonej o Δr (wartość ta może być zmieniana). Przy takich warunkach wzór (2.4.3) przyjmuje postać:

$$\Delta r = 0,7 * \frac{L}{1000} \quad (2.4.4)$$

W danej strefie radialna funkcja dystrybucji wyrażona jest wzorem:

$$g(r, \Delta r) = \frac{N_{AVS}}{N_{AV}} \quad (2.4.5)$$

gdzie:

N_{AVS} – uśredniona liczba cząsteczek w danej strefie (policzona w trakcie symulacji),

N_{AV} – średnia liczba cząsteczek w objętości danej strefy (niezależna od przebiegu symulacji), wyrażona równaniem:

$$N_{AV} = \frac{NV_S}{V} \quad (2.4.6)$$

gdzie:

V_S – objętość danej strefy (zawarta pomiędzy r a $r+\Delta r$), obliczana z zależności:

$$V_S = V_{r+\Delta r} - V_r = \frac{4}{3} \pi [(r + \Delta r)^3 - r^3] \quad (2.4.7)$$

Z kolei wartość N_{AVS} jest uśredniona po wszystkich cząstkach oraz po wszystkich krokach MC, w których była zliczana. Można zatem zapisać, że:

$$N_{AVS} = \frac{N_{SUM}}{n_{MC} N} \quad (2.4.8)$$

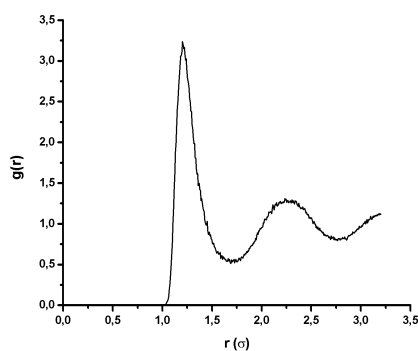
N_{SUM} – suma wszystkich cząsteczek w danej strefie (policzona dla wszystkich cząstek podczas trwania całej symulacji),

n_{MC} – liczba kroków MC, w których było sumowane N_{SUM} .

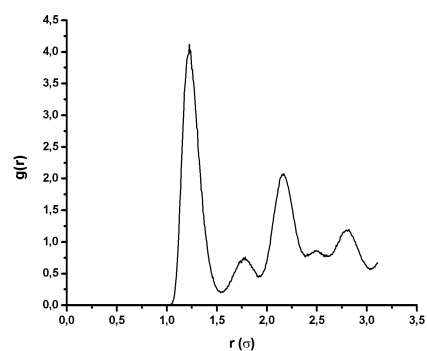
Radialną funkcję dystrybucji liczymy dla wszystkich założonych stref. Jak już wcześniej wspomniano funkcja wyznaczona w trakcie symulacji jest funkcją dyskretną, lecz mając do dyspozycji 500 punktów (tak założono) można dokładnie wykreślić całą $g(r)$.

Poniżej przedstawiono radialne funkcje dystrybucji dla cieczy (brak dalekozasięgowego uporządkowania) oraz kryształu o symetrii regularnie ściennie centrowanej (fcc) uzyskane w toku symulacji:

a)



b)



Rys. 2.4.5. Radialne funkcje dystrybucji uzyskane w trakcie symulacji a) dla cieczy b) dla kryształu fcc.

Widać, że funkcja dla cieczy ma charakter taki sam jak funkcja modelowa (rys. 2.4.1), natomiast funkcja dla struktury krystalicznej ma piki rozmyte (w porównaniu z funkcją modelową – rys. 2.4.2). Jest to spowodowane drganiami termicznymi – symulacja była przeprowadzona w temperaturze większej niż 0[K]. Mimo iż piki są rozmyte, są jednak bardzo wyraźne.

Jako, że przygotowany program służy do symulacji mieszanin binarnych, wyznaczone są trzy radialne funkcje dystrybucji:

- ❖ pomiędzy cząsteczkami tylko pierwszego rodzaju – $g(r_{AA})$,
- ❖ pomiędzy cząsteczkami tylko drugiego rodzaju – $g(r_{BB})$,
- ❖ pomiędzy cząsteczkami jednego rodzaju a cząsteczkami drugiego rodzaju – $g(r_{AB})$.

Analiza radialnej funkcji dystrybucji może dostarczyć wielu informacji. Można za jej pomocą określić fazę układu: np. rozdział drugiego piku może świadczyć o przejściu

układu w fazę szklistą [74-76]. Ponadto, na podstawie radialnej funkcji dystrybucji można wyznaczyć średnią energię potencjalną układu [68]:

$$\frac{U_{AV}}{N} = 2\pi\rho \int_0^{\infty} U_r g(r) r^2 dr \quad (2.4.9)$$

oraz ciśnienie [65]:

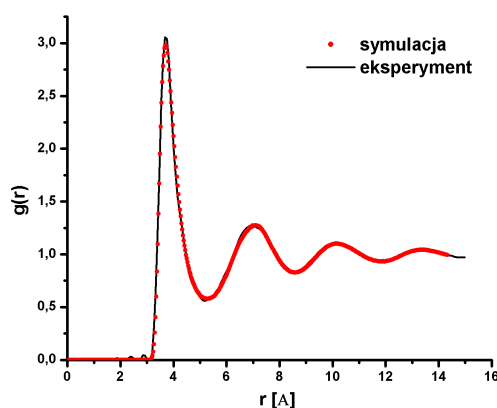
$$P = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^{\infty} g(r) \frac{dU}{dr} 4\pi r^3 dr \quad (2.4.10)$$

gdzie:

ρ – gęstość układu.

Jednakże przy założonym modelu ciśnienie jest stałe (określane na początku symulacji), natomiast energia potencjalna układu może być prościej wyznaczona z zależności 2.1.20.

Porównanie radialnych funkcji dystrybucji otrzymanych z symulacji z danymi eksperymentalnymi może być jedną z metod weryfikacji założonego modelu. Poniżej przedstawiono porównanie radialnej funkcji dystrybucji, uzyskanej w wyniku symulacji z funkcją uzyskaną eksperymentalnie [77], dla ciekłego argonu w temperaturze $T=86,5$ [K], przy ciśnieniu $P=101300$ [Pa]:



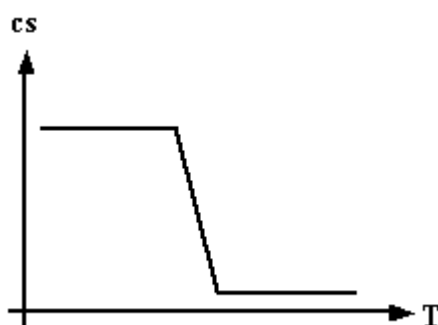
Rys. 2.4.6. Porównanie radialnej funkcji dystrybucji uzyskanej w wyniku symulacji z danymi eksperymentalnymi [73].

Jak wynika z wykresu, widać dobrą zgodność wyników uzyskanych w procesie symulacji z wynikami uzyskanymi z eksperymentu.

2.5.

Parametr wzajemnej mieszalności g

Badane mieszaniny tworzące mieszaniny krytyczne, bądź mieszaniny z ukrytym punktem krytycznym, charakteryzuje skłonność do klasteryzacji, czyli do tworzenia się skupisk cząstek jednego rodzaju. Wraz z obniżaniem temperatury (gdy temperatura dąży do swej wartości krytycznej) klastery w układzie rosną. W mieszaninach o-nitrotoluenu prowadzi to do całkowitej separacji faz [1], natomiast w mieszaninach m-nitrotoluenu wzrost klasterów zostaje zatrzymany przez zakrzepnięcie układu (rozdział 1.2). Dla zbadania tego przejścia fazowego (od fazy jednorodnej (mixing phase) do fazy niejednorodnej), możliwe jest określenie parametru charakteryzującego wielkości formowanych klasterów. Parametr ten powinien przyjmować daną wartość dla fazy nieuporządkowanej (jednorodnej) oraz inną wartość dla fazy uporządkowanej [18, 78]. Schematycznie można to przedstawić w sposób następujący:



Rys. 2.5.1. Wielkość klastra w funkcji temperatury.

Istnieją różne metody badania stopnia klasteryzacji układu oparte na analizie lokalnej gęstości składników [79, 80]. Ponieważ radialne funkcje dystrybucji są zależne od lokalnych gęstości można je wykorzystać do badania zjawiska klasteryzacji. Hoheisel i Schoen zaproponowali kryterium klasteryzacji układu przy użyciu funkcji korelacji poszczególnych składników wprowadzając funkcję [81-83]:

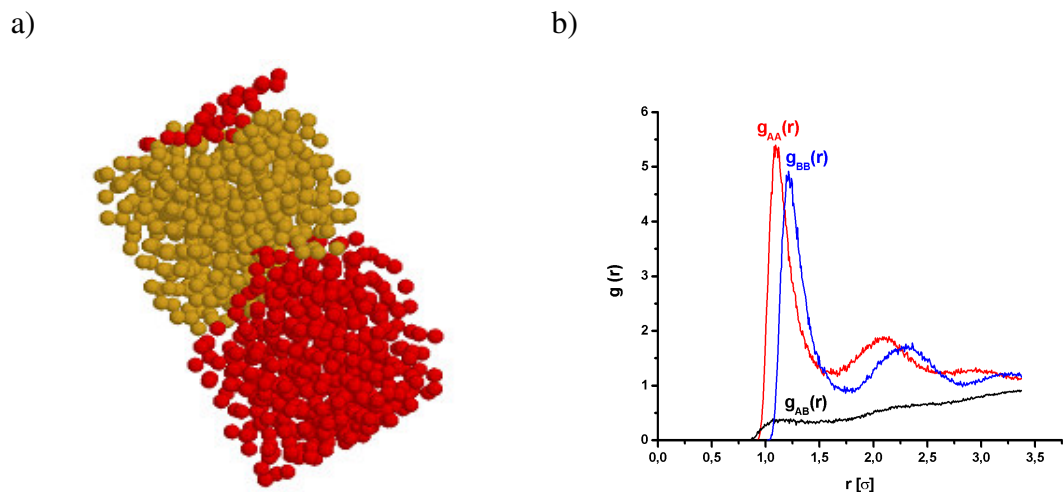
$$g_{CCC}(r) = \frac{g_{AA}(r) + g_{BB}(r)}{2g_{AB}(r)} \quad (2.5.1)$$

Powyższa funkcja przyjmuje największe wartości dla odległości odpowiadającej pierwszemu maksimum radialnej funkcji dystrybucji [81], gdzie prawdopodobieństwo znalezienia innej cząstki jest największe. Wprowadza się zatem pewien, niezależny od odległości (r), parametr:

$$g = \frac{g_{MAXAA}(r) + g_{MAXBB}(r)}{2g_{MAXAB}(r)} \quad (2.5.2)$$

gdzie g_{MAXAA} , g_{MAXBB} , g_{MAXAB} to wartości pierwszych maksimum radialnych funkcji dystrybucji odpowiednio $g_{AA}(r)$, $g_{BB}(r)$, $g_{AB}(r)$.

Parametr ten jest proporcjonalny do wielkości skupisk cząstek jednego rodzaju. Należy zwrócić uwagę, że parametr g jest normowany do wartości 1 (gdyż radialne funkcje dystrybucji oscylują wokół wartości 1). Minimalna wartość jaką może on przyjąć, to właśnie 1. Jeśli badamy temperaturowe zmiany parametru g pomniejszonego o 1, to zachowuje się on dokładnie jak parametr porządku badający zmiany wielkości klastrów w układzie. Poniżej przykładowo przedstawiono radialne funkcje dystrybucji $g_{AA}(r)$, $g_{BB}(r)$ i $g_{AB}(r)$ dla układu bliskiego całkowitej separacji faz:



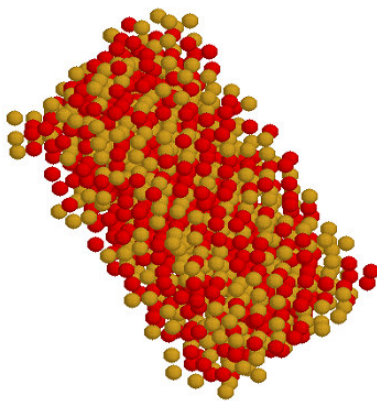
Rys. 2.5.2. a) Konfiguracja przedstawiająca układ bliski całkowitej separacji faz b) Radialne funkcje dystrybucji uzyskane w trakcie symulacji.

Dla powyższego przykładu wartość g jest wysoka i wynosi 14,22. Wynika to z faktu, że dla układu rozseparowanego cząstki jednego rodzaju mają bardzo mało sąsiadów

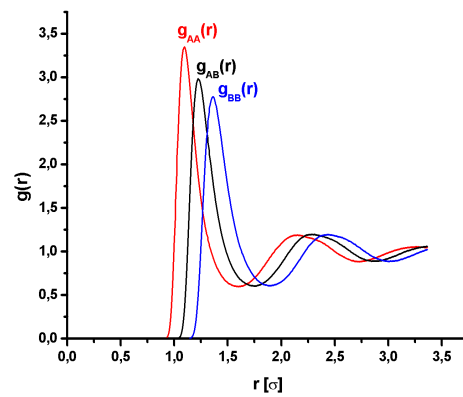
drugiego rodzaju, stąd radialna funkcja dystrybucji $g_{AB}(r)$, dla małych r , przyjmuje małe wartości. Duża ilość sąsiadów tego samego rodzaju powoduje, że radialne funkcje dystrybucji $g_{AA}(r)$ oraz $g_{BB}(r)$ przyjmują duże wartości dla pierwszych maksimów. Wpływa to na znaczący wzrost parametru g .

Poniżej, dla porównania, zaprezentowano radialne funkcje dystrybucji dla układu jednorodnego (w fazie ciekłej, daleko od temperatury separacji faz):

a)



b)



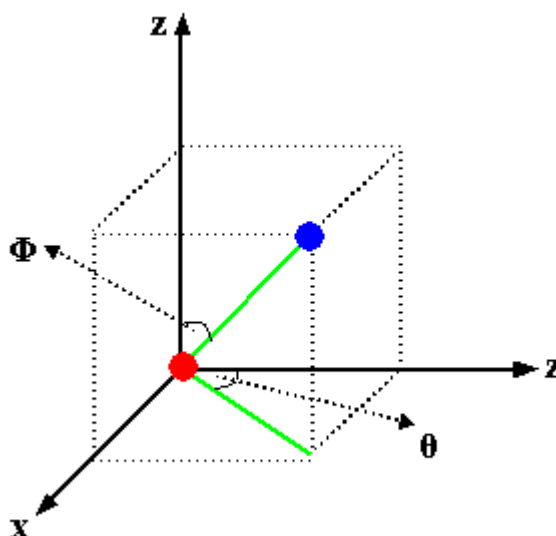
Rys. 2.5.3. a) Konfiguracja przedstawiająca układ jednorodny b) Radialne funkcje dystrybucji uzyskane w trakcie symulacji.

W tym przypadku wartość parametru g wynosi 1,02, jest więc bardzo bliska wartości 1. Widać, że radialne funkcje dystrybucji pomagają w identyfikacji fazy układu, a także dzięki nim można oszacować parametr, który może być traktowany jako parametr porządku w badaniu zjawiska separacji faz.

2.6.

Krystalizacja i funkcje kątowe Q

Radialne funkcje dystrybucji są funkcjami zależnymi wyłącznie od odległości pomiędzy cząsteczkami. Badane układy krzepną, zatem aby znaleźć strukturę krystaliczną ciała stałego należy oszacować funkcje kątowe. Funkcje kątowe badają otoczenie cząsteczki i sprawdzają jak inne cząsteczki są względem niej zorientowane. W niniejszej pracy najbliższymi sąsiadami danej cząsteczki przyjęto wszystkie inne cząsteczki, których odległość jest mniejsza niż $1,3\sigma$ [84], co odpowiada wartości r gdzie kończy się pierwszy pik radialnej funkcji dystrybucji badanych składników, czyli gdzie kończy się pierwsza strefa koordynacyjna. Między dwiema cząsteczkami, które są najbliższymi sąsiadami, wprowadza się następujące kąty:



Rys. 2.6.1. Oznaczenia kątów do wyznaczenia funkcji kątowych.

W tak opisanym układzie można zdefiniować niezależną od odległości globalną funkcję Q [15]:

$$Q_l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |Q_{lm}|^2} \quad (2.6.1)$$

gdzie l to liczba naturalna, m to liczba całkowita, przy czym $|m| < l$, natomiast \bar{Q}_{lm} definiowane jest następująco:

$$\bar{Q}_{lm} = \frac{1}{N_b} \sum Y_{lm}(\theta(r), \phi(r)) \quad (2.6.2)$$

gdzie:

N_b – liczba najbliższych sąsiadów,

Y_{lm} – harmonika sferyczna.

Harmonika sferyczna jest funkcją zależną od kątów i odległości między cząsteczkami.

W poniższej tabeli przedstawiono kilka pierwszych harmonik sferycznych [15]:

l	m	$Y_{lm}(\theta, \Phi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\Phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$

Tabela 2.6.1. Wartości kilku pierwszych harmonik sferycznych [15].

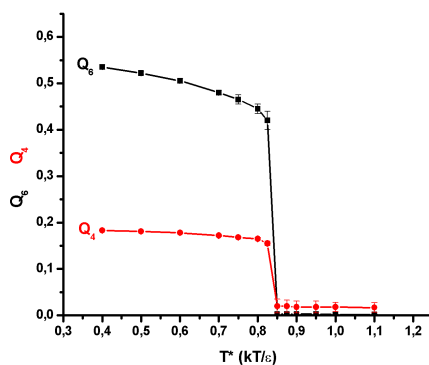
W programie wykorzystano zmodyfikowaną funkcję zaproponowaną przez F.R. Hunga [85], wykorzystującą formuły rekurencyjne. Harmoniki o większych indeksach można wyrazić przez te o indeksach mniejszych.

W niniejszej pracy, dla każdego układu, dla każdej temperatury, badano funkcje kątowe Q_l dla $l=4$ oraz $l=6$ (czyli Q_4 oraz Q_6). Wyniki numeryczne zostały porównane z wynikami wyznaczonymi analitycznie, które prezentuje poniższa tabela [15, 16]:

geometria	Q_4	Q_6
fcc	0,19094	0,57452
hcp	0,09722	0,48476
bcc	0,03637	0,51069
sc	0,76376	0,35355
(ciecz)	0	0

Tabela 2.6.2. Parametry Q_4 i Q_6 dla sieci: fcc (face centered cubic) – powierzchniowo centrowana, hcp (hexagonal close-packed structure) – heksagonalna gęsto upakowana, bcc (body centered cubic) – przestrzennie centrowana, sc (simple cubic) – kubiczna [15, 16].

Znajomość funkcji Q_4 oraz Q_6 pozwala jednoznacznie zidentyfikować jedną ze struktur: fcc – powierzchniowo centrowana, hcp – heksagonalna gęsto upakowana, bcc – przestrzennie centrowana, sc – kubiczna [17]. Ponadto funkcje te dla cieczy przyjmują wartość 0, czyli zachowują się jak parametr porządku. Badając temperaturowe zmiany funkcji Q_4 i Q_6 można znaleźć temperaturę krzepnięcia układu, pod warunkiem, że krzepnie w jedną z ww. faz. Poniżej przedstawiono temperaturowe zmiany funkcji Q_4 oraz Q_6 dla argonu wyznaczone w trakcie symulacji:



Rys. 2.6.2. Temperaturowe zmiany funkcji kątowych Q_4 oraz Q_6 dla argonu.

Na powyższym wykresie temperatura jest wyrażona w formie zredukowanej. Zmiana funkcji Q_4 oraz Q_6 następuje w $T^*=0,84[kT/\epsilon]$ co odpowiada temperaturze $T_s=100[K]$. Doświadczalna temperatura krzepnięcia to $T_e=84[K]$ [9]. Ponadto można odczytać wartości Q_4 oraz Q_6 dla fazy stałej. Otrzymujemy: $Q_4=0,19$ natomiast $Q_6>0,5$. Porównując te wartości z obliczonymi analitycznie, można zidentyfikować strukturę krystaliczną w jaką krzepnie argon jako fcc [15, 16]. Niewielkie różnice w wartościach Q_4 oraz Q_6 wynikają z fluktuacji termicznych, natomiast wartości tablicowe wyznaczone były dla struktur idealnych.

2.7.

Objętość, gęstość, energia konfiguracyjna i entalpia

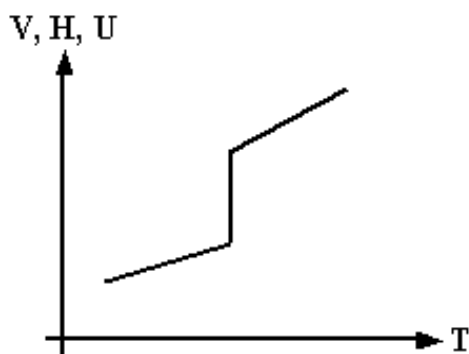
Oprócz opisywanych już wcześniej radialnych funkcji dystrybucji, funkcji kątowych Q oraz parametru g wyznaczono również: objętość, gęstość, energię konfiguracyjną oraz entalpię układu. Wielkości te pomocne są przy wyznaczeniu temperatury przejścia fazowego *ciecz – ciało stałe*.

Przy stałym ciśnieniu objętość układu się zmienia. Ponadto, w fazie stałej, objętość układu jest dużo mniejsza niż w fazie ciekłej, czyli przy przejściu z fazy ciekłej do stałej, powinno zaobserwować się skokową zmianę objętości. Innym parametrem stanu, mogącym służyć znalezieniu temperatury przejścia *ciecz – ciało stałe* jest energia konfiguracyjna układu. W ciele stałym, ze względu na mniejsze odległości między cząsteczkami, wartość bezwzględna energii konfiguracyjnej (2.1.20) jest dużo większa niż w cieczy, zatem przejściu fazowemu *ciecz – ciało stałe* towarzyszy skokowa zmiana energii konfiguracyjnej. Trzecią wielkością, dzięki której można określić temperaturę przejścia, jest entalpia. Entalpia jest funkcją stanu, zależną od energii, ciśnienia i temperatury:

$$H = E + pV \tag{2.7.1}$$

W warunkach izobaryczno – izotermicznych, entalpia zależy od objętości i przy przejściu *ciecz – ciało stałe* powinna zachowywać się podobnie jak objętość.

Wszystkie te trzy wielkości wykazują skokową zmianę towarzyszącą zmianie fazy [18], co przedstawiono na schematycznym rysunku (2.7.1):



Rys. 2.7.1. Zmiany objętości, entalpii i energii konfiguracyjnej przy przejściu ciecz – ciało stałe.

Wielkości te są wielkościami ekstensywnymi, czyli zależnymi od wielkości układu. Przy zmianie wielkości pudełka symulacyjnego, przy tych samych warunkach, wielkości te się zmieniają. Wygodniej zatem jest wprowadzić wartość danej wielkości przypadającą na jedną cząsteczkę (przez podzielenie jej przez liczbę cząsteczek w układzie).

Pudełko symulacyjne jest sześcianem o długości ścianki L . Zatem objętość V liczona jest jako objętość sześcianu:

$$V = L^3 \quad (2.7.2)$$

Energia konfiguracyjna liczona jest jako suma potencjałów wszystkich par cząsteczek, zgodnie z zależnością 2.1.20.

Entalpia wyznaczana jest z zależności 2.7.1.

Gęstość to odwrotność objętości cząsteczki:

$$\rho = \frac{N}{V} \quad (2.7.3)$$

Wszystkie te wielkości fluktuują [9]. W każdym pomiarze o dostatecznie dużej dokładności zauważa się nieregularności w odczytywanych wartościach. W rzeczywistości nieregularności te pochodzą od wpływów przypadkowych otoczenia i można je ująć statystycznie.

Wszystkie wielkości wyznaczane są jako wielkości średnie, zgodnie z zależnością [9, 68]:

$$A_A = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N (A)_{ij}}{n * N} \quad (2.7.4)$$

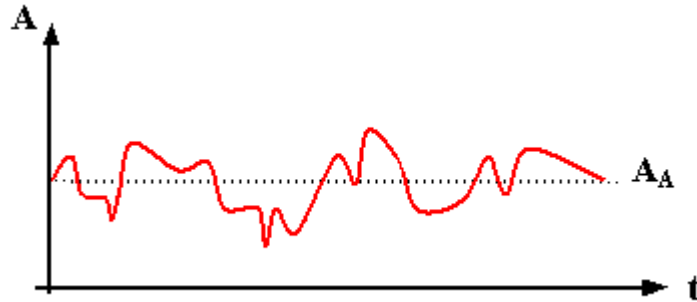
gdzie:

A – średnia wartość danej wielkości przypadająca na cząsteczkę w danym kroku MC,

N – liczba cząsteczek,

n – liczba kroków MC, w których wartość była liczona.

Przyrost wielkości ΔA oscyluje wokół wartości średniej A_A [13, 86], jak pokazuje rysunek 2.7.2:



Rys. 2.7.2. Fluktuacje wielkości A .

Średnia fluktuacja wyrażona jest wzorem:

$$A_F = \sqrt{A_A^2 - A^2} \quad (2.7.5)$$

W trakcie trwania symulacji można pamiętać obliczane wartości danych wielkości i w łatwy sposób wyznaczyć fluktuacje [9, 68]:

$$A_F = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N (A)_{ij}^2}{n * N} - A^2} \quad (2.7.6)$$

Wszystkie wielkości, a więc objętość układu (V), energia konfiguracyjna układu (U), gęstość układu (ρ) oraz entalpia (H) wyznaczone są jako wartości średnie oraz ich fluktuacje.

Program umożliwia wyznaczenie:

- ❖ Radialnych funkcji dystrybucji pomiędzy cząsteczkami pierwszego rodzaju – $g_{AA}(r)$,

- ❖ Radialnych funkcji dystrybucji pomiędzy cząsteczkami drugiego rodzaju – $g_{BB}(r)$,
- ❖ Radialnych funkcji dystrybucji pomiędzy cząsteczkami pierwszego i drugiego rodzaju (tzw. funkcji mieszanych) – $g_{AB}(r)$,
- ❖ Parametru g ,
- ❖ Funkcji kątowych Q_4 pomiędzy cząsteczkami pierwszego rodzaju Q_{4AA} ,
- ❖ Funkcji kątowych Q_4 pomiędzy cząsteczkami drugiego rodzaju Q_{4BB} ,
- ❖ Funkcji kątowych Q_4 pomiędzy cząsteczkami pierwszego i drugiego rodzaju Q_{4BB} ,
- ❖ Funkcji kątowych Q_4 w całym układzie (bez względu na rodzaj cząsteczki) Q_{4TOT} ,
- ❖ Funkcji kątowych Q_6 pomiędzy cząsteczkami pierwszego rodzaju Q_{6AA} ,
- ❖ Funkcji kątowych Q_6 pomiędzy cząsteczkami drugiego rodzaju Q_{6BB} ,
- ❖ Funkcji kątowych Q_6 pomiędzy cząsteczkami pierwszego a cząsteczkami drugiego rodzaju Q_{6BB} ,
- ❖ Funkcji kątowych Q_6 w całym układzie (bez względu na rodzaj cząsteczki) Q_{6TOT} ,
- ❖ Energii konfiguracyjnej układu – U ,
- ❖ Fluktuacji energii konfiguracyjnej układu – ΔU ,
- ❖ Entalpii układu – H ,
- ❖ Fluktuacji entalpii układu – ΔH ,
- ❖ Gęstości układu – ρ ,
- ❖ Fluktuacji gęstości układu – $\Delta \rho$,
- ❖ Objętości układu – V ,
- ❖ Fluktuacji objętości układu – ΔV .

2.8.

Parametry potencjału Lennarda – Jonesa badanych cieczy i ich mieszanin

Do obliczeń oddziaływań molekularnych zastosowano potencjał Lennarda – Jonesa 6-12. W programie używano wielkości zredukowanych. Wielkość zredukowana jest wielkością bezwymiarową, będącą ilorazem danej wielkości fizycznej oraz innej wielkości wzorcowej o wymiarze danej wielkości fizycznej. W pracy wielkości zredukowane oznaczano symbolem * (gwiazdka).

Używany potencjał Lennarda – Jonesa jest funkcją dwóch parametrów: ε oraz σ .

$$U(r) = \varepsilon f\left(\frac{\sigma}{r}\right) \quad (2.8.1)$$

Jako jednostkę energii przyjęto parametr ε , natomiast jako jednostkę długości przyjęto parametr σ . W formie zredukowanej (gdzie $\varepsilon=1$ i $\sigma=1$) sam potencjał wygląda następująco:

$$U(r) = 4 \left[\left(\frac{1}{r}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r}\right)^6 \right] \quad (2.8.2)$$

Dzięki takiemu podejściu używany program staje się bardziej uniwersalny. Pozwala on, bez modyfikacji kodu źródłowego, na symulowanie układów różniących się parametrami σ oraz ε . Wszelkie wyniki podawane są jako funkcje parametrów σ oraz ε . Obliczone wielkości przedstawione są w następujących formach [10]:

- ❖ Energia konfiguracyjna układu U oraz jej fluktuacje ΔU :

$$U^* = U\varepsilon^{-1} \quad (2.8.3)$$

- ❖ Entalpia układu H oraz jej fluktuacje ΔH :

$$H^* = H\varepsilon^{-1} \quad (2.8.4)$$

- ❖ Ciśnienie P :

$$P^* = P\sigma^3\varepsilon^{-1} \quad (2.8.5)$$

- ❖ Objętość układu V oraz jej fluktuacje ΔV :

$$V^* = V\sigma^{-3} \quad (2.8.6)$$

- ❖ Gęstość układu ρ oraz jej fluktuacje $\Delta\rho$:

$$\rho^* = \rho\sigma^3 \quad (2.8.7)$$

- ❖ Temperatura T :

$$T^* = k_B T \varepsilon^{-1} \quad (2.8.8)$$

Tak wyrażone wielkości są wielkościami bezwymiarowymi.

Poniżej przedstawiono dane liczbowe potrzebne do przeprowadzenia obliczeń. Są to:

- ❖ Parametry σ oraz ε (dla potencjału Lennarda – Jonesa) dla wszystkich symulowanych składników,
- ❖ Temperatury w jakich przeprowadzano obliczenia.

W tabeli 2.8.1 przedstawiono parametry σ oraz ε dla składników dipolowych badanych mieszanin [1]. Wyznaczone one zostały w pracy [1] na podstawie zastosowania prawa stanów odpowiednich. Parametr σ wyznaczono znając objętość molową składnika V_c na podstawie zależności [1, 11, 12]:

$$\sigma = 0,775\sqrt[3]{V_c} \quad (2.8.9)$$

natomiast parametr ε na podstawie zależności [1, 11, 12]:

$$\varepsilon/k = 0,87T_c \quad (2.8.10)$$

gdzie T_c i V_c to wartości temperatury i objętości cieczy w punkcie krytycznym.

T_c oraz V_c wyznaczono metodą Lydersena i LeBas przy założeniu określonej wartości inkrementów objętości wnoszonej przez poszczególne atomy i wiązania w molekułe [1, 87, 88].

	σ [10^{-10} m]	ε/k [K]
o-nitrotoluen	5,660	625,41
m-nitrotoluen	5,660	639,33
nitrobenzen	5,408	625,65

Tabela 2.8.1. Parametr σ i ε dla cieczy dipolowych.

W tabeli 2.8.2 przedstawiono parametry σ oraz ε dla składników niedipolowych badanych mieszanin [1]. Parametry te wyznaczono na podstawie zależności [1, 11]:

$$\frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 = 2,0V_b \quad (2.8.11)$$

oraz:

$$\varepsilon/k = 1,15T_b \quad (2.8.12)$$

gdzie:

V_b – objętość molowa w punkcie wrzenia przy ciśnieniu normalnym,

N_A – stała Avogadro,

T_b – temperatura wrzenia substancji.

	σ [10^{-10} m]	ε/k [K]
pentan	5,728	355,52
heksan	6,065	393,47
heptan	6,369	426,83
oktan	6,644	457,87
dekan	7,140	513,07
dodekan	7,578	563,09
heksadekan	8,318	645,32

Tabela 2.8.2. Parametr σ i ε dla cieczy niedipolowych.

W tabelach 2.8.3 oraz 2.8.4 przedstawiono parametry σ oraz ε dla oddziaływań mieszanych obliczone według zależności 2.1.21 oraz 2.1.22. [1]

	σ_{AB} [10^{-10} m]	ε_{AB}/k [K]	σ_{BB}/σ_{AA}	$\varepsilon_{BB}/\varepsilon_{AA}$	σ_{AB}/σ_{AA}	$\varepsilon_{AB}/\varepsilon_{AA}$	$\xi^{-1/6}$	ξ^2
pentan	5,676	495,42	1,0120	0,5561	1,0028	0,7749	0,9968	1,0392
heksan	5,845	520,15	1,0716	0,6154	1,0327	0,8136	0,9970	1,0371
heptan	5,997	540,93	1,1253	0,6676	1,0595	0,8461	0,9971	1,0355
oktan	6,137	559,56	1,1739	0,7162	1,0843	0,8752	0,9976	1,0342
dekan	6,383	591,19	1,2615	0,8025	1,1277	0,9247	0,9973	1,0322
dodekan	6,601	618,36	1,3389	0,8808	1,1663	0,9672	0,9973	1,0306
heksadekan	6,973	660,69	1,4696	1,0094	1,2320	1,0334	0,9977	1,0286

Tabela 2.8.3. Parametry σ_{AB} i ε_{AB} dla mieszanin *m*-nitrotoluen – *n*-alkany. Indeks AA oznaczono ciecz dipolową (*m*-nitrotoluen). Kolumna przedostatnia ($\xi^{-1/6}$) jest „modyfikatorem” parametru σ_{AB} Lorentza – Berthelota (równanie 2.1.21), natomiast kolumna ostatnia (ξ^2) jest „modyfikatorem” parametru ε_{AB} Lorentza – Berthelota (równanie 2.1.22).

	σ_{AB} [10^{-10} m]	ε_{AB}/k [K]	σ_{BB}/σ_{AA}	$\varepsilon_{BB}/\varepsilon_{AA}$	σ_{AB}/σ_{AA}	$\varepsilon_{AB}/\varepsilon_{AA}$	$\xi^{-1/6}$	ξ^2
pentan	5,679	485,51	1,0120	0,5685	1,0034	0,7763	0,9974	1,0296
heksan	5,849	510,53	1,0716	0,6291	1,0334	0,8163	0,9977	1,0292
heptan	6,001	531,09	1,1253	0,6825	1,0602	0,8492	0,9978	1,0279
oktan	6,140	549,72	1,1739	0,7321	1,0848	0,8790	0,9980	1,0273
dekan	6,387	580,82	1,2615	0,8204	1,1284	0,9287	0,9980	1,0253
dodekan	6,604	607,76	1,3389	0,9004	1,1668	0,9718	0,9977	1,0241
heksadekan	6,976	649,58	1,4696	1,0318	1,2325	1,0386	0,9981	1,0225

Tabela 2.8.4. Parametry σ_{AB} i ε_{AB} dla mieszanin *o*-nitrotoluen – *n*-alkany. Indeks AA oznaczono ciecz dipolową (*o*-nitrotoluen). Kolumna przedostatnia ($\xi^{-1/6}$) jest „modyfikatorem” parametru σ_{AB} Lorentza – Berthelota (równanie 2.1.21), natomiast kolumna ostatnia (ξ^2) jest „modyfikatorem” parametru ε_{AB} Lorentza – Berthelota (równanie 2.1.22).

W tabeli 2.8.5 przedstawiono temperatury, w których wykonano badania. Każdą mieszaninę badano w zakresie temperatur zredukowanych T^* od 0,30 do 0,60 (dla niektórych mieszanin zakres ten został rozszerzony – zaznaczono to wyraźnie). W tabeli przedstawiono także odpowiadające temperaturom zredukowanym wartości temperatur w skali Kelvina, obliczone według formuły 2.8.8:

T^*	$T_{m\text{-nitrotoluen} + n\text{-alkany}}$ [K]	$T_{o\text{-nitrotoluen} + n\text{-alkany}}$ [K]
0,60	384	375
0,58	371	363
0,56	358	350
0,54	345	338
0,52	332	325
0,50	320	313
0,48	307	300
0,46	294	288
0,44	281	275
0,42	269	263
0,40	256	250
0,38	243	238
0,36	230	225
0,34	217	213
0,32	205	200
0,30	192	188

Tabela 2.8.5. Temperatury, dla których przeprowadzono obliczenia dla mieszanin: *m*-nitrotoluen – *n*-alkany oraz *o*-nitrotoluen – *n*-alkany.

Tabele 2.8.6 i 2.8.7 zawierają dane dla mieszaniny nitrobenzen – cyklododekan [46].

	σ [10^{-10} m]	ϵ/k [K]
nitrobenzen	5,408	625,65
cyklododekan	7,214	588,98

Tabela 2.8.6. Parametry σ i ϵ dla nitrobenzenu oraz cyklododekanu.

ξ^2	ϵ_{AB}/k [K]	$\epsilon_{AB}/\epsilon_{AA}$
0,89	540,26	0,8635
0,90	546,33	0,8732
0,91	552,40	0,8829
0,92	558,48	0,8926
0,93	564,55	0,9023
0,94	570,62	0,9120
0,95	576,69	0,9217
0,96	582,76	0,9314
0,97	588,83	0,9411
0,98	594,90	0,9508
0,99	600,97	0,9605
1,00	607,04	0,9703
1,01	613,11	0,9800
1,02	619,18	0,9897
1,03	625,25	0,9994

Tabela 2.8.7. Parametr ϵ_{AB} dla różnych wartości ξ^2 dla mieszaniny nitrobenzen – cyklododekan. Indeks AA oznaczono nitrobenzen.

Dla każdej mieszaniny obliczeń dokonywano w następujących warunkach::

- ❖ Ciśnienie $p=1013$ hPa (ciśnienie atmosferyczne),
- ❖ Liczba cząsteczek $N=500$ (dla niektórych mieszanin liczba ta została zwiększona – zaznaczono to wyraźnie),
- ❖ Zakres stężeń (wyrażony w ułamku molowym składnika dipolowego A w mieszaninie) wynosi od $x_{AA}=0,20$ do $x_{AA}=0,80$ w przypadku każdej z badanych mieszanin.

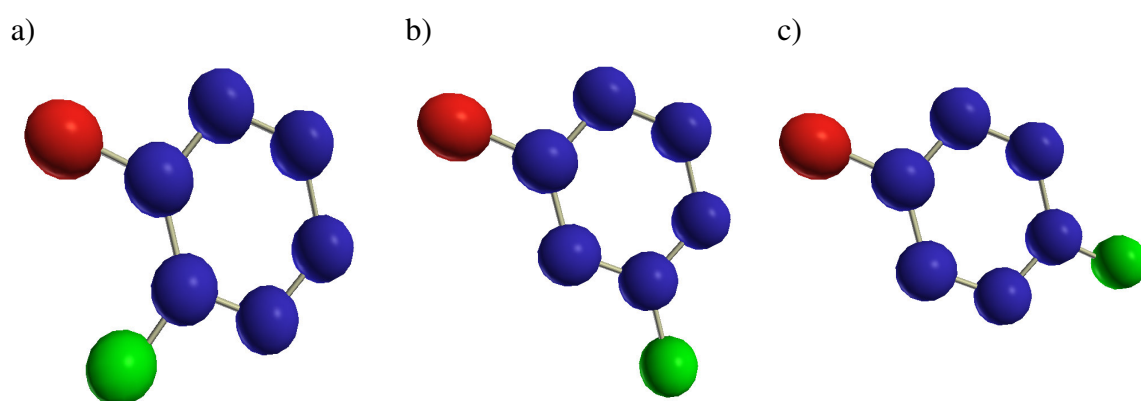
Do obliczeń zostały użyte parametry ϵ i σ z tabel 2.8.1 – 2.8.7.

2.9.

Własności fizykochemiczne badanych związków

Wykonano badania przejść fazowych I rodzaju oraz warunków wzajemnej mieszalności metodą symulacji molekularnych dla mieszanin binarnych m- i o-nitrotolenu z n-alkanami: pentanem, heksanem, heptanem, oktanem, dekanem, dodekanem, heksadekanem oraz dla mieszaniny nitrobenzen – cyklododekan.

Alkany liniowe stanowią podstawowy składnik ropy parafinowej. Są to organiczne związki chemiczne zbudowane z atomów węgla i wodoru. Ogólny wzór sumaryczny n-alkanów ma postać C_nH_{2n+2} . Najprostszym n-alkanem ($n=1$) jest metan (C_1H_4). W zakresie badanych temperatur n-alkany od wartości $n=5$ (pentan) do $n=16$ (heksadekan) występują w stanie ciekłym. Głównym celem pracy było porównanie własności mieszanin m-nitrotoluen – n-alkany oraz o-nitrotoluen – n-alkany. o- i m-Nitrotoluen to pochodne toluenu ($C_6H_5CH_3$), których cząsteczki zawierają grupę nitrową (NO_2). Istnieją trzy izometryczne formy nitrotolenu ($CH_3C_6H_4NO_2$): o-nitrotoluen, m-nitrotoluen oraz p-nitrotoluen:



Rys. 2.9.1. a) o-nitrotoluen, b) m-nitrotoluen, c) p-nitrotoluen. Czerwony symbol oznacza grupę nitrową NO_2 , natomiast zielony to grupa metylowa CH_3 .

Wzajemne ułożenie grupy nitrowej i metylowej wpływa na własności nitrotoluenu. Zmiana położenia grupy nitrowej w stosunku do metylowej powoduje zmianę momentu dipolowego od wartości $12,30 \cdot 10^{-30}$ [Cm] dla o-nitrotoluenu do wartości $13,90 \cdot 10^{-30}$ [Cm] dla m-nitrotoluenu [1]. Według zastosowanego w pracy modelu Lennarda – Jonesa zmiana wartości momentu dipolowego wpływa na energię oddziaływań międzymolekularnych [1, 11], co widoczne jest jako zmiana parametru ϵ_{AA} . Dla o-nitrotoluenu parametr energetyczny potencjału Lennarda – Jonesa ϵ/k wynosi 625,41 [K], natomiast dla m-nitrotoluenu wynosi 639,33 [K]. Ciecze te mają różne temperatury topnienia (o-nitrotoluen: 269 [K], m-nitrotoluen: 289 [K] [89]). Świadczy to również o silniejszych oddziaływaniach między molekułami m-nitrotoluenu niż o-nitrotoluenu. Badane związki różnią się także gęstością (o-nitrotoluen: $1,163$ [g/cm³], m-nitrotoluen: $1,157$ [g/cm³]) [57], jednakże ich objętości molowe są prawie identyczne, co prowadzi do bardzo zbliżonych wartości parametru σ obu izomerów nitrotoluenu, jak wynika z tabel 2.8.1 – 2.8.7.

2.10.

Opcje programu

Opracowany i zastosowany program komputerowy umożliwia wyznaczenie energii konfiguracyjnej układu, objętości, entalpii, gęstości oraz ich fluktuacji, radialnych funkcji dystrybucji oraz funkcji kątowych zarówno układu jednoskładnikowego jak i mieszaniny dwuskładnikowej przy uwzględnieniu oddziaływań molekularnych w przybliżeniu potencjału Lennarda – Jonesa dla izobaryczno – izotermicznego zespołu Gibbsa. Aplikacja umożliwia przeprowadzenie symulacji w dowolnej temperaturze, przy dowolnym ciśnieniu oraz dla dowolnego stężenia składników. Dane potrzebne do liczenia średnich wartości mogą być zbierane co dowolną liczbę kroków. Po zakończeniu symulacji wszelkie wielkości oraz konfiguracja końcowa zapisywane są do plików. Program posiada opcję przeprowadzenia symulacji dla uogólnionego zespołu Gibbsa (stałe są: ciśnienie, temperatura oraz potencjał chemiczny), lecz w tej rozprawie nie znalazło to zastosowania.

Napisane zostały dwa dodatkowe programy: pierwszy do wyznaczenia parametru g z radialnych funkcji dystrybucji, drugi do ustawienia konfiguracji początkowej jako sieć regularną ściennie centrowaną. Mimo, że stan początkowy nie ma tutaj znaczenia (właściwą symulację można zacząć dopiero gdy układ jest w stanie równowagi termodynamicznej), to dla wszystkich układów pierwszą konfiguracją w wysokiej temperaturze była struktura fcc. Ponadto stworzony został skrypt, który umożliwia przeprowadzenie symulacji chłodząc układ. Układ równoważony jest w wysokiej temperaturze, następnie przeprowadzana jest symulacja właściwa, a konfiguracja końcowa z wyższej temperatury jest konfiguracją początkową dla temperatury niższej. Wszystkie programy napisane zostały w języku Fortran 90 [90, 91]. Do kompilacji użyto kompilatora firmy Intel: Fortran Compiler. Obliczenia przeprowadzane były na komputerach w Zakładzie Fizyki Dielektryków wyposażonych w procesory:

- ❖ 2x AMD Athlon MP 1.6GHz
- ❖ 2x AMD Opteron 2.0GHz

2.11.

Algorytm programu

Poniżej przedstawiono algorytm programu, czyli ciąg czynności potrzebny do wykonania założonego zadania, czyli do przeprowadzenia układu ze stanu początkowego do stanu końcowego [68, 92]. Prezentowany algorytm jest w formie grafu. Znaczenie poszczególnych symboli przedstawiono w tabeli poniżej:

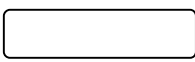

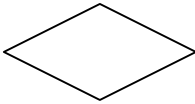
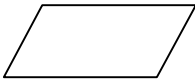


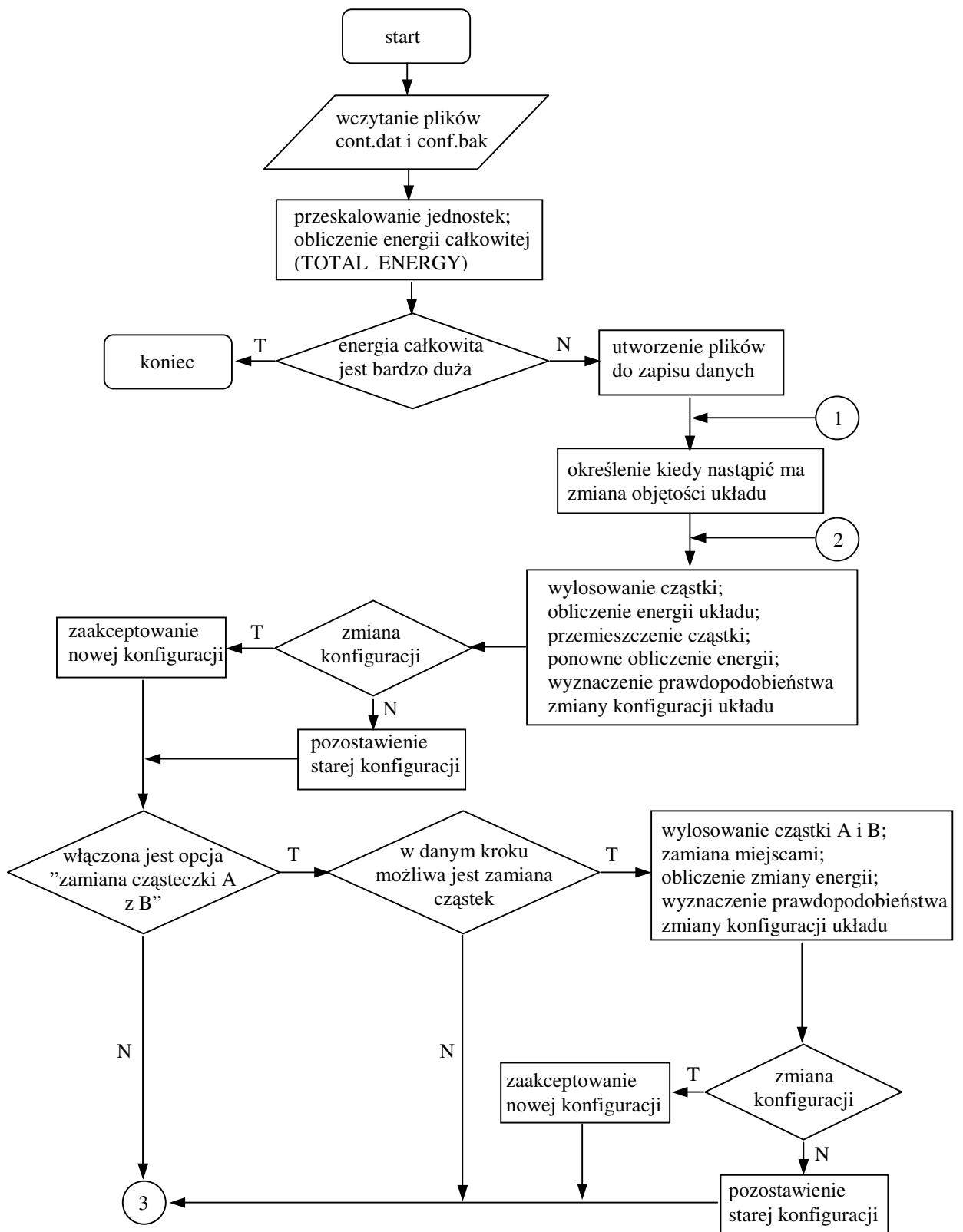
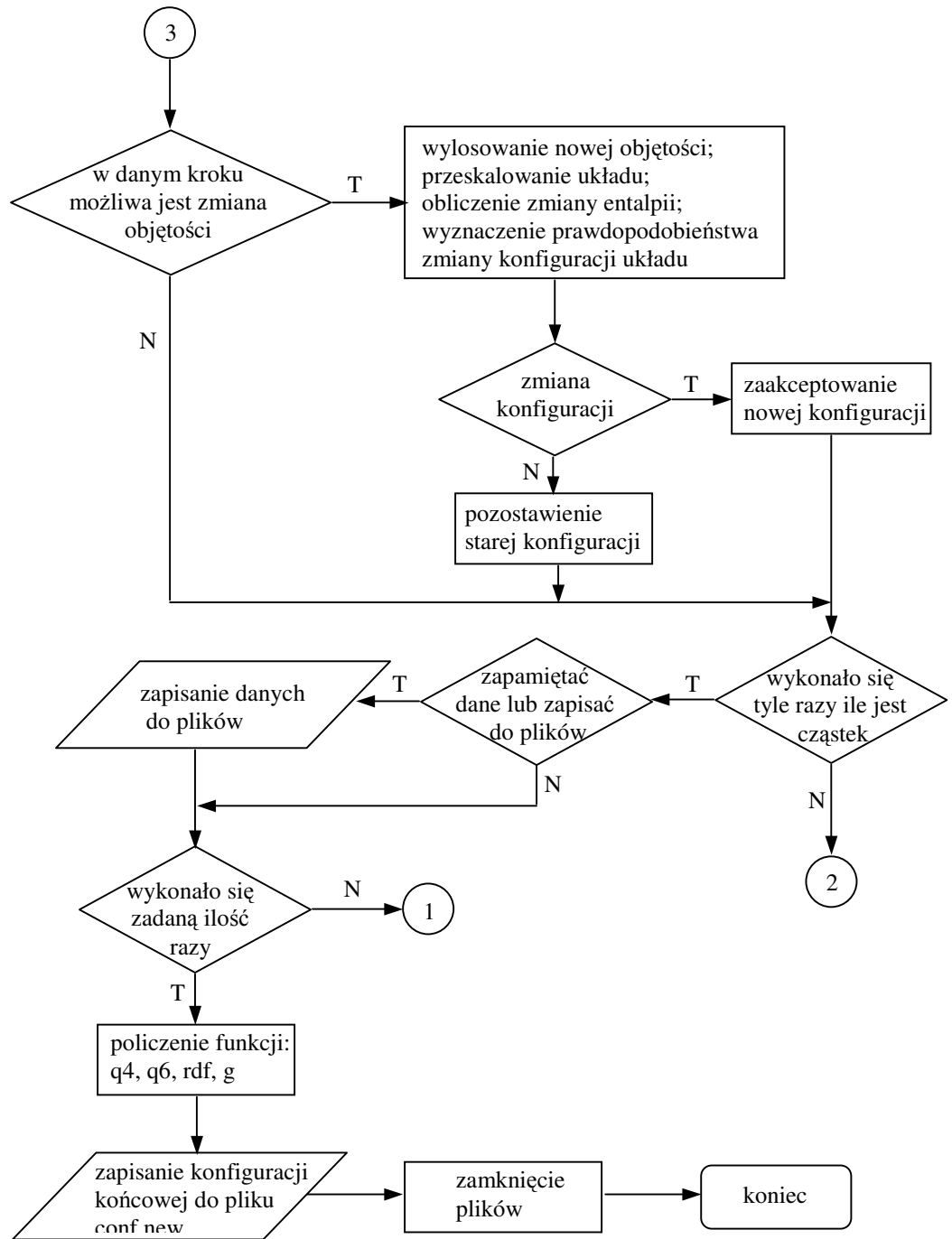
	figura oznaczająca początek lub koniec działania programu
	figura oznaczająca wykonywany proces; w niej umieszczone są wszelkie obliczenia
	figura oznaczająca blok decyzyjny; w niej umieszczone są wszelkie instrukcje warunkowe
	figura oznaczająca wszelkie instrukcje wejścia/wyjścia (np. zapisywanie do pliku)
	figura oznaczająca łącznik stronicowy
	strzałka oznacza logiczne połączenia między blokami

Tabela 2.11.1. Znaczenie symboli użytych w algorytmie.

Algorytm programu przedstawia się następująco:





Rys. 2.11.1. Algorytm programu.

2.12.

Opis plików wejściowych i wyjściowych

Program do poprawnego działania wymaga dwóch plików konfiguracyjnych: conf.bak oraz cont.dat.

❖ conf.bak

W pliku tym znajdują się informacje o całkowitej liczbie cząstek, stężeniu, ziarno do kompilatora liczb pseudolosowych oraz położenie wszystkich cząstek. Plik ten zawiera N+4 linii, gdzie N to całkowita liczba cząstek.

- Pierwsza linia zawiera jeden parametr. Jest to całkowita liczba symulowanych cząstek (typ *integer*)
- Druga linia zawiera dwa parametry: liczbę cząstek pierwszego rodzaju (typ *integer*) oraz liczbę cząstek drugiego rodzaju (typ *integer*)
- Linie od trzeciej do N+2 zawierają cztery parametry: litera identyfikująca rodzaj cząstki (typ *char*) (przydatne przy wizualizacji konfiguracji), współrzędna x położenia cząstki wyrażona w Å (typ *real*), współrzędna y położenia cząstki w Å (typ *real*), współrzędna z położenia cząstki w Å (typ *real*)
- Linia N+3 zawiera jeden parametr: ziarno do generatora liczb pseudolosowych (typ *integer*)
- Linia N+4 zawiera jeden parametr: liczbę określającą długość, w jednostkach σ , ścianki pudełka symulacyjnego (typ *real*)

❖ cont.dat

W pliku tym znajdują się informacje o temperaturze układu, ciśnieniu, liczbie kroków MC oraz o parametrach Lennarda – Jonesa składników. Plik ten zawiera 6 linii.

- Pierwsza linia zawiera jeden parametr, który określa rodzaj symulacji: 0 oznacza symulację w izobaryczno – izotermicznym zespole Gibbsa, 1 oznacza symulację w uogólnionym zespole Gibbsa, 2 oznacza symulację w izobaryczno – izotermicznym zespole Gibbsa z włączoną opcją symetrycznej zamiany cząsteczek (przyspiesza równoważenie układu)
- Druga linia zawiera trzy parametry: temperaturę układu w jednostkach zredukowanych (typ *real*), ciśnienie układu w jednostkach zredukowanych (typ *real*), początkowe stężenie układu (typ *real*) – potrzebne tylko wtedy, gdy w linii pierwszej wpisana jest opcja 1
- Trzecia linia zawiera jeden parametr – długość symulacji wyrażoną w krokach MC (domyślnie połowa tych kroków przeznaczona jest na równoważenie układu)
- Czwarta linia zawiera dwa parametry: parametr σ , wyrażony w Å, dla składnika pierwszego (typ *integer*), parametr ϵ/k , w Kelvinach, również dla składnika pierwszego (typ *real*)
- Piąta linia zawiera dwa parametry: parametr σ , w Å, dla oddziaływania typu A-B (typ *integer*), parametr ϵ/k , w Kelvinach, również dla oddziaływania typu A-B (typ *real*)
- Szósta linia zawiera dwa parametry: parametr σ , w Å, dla składnika drugiego (typ *integer*), parametr ϵ/k , w Kelvinach, również dla składnika drugiego (typ *real*)

Program w trakcie oraz po zakończeniu działania generuje cztery pliki: conf.new, char.tem, pcgr.dat, q6.dat.

❖ conf.new

W pliku tym zapisana jest konfiguracja końcowa. Struktura tego pliku jest identyczna jak pliku conf.bak

❖ char.tem

W pliku tym zapisane są objętość, gęstość, energia konfiguracyjna, entalpia oraz stężenie. Dane są zbierane w trakcie trwania symulacji. Plik ten zawiera n linii, gdzie n jest długością symulacji wyrażoną w krokach MC. Każda linia zawiera te same sześć parametrów: krok MC (typ *integer*), objętość układu w jednostce σ^3 (typ *real*), gęstość układu w jednostce σ^{-3} (typ *real*), energia konfiguracyjna

przypadająca na jedną cząsteczkę w jednostce ε (typ *real*), entalpia na jedną cząsteczkę w jednostce ε (typ *real*), stężenie układu (typ *real*)

❖ pcgr.dat

W pliku tym zapisane są dane potrzebne do wyznaczenia radialnych funkcji dystrybucji. Składa się z pięciuset linii. Każda linia zawiera te same cztery parametry: odległość między cząstkami, wyrażona w jednostce σ (typ *real*), wartość radialnej funkcji dystrybucji pomiędzy cząstkami A-A dla danej odległości (typ *real*), wartość radialnej funkcji dystrybucji pomiędzy cząstkami A-B dla danej odległości (typ *real*), wartość radialnej funkcji dystrybucji pomiędzy cząstkami B-B dla danej odległości (typ *real*)

❖ q6.dat

W pliku tym zawarte są informacje potrzebne do wyznaczenia funkcji kątowych Q4 oraz Q6. Plik ten zawiera $n/10$ linii, gdzie n oznacza długość symulacji wyrażoną w krokach MC. Każda linia zawiera te same dziewięć parametrów: krok MC (typ *integer*), wartość funkcji Q6 pomiędzy składnikami A-A (typ *real*), wartość funkcji Q6 pomiędzy składnikami A-B (typ *real*), wartość funkcji Q6 pomiędzy składnikami B-B (typ *real*), wartość funkcji Q6 w całym układzie (typ *real*), wartość funkcji Q4 pomiędzy składnikami A-A (typ *real*), wartość funkcji Q4 pomiędzy składnikami A-B (typ *real*), wartość funkcji Q4 pomiędzy składnikami B-B (typ *real*), wartość funkcji Q4 w całym układzie (typ *real*).

2.13.

Generator liczb pseudolosowych

Zastosowana metoda MC oparta jest metodą stochastyczną, opartą na liczbach losowych. Bardzo ważnym jej elementem jest generator liczb pseudolosowych. Przykładem wpływu jakości liczb losowych mogą być wyniki symulacji MC pewnej grupy badawczej [93-95]. Ich wyniki wskazywały, że przy pewnych rozmiarach układy zachowują się zupełnie inaczej niż przy innych. Okazało się, że wpływ na wyniki miał użyty generator liczb losowych. Idealnym generatorem liczb losowych (0 lub 1) jest rzut monetą. Zarówno wypadnięcie orła jak i reszki występuje z jednakowym prawdopodobieństwem wynoszącym 50%. Istnieją różne sposoby przeniesienia idealnego generatora liczb losowych w informatyce (oparte np. na rozpadzie promieniotwórczym, szumach w układach elektronicznych czy też na aktualnej dacie systemowej), lecz w zastosowaniach do fizyki komputerowej generator musi posiadać następujące cechy [68]:

- ❖ Dobre własności statystyczne – jest to najbardziej pożądana cecha generatora. W przypadku generatora o rozkładzie jednostajnym każda liczba powinna być generowana z równym prawdopodobieństwem (podobnie jak rzut monetą) oraz korelacja pomiędzy kolejnymi wylosowanymi liczbami powinna być zerowa.
- ❖ Odpowiednia wydajność – chodzi o wydajność obliczeniową generatora. Przy długości symulacji rzędu 10^6 MCS, dla tysiąca cząsteczek generator używany jest ok. 10^{10} razy, czyli generuje ok. 10^{10} liczb. Obliczenie pojedynczej liczby musi być bardzo szybkie. Oznacza to, że generator powinien być bardzo szybki w czasie.
- ❖ Długi okres – stosowane w symulacjach generatory nie tworzą ciągu liczb losowych, lecz sekwencje liczb pseudolosowych. Obecne generatory generują liczby z relacji rekurencyjnych wykorzystując funkcje modulo. Oznacza to, że ciąg generowanych liczb powtarza się co pewien okres czasu. Cykl ten musi być

na tyle długi, aby umożliwił uzyskanie potrzebnej ilości liczb przed zakończeniem symulacji.

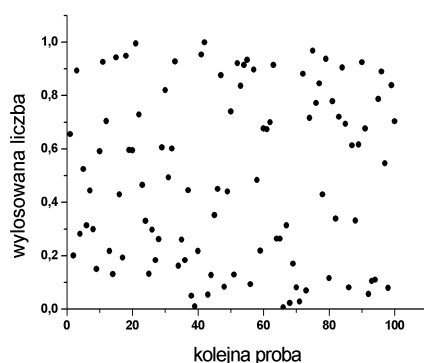
- ❖ Odtwarzalność – ta cecha dyskwalifikuje generatory liczb losowych (np. oparte na szumach w układach elektronicznych). Jeżeli generator tworzy odmienne ciągi przy każdym przebiegu, to wpływ zmian w algorytmie jest bardzo trudny do oszacowania. Generator, rozpoczynając od pewnej liczby startowej (tzw. ziarna), powinien, w sposób deterministyczny, za każdym razem dawać taki sam ciąg liczb losowych. Ciąg ten jest zawsze taki sam dla danego ziarna. Dlatego mówimy o liczbach pseudolosowych.

W niniejszej rozprawie zastosowano generator „ran2” w wersji 1.0. Jest to darmowy generator liczb pseudolosowych, który spełnia powyższe warunki. Na podstawie jednej wejściowej liczby całkowitej (ziarno) tworzy on bardzo długi ciąg liczb rzeczywistych z zakresu (0,1). Kod źródłowy został napisany przez Sarę Benlloch z Institut für Astronomie und Astrophysik [96].

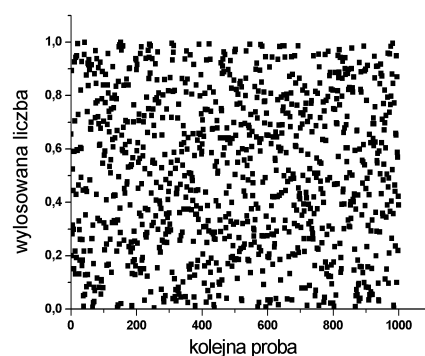
Istnieją pewne testy, sprawdzające, czy generator spełnia powyższe kryteria.

Pierwszy test sprawdza czy rozkład liczb generowanych przez generator jest równomierny. Na rys. 2.3.1 zaprezentowano dwa wykresy „wylosowana liczba” względem „kolejna próba” dla 100 oraz 1000 losowań dla użytego generatora:

a)



b)

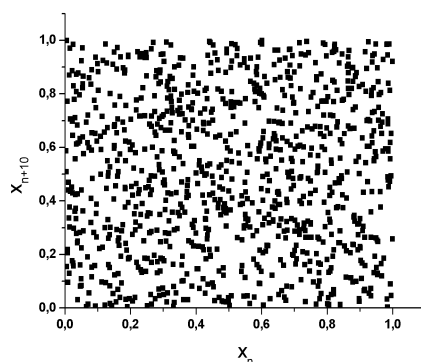


Rys. 2.13.1. Test rozkładu generatora liczb pseudolosowych a) dla 100 losowań, b) dla 1000 losowań.

Jak wcześniej wspomniano, niezależnie od liczby losowań rozkład powinien być równomierny. Oznacza to, że powierzchnia wykresu „wylosowana liczba” od

„kolejnego losowania” powinna być równomiernie pokryta punktami. Z rys. 2.13.1 widać, że w rzeczywistości tak jest.

Do sprawdzenia, czy pomiędzy kolejnymi generowanymi liczbami nie ma korelacji służy kolejny test. Spośród wygenerowanych liczb należy wziąć pary składające się z liczby wylosowanej po n krokach (x_n) oraz liczby wylosowanej po $n+k$ krokach (x_{n+k}), gdzie k jest dowolną liczbą całkowitą [97]. Na rys. 2.13.2 przedstawiono wykres x_{n+k} względem x_n , dla $k=10$ dla 1000 losowań:



Rys.2.13.2. Test korelacji generatora liczb pseudolosowych dla 1000 losowań.

Dobry generator powinien dawać punkty o dużej równomierności rozkładu dla dowolnego k . Dla złego generatora punkty układają się w regularne wzory, np. paski [97]. Uzyskany rozkład nie wykazuje widocznych niejednorodności.

Do sprawdzenia wydajności generatora przeprowadzono kolejny test. Na komputerze, na którym były przeprowadzane obliczenia, zmierzono liczbę losowań liczb z zakresu $(0,1)$ w okresie jednej minuty. Okazało się, że generator ten jest w stanie wygenerować $2,2 \cdot 10^9$ liczb na minutę. Jest więc bardzo wydajny.

Rozdział 3

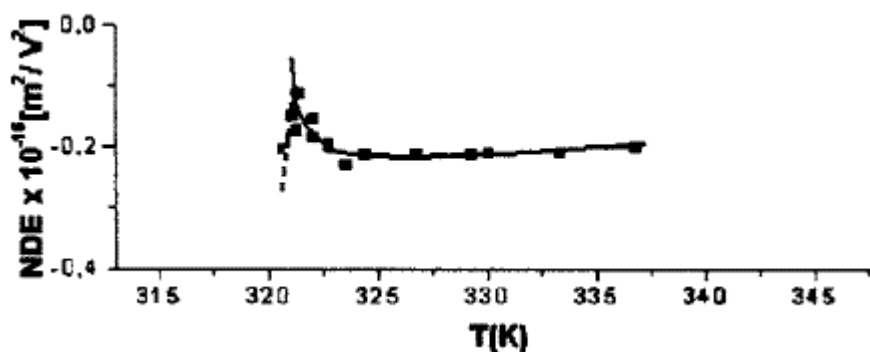
Analiza uzyskanych wyników

3.1.

Nitrobenzen - cyklododekan

Pierwszym układem badanym przedstawionymi technikami był układ nitrobenzen – cyklododekan.

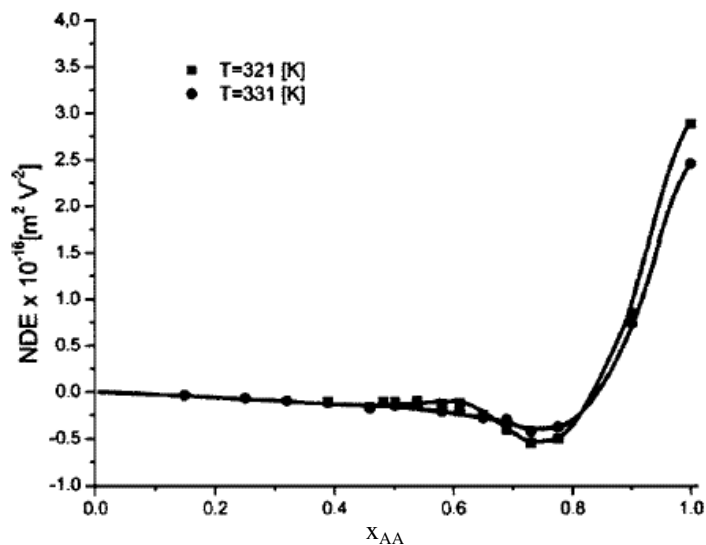
Badania eksperymentalne mieszanin nitrobenzenu z cykloalkanami o liczbie węgli w cząstce $n < 12$ wykazały, że są to klasyczne mieszaniny krytyczne z obserwowanym zjawiskiem separacji faz [46, 98]. Układ nitrobenzen – cyklododekan, jak wykazały badania eksperymentalne [46], jest natomiast układem z ukrytym punktem krytycznym. Poniższy rysunek przedstawia zależność NDE w funkcji temperatury dla stężenia $x_{AA}=0,61$ (stężenie składnika dipolowego).



Rys. 3.1.1. NDE w funkcji T dla mieszaniny nitrobenzen – cyklododekan dla stężenia $x_{AA}=0.61$ [46].

Widać, że wraz z obniżaniem temperatury, wartość NDE rośnie. Wzrost ten związany jest ze zmianami strukturalnymi w układzie spowodowanymi pojawianiem się fluktuacji krytycznych. Stosunkowo mały wzrost NDE w niższych temperaturach wskazuje, że ukryty punkt krytyczny znajdować się może w temperaturze dużo niższej niż 321[K]. Spadek NDE w okolicy temperatury 320[K] związany jest z zakrzepnięciem mieszaniny, gdy polaryzacja orientacyjna układu zanika.

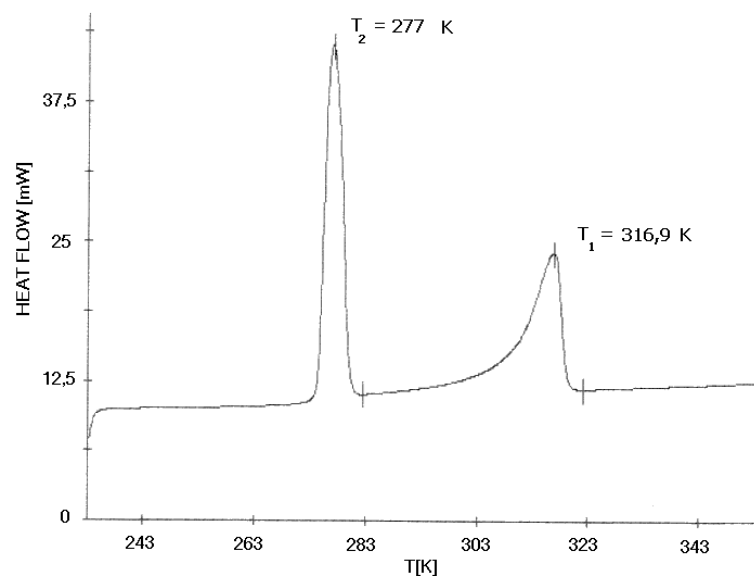
Na rysunku 3.1.2 przedstawiono zależność NDE w funkcji stężenia w różnych temperaturach dla tej mieszaniny [47].



Rys. 3.1.2. NDE w funkcji stężenia dla mieszaniny nitrobenzen – cyklododekan dla dwóch temperatur [46].

Jak wynika z rys. 3.1.2 w temperaturze 321[K], w zakresie stężeń x_{AA} od 0,5 do 0,7, wartość NDE wzrasta w sposób typowy dla dalekich efektów przedkrytycznych [2-4] obserwowanych w temperaturach bardzo odległych od T_c . Największy wzrost NDE obserwowany jest dla stężenia $x_{AA}=0,61$, które jest hipotetycznym stężeniem krytycznym mieszaniny [47].

Temperatura krzepnięcia mieszaniny dla stężenia $x_{AA}=0,61$ oszacowana została za pomocą metody różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Metoda DSC pozwala wykryć przejścia fazowe poprzez rejestrację ciepła przemiany fazowej wydzielanego, bądź pochłanianego przez badaną próbkę. Na rys. 3.1.3 przedstawiono wykres DSC dla hipotetycznego stężenia krytycznego $x_{AA}=0,61$ badanego układu [47]:



Rys. 3.1.3. Wykres DSC mieszaniny nitrobenzen – cyklododekan dla stężenia $x_{AA}=0,61$ [47].

Dwa piki widoczne dla temperatur $T_1=316,9[\text{K}]$ oraz $T_2=277[\text{K}]$ związane są z istnieniem dwóch przejść fazowych pierwszego rodzaju. Temperatura T_1 związana jest z topnieniem cyklododekanu – składnika o wyższej temperaturze topnienia, natomiast temperatura T_2 związana jest z krzepnięciem mieszaniny. Różnica tych dwóch temperatur, wynosząca ok. $40[\text{K}]$, tłumaczy obserwowany relatywnie mały wzrost NDE. Hipotetyczna temperatura krytyczna tej mieszaniny może być bowiem znacznie niższa niż $320[\text{K}]$.

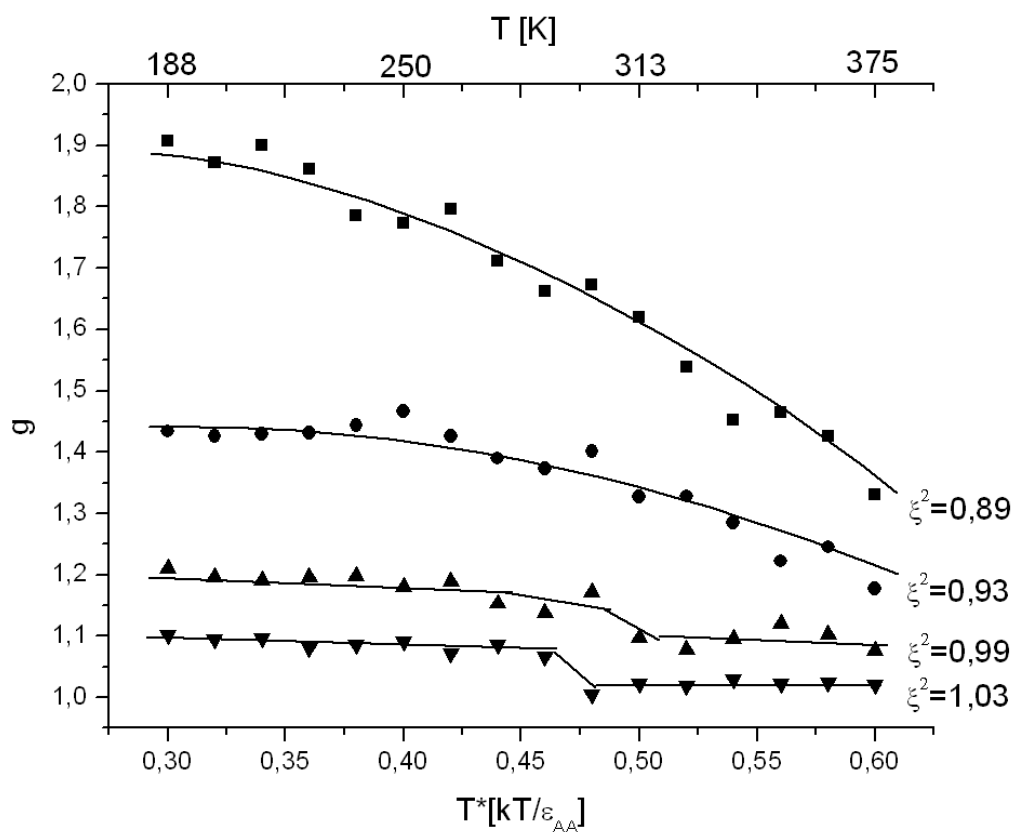
Dla opisu termodynamicznych własności tego układu wyznaczono jego energię konfiguracyjną, objętość, entalpię, gęstość oraz ich fluktuacje, radialne funkcje dystrybucji oraz funkcje kątowe dla temperatur od $188[\text{K}]$ do $375[\text{K}]$. Z parametrów potencjału Lennarda – Jonesa dla składników tej mieszaniny [1] wynika, że parametr ε_{AB}/k przyjmuje wartość $607[\text{K}]$ gdy pominię się moment dipolowy nitrobenzenu, czyli gdy zastosuje się zasadę Lorentza – Berthelota (równanie 2.1.18). Uwzględnienie momentu dipolowego nitrobenzenu (równania 2.1.22 oraz 2.1.23) daje wartość $\varepsilon_{AB}/k=625[\text{K}]$ (czyli parametr $\xi^2=1,03$). Parametr σ_{AB} przyjmuje wartość $6,31[\text{\AA}]$, bez względu czy stosuje się zasadę Lorentza – Berthelota (równanie 2.1.17), czy uwzględnia się moment dipolowy (równanie 2.1.21), ponieważ $\xi^{-1/6}=1,00$.

Wszelkie dane liczbowe dotyczące wartości parametrów Lennarda – Jonesa tej mieszaniny zamieszczone zostały w rozdziale 2.8. Stężenie odpowiadało eksperymentalnemu stężeniu krytycznemu mieszaniny i wynosiło $x_{AA}=0,61$ [1, 47]

(stężenie składnika dipolowego). W celu sprawdzenia poprawności metody, model stosowano dla 15 różnych wartości parametru ϵ_{AB}/k (od 546[K] do 631[K], co odpowiada zakresowi ξ^2 od 0,90 do 1,04). Dla każdej wartości ϵ_{AB}/k , wielkość σ_{AB} była stała i wynosiła 6,31[Å].

W symulacji stosowano technikę chłodzenia. Oznacza to, że konfiguracja końcowa dla temperatury wyższej była konfiguracją początkową dla temperatury niższej. Dla każdej temperatury układ równoważono przez 10^6 MCS (Monte – Carlo steps), następnie obliczenia wykonywano przez kolejne 10^6 MCS.

Rysunek 3.1.4. przedstawia temperaturową zależność wyznaczonego dla tego układu parametru g , będącego miarą wielkości formujących się klastrów molekularnych, dla czterech różnych wartości parametru ξ^2 .

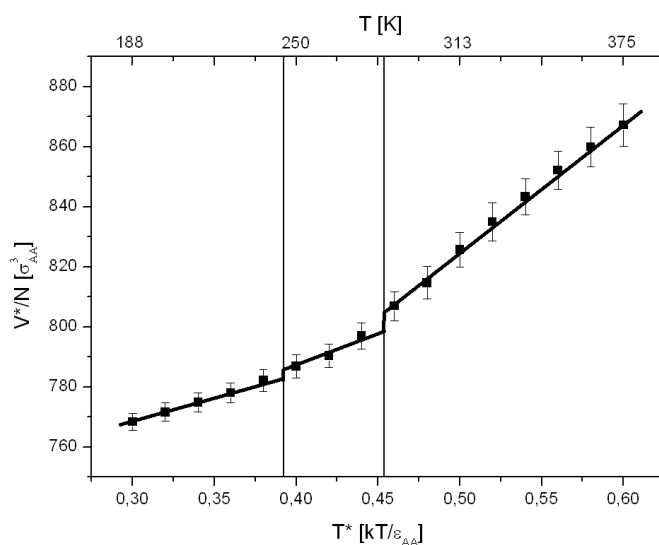


Rys. 3.1.4. g w funkcji T dla czterech różnych wartości ξ^2 .

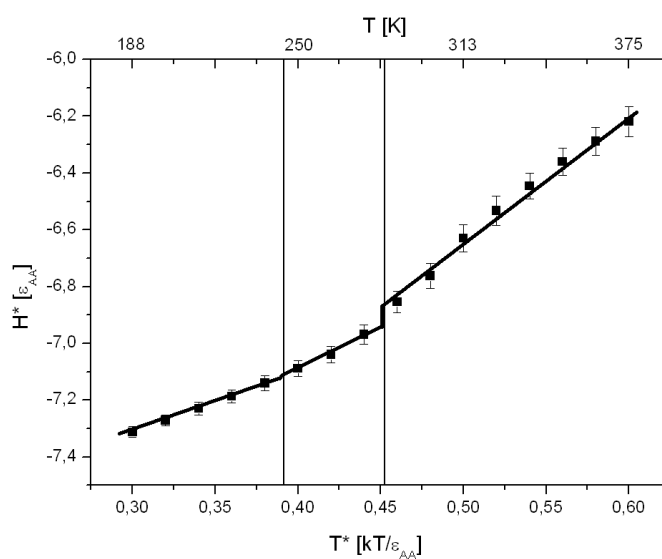
Z rysunku wynika, że dla $\xi^2=1,03$, w wysokich temperaturach, parametr g przyjmuje wartość 1. Oznacza to, że w układzie klasterów molekularnych nie istnieją, a sam układ nie ma tendencji do separacji faz [81-83]. Poniżej temperatury 300[K] wartość g wzrasta do ok. 1.1. Takie zachowanie wskazuje, że w układzie formują się klasterów molekularnych

[81-83] które rosną wraz z obniżaniem się temperatury. Poniżej temperatury 288[K] wartość g stabilizuje się i pozostaje stała. Oznacza to, że wzrost klastrów molekularnych zostaje zatrzymany w temperaturze 288[K]. Dla pozostałych wartości ξ^2 układ klasteryzuje już w bardzo wysokich temperaturach, co jest niezgodne z wynikami eksperymentu [47]. Przyjęcie parametru $\xi^2=1,03$ najlepiej charakteryzuje obserwowane eksperymentalnie zależności. Oznacza to, że zaproponowany model uwzględniający moment dipolowy nitrobenzenu jest słuszny.

Na rysunkach 3.1.5 oraz 3.1.6 przedstawiono zależności objętości (V) oraz entalpii (H) w funkcji temperatury dla wartości $\xi^2=1,03$.



Rys. 3.1.5. Zredukowana energia konfiguracyjna w funkcji temperatury.



Rys. 3.1.6. Zredukowana entalpia w funkcji temperatury.

Dla obydwóch funkcji widać wyraźny skok mierzonej wartości w temperaturze 288[K]. Oznacza to, że układ przechodzi ze stanu ciekłego w fazę stałą. Tłumaczy to ustabilizowanie wzrostu parametru g w tej temperaturze, związane z zakrzepnięciem układu. Parametr g , wraz z obniżaniem temperatury, nie może dalej rosnąć gdyż układ krzepnie. Wzrost formujących się klastrów zostaje zatrzymany przez zakrzepnięcie układu.

Badania wykonane metodą symulacji Monte – Carlo wykazały dobrą zbieżność wyników z wynikami uzyskanymi za pomocą eksperymentów NDE oraz DSC. Analiza funkcji $g(T)$ oraz zależności $V^*(T)$ i $H^*(T)$ potwierdziła przewidywane istnienie ukrytego punktu krytycznego poniżej temperatury krzepnięcia mieszaniny. Najlepszy opis zjawiska uzyskano dla parametru $\xi^2=1,03$. Wartość ta odpowiada modelowi uwzględniającemu moment dipolowy nitrobenzenu. Otrzymana wartość temperatury krzepnięcia ($T=288[K]$) różni się od temperatury rzeczywistej ($T=320[K]$) o około 10%. Zbieżność wyników jak i charakter funkcji g sugerują, że zaproponowany potencjał oraz metoda nadają się do badań i charakteryzacji układów z ukrytym punktem krytycznym.

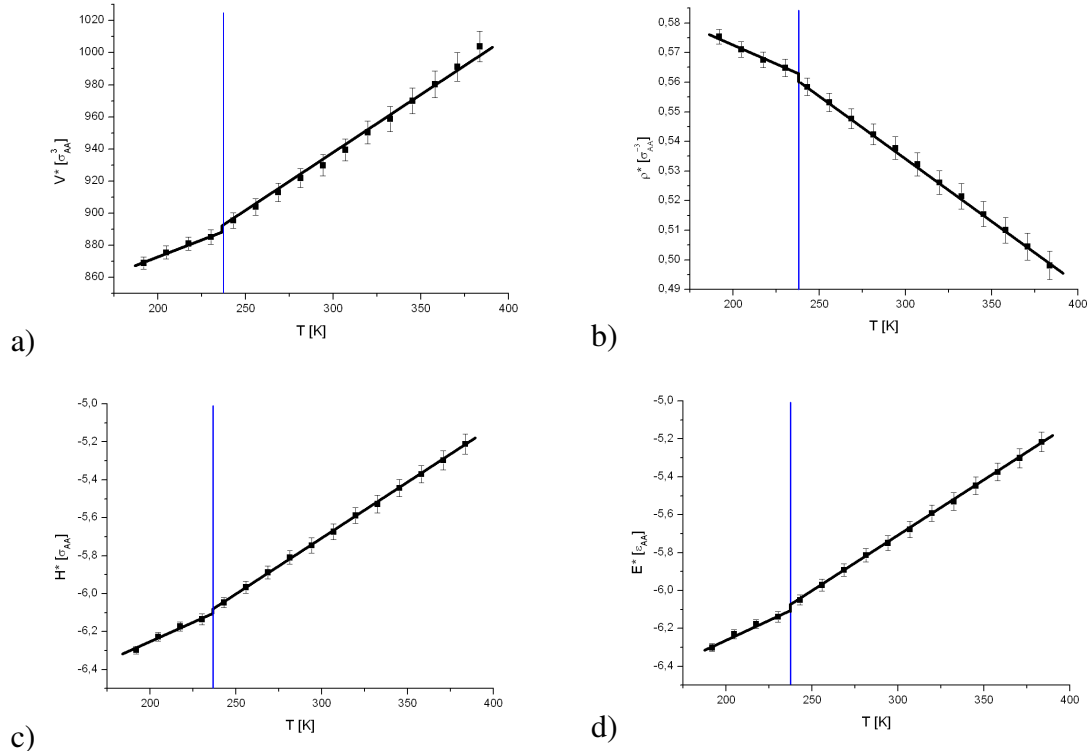
3.2.

m-Nitrotoluen - dekan

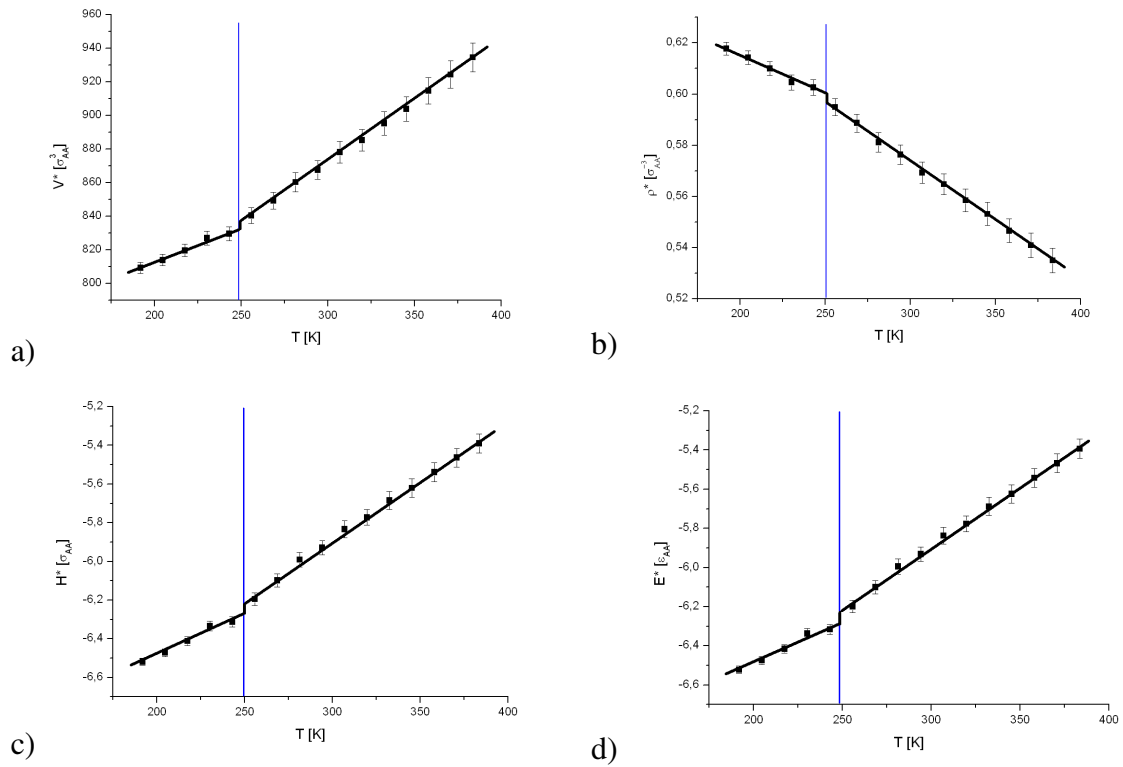
Podobne badania wykonano dla innego układu, który wykazuje istnienie ukrytego punktu krytycznego: mieszaniny m-nitrotoluen – dekan [1, 99].

Układ ten zbadany był w szerokim zakresie stężeń (od $x_{AA}=0,2$ do $x_{AA}=0,8$ – stężenie składnika dipolowego) oraz temperatur (od 192[K] do 384[K]). W celu sprawdzenia wpływu wielkości pudełka symulacyjnego na zachowanie się mieszaniny symulacje wykonano dla czterech wielkości układu. Otrzymane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi metodami eksperymentalnymi. Do obliczeń przyjęto wartości parametru ξ^2 odpowiadające oddziaływaniu uwzględniającemu moment dipolowy nitrotoluenu (dokładne wartości zamieszczono w tabeli 2.8.3) .

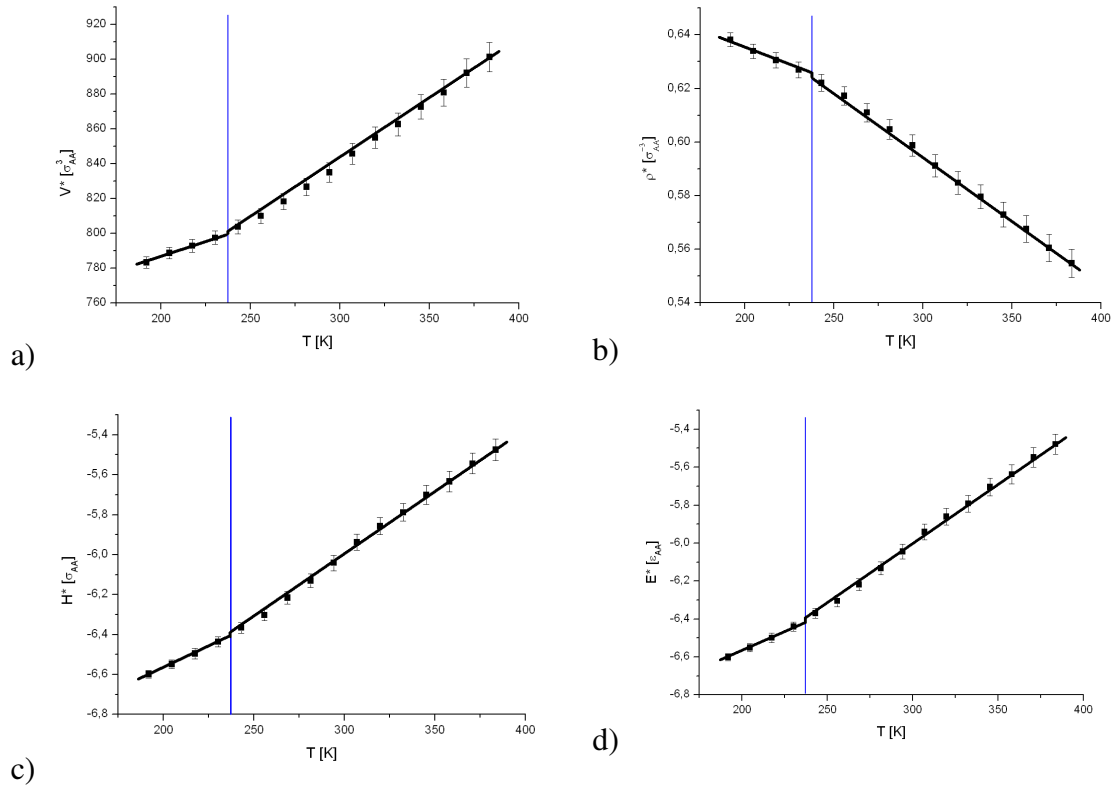
Na rysunkach 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5, 3.2.6, 3.2.7 przedstawiono temperaturowe zależności objętości, gęstości, entalpii oraz energii konfiguracyjnej układu dla stężeń o zakresie od $x_{AA}=0,30$ do $x_{AA}=0,80$ dla 500 molekuł.



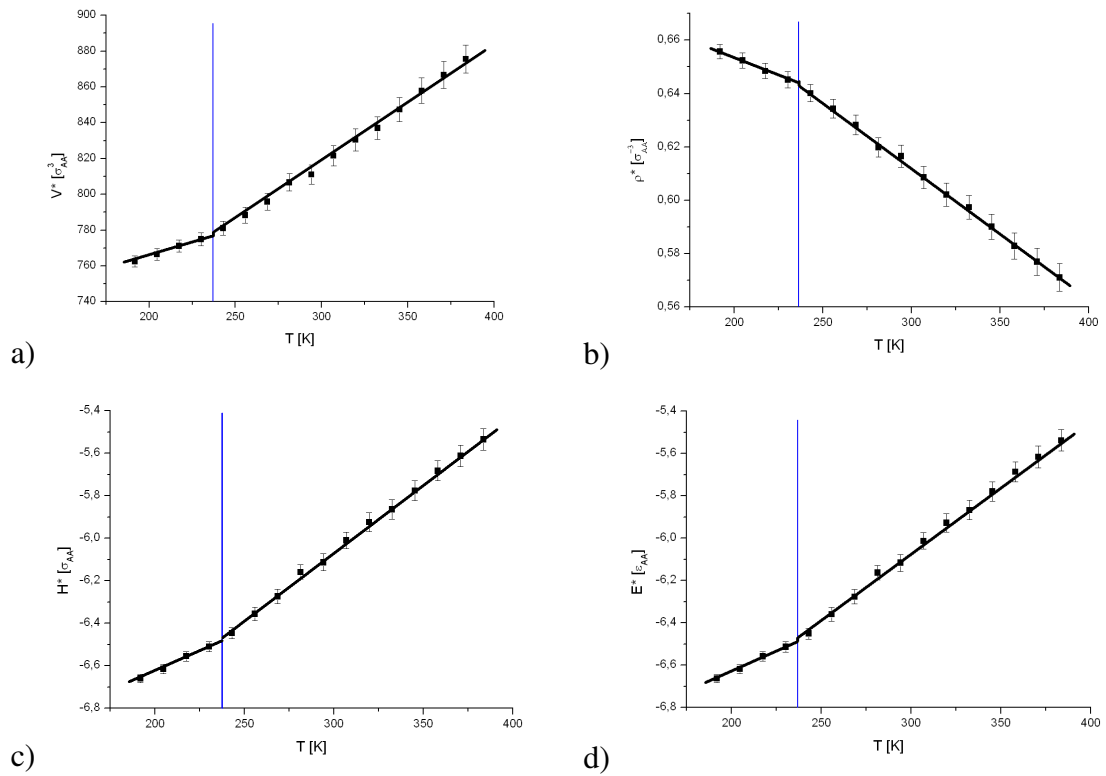
Rys. 3.2.1. Zależności temperaturowe a) objętości, b) gęstości, c) entalpii oraz d) energii konfiguracyjnej układu m-nitrotoluen – dekan dla stężenia $x_{AA}=0,30$ dla 500 molekuł.



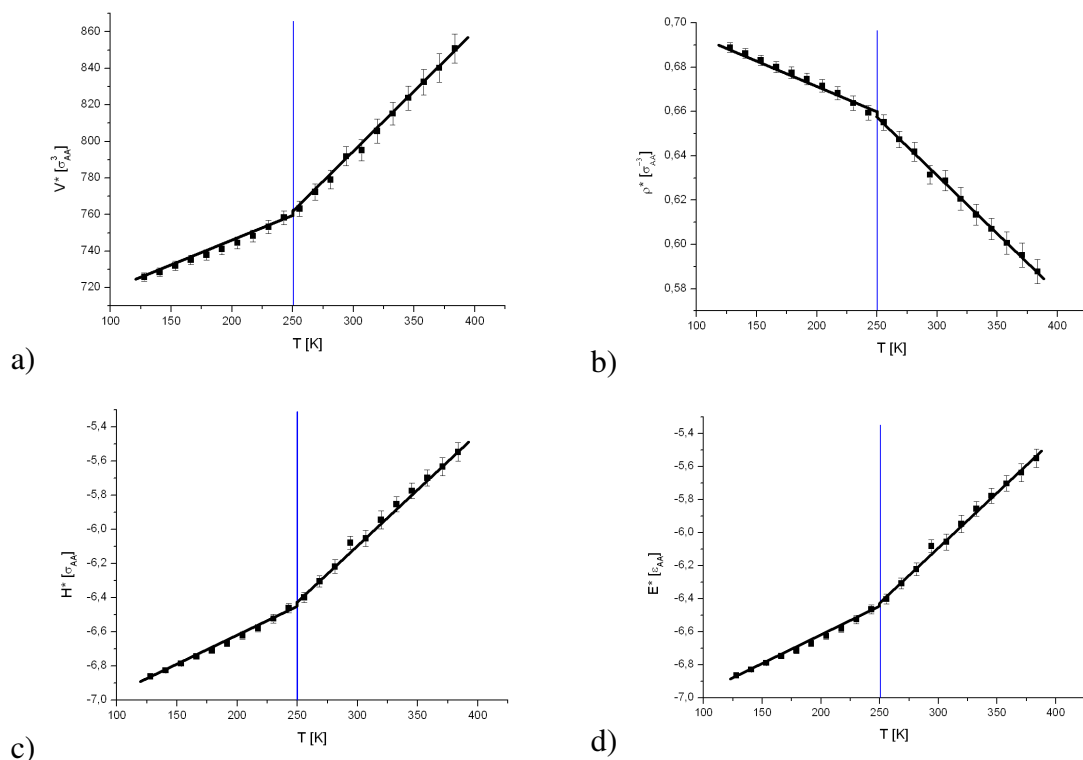
Rys. 3.2.2. Zależności temperaturowe a) objętości, b) gęstości, c) entalpii oraz d) energii konfiguracyjnej układu m-nitrotoluen – dekan dla stężenia $x_{AA}=0,40$ dla 500 molekuł.



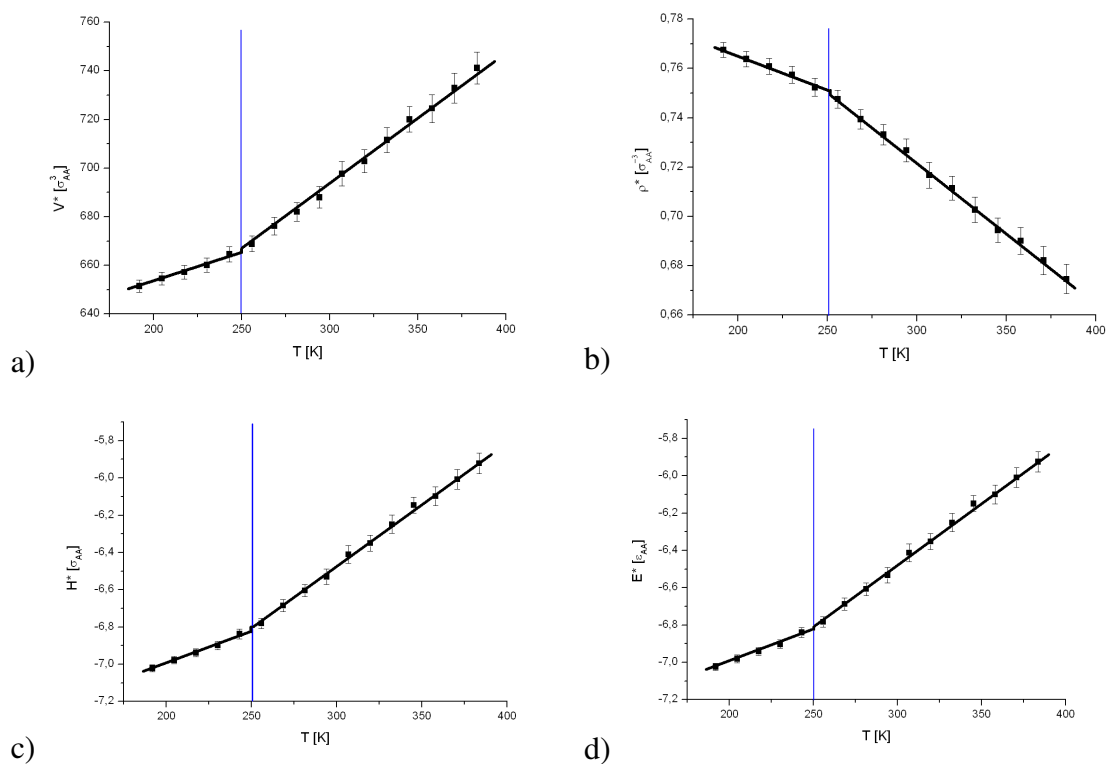
Rys. 3.2.3. Zależności temperaturowe a) objętości, b) gęstości, c) entalpii oraz d) energii konfiguracyjnej układu *m*-nitrotoluen – dekan dla stężenia $x_{AA}=0,45$ dla 500 molekuł.



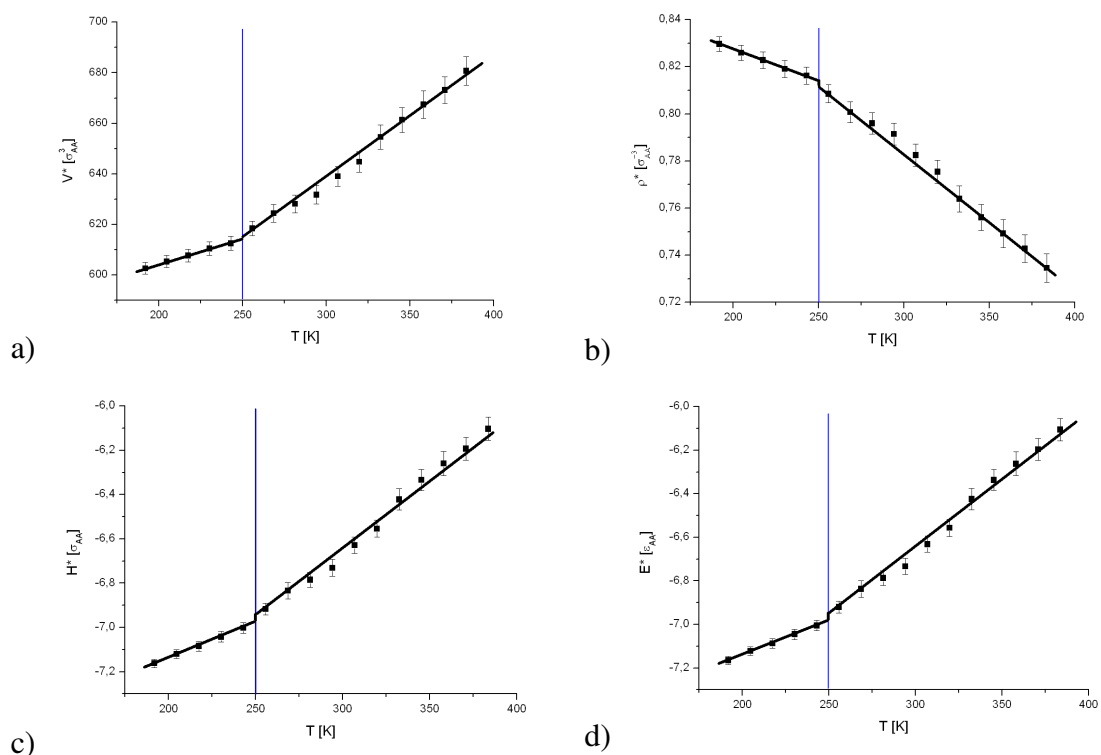
Rys. 3.2.4. Zależności temperaturowe a) objętości, b) gęstości, c) entalpii oraz d) energii konfiguracyjnej układu *m*-nitrotoluen – dekan dla stężenia $x_{AA}=0,50$ dla 500 molekuł.



Rys. 3.2.5. Zależności temperaturowe a) objętości, b) gęstości, c) entalpii oraz d) energii konfiguracyjnej układu m-nitrotoluen – dekan dla stężenia $x_{AA}=0,54$ dla 500 molekuł.



Rys. 3.2.6. Zależności temperaturowe a) objętości, b) gęstości, c) entalpii oraz d) energii konfiguracyjnej układu m-nitrotoluen – dekan dla stężenia $x_{AA}=0,70$ dla 500 molekuł.



Rys. 3.2.7. Zależności temperaturowe a) objętości, b) gęstości, c) entalpii oraz d) energii konfiguracyjnej układu m-nitrotoluen – dekan dla stężenia $x_{AA}=0,80$ dla 500 molekuł.

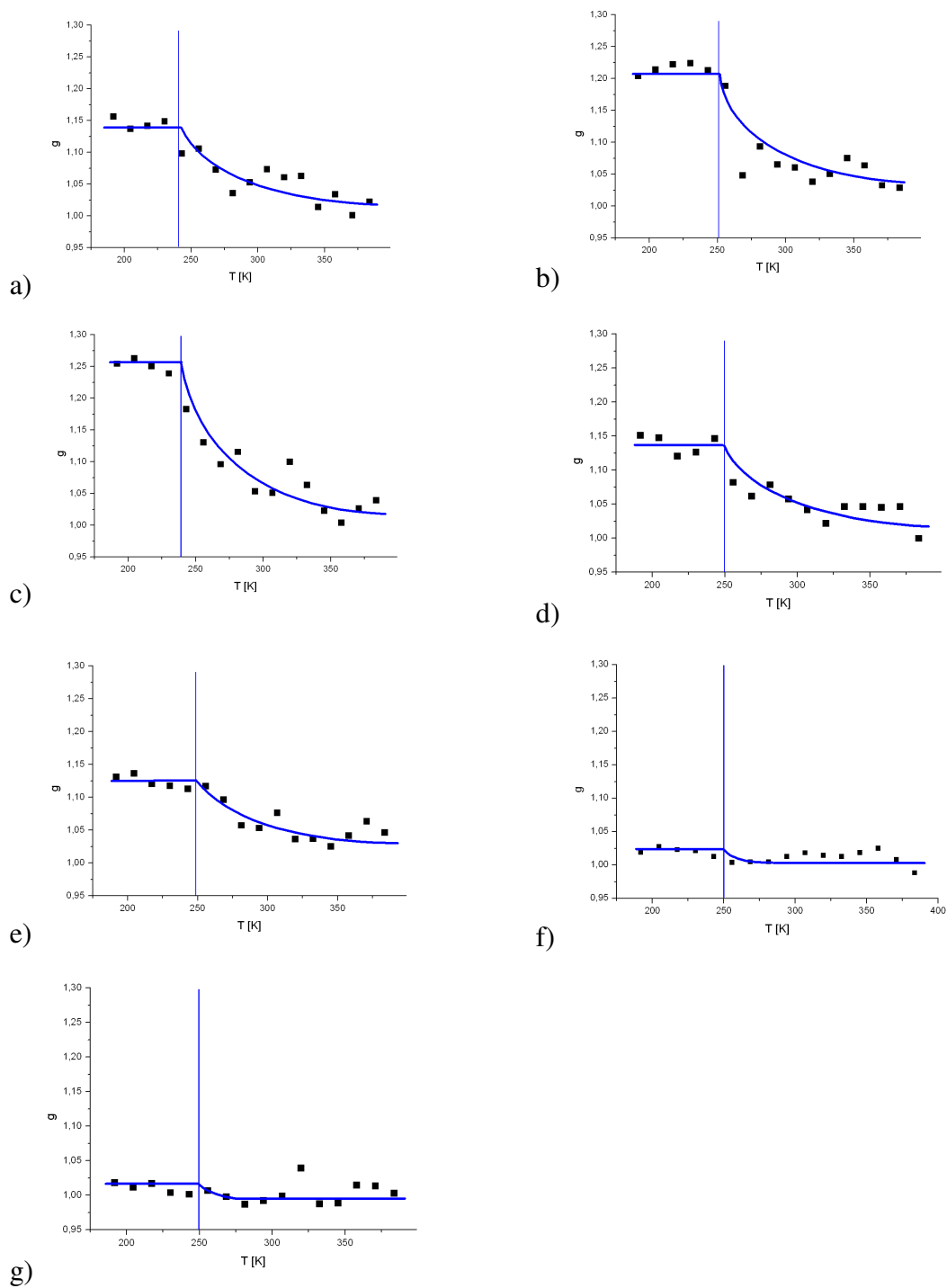
Obserwowana na wykresach skokowa zmiana temperaturowa przedstawionych zmiennych identyfikowana jest z temperaturą przejścia fazowego ciec – ciało stałe. Tabela 3.2.1 przedstawia wartości temperatur przejść dla odpowiednich stężeń.

stężenie (ułamek molowy składnika dipolowego)	T_F [K]
0,30	240
0,40	250
0,45	240
0,50	240
0,54	250
0,70	250
0,80	250

Tabela 3.2.1. Stężenia oraz odpowiadające im temperatury przejść ciec – ciało stałe.

Dla wszystkich stężeń zidentyfikowano przejście fazowe ciecz – ciało stałe w okolicy temperatur 240[K] – 250[K].

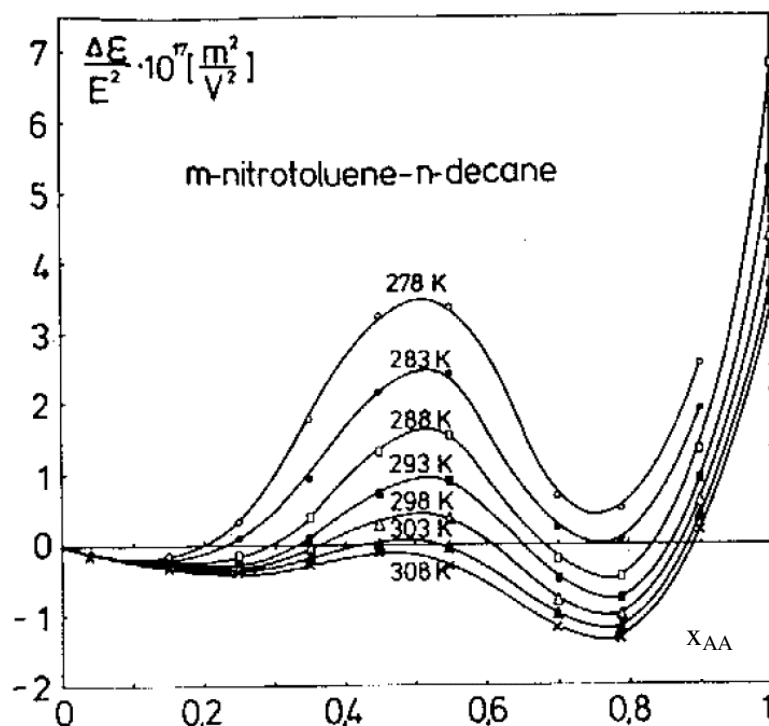
W celu analizy zjawiska klasteryzacji układu zbadano zachowanie się parametru g w funkcji temperatury. Rysunek 3.2.8 prezentuje temperaturową zależność parametru g dla wszystkich badanych stężeń:



Rys. 3.2.8. Zależności temperaturowe funkcji g dla stężeń: a) $x_{AA}=0,30$, b) $x_{AA}=0,40$, c) $x_{AA}=0,45$, d) $x_{AA}=0,50$, e) $x_{AA}=0,54$, f) $x_{AA}=0,70$, g) $x_{AA}=0,80$ układu *m*-nitrotoluen – dekan dla stężenia dla 500 molekuł.

Jak wynika z rys. 3.2.8 dla wszystkich stężeń funkcja $g(T)$ zachowuje się podobnie. Dla wysokich temperatur, dla wszystkich stężeń, $g \approx 1,0$. Podczas obniżania temperatury, g rośnie, lecz tylko do pewnej temperatury. W temperaturze odpowiadającej temperaturze krzepnięcia obserwuje się stabilizację funkcji $g(T)$. Ponadto temperatura krzepnięcia układu obserwowana jako temperatura stabilizacji funkcji $g(T)$ odpowiada temperaturze przejścia I rodzaju obserwowaną w tych stężeniach jako zmianę objętości i entalpii układu (rys. 3.2.1 – 3.2.7).

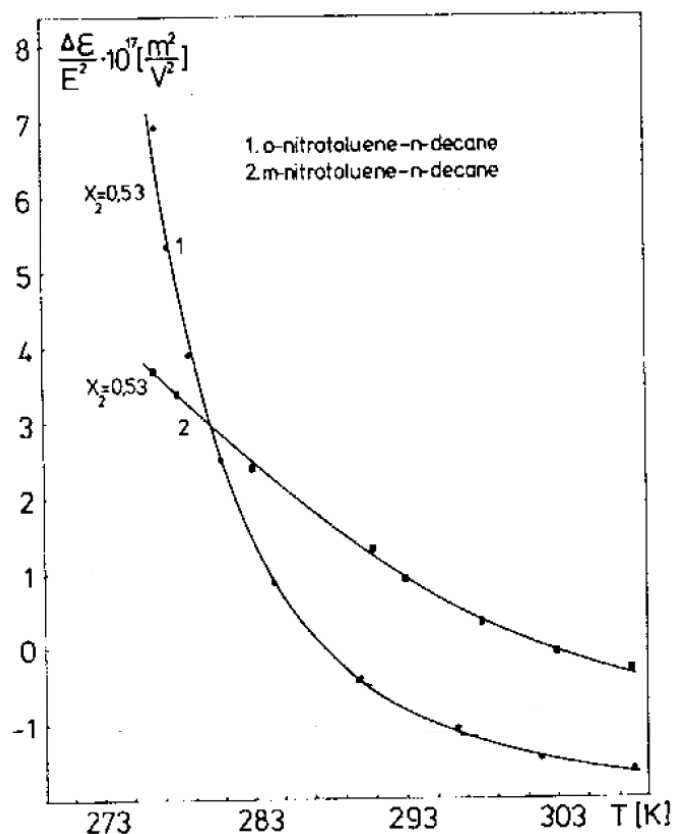
Przedstawione wyniki wykazują, że obserwowany, w miarę obniżania temperatury, wzrost klasterów molekularnych (wzrost funkcji $g(T)$) zostaje zahamowany przez zakrzepnięcie mieszaniny. Zjawisko to badane było eksperymentalnie w pracy [1]. Mimo, że układ krzepnie w fazie jednorodnej, zależność NDE od stężenia, dla różnych temperatur, jest typowa jak dla mieszanin krytycznych [2]:



Rys. 3.2.9. NDE w funkcji stężenia dla różnych temperatur dla mieszaniny m-nitrotoluen – dekan [2].

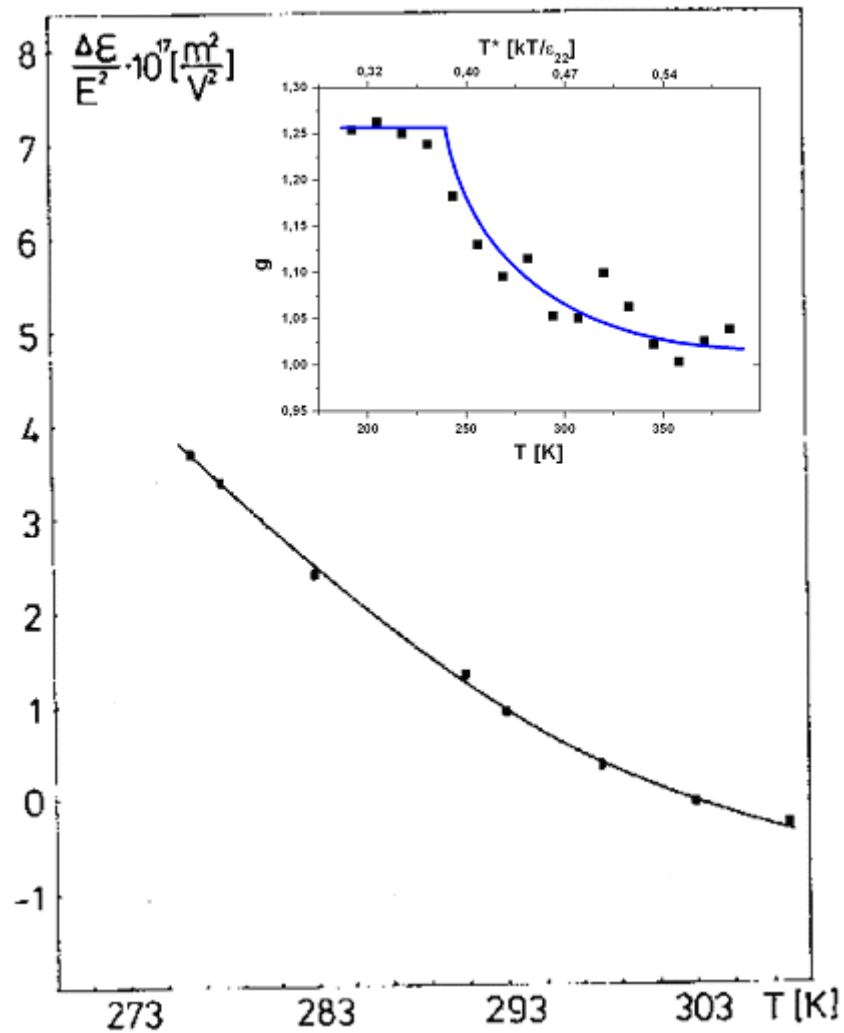
Jak wynika z rys. 3.2.9 dla pewnych stężeń, wraz z obniżaniem temperatury, NDE osiąga dużą dodatnią wartość. Maksimum krzywej przypada dla stężenia $x_{AA}=0,54$, które jest hipotetycznym stężeniem krytycznym tej mieszaniny.

Temperaturowa zależność NDE dla stężenia $x_{AA}=0,54$ mieszanin m- i o-nitrotoluen z dekanem przedstawiona jest na rysunku 3.2.10:



Rys. 3.2.10. NDE w funkcji temperatury dla stężenia $x_{AA}=0.54$ dla mieszaniny m-nitrotoluen – dekan oraz o-nitrotoluen - dekan [2].

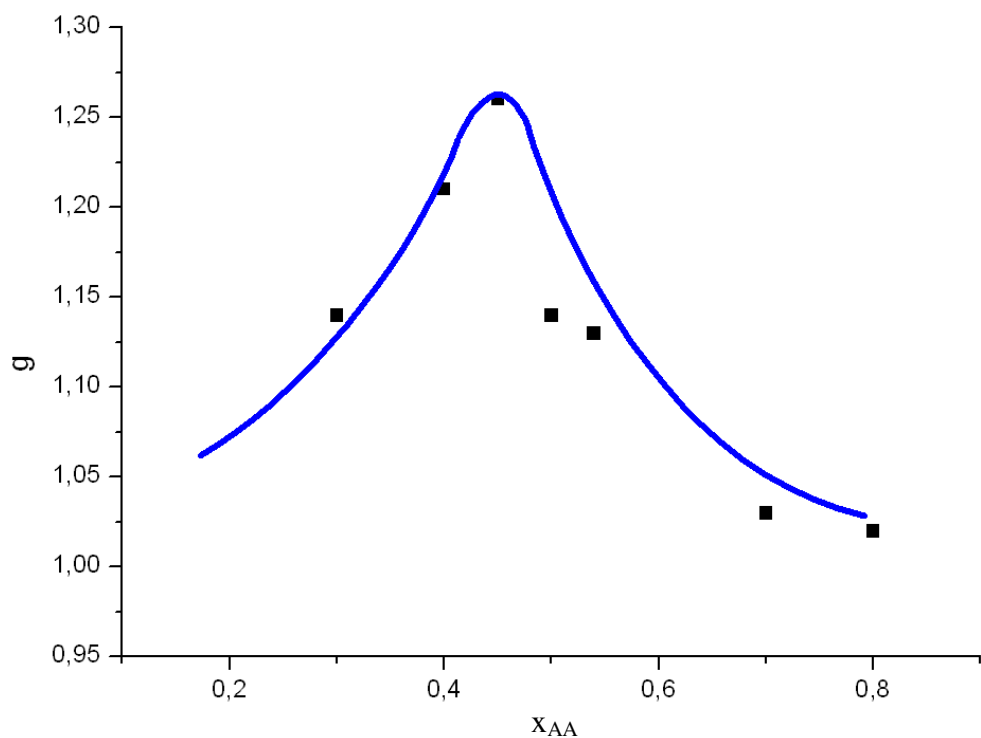
Widać, że NDE rośnie wraz z obniżaniem temperatury w obu układach. Wzrost NDE w mieszaninie m-nitrotoluen – dekan zostaje zahamowany przez zakrzepnięcie układu w temperaturze $T=278[K]$. Na wykresie przedstawiono również NDE w funkcji temperatury dla klasycznej mieszaniny krytycznej o-nitrotoluen – dekan. Temperaturowy wzrost NDE jest tutaj dużo większy. W punkcie krytycznym zasięg korelacji przyjmuje nieskończoność; NDE rośnie do nieskończoności, a w układzie obserwuje się separację faz. Zależność $NDE(T)$ w mieszaninie m-nitrotoluen – dekan wskazuje, że ukryty punkt krytyczny znajduje się w temperaturze niższej niż $278[K]$ (w tej temperaturze układ ulega zakrzepnięciu). Porównując funkcje $NDE(T)$ oraz $g(T)$ (rys. 3.2.11) można zauważyć, że ich przebieg ma podobny charakter. Obie funkcje rosną w podobny sposób w miarę obniżania temperatury układu, przy czym wzrost ten jest zahamowany przez zakrzepnięcie układu.



Rys. 3.2.11. Porównanie NDE oraz g , w funkcji temperatury dla stężenia $x_{AA}=0.54$ dla mieszaniny *m*-nitrotoluen – dekan [2].

Można zatem uważać, że funkcja $g(T)$ jest dobrym indykatorem obserwowanego eksperymentalnie zjawiska klasteryzacji w układzie.

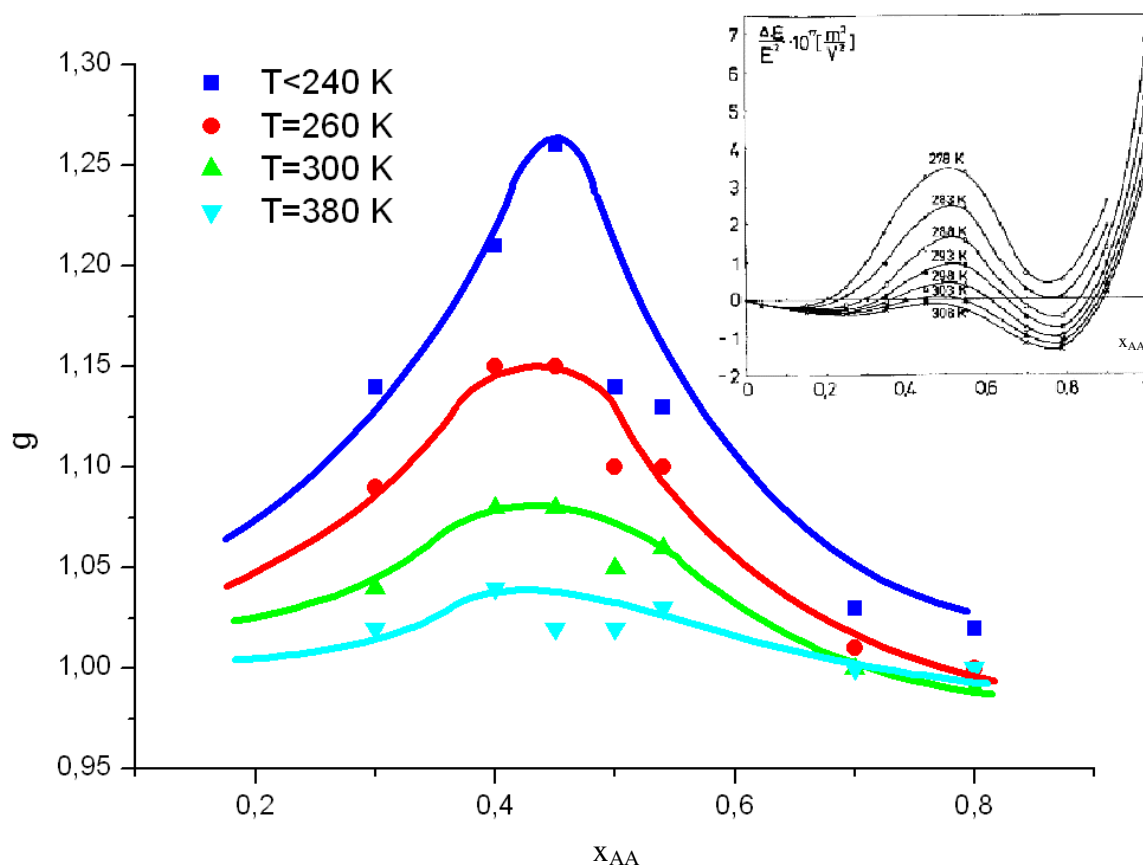
Rysunek 3.2.12 przedstawia maksymalną wartość parametru g , oszacowaną w temperaturze krzepnięcia mieszaniny, w zależności od stężenia (składnika dipolowego):



Rys. 3.2.12. Maksymalna wartość parametru g w funkcji stężenia dla mieszaniny *m*-nitrotoluen – dekan.

Widać, że wartość g , podobnie jak NDE, zależy od stężenia i wykazuje największą wartość, a zatem i największy stopień klasteryzacji dla $x_{AA}=0,45$. Rozbieżność z eksperymentalną wartością stężenia przedkrytycznego (NDE) dla tego układu wynosi 9%.

Jak wynika z przedstawionych obliczeń, parametr g zależy od stężenia i od temperatury. Na rys. 3.2.13 przedstawiono funkcję $g(x_{AA})$ dla kilku temperatur. Zamieszczono tam również uzyskaną eksperymentalnie [2] funkcję $NDE(x_{AA})$ w celu porównania:

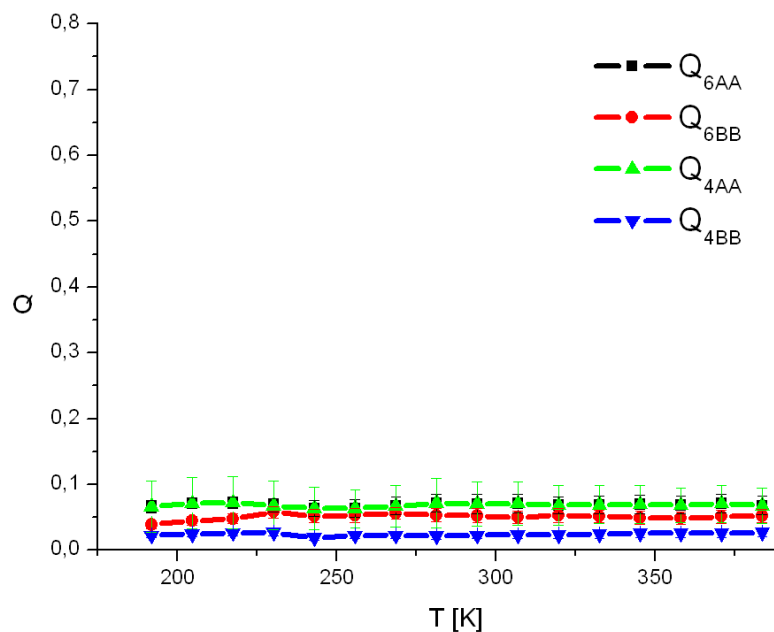


Rys. 3.2.13. Funkcja $g(x_{AA})$ dla kilku temperatur dla mieszaniny *m*-nitrotoluen – dekan.

Widać, że charakter obydwu funkcji w zależności od stężenia i temperatury jest podobny. Obydwie posiadają wyraźne maksima, odpowiadające hipotetycznemu stężeniu krytycznemu. Przedstawione wyniki sugerują, że parametr g , podobnie jak NDE, jest dobrym indykatorem zjawiska nukleacji nowej fazy w miarę jak układ dąży do swojej temperatury krytycznej i może służyć do badania zjawiska klasteryzacji w tych układach.

Struktura krystaliczna.

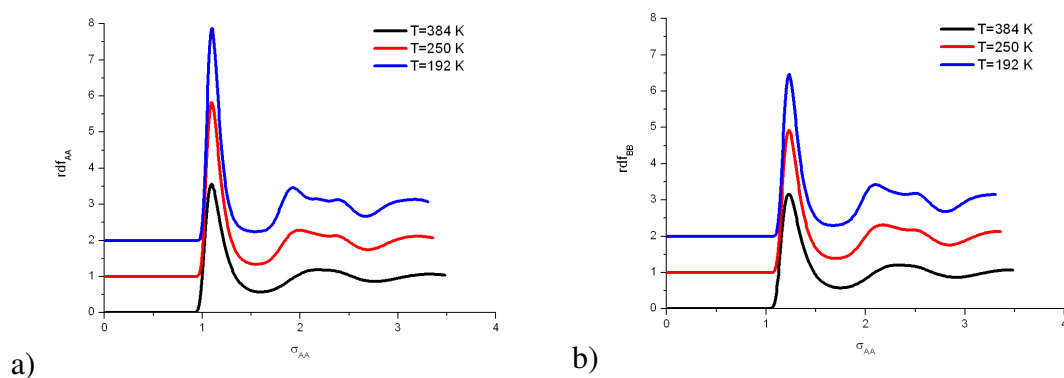
W celu sprawdzenia struktury krystalicznej układu w stanie stałym wyznaczono funkcje Q_{4AA} , Q_{4BB} , Q_{6AA} , Q_{6BB} . Wyniki przedstawiono na rys. 3.2.14.



Rys. 3.2.14. Funkcje Q_{4AA} , Q_{4BB} , Q_{6AA} , Q_{6BB} dla mieszaniny *m*-nitrotoluen – dekan.

Przedstawione na rys. 3.2.14 funkcje $Q_{4AA}(T)$, $Q_{4BB}(T)$, $Q_{6AA}(T)$ oraz $Q_{6BB}(T)$ w całym zakresie temperatur posiadają wartości bliskie zero. Oznacza to, że zidentyfikowana faza stała nie tworzy żadnej z uporządkowanych struktur (fcc, hcp, bcc i sc).

Poniżej przedstawiono radialne funkcje dystrybucji między molekułami *m*-nitrotoluen (AA) oraz dekanu (BB) dla temperatur: 384[K], 250[K] oraz 192[K]. Temperatury te odpowiadają fazie ciekłej, okolicy przejścia fazowego oraz fazie stałej.



Rys. 3.2.15. Radialne funkcje dystrybucji między molekułami a) *m*-nitrotoluen i b) dekanu w mieszaninie *m*-nitrotoluen – dekan dla trzech różnych temperatur.

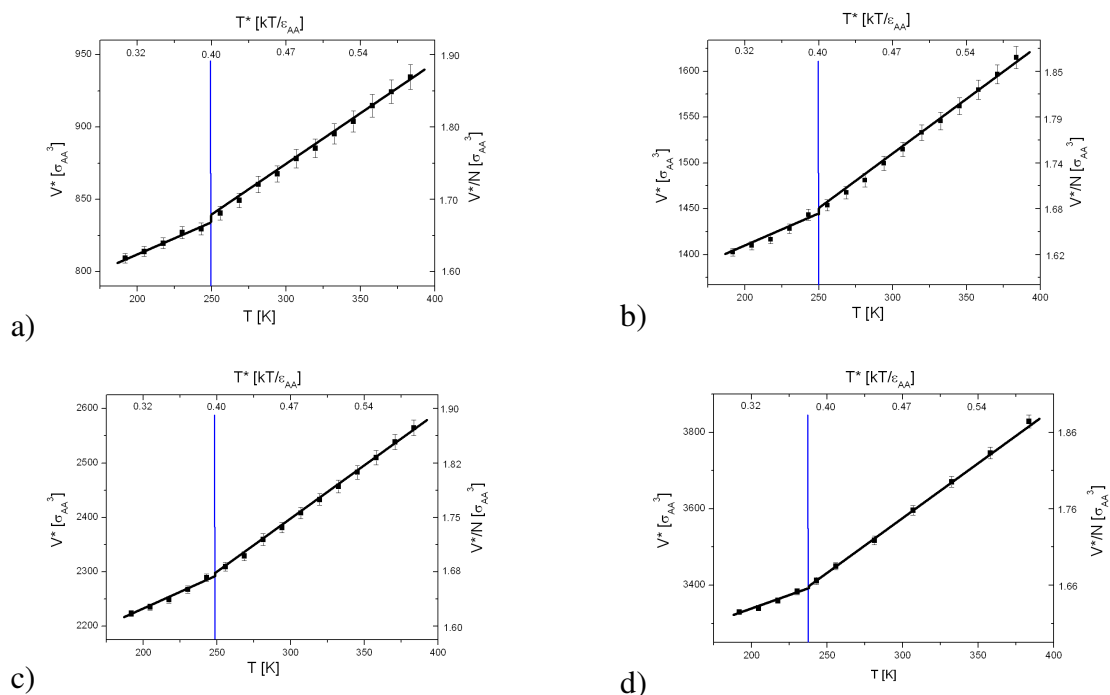
W obydwu przypadkach wyraźnie widać rozdzielanie drugiego pik radialnej funkcji dystrybucji w okolicy przejścia fazowego. Dla temperatur wysokich funkcje $g(r)$ są

typowe jak dla fazy ciekłej. Dla temperatur niskich pierwszy pik jest bardziej ostry, natomiast drugi jest rozdzielony. Mimo, że funkcje te nie są typowe dla struktury krystalicznej, to wykazują pewien stopień uporządkowania układu w niskiej temperaturze. Analiza radialnych funkcji dystrybucji potwierdza zatem wnioski wysunięte przy analizie funkcji $V^*(T)$, $\rho^*(T)$, $E^*(T)$ i $H^*(T)$, że w temperaturze ok. 240[K] układ zmienia stan skupienia z ciekłego w stały.

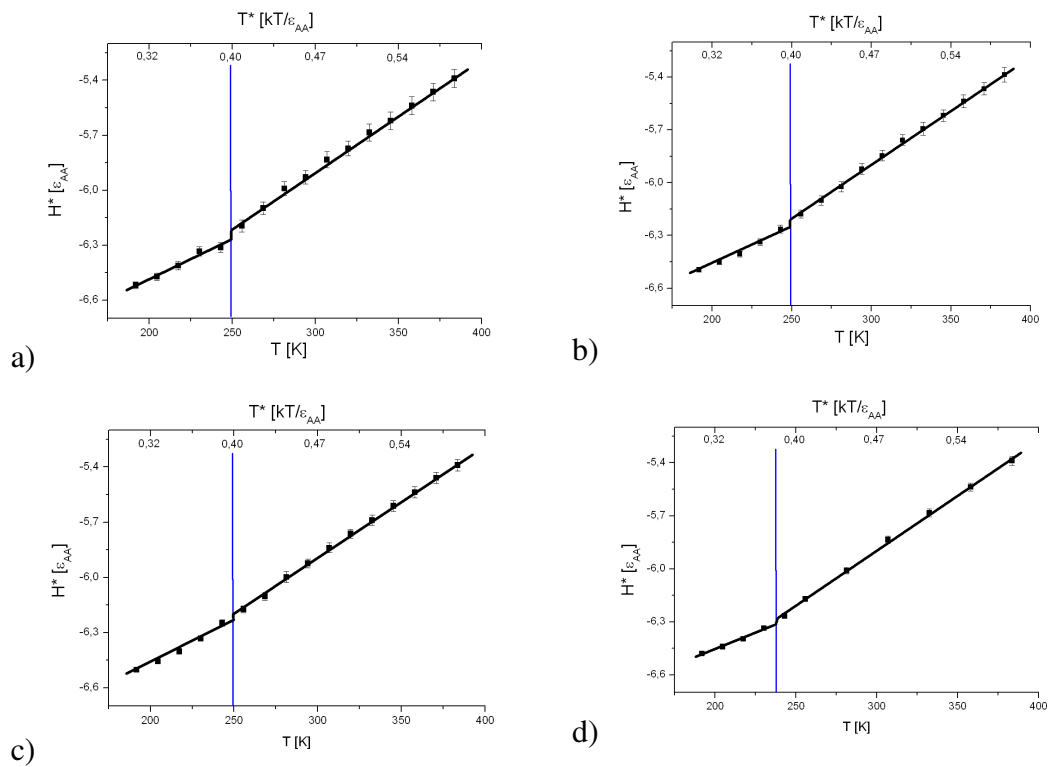
Wpływ rozmiaru układu.

W układach zawierających 500 molekuł wzrost klastrów molekularnych może być ograniczony skończonymi rozmiarami pudełka symulacyjnego. W celu sprawdzenia wpływu wymiarów pudełka symulacyjnego na otrzymane wyniki, wykonano dodatkowe badania związane ze zmianą liczby molekuł w układzie.

Poniżej przedstawiono wykresy $V^*(T)$, $H^*(T)$ oraz $g(T)$ dla układów zawierających 500, 864, 1372, 2048 molekuł dla wyznaczonego wcześniej stężenia $x_{AA}=0.45$ układu m-nitrotoluen – dekan.

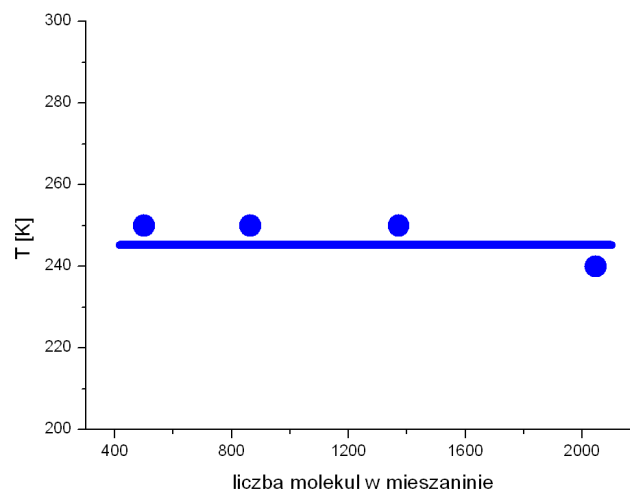


Rys. 3.2.16. Wykresy $V^*(T)$ dla układów m-nitrotoluen – dekan zawierających a) 500, b) 864, c) 1372, d) 2048 molekuł dla stężenia $x_{AA}=0,40$.



Rys. 3.2.17. Wykresy $H^*(T)$ dla układów *m*-nitrotoluen – dekan zawierających a) 500, b) 864, c) 1372, d) 2048 molekuł dla stężenia $x_{AA}=0,40$.

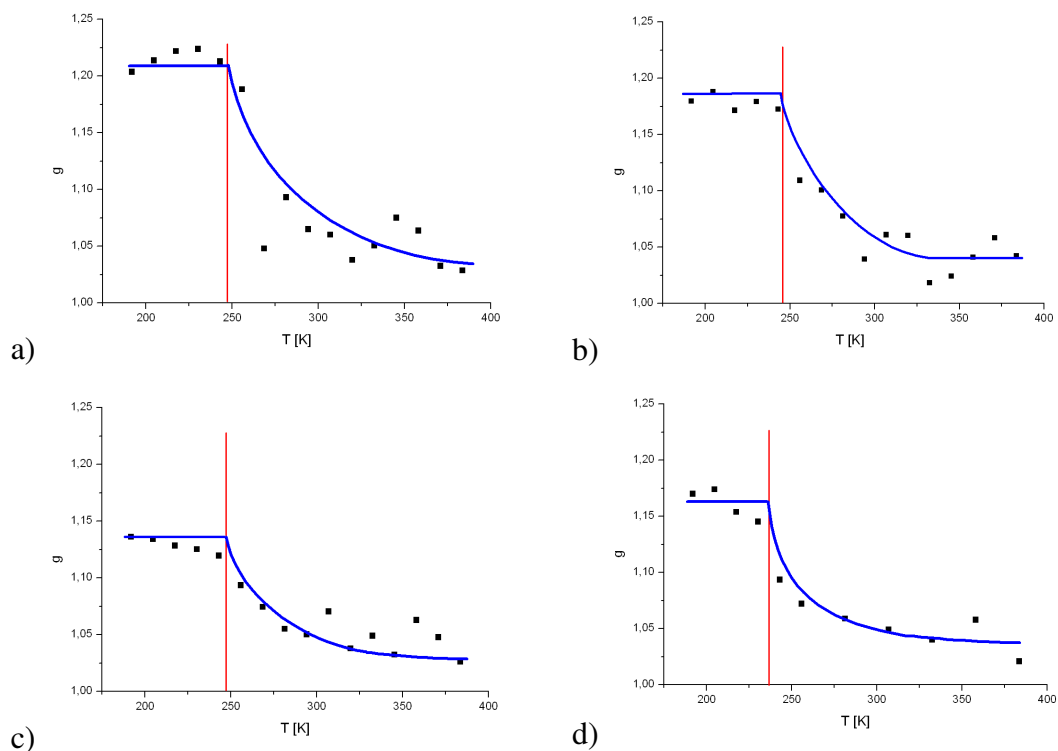
Jak wynika z przedstawionych zależności, przejście fazowe *ciało stałe* – *ciecz* dla układów zawierających 500, 864 i 1372 molekuły zachodzi dokładnie w tej samej temperaturze, natomiast dla układu zawierającego 2048 molekuł jego temperatura jest o kilka kelwinów niższa. Prezentuje to poniższy, zbiorczy, wykres:



Rys. 3.2.18. Temperatura krzepnięcia w funkcji wielkości badanego układu.

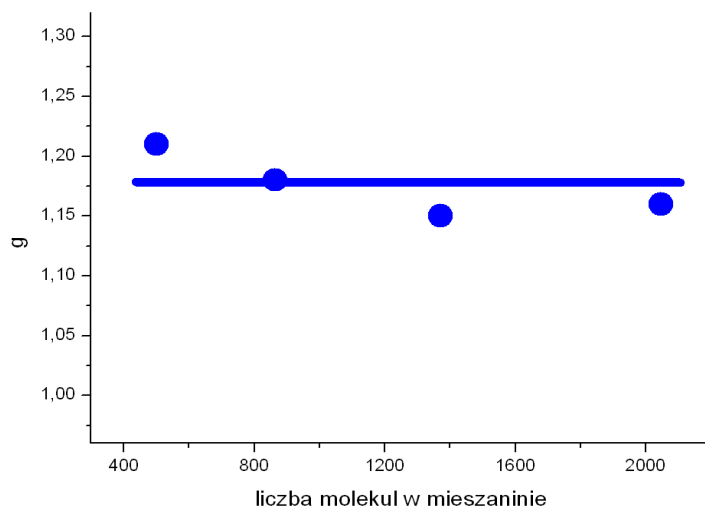
Jak wynika z rys. 3.2.18, w badanym zakresie liczby molekuł, wielkość układu nie ma wpływu na temperaturę krzepnięcia.

Podobne badania przeprowadzono dla parametru g . Poniżej przedstawiono funkcje $g(T)$ dla różnej wielkości układów.



Rys. 3.2.19. Wykresy $g(T)$ dla układów *m*-nitrotoluen – dekan zawierających a) 500, b) 864, c) 1372, d) 2048 molekuł dla stężenia $x_{AA}=0.40$.

Przedstawione na rys. 3.2.19 zależności potwierdzają wcześniejszy wniosek: wartość temperatury krzepnięcia nie zależy od wielkości układu w ramach diskutowanych rozmiarów pudełka symulacyjnego. Z powyższych funkcji można odczytać maksymalną wartość parametru g , która jest proporcjonalna do wielkości formujących się klastrow molekularnych. Poniżej przedstawiono wykres g_{\max} w funkcji wielkości układu:



Rys. 3.2.20. Maksymalna wartość parametru g w funkcji wielkości układu.

Uzyskana zależność, mimo że podlega pewnym fluktuacjom, może być aproksymowana linią prostą. Oznacza to, że wielkość układu nie wpływa na wielkość formujących się klastrów molekularnych, a co za tym idzie nie ogranicza wzrostu klastrów.

Obliczenia dla mieszaniny m-nitrotoluen – dekan wykonano dla 7 stężeń w zakresie temperatur od ok. 200[K] do ok. 280[K]. Dane pozwoliły zidentyfikować układ jako mieszaninę z ukrytym punktem krytycznym. Wartość wyznaczonego parametru g wraz z obniżeniem temperatury rośnie, lecz do zjawiska separacji faz jednak nie dochodzi, gdyż wzrost klastrów jest zahamowany przez zakrzepnięcie układu. Temperatura krzepnięcia mieszaniny dla stężenia krytycznego wyznaczona metodą symulacji wynosi ok. $T=250$ [K] zaś eksperymentalna $T=278$ [K] [2]. Różnica wynosi 10%. Analiza funkcji $g(x_{AA})$ pozwoliła wyznaczyć hipotetyczne stężenie krytyczne mieszaniny, podobnie jak w przypadku funkcji $NDE(x_{AA})$. Różnica stężenia przedkrytycznego oszacowana metodą symulacji ($x_{AA}=0,45$) a wartością eksperymentalną ($x_{AA}=0,54$) wynosi ok. 9%. Można wnioskować, że uzyskane rezultaty są jakościowo zgodne z eksperymentalnymi, a zaproponowany model może być stosowany do innych mieszanin, w których zaobserwowano zjawisko ukrytego punktu krytycznego. Wykazano również, że wielkość symulowanego układu (500 molekuł) wystarcza do poprawnego opisu zjawiska i może być z powodzeniem stosowana.

3.3.

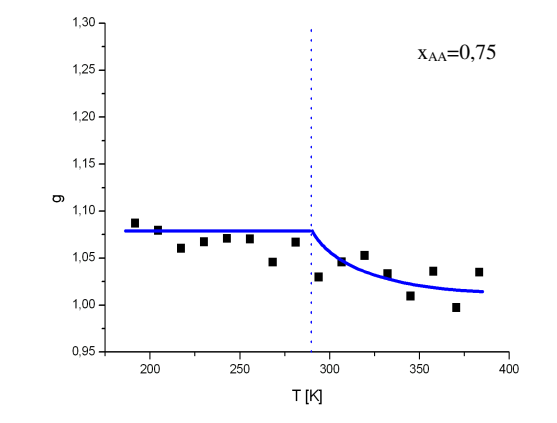
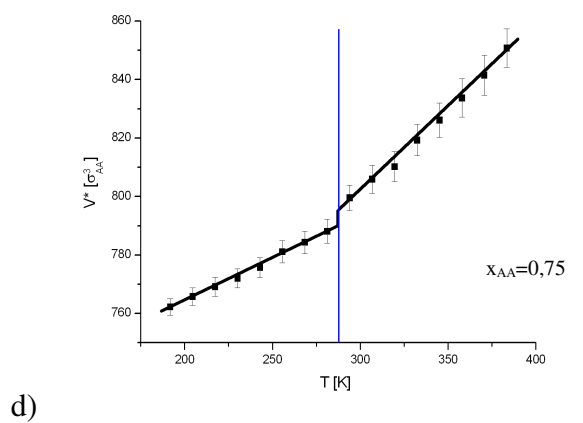
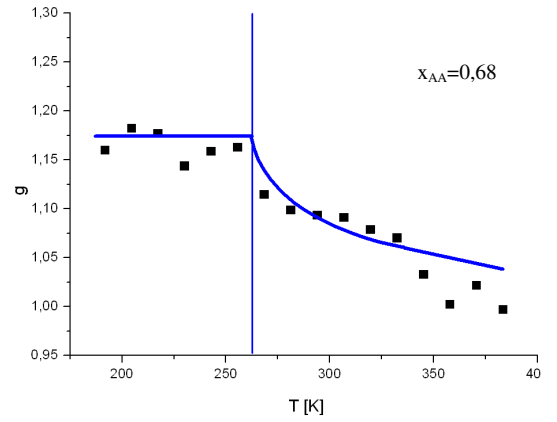
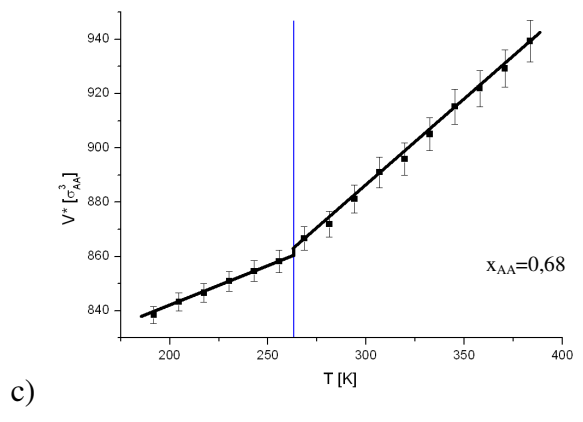
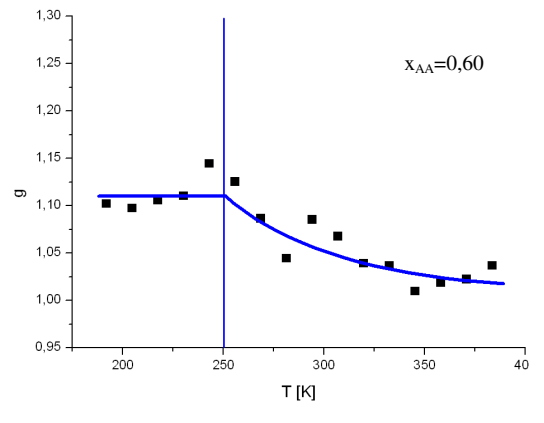
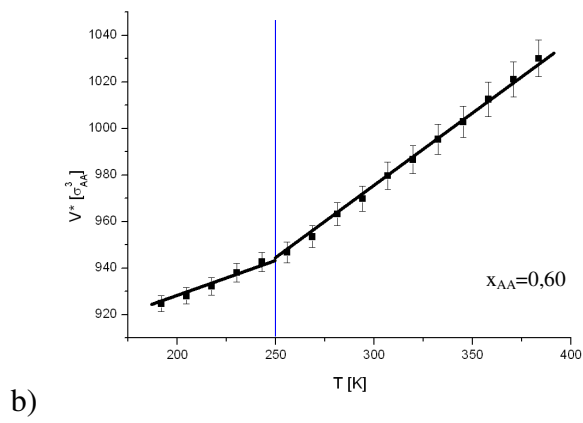
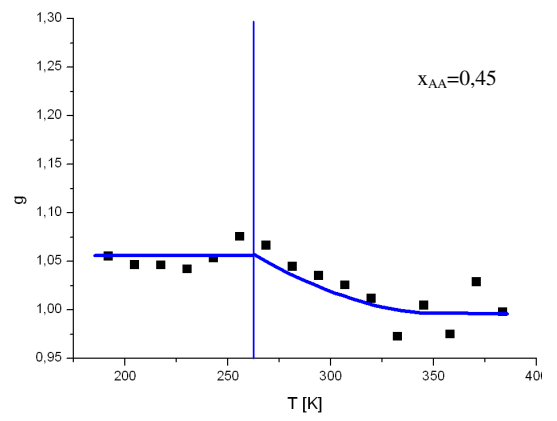
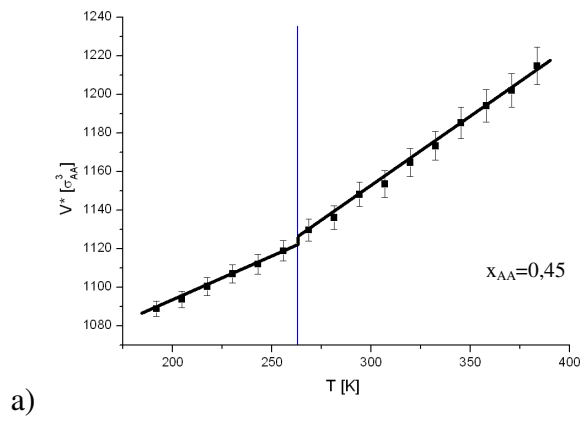
m-Nitrotoluen – n-alkany

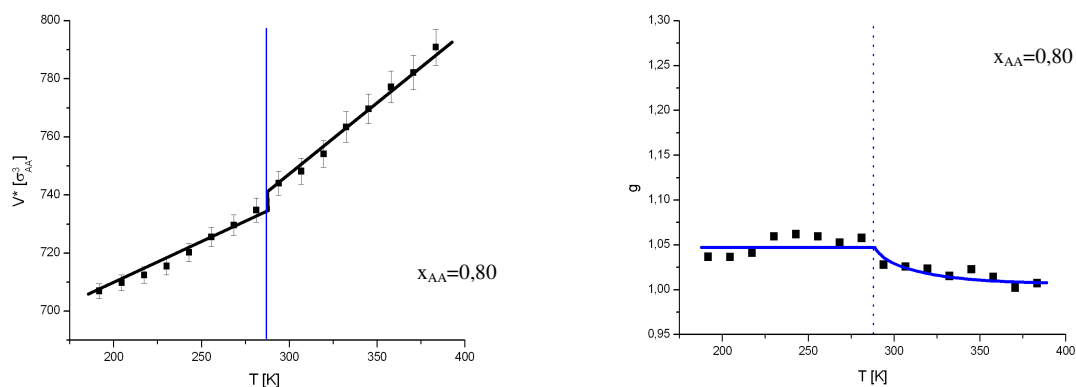
Podobne badania, jak zaprezentowane w poprzednim rozdziale, przeprowadzone zostały dla mieszanin: m-nitrotoluen – pentan, m-nitrotoluen – heksan, m-nitrotoluen – heptan, m-nitrotoluen – oktan, m-nitrotoluen – dodekan, m-nitrotoluen – heksadekan wykazujących istnienie ukrytego punktu krytycznego [1]. W rozdziale 3.2. pokazano, że symulacje pięciuset molekuł mogą być z powodzeniem stosowane, dlatego każdy badany układ zawierał 500 molekuł. Układy badano dla zakresu stężeń od $x_{AA}=0,2$ do $x_{AA}=0,8$ (stężenie składnika dipolowego) oraz dla zakresu temperatur od 192[K] do 384[K]. Dla wszystkich wymienionych mieszanin wyznaczono:

- temperaturowe zależności parametru g dla wszystkich badanych stężeń,
- zależność maksymalnej wartości parametru g od stężenia,
- zależności temperaturowe objętości, gęstości, entalpii, energii konfiguracyjnej i parametrów kątowych Q dla stężenia krytycznego mieszaniny.

m-Nitrotoluen – heksadekan:

Rysunek 3.3.1.a,b,c,d,e przedstawia temperaturowe zależności objętości oraz parametru g dla mieszaniny m-nitrotoluen – heksadekan dla całego zakresu stężeń.



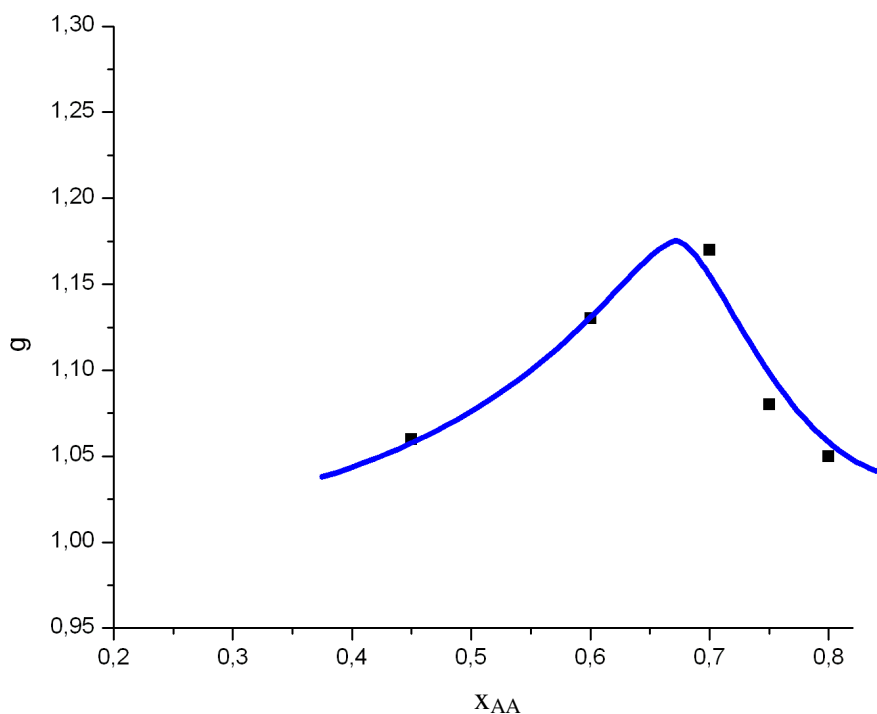


e)

Rys. 3.3.1. Zależności temperaturowe objętości (po lewej) i parametru g (po prawej) dla stężeń: a) $x_{AA}=0,45$, b) $x_{AA}=0,60$, c) $x_{AA}=0,68$, d) $x_{AA}=0,75$, e) $x_{AA}=0,80$ dla mieszaniny *m*-nitrotoluen -heksadekan.

Jak wynika z wykresów 3.3.1.a,b,c,d,e poniżej temperatury krzepnięcia mieszaniny, obserwowanej jako skokową zmianę funkcji $V(T)$, obserwuje się ustalenie wartości funkcji $g(T)$ świadczącej o zahamowaniu dynamiki klasteryzacji układu.

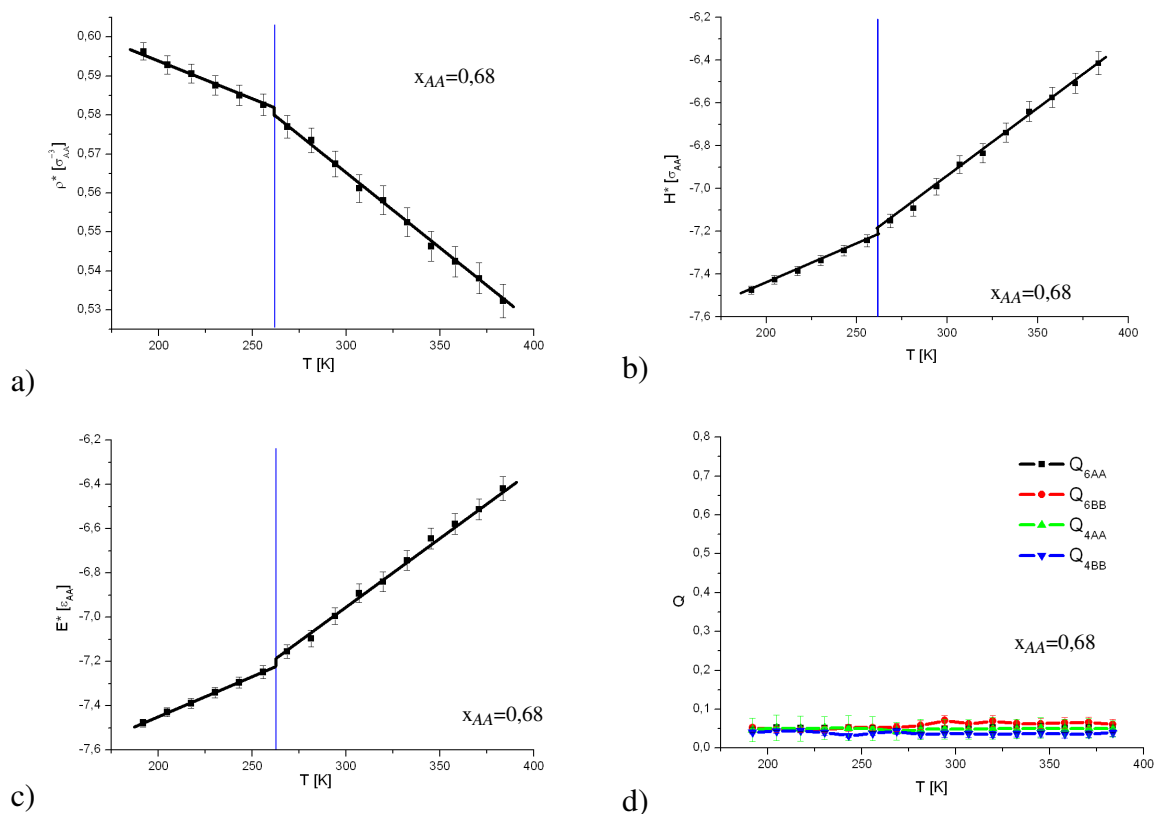
Rys. 3.3.2 przedstawia maksymalną wartość parametru g w zależności od stężenia:



Rys. 3.3.2. Maksymalna wartość parametru g w funkcji stężenia dla mieszaniny *m*-nitrotoluen – heksadekan.

Przedstawiona na rys. 3.3.2 krzywa posiada maksimum ($g=1,17$) przy stężeniu $x_{AA}=0,65$, które odpowiada hipotetycznemu stężeniu krytycznemu. Eksperymentalnie uzyskana wartość tego stężenia wynosi $x_{AA}=0,68$ [1].

Na rys. 3.3.3 przedstawiono zależności temperaturowe gęstości, energii konfiguracyjnej, entalpii oraz parametrów kątowych Q_4 i Q_6 dla stężenia $x_{AA}=0,68$:

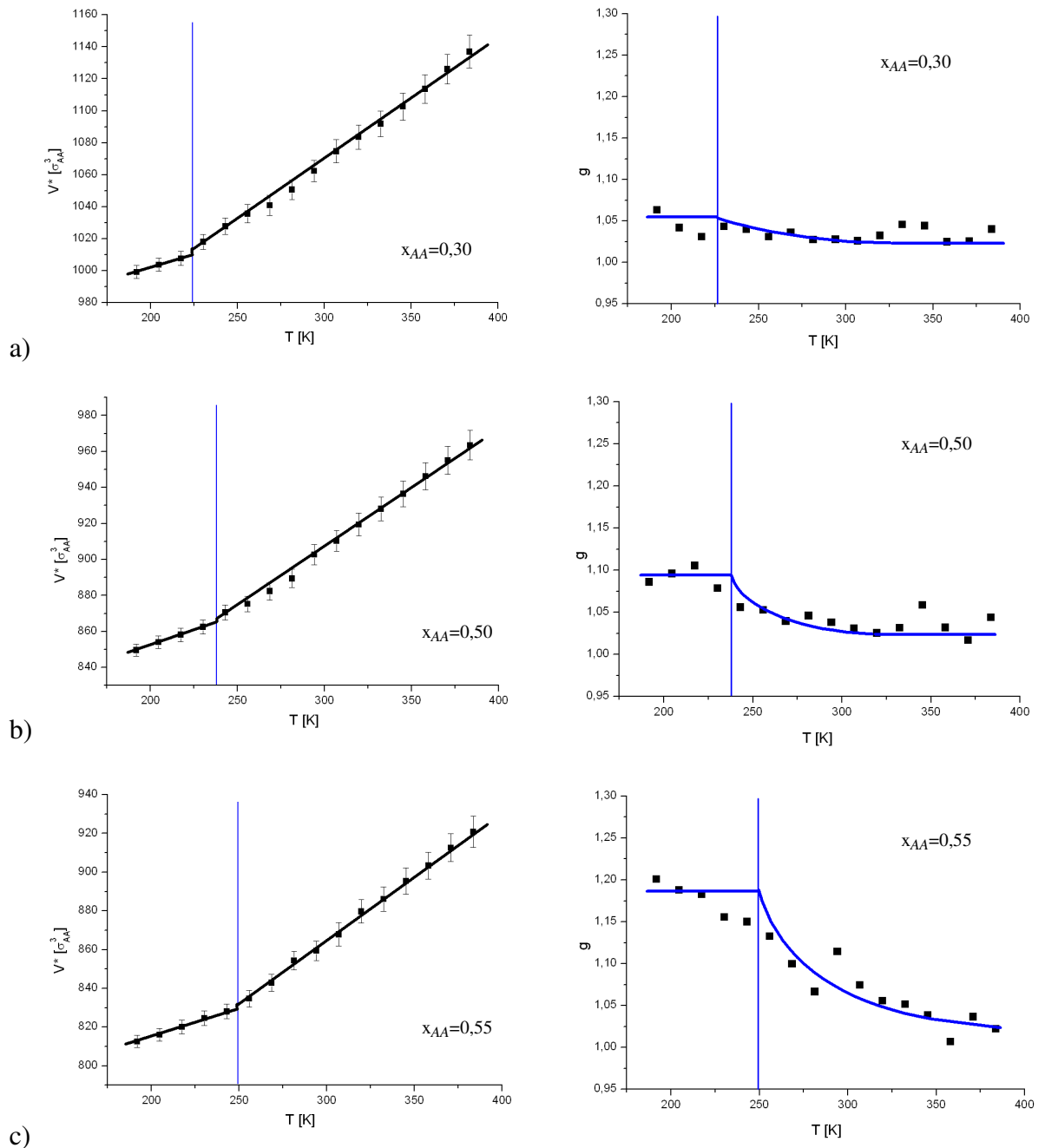


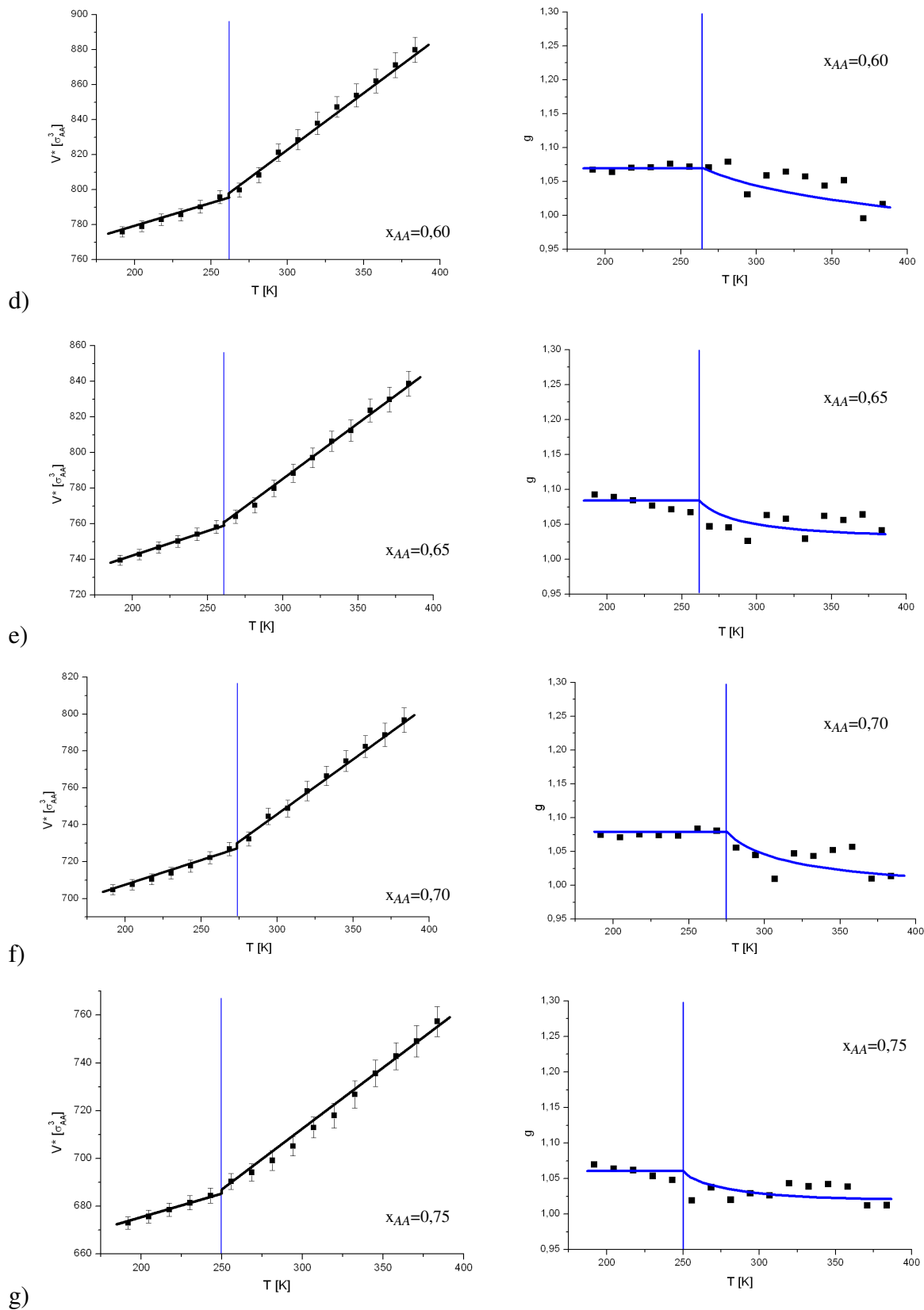
Rys. 3.3.3. Zależności temperaturowe a) gęstości, b) entalpii, c) energii konfiguracyjnej oraz d) parametrów Q_4 i Q_6 układu *m*-nitrotoluen – heksadekan dla stężenia $x_{AA}=0,68$.

Funkcje $\rho(T)$, $H(T)$ oraz $E(T)$ doznają skoku przy temperaturze $T=263$ [K]. Temperatura $T=263$ [K] jest zatem temperaturą przejścia *ciecz – ciało stałe* dla tej mieszaniny. Funkcje kątowe w całym zakresie temperatur posiadają wartości bliskie zero. Oznacza to, że zidentyfikowana faza stała nie jest żadną z uporządkowanych struktur (fcc, hcp, bcc i sc) [15, 16].

m-Nitrotoluen – dodekan:

Rysunek 3.3.4.a,b,c,d,e,f,g przedstawia temperaturowe zależności objętości oraz parametru g dla mieszaniny m-nitrotoluen – dodekan dla całego zakresu badanych stężeń.

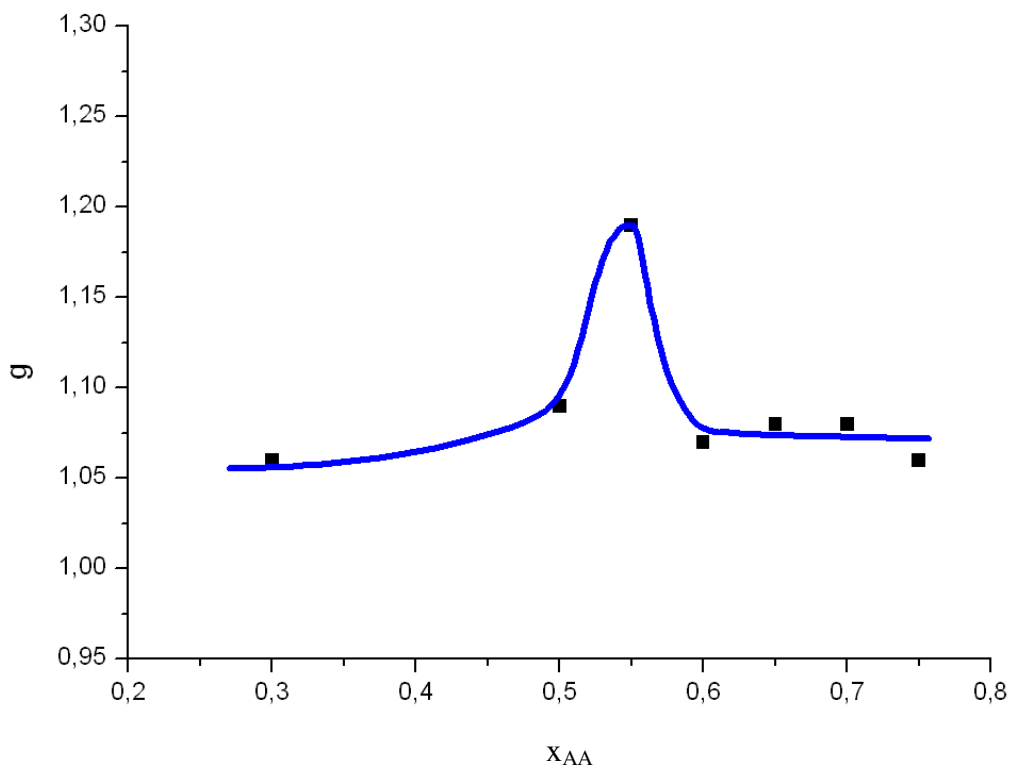




Rys. 3.3.4. Zależności temperaturowe objętości (po lewej) i parametru g (po prawej) dla stężeń: a) $x_{AA}=0,30$, b) $x_{AA}=0,50$, c) $x_{AA}=0,55$, d) $x_{AA}=0,60$, e) $x_{AA}=0,65$, f) $x_{AA}=0,70$, g) $x_{AA}=0,75$ dla mieszaniny m-nitrotoluen - dodekan.

Jak wynika z wykresów 3.3.4.a,b,c,d,e,f,g poniżej temperatury krzepnięcia mieszaniny, obserwowanej jako skokowa zmiana funkcji $V(T)$, obserwuje się też ustalenie wartości funkcji $g(T)$ świadczącej o zahamowaniu dynamiki klasteryzacji układu.

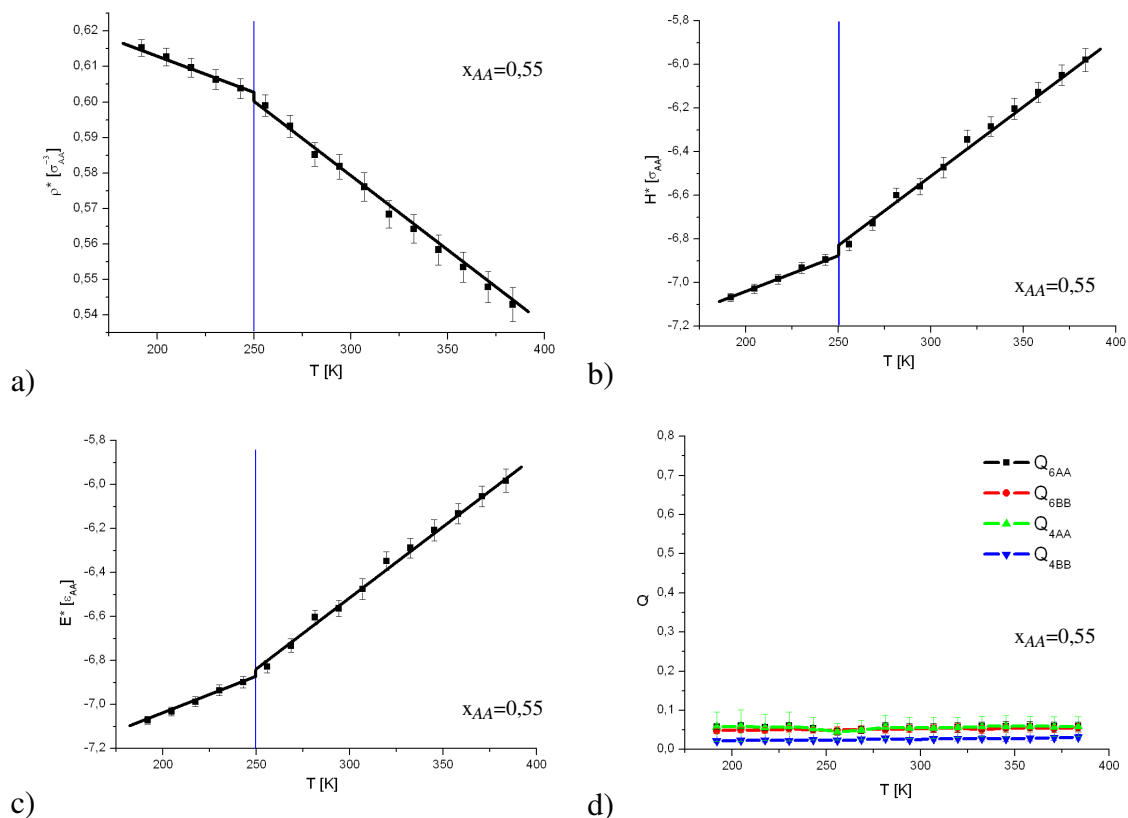
Rys. 3.3.5 przedstawia maksymalną wartość parametru g w zależności od stężenia:



Rys. 3.3.5. Maksymalna wartość parametru g w funkcji stężenia dla mieszaniny *m*-nitrotoluen – dodekan.

Przedstawiona na rys. 3.3.5 krzywa posiada maksimum ($g=1,19$) przy stężeniu $x_{AA}=0,55$, które odpowiada hipotetycznemu stężeniu krytycznemu. Eksperymentalnie uzyskana wartość tego stężenia wynosi $x_{AA}=0,59$ [1].

Na rys. 3.3.6 przedstawiono zależności temperaturowe gęstości, energii konfiguracyjnej, entalpii oraz parametrów kątowych Q_4 i Q_6 dla stężenia $x_{AA}=0,55$:

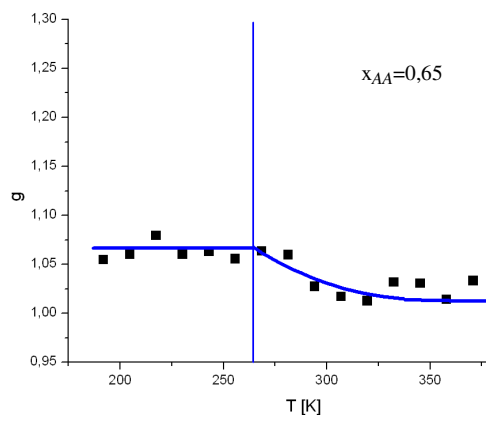
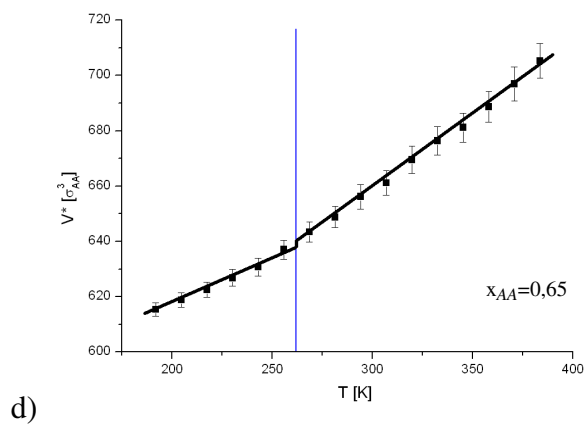
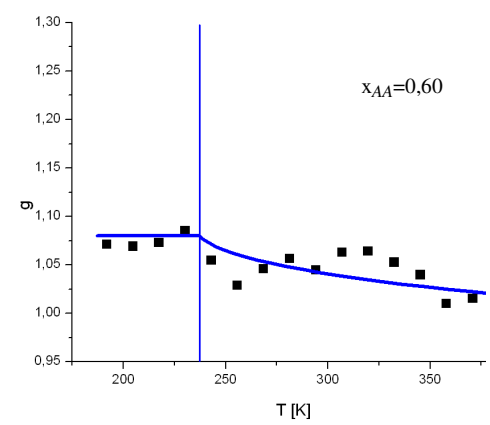
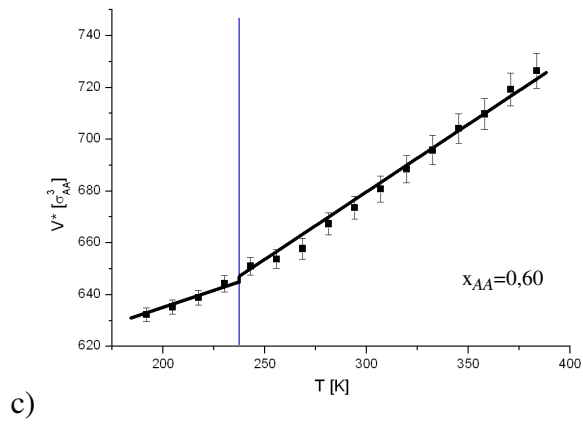
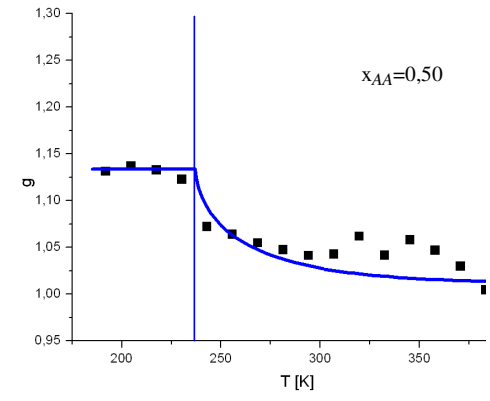
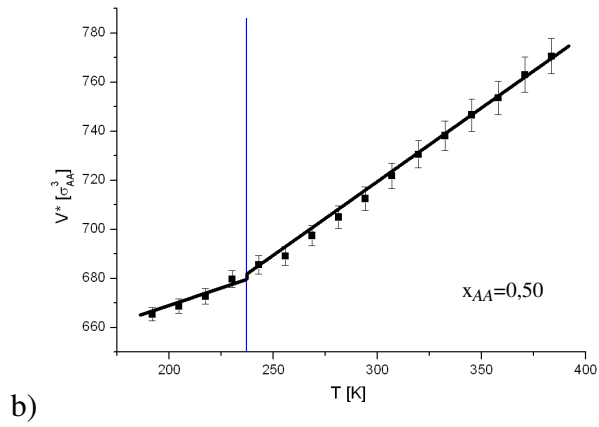
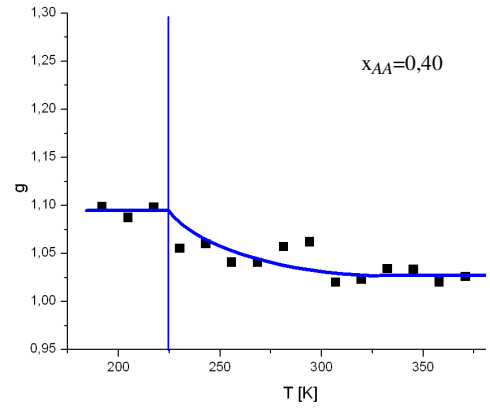
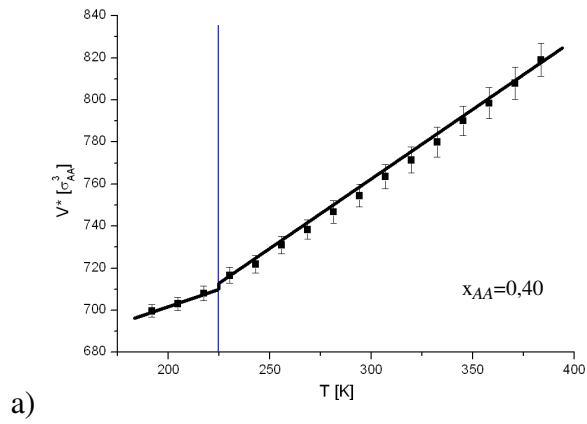


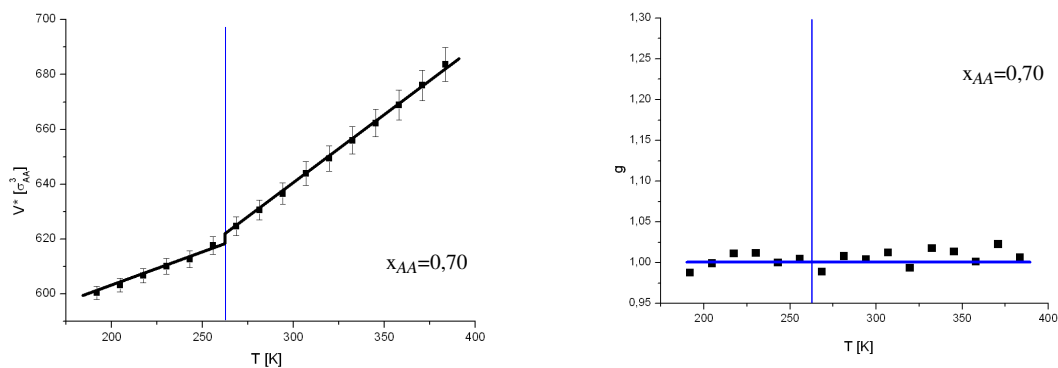
Rys. 3.3.6. Zależności temperaturowe a) gęstości, b) entalpii, c) energii konfiguracyjnej oraz d) parametrów Q_4 i Q_6 układu m-nitrotoluen – dodekan dla stężenia $x_{AA}=0,55$.

Funkcje $\rho(T)$, $H(T)$ oraz $E(T)$ doznają skoku przy temperaturze $T=250[K]$. Temperatura $T=250[K]$ jest zatem temperaturą przejścia *ciecz – ciało stałe* dla tej mieszaniny. Funkcje kątowe w całym zakresie temperatur posiadają wartości bliskie zero. Oznacza to, że zidentyfikowana faza stała nie jest żadną z uporządkowanych struktur (fcc, hcp, bcc i sc) [15, 16].

m-Nitrotoluen – oktan:

Rysunek 3.3.7.a,b,c,d,e przedstawia temperaturowe zależności objętości oraz parametru g dla mieszaniny m-nitrotoluen – oktan dla całego zakresu stężeń.



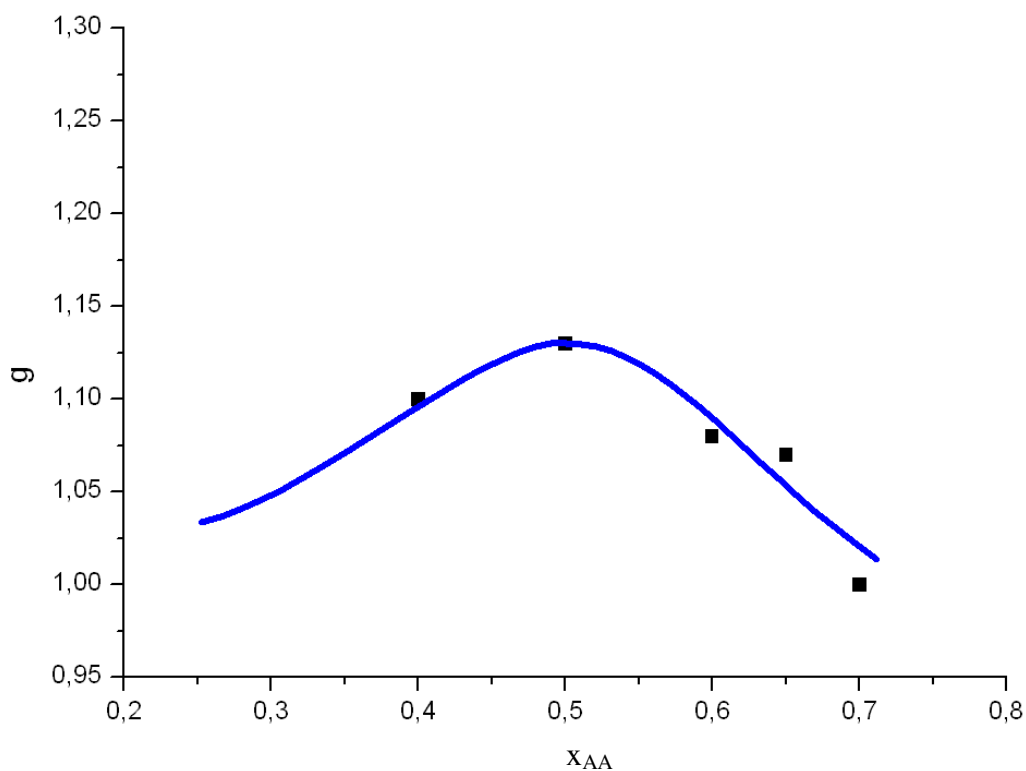


e)

Rys. 3.3.7. Zależności temperaturowe objętości (po lewej) i parametru g (po prawej) dla stężeń: a) $x_{AA}=0,40$, b) $x_{AA}=0,50$, c) $x_{AA}=0,60$, d) $x_{AA}=0,65$, e) $x_{AA}=0,70$ dla mieszaniny *m*-nitrotoluen - oktan.

Jak wynika z wykresów 3.3.7.a,b,c,d,e poniżej temperatury krzepnięcia mieszaniny, obserwowanej jako skokowa zmiana funkcji $V(T)$, obserwuje się ustalenie wartości funkcji $g(T)$ świadczącej o zahamowaniu dynamiki klasteryzacji układu w tej temperaturze.

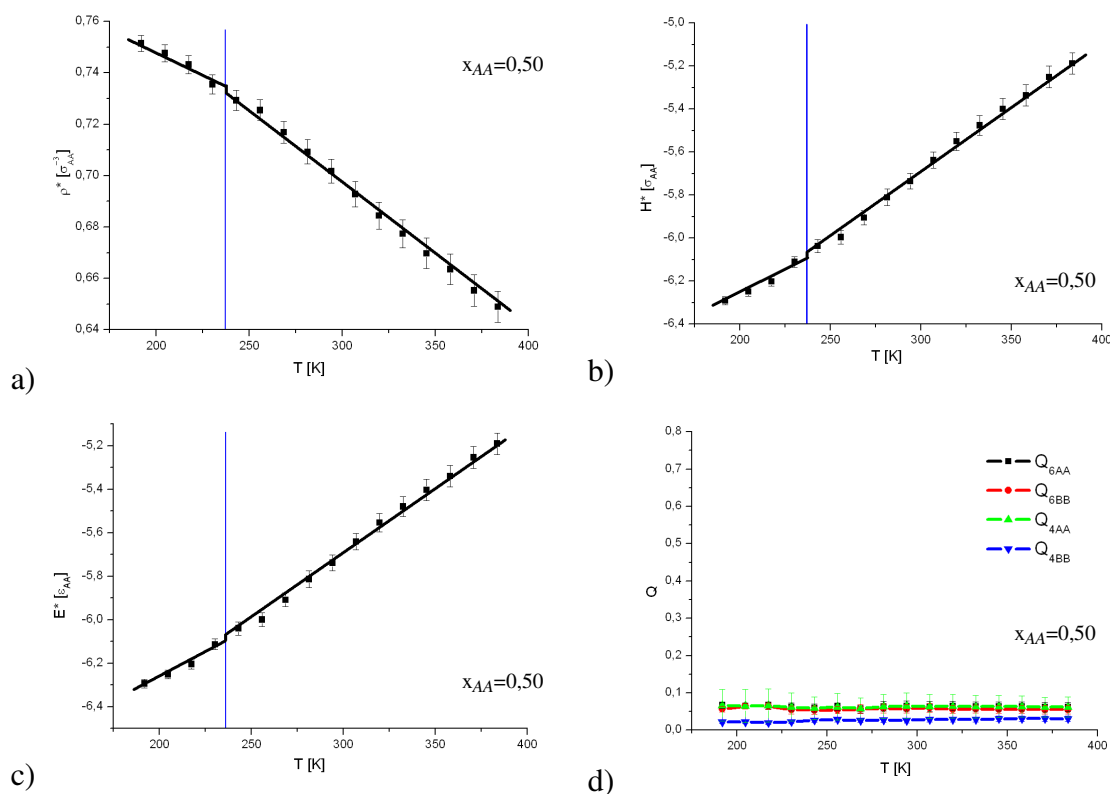
Rys. 3.3.8 przedstawia maksymalną wartość parametru g w zależności od stężenia:



Rys. 3.3.8. Maksymalna wartość parametru g w funkcji stężenia dla mieszaniny *m*-nitrotoluen – oktan.

Przedstawiona na rys. 3.3.8 krzywa posiada maksimum ($g=1,13$) przy stężeniu $x_{AA}=0,50$, które odpowiada hipotetycznemu stężeniu krytycznemu. Eksperymentalnie uzyskana wartość tego stężenia wynosi $x_{AA}=0,48$ [1].

Rys. 3.3.9 przedstawia zależności temperaturowe gęstości, energii konfiguracyjnej, entalpii oraz parametrów Q_4 i Q_6 dla stężenia $x_{AA}=0,50$:

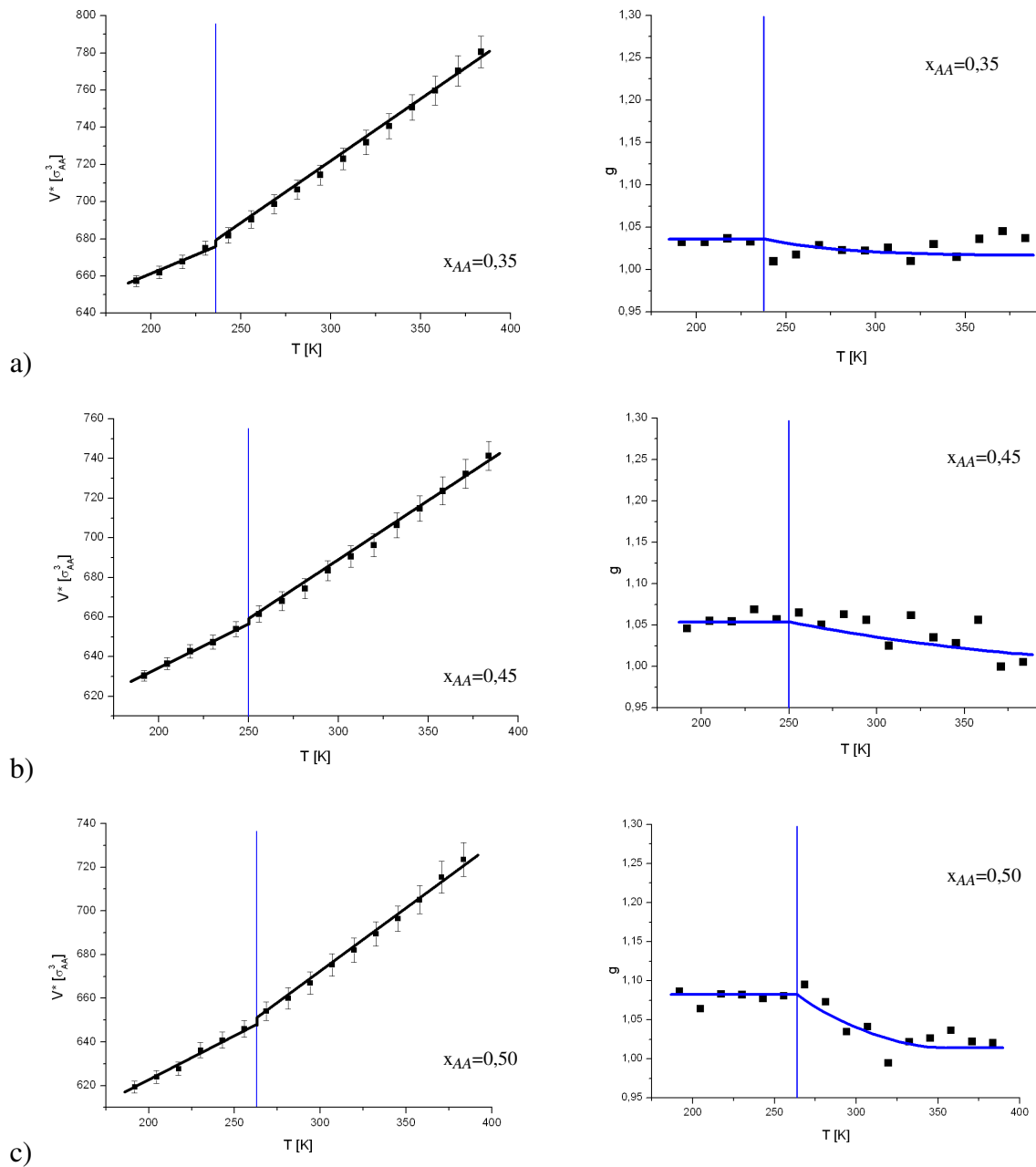


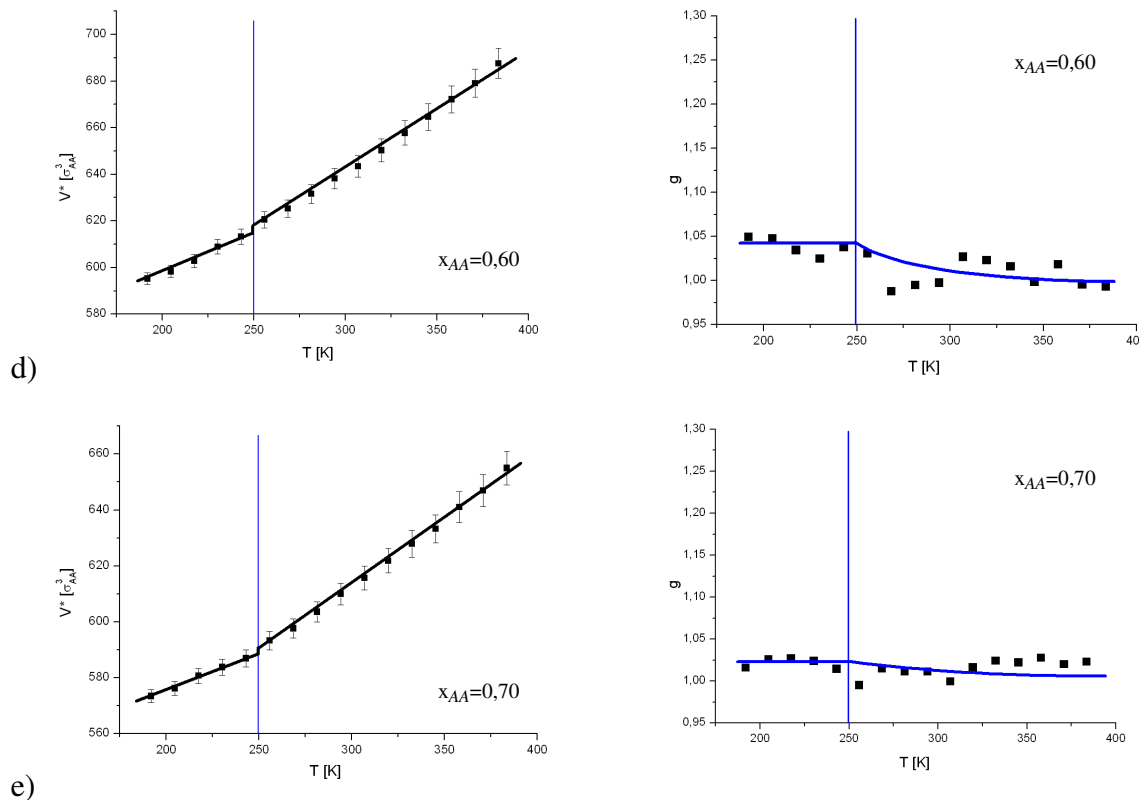
Rys. 3.3.9. Zależności temperaturowe a) gęstości, b) entalpii, c) energii konfiguracyjnej oraz d) parametrów Q_4 i Q_6 układu *m*-nitrotoluen – oktan dla stężenia $x_{AA}=0,50$.

Funkcje $\rho(T)$, $H(T)$ oraz $E(T)$ doznają skokowej zmiany w temperaturze $T=234$ [K]. Temperatura $T=234$ [K] jest zatem temperaturą przejścia *ciecz – ciało stałe* dla tej mieszaniny, lecz funkcje kątowe w całym zakresie temperatur posiadają wartości bliskie zeru. Oznacza to, że zidentyfikowana faza stała nie jest żadną z uporządkowanych struktur (fcc, hcp, bcc i sc) [15, 16].

m-Nitrotoluen – heptan:

Rysunek 3.3.10.a,b,c,d,e przedstawia temperaturowe zależności objętości oraz parametru g dla mieszaniny m-nitrotoluen – heptan dla całego zakresu stężeń.

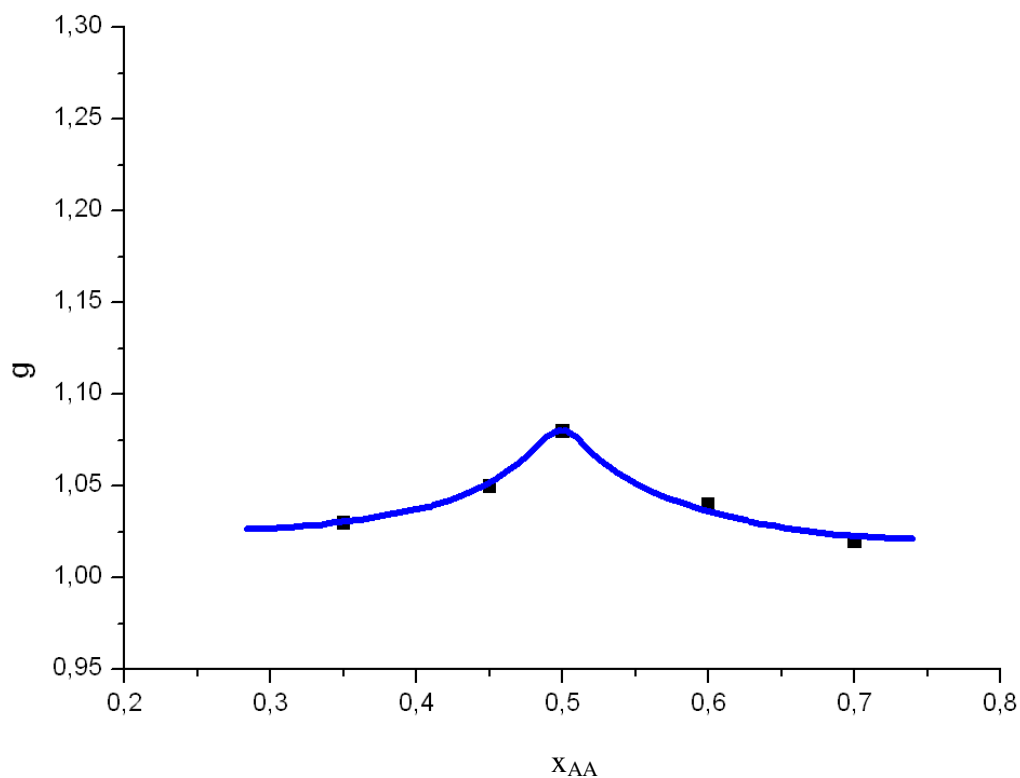




Rys. 3.3.10. Zależności temperaturowe objętości (po lewej) i parametru g (po prawej) dla stężeń: a) $x_{AA}=0,35$, b) $x_{AA}=0,45$, c) $x_{AA}=0,50$, d) $x_{AA}=0,60$, e) $x_{AA}=0,70$ dla mieszaniny *m*-nitrotoluen - heptan.

Jak wynika z wykresów 3.3.10.a,b,c,d,e,f,g poniżej temperatury krzepnięcia mieszaniny, obserwowanej jako skokowa zmiana funkcji $V(T)$, obserwuje się ustalenie wartości funkcji $g(T)$ świadczącej o zahamowaniu dynamiki klasteryzacji układu.

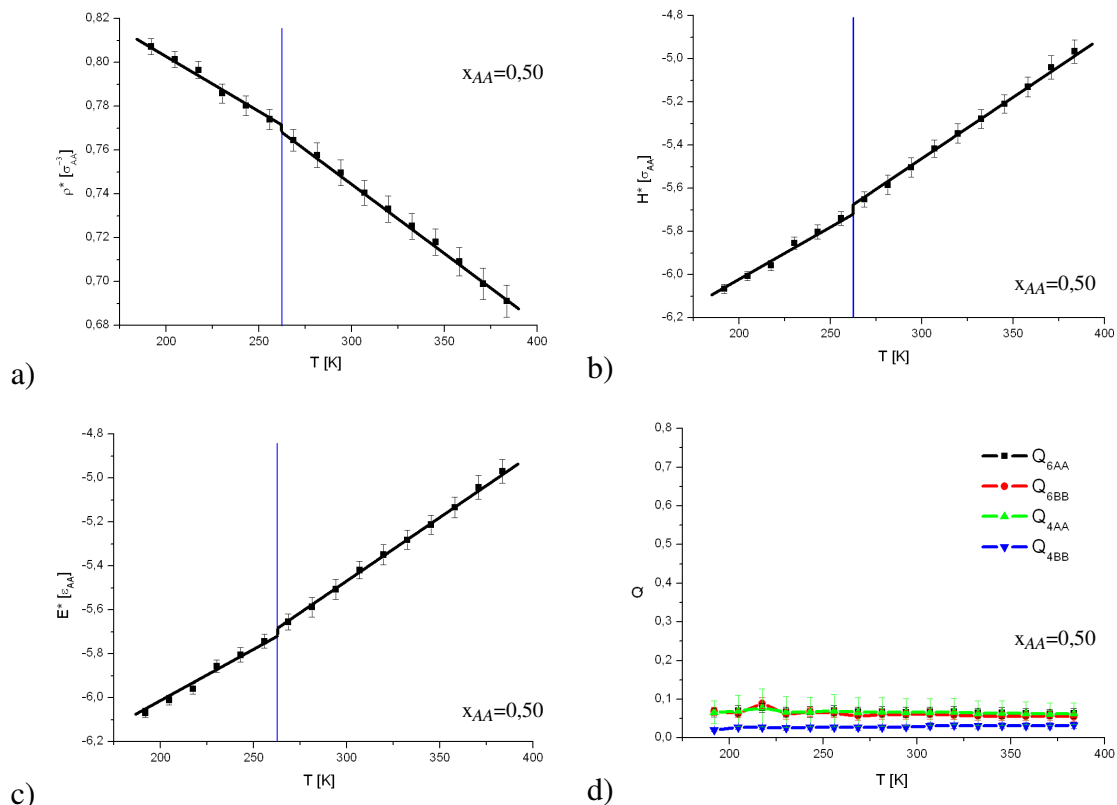
Rys. 3.3.11 przedstawia maksymalną wartość parametru g w zależności od stężenia:



Rys. 3.3.11. Maksymalna wartość parametru g w funkcji stężenia dla mieszaniny *m*-nitrotoluen – heptan.

Przedstawiona na rys. 3.3.11 krzywa posiada maksimum ($g=1,08$) przy stężeniu $x_{AA}=0,50$, które odpowiada hipotetycznemu stężeniu krytycznemu. Eksperymentalnie uzyskana wartość tego stężenia wynosi $x_{AA}=0,44$ [1].

Na rys. 3.3.12 przedstawiono zależności temperaturowe gęstości, energii konfiguracyjnej, entalpii oraz parametrów kątowych Q_4 i Q_6 dla stężenia $x_{AA}=0,50$:

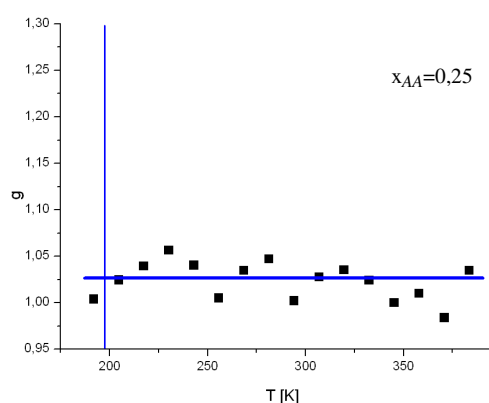
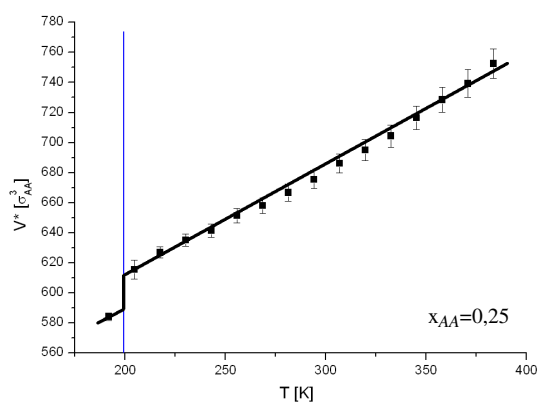


Rys. 3.3.12. Zależności temperaturowe a) gęstości, b) entalpii, c) energii konfiguracyjnej oraz d) parametrów Q_4 i Q_6 układu m-nitrotoluen – heptan dla stężenia $x_{AA}=0,50$.

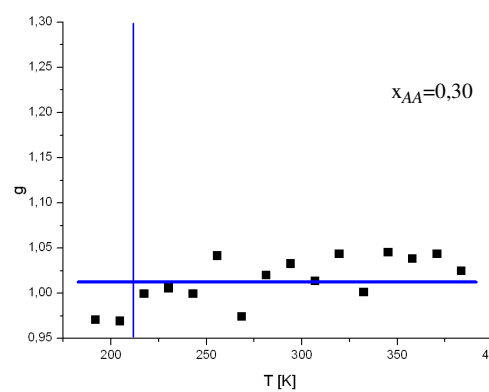
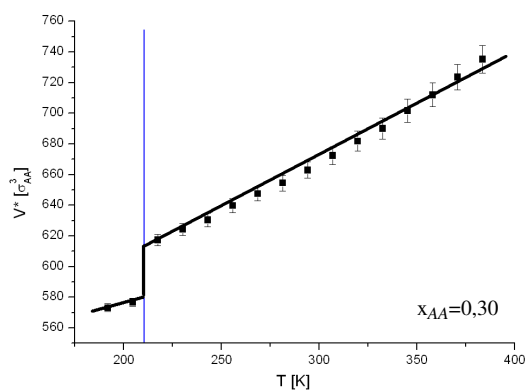
Funkcje $\rho(T)$, $H(T)$ oraz $E(T)$ doznają skoku dla temperatury $T=263$ [K]. Temperatura $T=263$ [K] jest zatem temperaturą przejścia *ciecz – ciało stałe* dla tej mieszaniny, lecz funkcje kątowe w całym zakresie temperatur posiadają wartości bliskie zero. Oznacza to, że zidentyfikowana faza stała nie jest żadną z uporządkowanych struktur (fcc, hcp, bcc i sc) [15, 16].

m-Nitrotoluen – heksan:

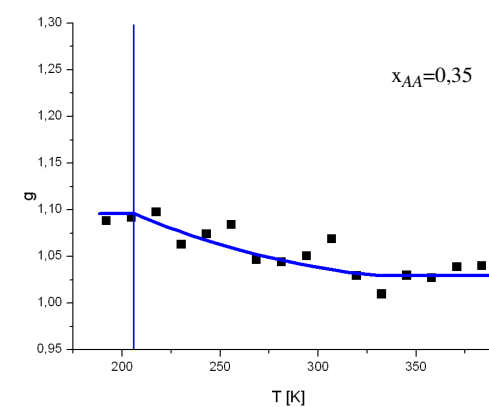
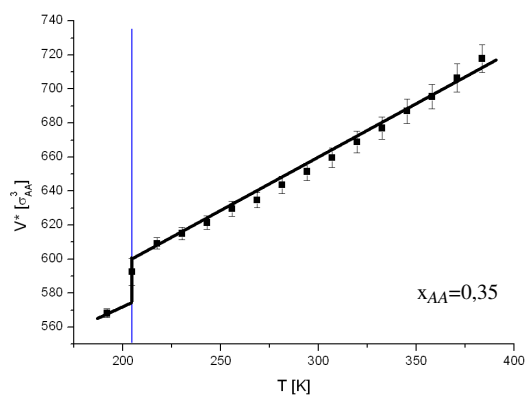
Temperaturowe zależności objętości oraz parametru g dla mieszaniny m-nitrotoluen – heksan dla całego zakresu badanych stężeń przedstawiono na rysunku 3.3.13.a,b,c,d,e,f,g.



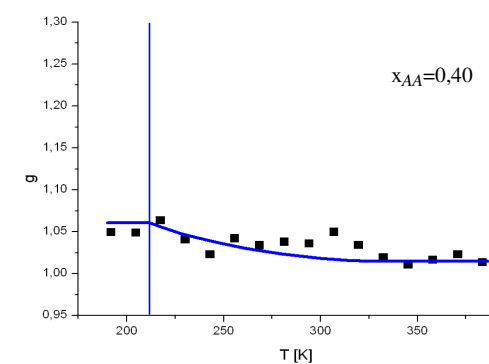
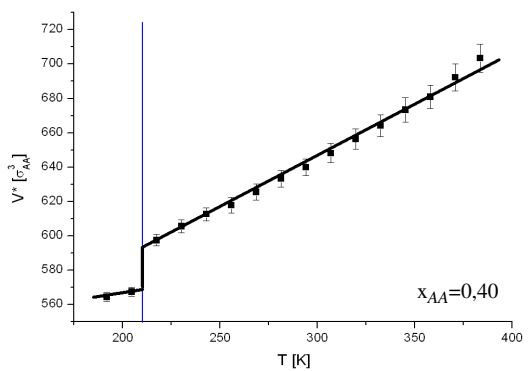
a)



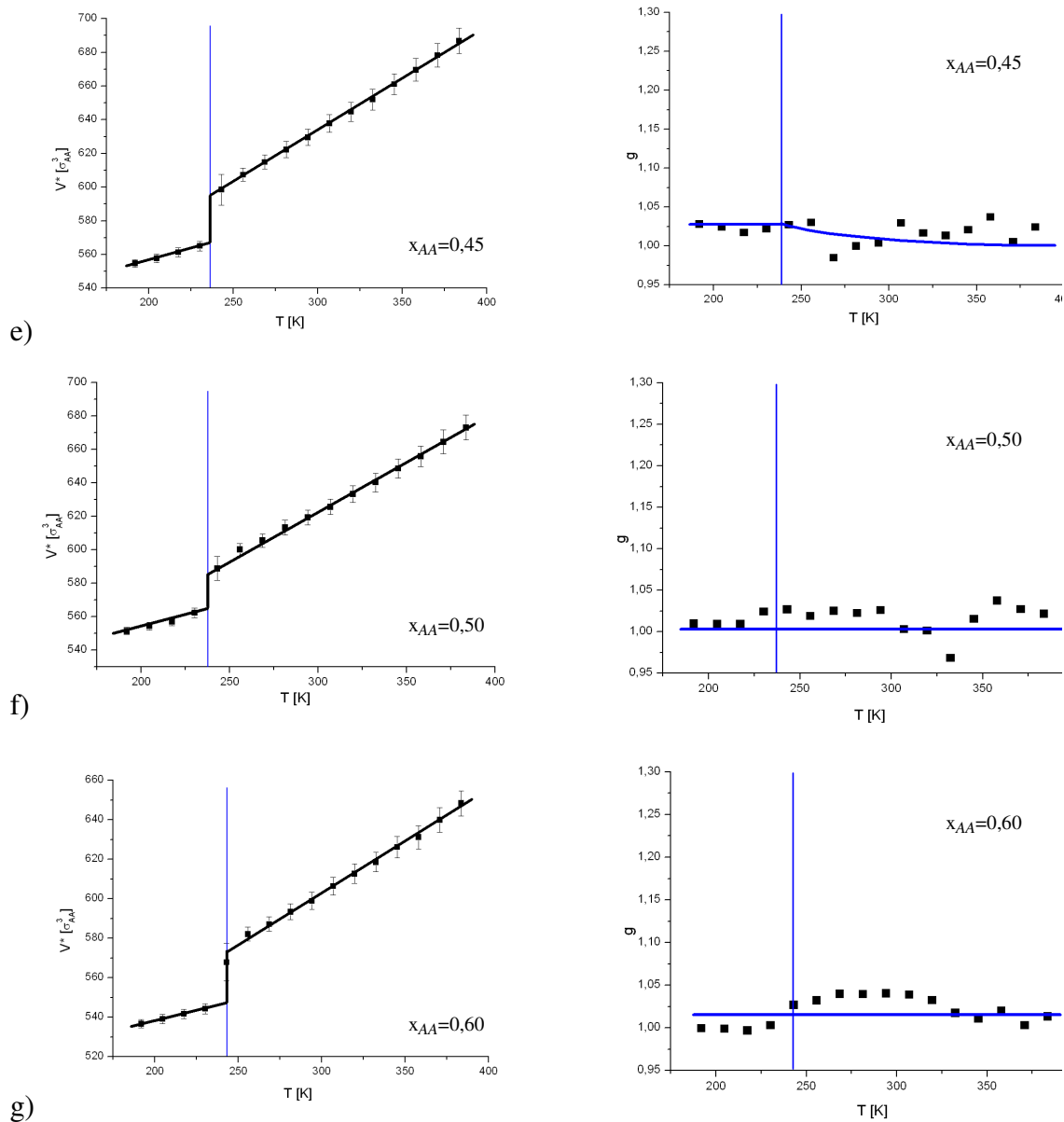
b)



c)



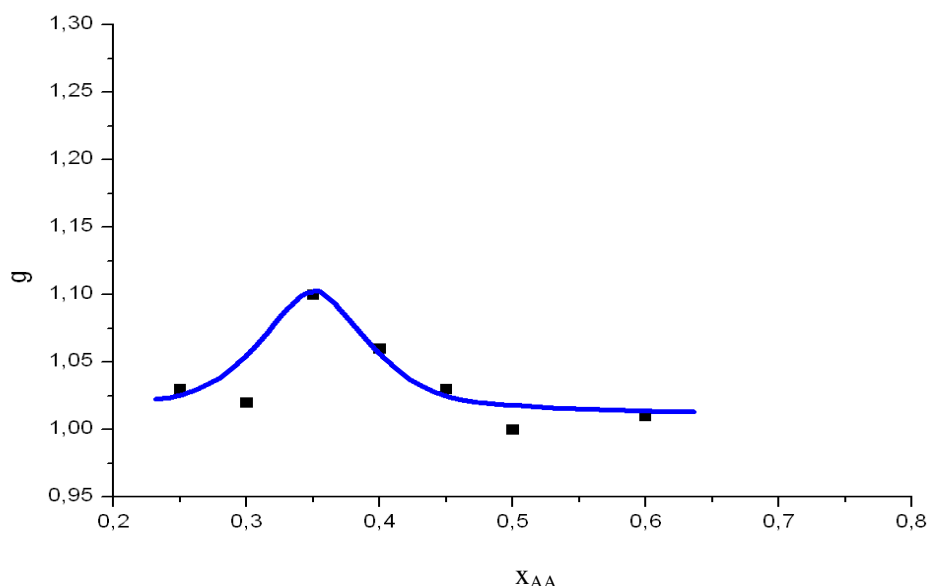
d)



Rys. 3.3.13. Zależności temperaturowe objętości (po lewej) i parametru g (po prawej) dla stężeń: a) $x_{AA}=0,25$, b) $x_{AA}=0,30$, c) $x_{AA}=0,35$, d) $x_{AA}=0,40$, e) $x_{AA}=0,45$, f) $x_{AA}=0,50$, g) $x_{AA}=0,60$ dla mieszaniny *m*-nitrotoluen - heksan.

Jak wynika z wykresów 3.3.13.a,b,c,d,e,f,g poniżej temperatury krzepnięcia mieszaniny, obserwowanej jako skokową zmianę funkcji $V(T)$, obserwuje się stałą wartość funkcji $g(T)$ świadczącej o zahamowaniu dynamiki klasteryzacji układu.

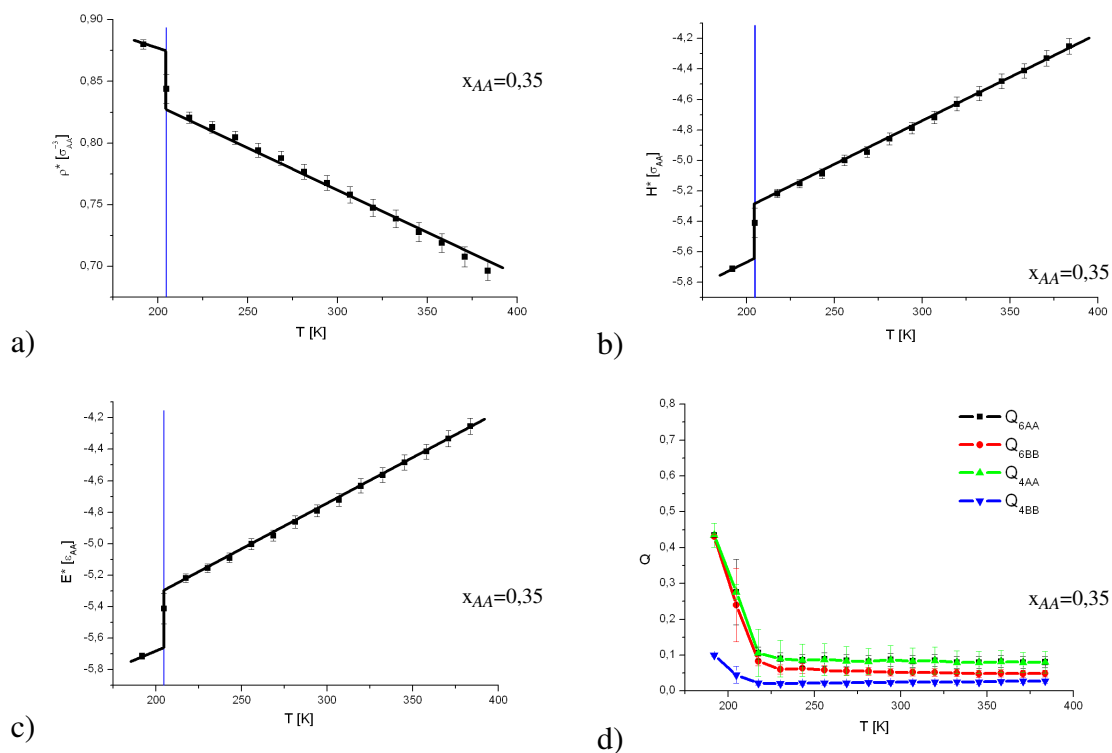
Rysunek 3.3.14 przedstawia maksymalną wartość parametru g w funkcji stężenia:



Rys. 3.3.14. Maksymalna wartość parametru g w funkcji stężenia dla mieszaniny *m*-nitrotoluen – heksan.

Przedstawiona na rys. 3.3.14 krzywa posiada maksimum ($g=1,10$) przy stężeniu $x_{AA}=0,35$, które odpowiada hipotetycznemu stężeniu krytycznemu. Eksperymentalnie uzyskana wartość tego stężenia wynosi $x_{AA}=0,41$ [1].

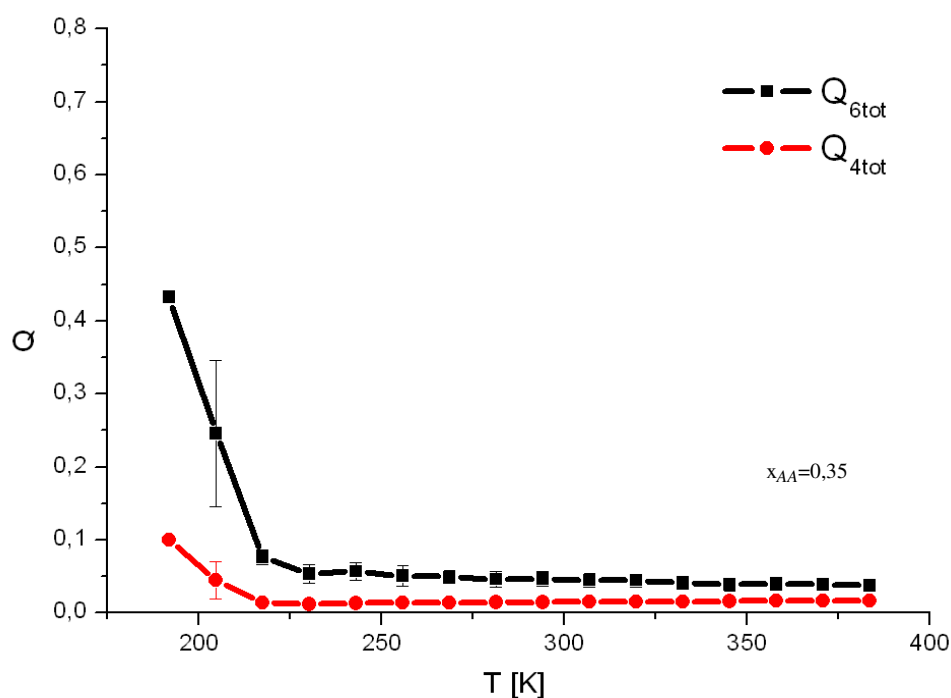
Na rys. 3.3.15 przedstawiono zależności temperaturowe gęstości, energii konfiguracyjnej, entalpii oraz parametrów kątowych Q_4 i Q_6 dla stężenia $x_{AA}=0,35$:



Rys. 3.3.15. Zależności temperaturowe a) gęstości, b) entalpii, c) energii konfiguracyjnej oraz d) parametrów Q_4 i Q_6 układu *m*-nitrotoluen – heksan dla stężenia $x_{AA}=0,35$.

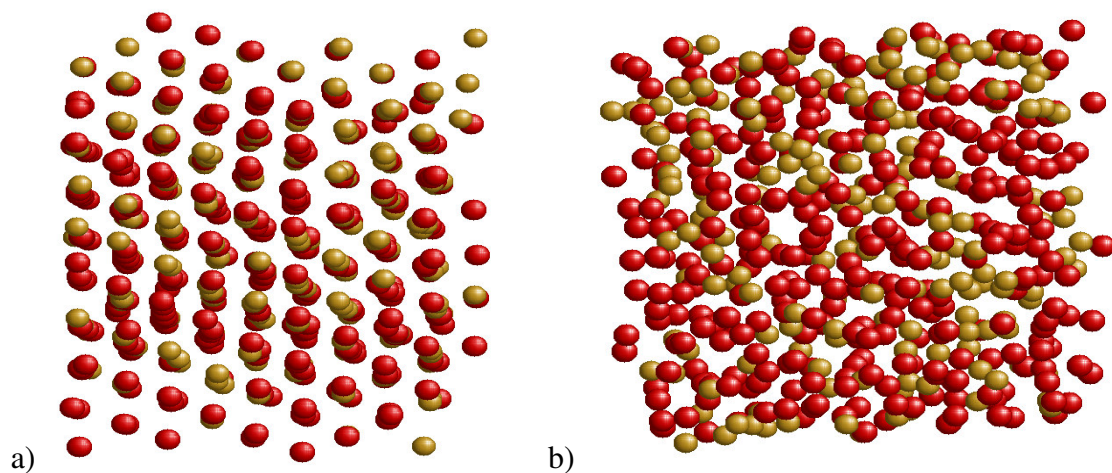
We wszystkich przypadkach funkcje doznają skokowej zmiany przy temperaturze $T=204\text{[K]}$. Temperatura $T=204\text{[K]}$ jest zatem temperaturą przejścia *ciecz – ciało stałe* dla tej mieszaniny. W temperaturze niższej niż 204[K] funkcje kątowne dla składnika A (m-nitrotoluen) i B (heksan) przyjmują wartości różne od zera.

Na rys. 3.3.16 przedstawiono temperaturową zależność funkcji Q_4 i Q_6 charakteryzujące stan całej mieszaniny:



Rys. 3.3.16. Temperaturowe zmiany funkcji kątowych Q_4 oraz Q_6 dla mieszaniny m-nitrotoluen – heksan dla stężenia $x_{AA}=0,35$.

Dla fazy stałej (w temperaturze niższej niż 210[K]) funkcje przyjmują wartości: $Q_4=0,10$ i $Q_6=0,43$. Oznacza to, że mieszanina ta krzepnie do struktury heksagonalnej gęsto upakowanej (teoretyczne wartości tych funkcji dla tej struktury to $Q_4=0.10$ i $Q_6=0.48$ – patrz rozdział 2.6). Rysunek 3.3.17 przedstawia wizualizacje dla fazy krystalicznej ($T=190\text{[K]}$) (a) oraz fazy ciekłej ($T=240\text{[K]}$) (b):

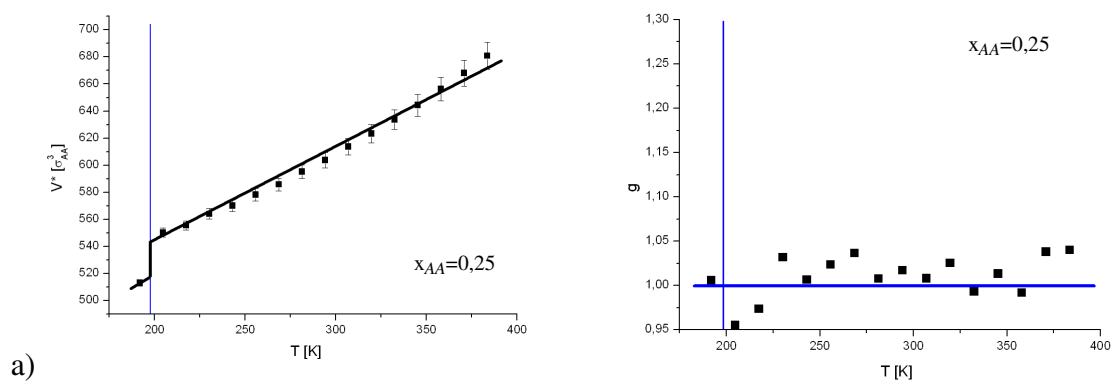


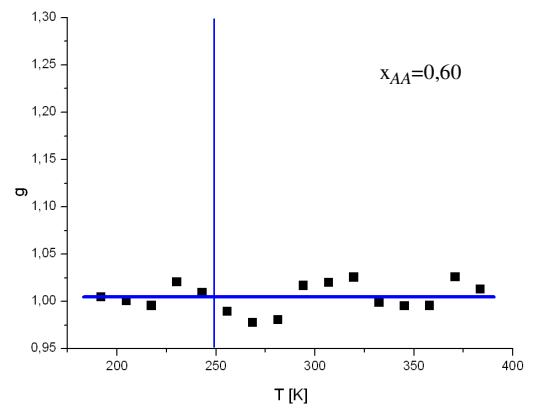
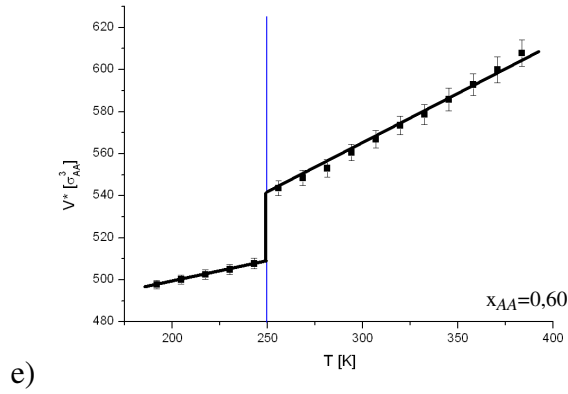
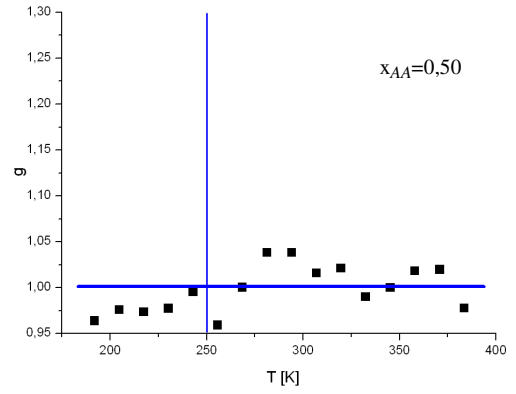
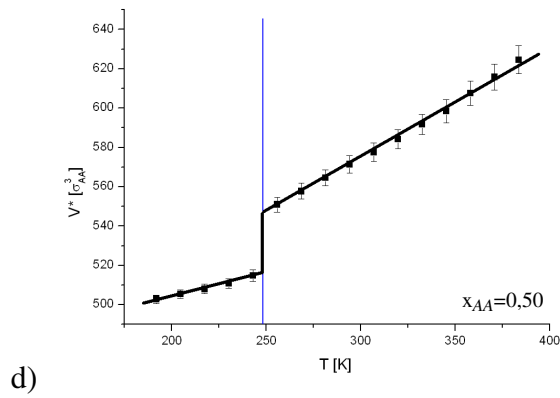
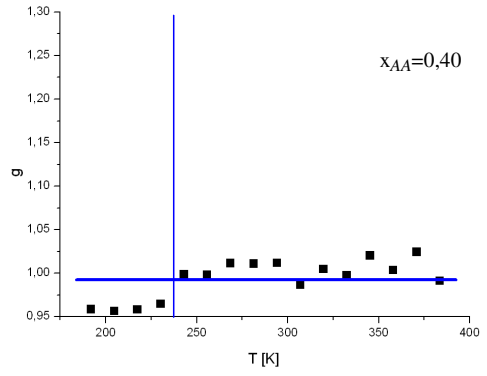
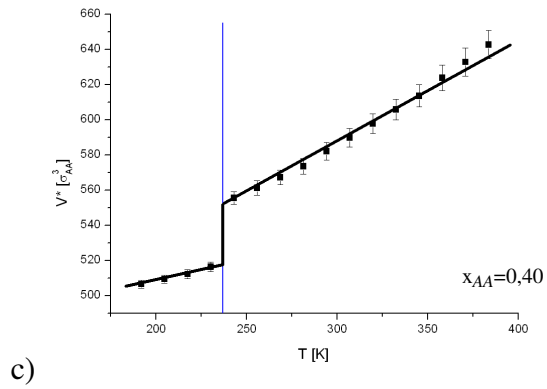
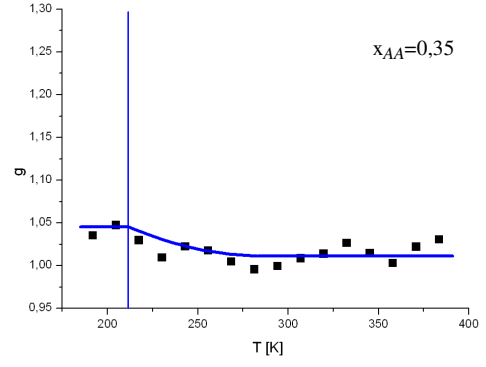
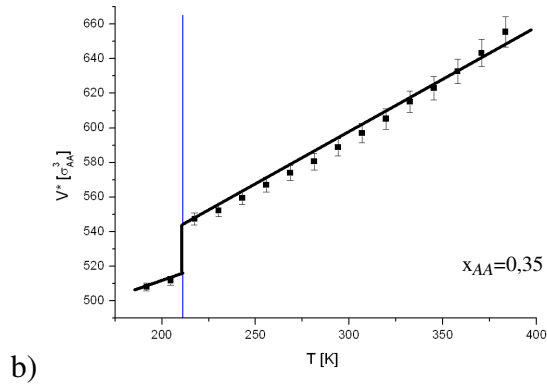
Rys. 3.3.17. Wizualizacje a) dla fazy krystalicznej ($T=190[K]$), b) dla fazy ciekłej ($T=240[K]$), dla mieszaniny m-nitrotoluen – heksan dla stężenia $x_{AA}=0,35$.

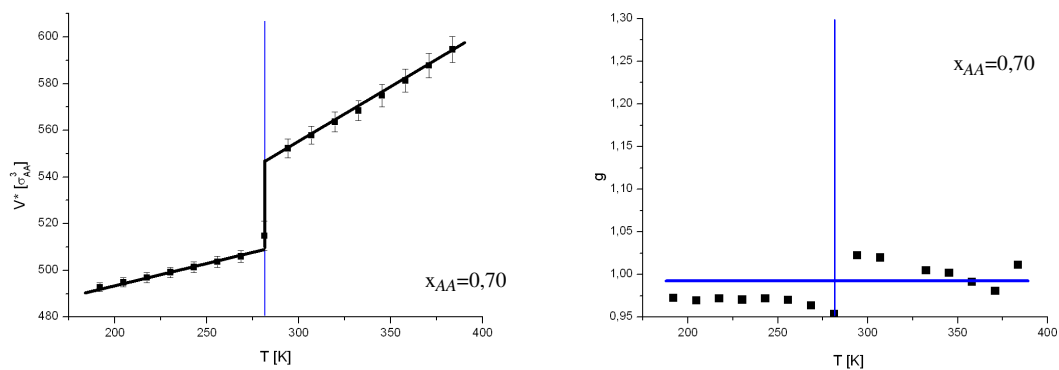
Na rysunku 3.3.17. kolor czerwony reprezentuje składnik niedipolowy (heksan). W niskiej temperaturze wyraźnie widać fazę uporządkowaną.

m-Nitrotoluen – pentan:

Rysunek 3.3.18.a,b,c,d,e,f przedstawia temperaturowe zależności objętości oraz parametru g dla mieszaniny m-nitrotoluen – pentan dla całego zakresu stężeń.





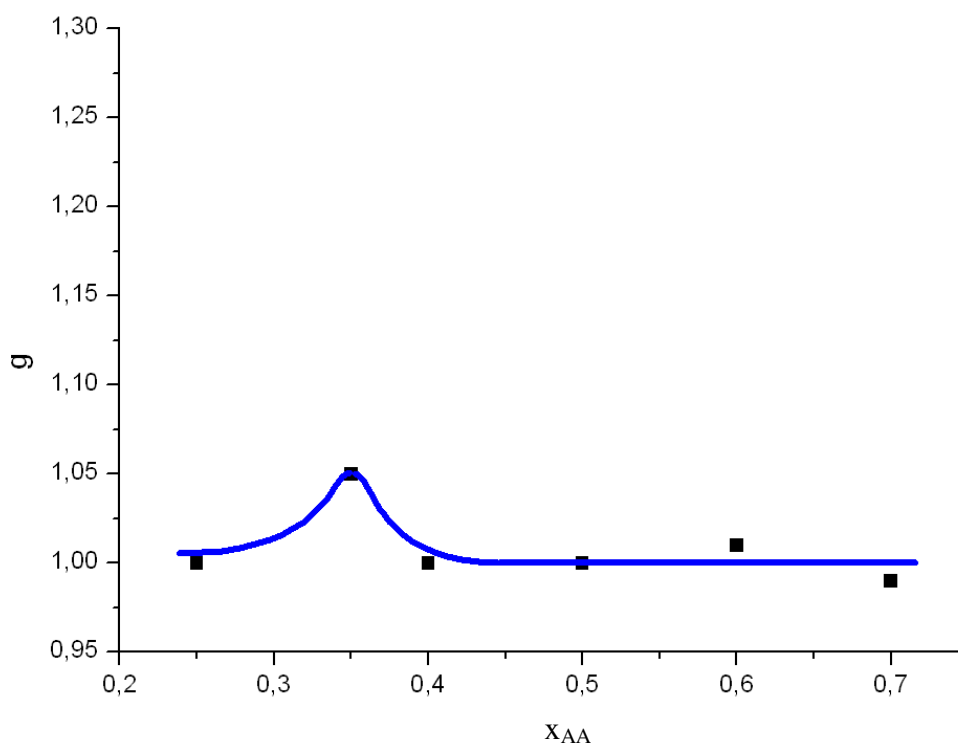


f)

Rys. 3.3.18. Zależności temperaturowe objętości (po lewej) i parametru g (po prawej) dla stężeń: a) $x_{AA}=0,25$, b) $x_{AA}=0,35$, c) $x_{AA}=0,40$, d) $x_{AA}=0,50$, e) $x_{AA}=0,60$, f) $x_{AA}=0,70$ dla mieszaniny *m*-nitrotoluen - pentan.

Jak wynika z wykresów 3.3.18.a,b,c,d,e,f, poniżej temperatury krzepnięcia mieszaniny, obserwowanej jako skokowa zmiana funkcji $V(T)$, obserwuje się stałą wartość funkcji $g(T)$ świadczącej o zahamowaniu dynamiki klasteryzacji układu.

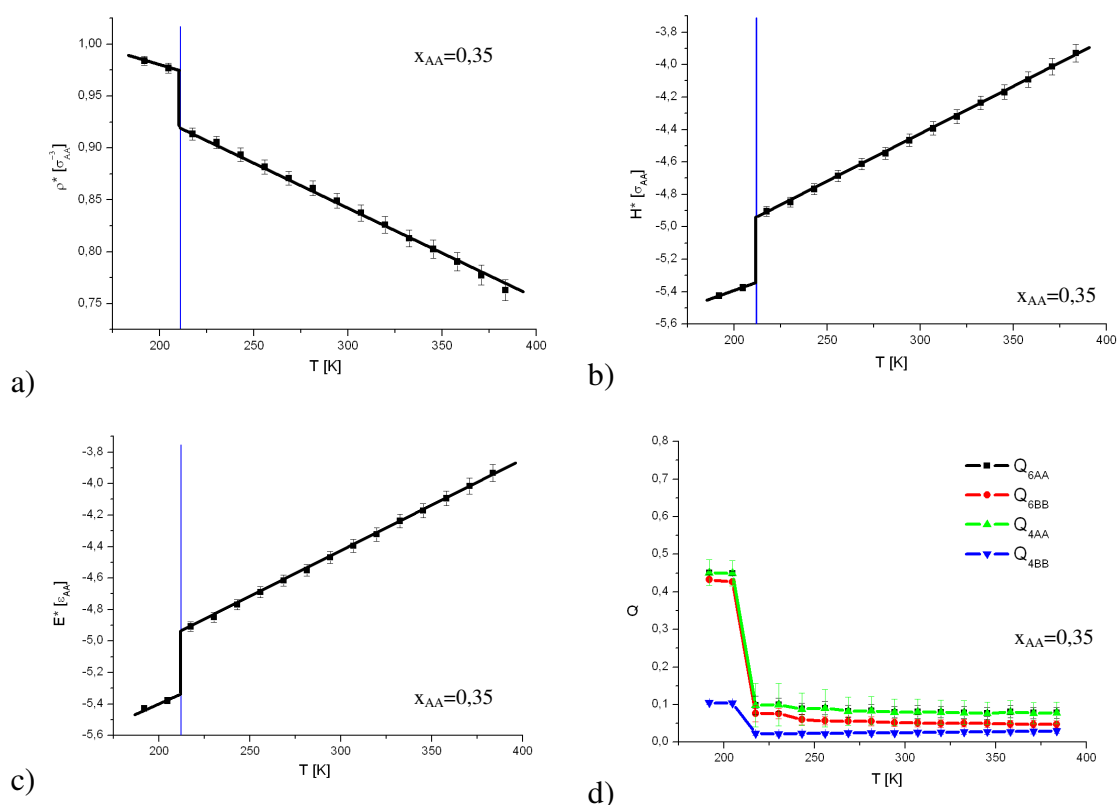
Wykres 3.3.19 przedstawia maksymalną wartość parametru g w funkcji stężenia:



Rys. 3.3.19. Maksymalna wartość parametru g w funkcji stężenia dla mieszaniny *m*-nitrotoluen – pentan.

Jak wynika z rysunku 3.3.19 przedstawiona krzywa posiada maksimum ($g=1,05$) przy stężeniu $x_{AA}=0,35$, które odpowiada hipotetycznemu stężeniu krytycznemu. Eksperymentalne hipotetyczne stężenie krytyczne dla tej mieszaniny wynosi $x_{AA}=0,37$ [1]. Wartości parametru g obliczone dla tego układu są niższe od wartości wyznaczonych dla innych układów. Sugeruje to mniejszą klasteryzację mieszaniny. Związane to może być z faktem, że hipotetyczna temperatura krytyczna układu leży w zakresie bardzo niskich temperatur.

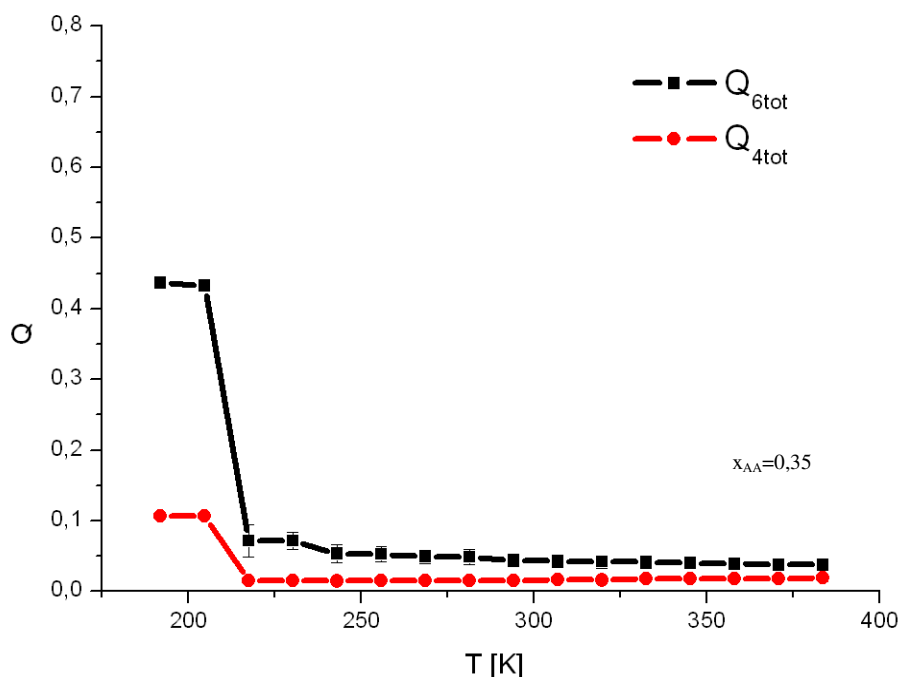
Na rysunku 3.3.20 przedstawione są zależności temperaturowe gęstości, energii konfiguracyjnej, entalpii oraz parametrów Q_4 i Q_6 dla stężenia $x_{AA}=0,35$:



Rys. 3.3.20. Zależności temperaturowe a) gęstości, b) entalpii, c) energii konfiguracyjnej oraz d) parametrów Q_4 i Q_6 układu *m*-nitrotoluen – pentan dla stężenia $x_{AA}=0,35$.

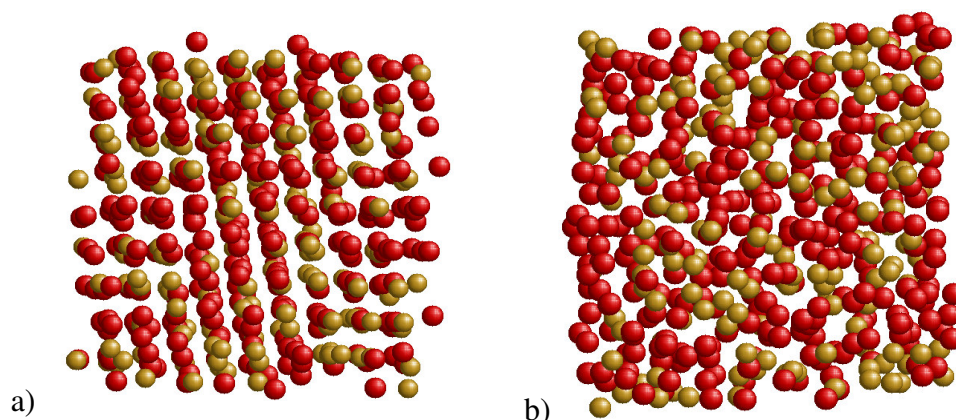
We wszystkich przypadkach funkcje doznają zmiany przy temperaturze $T=210$ [K]. Temperatura $T=210$ [K] jest zatem temperaturą przejścia *ciecz – ciało stałe* dla tej mieszaniny. W temperaturze niższej niż 210[K] funkcje kątowe dla składnika A (*m*-nitrotoluen) i B (pentan) przyjmują wartości różne od zera.

Na rys. 3.3.21. przedstawiono temperaturową zależność funkcji Q_4 i Q_6 charakteryzujące stan całej mieszaniny:



Rys. 3.3.21. Temperaturowe zmiany funkcji kątowych Q_4 oraz Q_6 dla mieszaniny m-nitrotoluen – pentan dla stężenia $x_{AA}=0,35$.

Dla fazy stałej (temperatura niższa niż 210[K]) funkcje przyjmują wartości: $Q_4=0,11$ i $Q_6=0,44$. Oznacza to, że mieszanina ta, podobnie jak mieszanina m-nitrotoluen – heksan, krzepnie do struktury heksagonalnej gęsto upakowanej (teoretyczne wartości tych funkcji dla tej struktury to $Q_4=0,10$ i $Q_6=0,48$ (rozdział 2.6). Rysunek 3.3.22 przedstawia wizualizacje dla fazy krystalicznej ($T=210$ [K]) (a) oraz fazy ciekłej ($T=240$ [K]) (b):



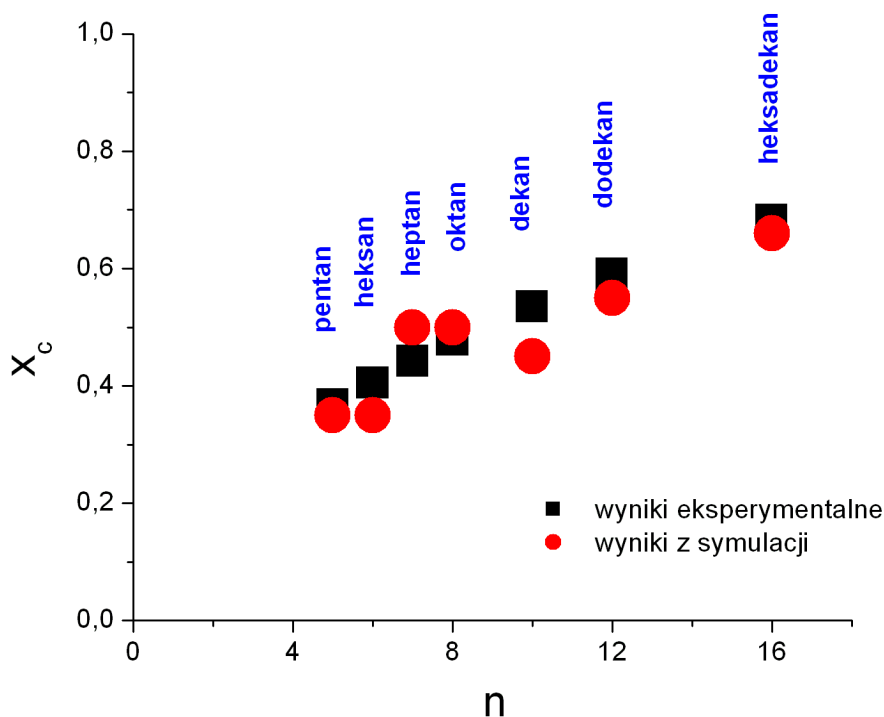
Rys. 3.3.22. Wizualizacje a) dla fazy krystalicznej ($T=210$ [K]), b) dla fazy ciekłej ($T=240$ [K]), dla mieszaniny m-nitrotoluen – pentan dla stężenia $x_{AA}=0,35$.

Na rysunku 3.3.22. kolor czerwony reprezentuje składnik niedipolowy (pentan). W niskiej temperaturze wyraźnie widać fazę uporządkowaną.

Podsumowanie rozdziału 3.3:

Analiza wyznaczonych na podstawie maksimum parametru g hipotetycznych stężeń krytycznych badanych układów wykazała, że mają one zbliżone wartości do wartości stężeń wyznaczonych eksperymentalnie.

Na rys. 3.3.23 przedstawiono zależność stężenia przedkrytycznego od wymiarów n -alkanu (reprezentowanego przez liczbę atomów węgla w molekuie n -alkanu). Na wykres naniesiono również dane eksperymentalne [1]:



Rys. 3.3.23. Zależność stężenia krytycznego dla mieszanin m -nitrotoluenu z n -alkanami. Czarny symbol to dane eksperymentalne, czerwony to wyniki symulacji molekularnych.

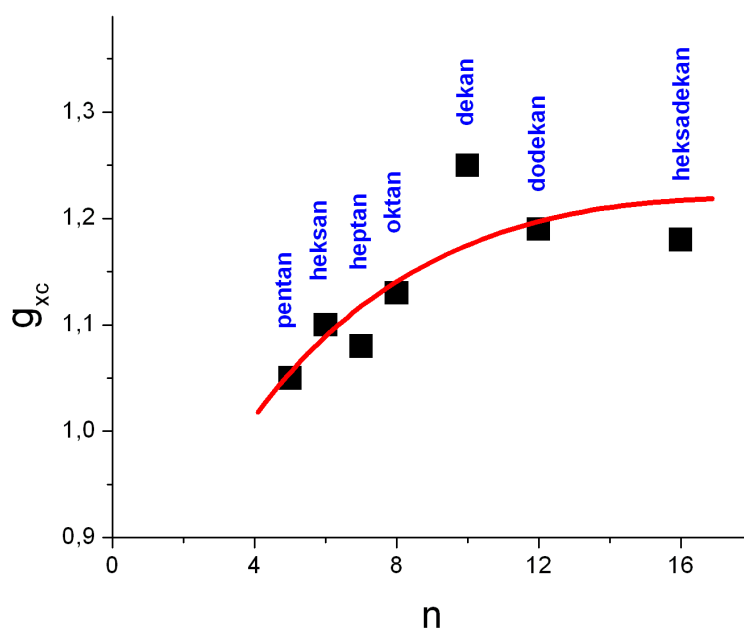
Jak wynika z rysunku 3.3.23 wartość stężenia krytycznego rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów węgla n w molekule n-alkanu. Na podstawie danych eksperymentalnych zależność ta może być opisana równaniem [1]:

$$x_c = 0.1543n^{0.54} \quad (3.3.1)$$

gdzie n to liczba atomów węgla w n-alkanie.

Jak wynika z rys. 3.3.23 wartości stężeń wyznaczone metodą symulacji wykazały dużą zbieżność z wynikami eksperymentalnymi. Obserwowane odstępstwo wynosi średnio 5%, przy czym, największe (ok. 9%) zanotowano dla mieszaniny m-nitrotoluen – dekan.

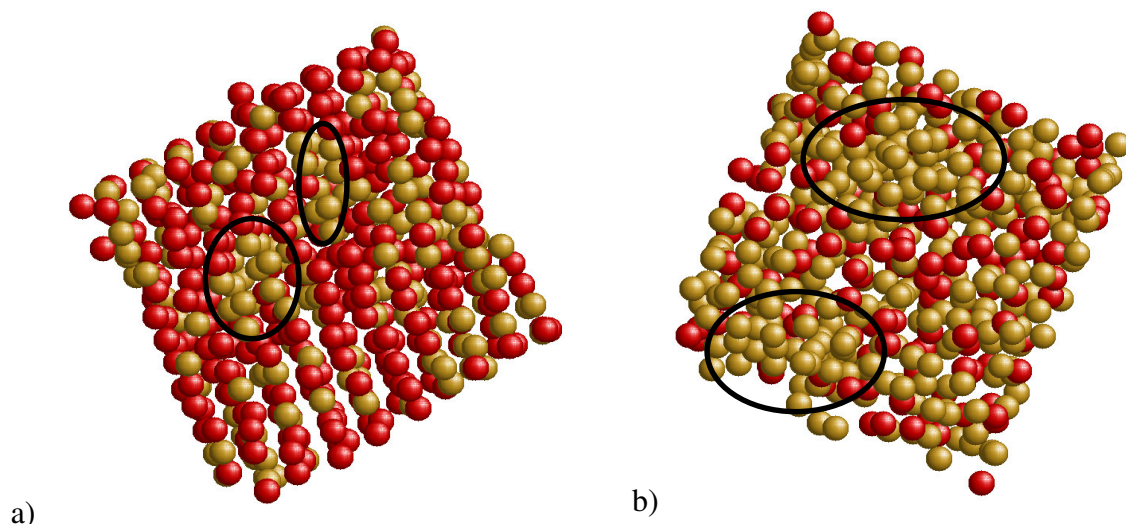
Kolejny wykres przedstawia zależność maksymalnej wartości parametru g obserwowanej dla stężeń przedkrytycznych w okolicy ich temperatur krzepnięcia w zależności od liczby atomów węgla n w molekule n-alkanu:



Rys. 3.3.24. Zależność maksymalnej wartości parametru g od liczby atomów węgla w n-alkanie dla mieszanin m-nitrotoluen z n-alkanami.

Analizując rysunek 3.3.24 widać, że dla krótkich n-alkanów (jak pentan, czy heksan) maksymalna wartość parametru g w temperaturze krzepnięcia jest relatywnie mała w

porównaniu do dłuższych n-alkanów. Oznacza to, że formujące się klustery molekularne mają małe rozmiary. Dla krótkich n-alkanów funkcja $g(T)$ (rys. 3.3.13 i 3.3.18), w miarę obniżania temperatury, nie wykazuje wyraźnego wzrostu. Może się to wiązać z tym, że układy te znajdują się daleko od swojej temperatury krytycznej i klasteryzacja tych układów jest mniejsza. W miarę wzrostu liczby n wartość parametru g zwiększa się. Największe klustery formują się dla długich n-alkanów jak dekan, dodekan czy heksadekan.



Rys. 3.3.25 Wizualizacje wielkości klasterów cieczy dipolowej dla temperatur odpowiadających fazie stałej dla mieszanin m-nitrotoluen – pentan (a) oraz m-nitrotoluen – heksadekan (b). Kolor czerwony reprezentuje składnik niedipolowy. Czarnymi owalami oznaczono przykładowe klustery molekularne.

Rysunek 3.3.25 przedstawia wizualizacje dla temperatur odpowiadających fazie stałej dla mieszanin m-nitrotoluen – pentan (a) oraz m-nitrotoluen – heksadekan (b). Kolor czerwony reprezentuje składnik niedipolowy. Dla mieszaniny m-nitrotoluen – heksadekan wyraźnie widać skupiska cząstek m-nitrotoluenu świadczące o dużej klasteryzacji układu (przykładowe skupiska oznaczone są czarnymi owalami). Zależność $g(n)$ może być opisana równaniem:

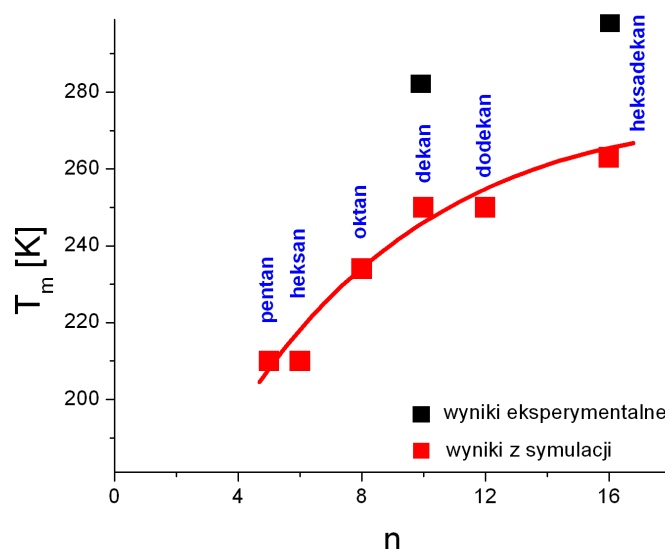
$$g_{xc} = 0.87n^{0.12} \quad (3.3.2)$$

gdzie n to liczba atomów węgla w n-alkanie.

Przedstawiona zależność świadczy o tym, że klasteryzacja molekuł cieczy dipolowej najłatwiej zachodzi w rozpuszczalnikach o dużej objętości molowej. Potwierdza to fakt, że eksperymentalne wartości NDE dla mieszaniny m-nitrotoluen – dekan są znacznie wyższe niż dla mieszaniny m-nitrotoluen – heksan [2]. Hipotetyczna temperatura krytyczna jest najwyższa dla m-nitrotoluen z węglowodanami o dużej wartości n .

Relatywnie małe klastry molekularne obserwowane w mieszaninach m-nitrotoluen – pentan oraz m-nitrotoluen – heksan mogą być związane z faktem, że fazy stałe tych układów są bardziej uporządkowane (mieszaniny wyższych n-alkanów tworzą struktury mniej uporządkowane).

Wykres 3.3.26 przedstawia zależność temperatury krzepnięcia mieszaniny (dla stężenia krytycznego) od liczby n :



Rys. 3.3.26. Zależność temperatury krzepnięcia od liczby atomów węgla w n-alkanie dla mieszanin m-nitrotolenu. Czerwonym kolorem oznaczono wyniki otrzymane z symulacji MC, czarny kolor oznacza dane eksperymentalne.

Zależność przedstawiona na rys. 3.3.26 podobna jest do poprzedniej (rys. 3.3.24). Dla krótkich n-alkanów temperatura krzepnięcia mieszaniny jest relatywnie niska, dla dłuższych temperatura krzepnięcia rośnie. Zależność może być opisana krzywą w postaci:

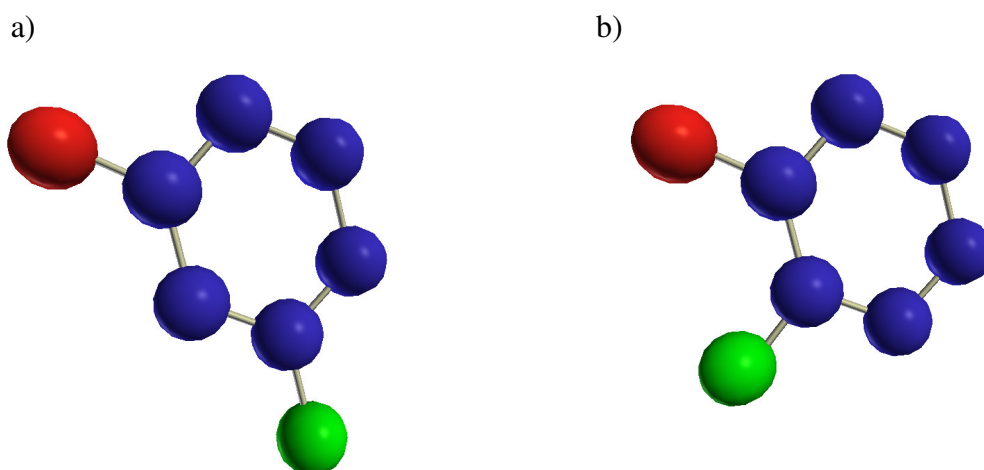
$$T_M = 163n^{0.18} \quad (3.3.3)$$

Obserwowane zależności (3.3.24 i 3.3.26) sugerują, że wymiary klastrów molekularnych w temperaturze krzepnięcia są większe w układach m-nitrotolenu z wyższymi n-alkanami niż z niższymi. Przyczyną tego może być większa „odległość temperaturowa” pomiędzy temperaturą topnienia i hipotetyczną temperaturą krytyczną mieszanin z małymi n-alkanami. Wpływ na zjawisko klasteryzacji ma również stechiometria układu, która preferuje klastry molekularne pojawiające się w mieszaninach n-alkanów o dłuższych molekułach, tworzące w mieszaninach struktury „kominowe” [100].

3.4.

o-Nitrotoluen – n-alkany

Podobne badania jak dla układów m-nitrotoluen – n-alkany przeprowadzono również dla mieszanin o-nitrotolenu z n-alkanami, które wykazują klasyczne własności krytyczne z obserwowanym zjawiskiem separacji faz.



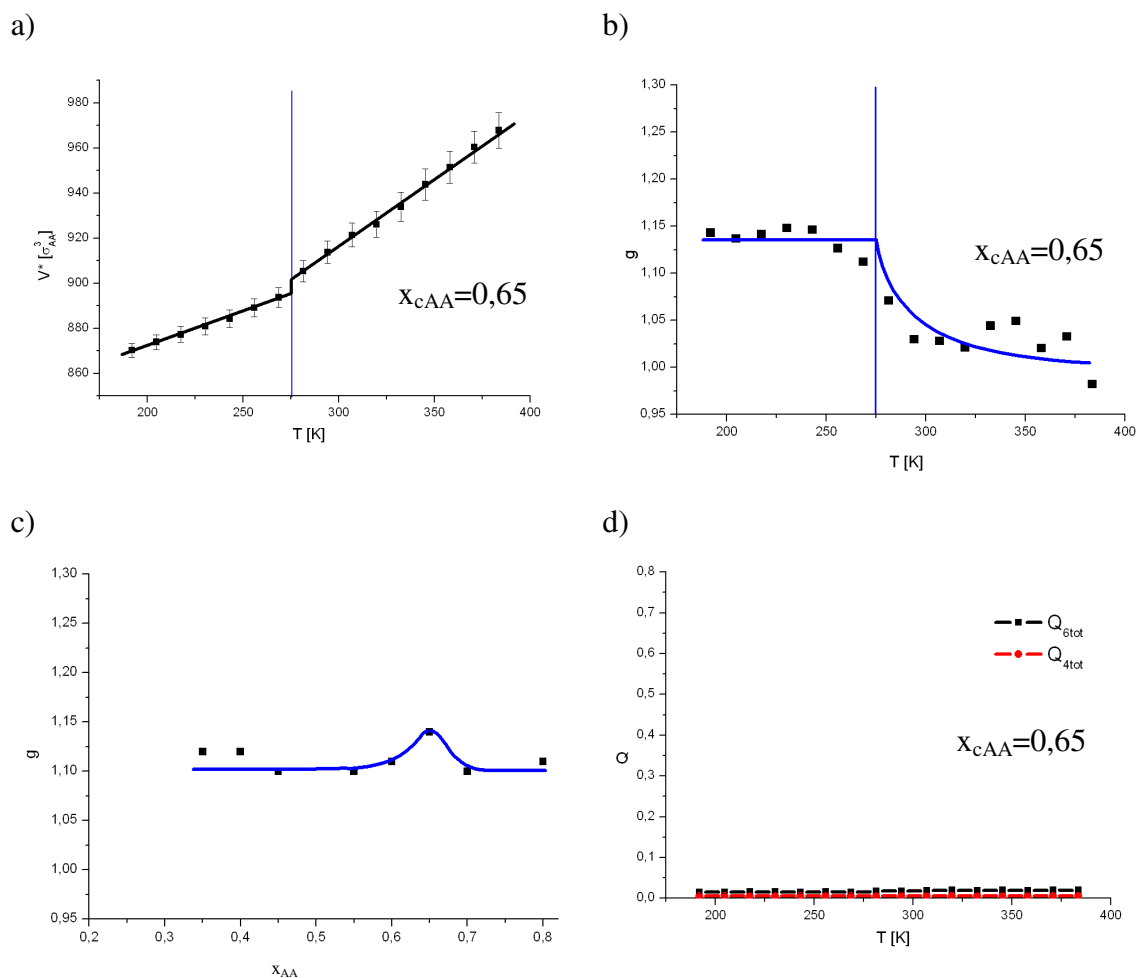
Rys. 3.4.1. Wzajemne ułożenie grupy nitrowej(czerwona) i metylowej (zielona) w ustawieniu: a) meta- i b) orto-.

Zmiana ustawienia grupy NO_2 w molekuie nitrotolenu wpływa na wartość momentu dipolowego. W zastosowanym modelu inny moment dipolowy skutkuje inną wartością parametru ϵ/k ; dla m-nitrotolenu wynosi 639,33[K], natomiast dla o-nitrotolenu 625,41[K]. Oznacza to, że w mieszaninach o-nitrotoluen – n-alkany cząsteczki nitrotolenu oddziałują ze sobą słabiej, niż w mieszaninach m-nitrotoluen – n-alkany. Zmniejszeniu w stosunku do mieszanin m-nitrotolenu ulega również parametr ϵ_{AB}/k , charakteryzujący oddziaływania mieszane. Jedynym parametrem energetycznym pozostającym bez zmian jest parametr ϵ/k dla n-alkanu. Głównym efektem determinującym zachowanie mieszaniny jest zmiana oddziaływania ϵ_{AB}/k . Zmniejszenie

tego oddziaływania w ustawieniu orto-, w stosunku do meta-, powoduje, że temperatura krytyczna układu jest wyższa od temperatury krzepnięcia mieszaniny i zjawisko separacji faz w takim układzie jest eksperymentalnie obserwowane. Słabsze oddziaływania typu ε_{AA} o-nitrotoluen w stosunku do m-nitrotoluen powodują obniżenie temperatury krzepnięcia tych cieczy i ich roztworów, w związku z czym zjawisko separacji faz może być obserwowane. Wyniki badań funkcji $V(T)$, $Q(T)$ oraz $g(T)$ dla stężeń krytycznych oraz wykresy $g_{\max}(x_{AA})$ dla mieszanin o-nitrotoluen – n-alkany przedstawione na rysunkach 3.4.2 – 3.4.8 potwierdzają takie wnioski:

o-Nitrotoluen – heksadekan:

Rys. 3.4.2.a,b,c,d przedstawia funkcje $V(T)$, $Q(T)$ oraz $g(T)$ dla stężenia krytycznego oraz $g_{\max}(x_{AA})$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – heksadekan.

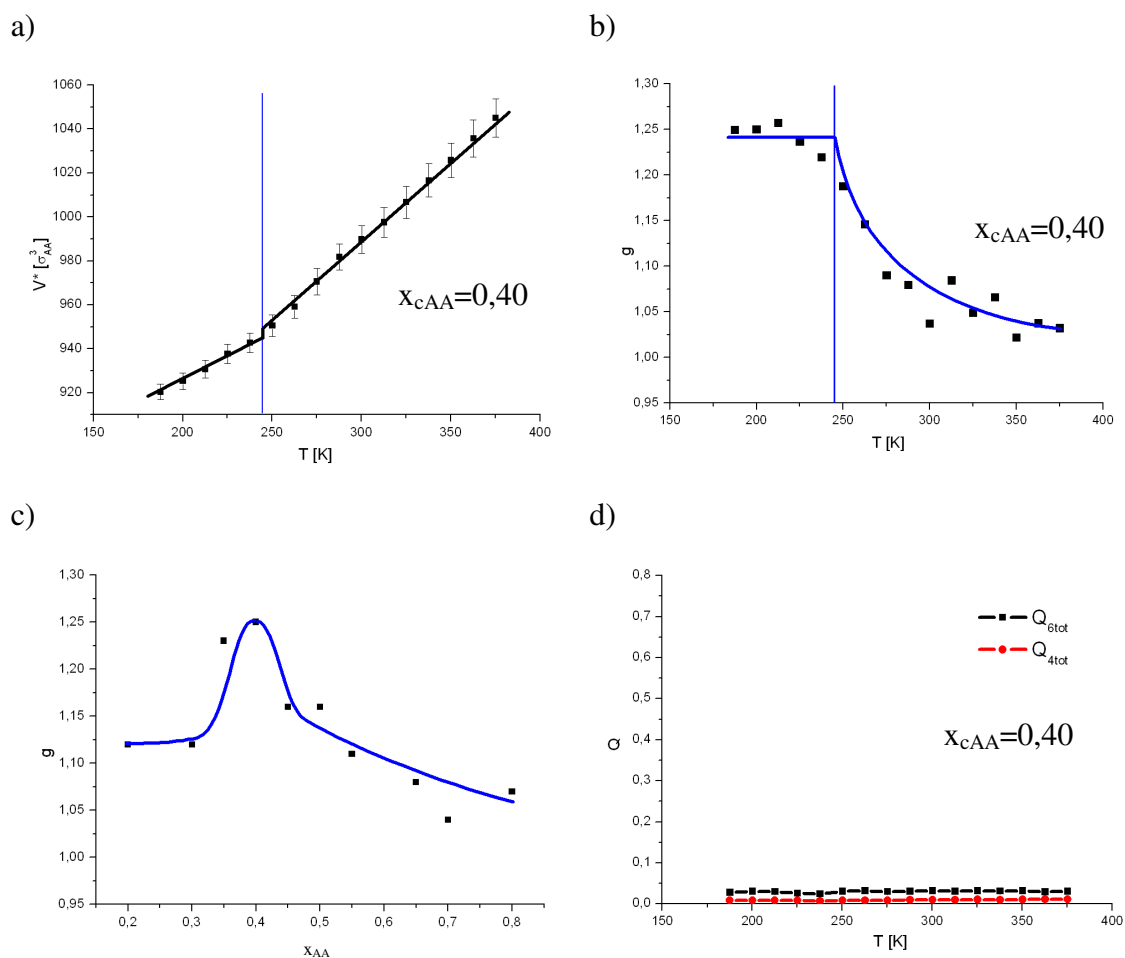


Rys. 3.4.2. Zależności: a) $V(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,65$, b) $g(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,65$, c) $g(x_{AA})$ oraz d) $Q(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,65$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – heksadekan

Z wykresów przedstawionych na rysunku 3.4.2 można oszacować temperaturę krzepnięcia mieszaniny krytycznej o-nitrotoluen – heksadekan: $T=274$ [K] (3.4.2.a), maksymalną wartość parametru g : $g=1,14$ [101] (3.4.2.b) oraz stężenie krytyczne: $x_{cAA}=0,65$ (3.4.2.c). Wartość eksperymentalna stężenia krytycznego dla tej mieszaniny wynosi $x_{cAA}=0,68$ [1]. Funkcje kątowe w całym zakresie temperatur posiadają wartości bliskie zero (rys. 3.4.2.d). Oznacza to, że zidentyfikowana faza stała nie jest żadną z uporządkowanych struktur (fcc, hcp, bcc i sc).

o-Nitrotoluen – dodekan:

Rys. 3.4.3.a,b,c,d przedstawia funkcje $V(T)$, $Q(T)$ oraz $g(T)$ dla stężenia krytycznego oraz $g_{\max}(x_{AA})$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – dodekan.

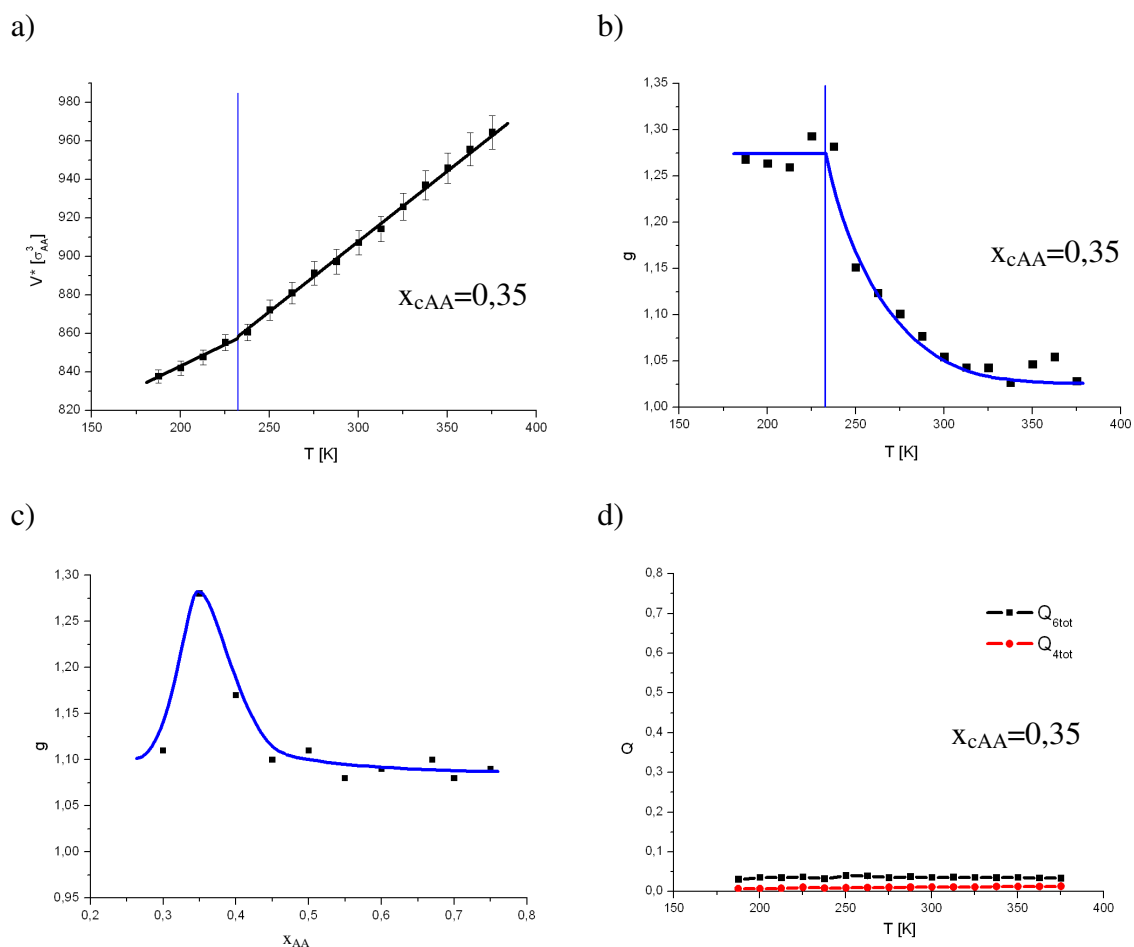


Rys. 3.4.3. Zależności: a) $V(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,40$, b) $g(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,40$, c) $g(x_{AA})$ oraz d) $Q(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,40$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – dodekan

Z wykresów przedstawionych na rysunku 3.4.3 można oszacować temperaturę krzepnięcia mieszaniny o-nitrotoluen – dodekan: $T=244[\text{K}]$ (3.4.3.a), maksymalną wartość parametru g : $g=1,24$ (3.4.3.b) oraz stężenie krytyczne: $x_{cAA}=0,40$ (3.4.3.c). Wartość eksperymentalna stężenia krytycznego dla tej mieszaniny wynosi $x_{cAA}=0,59$ [1]. W całym zakresie temperatur funkcje kątowe posiadają wartości bliskie zero (rys. 3.4.3.d), co oznacza, że zidentyfikowana faza stała nie jest żadną z uporządkowanych struktur (fcc, hcp, bcc i sc).

o-Nitrotoluen – dekan:

Na rys. 3.4.4.a,b,c,d przedstawiono funkcje $V(T)$, $Q(T)$ oraz $g(T)$ dla stężenia krytycznego oraz $g_{\max}(x_{AA})$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – dekan.

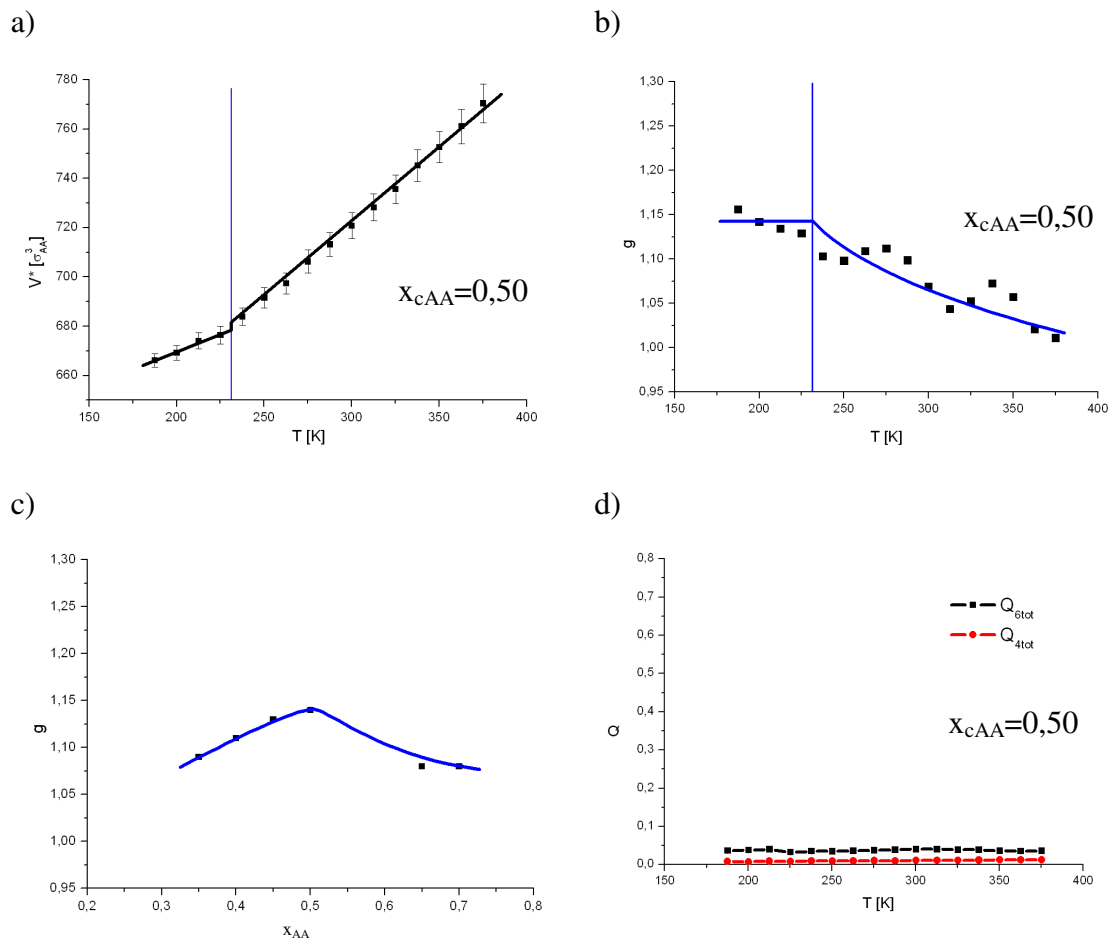


Rys. 3.4.4. Zależności: a) $V(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,35$, b) $g(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,35$, c) $g(x_{AA})$ oraz d) $Q(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,35$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – dekan

Z wykresów przedstawionych na rysunku 3.4.4 można oszacować temperaturę krzepnięcia mieszaniny o-nitrotoluen – dekan: $T=230[\text{K}]$ (3.4.4.a), maksymalną wartość parametru g : $g=1,27$ (3.4.4.b) oraz stężenie krytyczne: $x_{cAA}=0,35$ (3.4.4.c). Wartość eksperymentalna stężenia krytycznego dla tej mieszaniny wynosi $x_{cAA}=0,54$ [1]. Funkcje kątowe w całym zakresie temperatur posiadają wartości bliskie zero (rys. 3.4.4.d), co oznacza, że faza stała nie jest żadną z uporządkowanych struktur (fcc, hcp, bcc i sc).

o-Nitrotoluen – oktan:

Na rys. 3.4.5.a,b,c,d przedstawiono funkcje $V(T)$, $Q(T)$ oraz $g(T)$ dla stężenia krytycznego oraz $g_{\max}(x_{AA})$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – oktan.

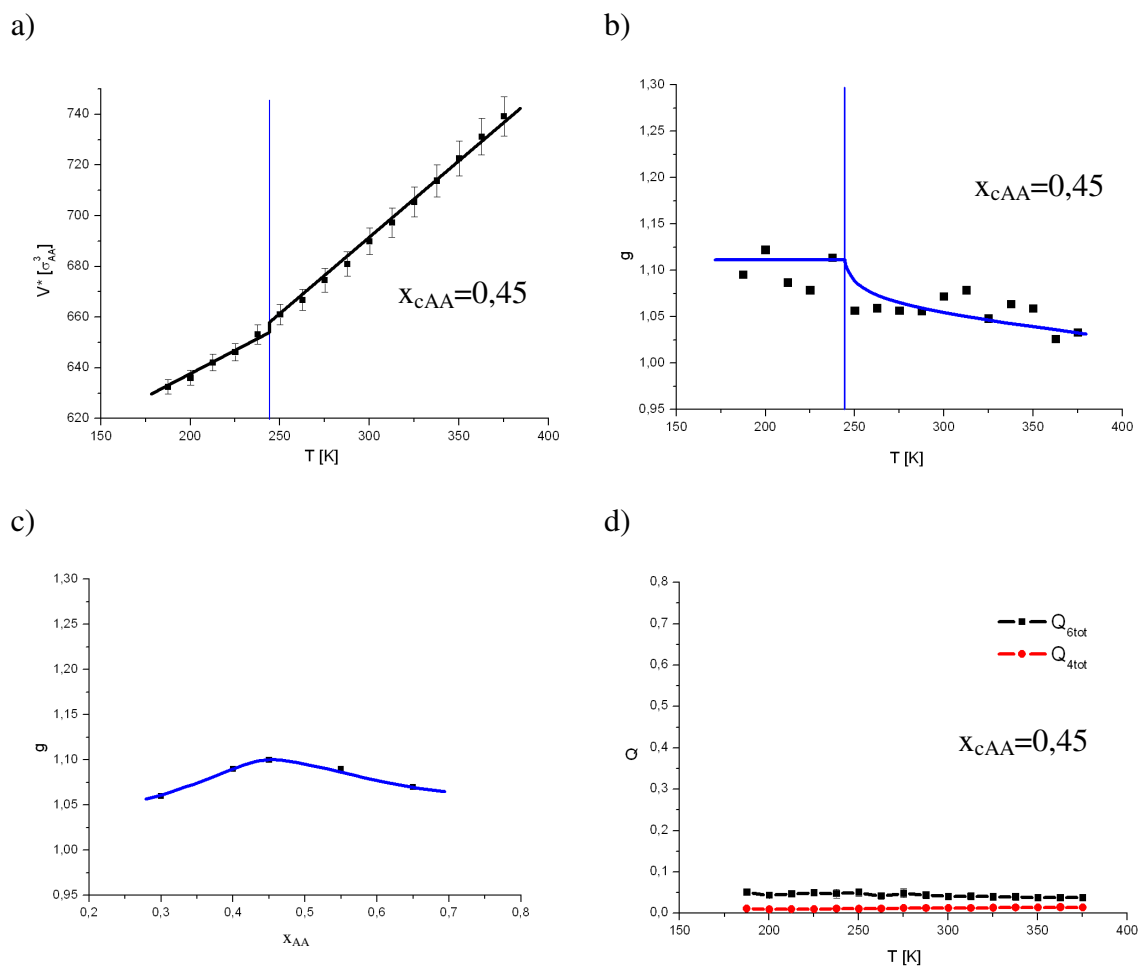


Rys. 3.4.5. Zależności: a) $V(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,50$, b) $g(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,50$, c) $g(x_{AA})$ oraz d) $Q(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,50$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – oktan

Z wykresów przedstawionych na rysunku 3.4.5 można oszacować temperaturę krzepnięcia mieszaniny o-nitrotoluen – oktan: $T=230[\text{K}]$ (3.4.5.a), maksymalną wartość parametru g : $g=1,15$ (3.4.5.b) oraz stężenie krytyczne: $x_{cAA}=0,50$ (3.4.5.c). Wartość eksperymentalna stężenia krytycznego dla tej mieszaniny wynosi $x_{cAA}=0,48$ [1]. W całym zakresie temperatur funkcje kątowe posiadają wartości bliskie zero (rys. 3.4.5.d), co oznacza, że faza stała nie jest żadną z uporządkowanych struktur (fcc, hcp, bcc i sc).

o-Nitrotoluen – heptan:

Na rys. 3.4.6.a,b,c,d przedstawiono funkcje $V(T)$, $Q(T)$ oraz $g(T)$ dla stężenia krytycznego oraz $g_{\max}(x_{AA})$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – heptan.

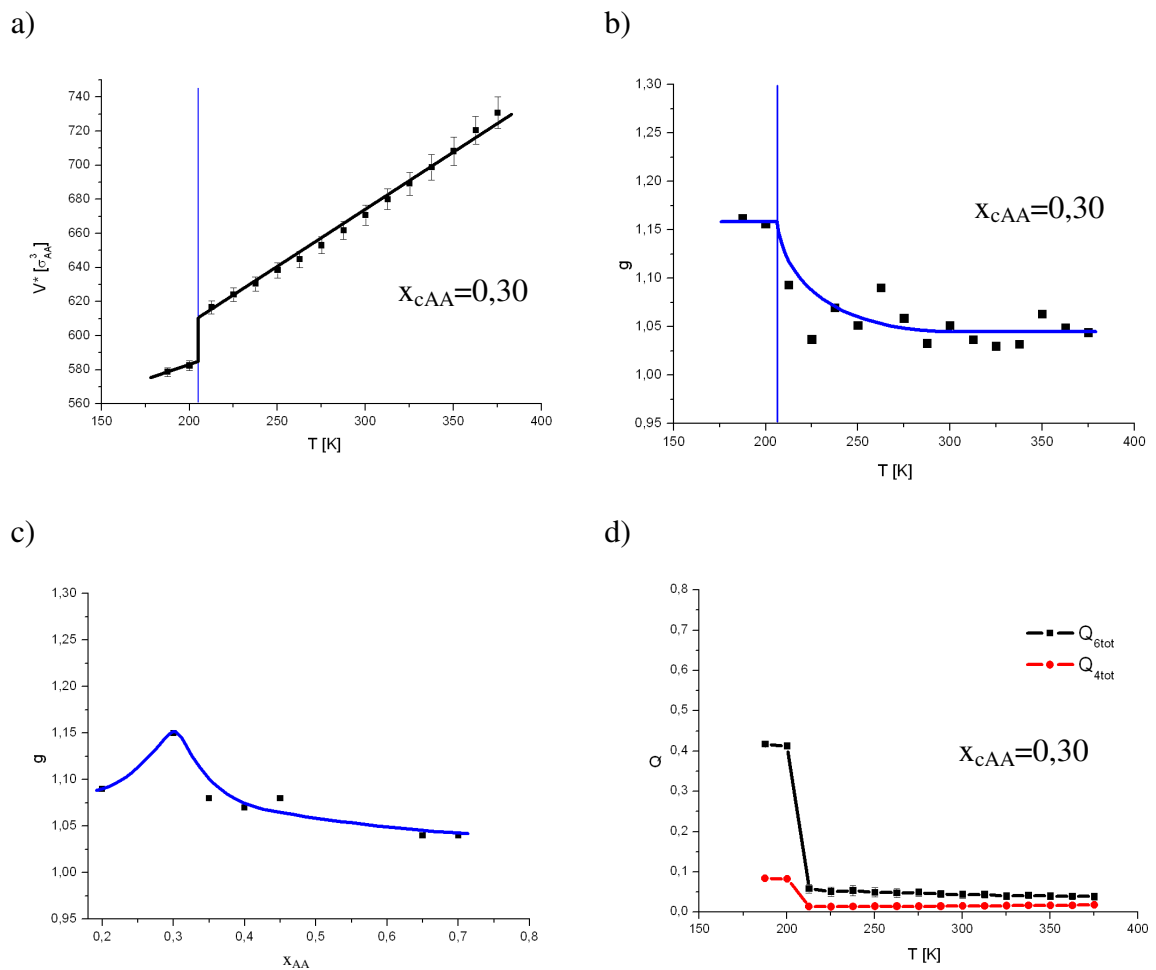


Rys. 3.4.6. Zależności: a) $V(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,45$, b) $g(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,45$, c) $g(x_{AA})$ oraz d) $Q(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,45$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – heptan

Z wykresów przedstawionych na rysunku 3.4.6 można oszacować temperaturę krzepnięcia mieszaniny o-nitrotoluen – oktan: $T=244[\text{K}]$ (3.4.6.a), maksymalną wartość parametru g : $g=1,14$ (3.4.6.b) oraz stężenie krytyczne: $x_{cAA}=0,45$ (3.4.6.c). Wartość eksperymentalna stężenia krytycznego dla tej mieszaniny wynosi $x_{cAA}=0,44$ [1]. W całym zakresie temperatur funkcje kątowe posiadają wartości bliskie zero (rys. 3.4.6.d), co oznacza, że faza stała nie jest żadną z uporządkowanych struktur (fcc, hcp, bcc i sc).

o-Nitrotoluen – heksan:

Na rys. 3.4.7.a,b,c,d przedstawiono funkcje $V(T)$, $Q(T)$ oraz $g(T)$ dla stężenia krytycznego oraz $g_{\max}(x_{AA})$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – heksan.

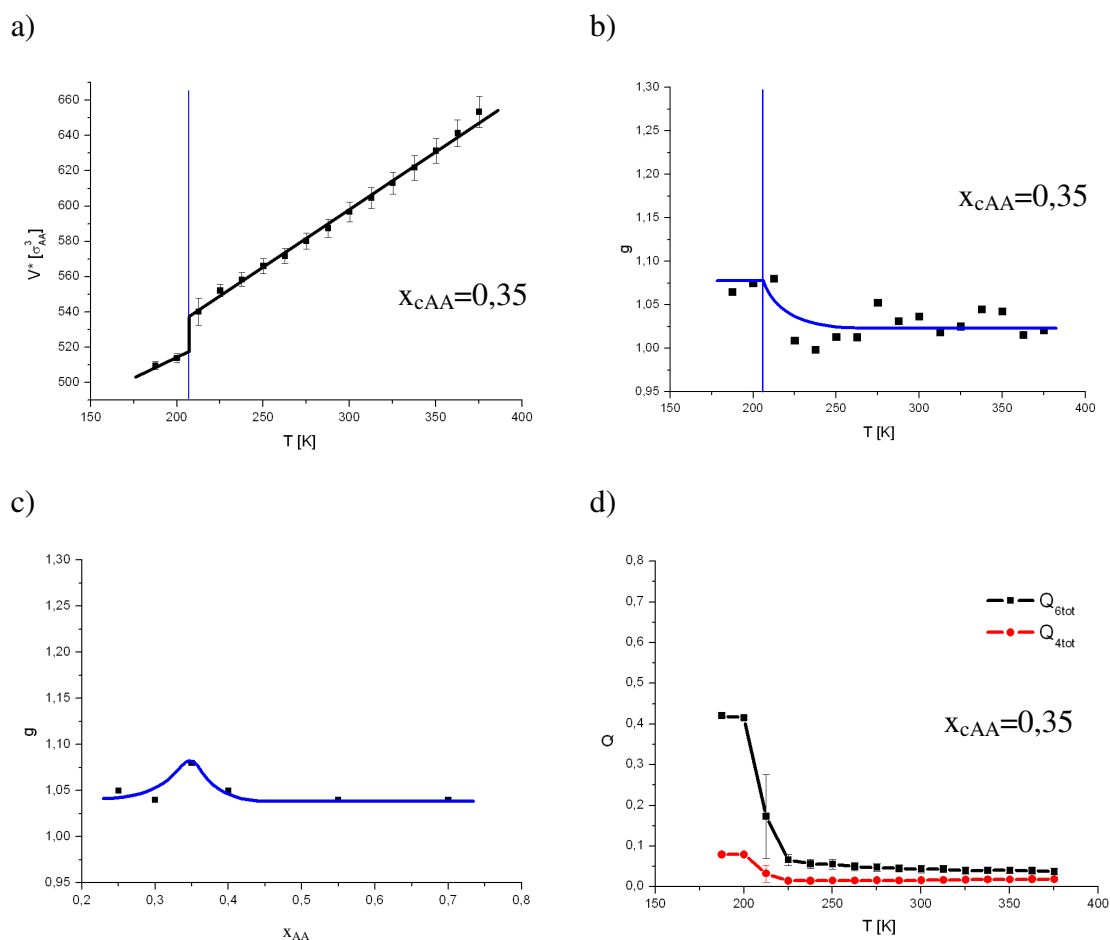


Rys. 3.4.7. Zależności: a) $V(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,30$, b) $g(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,30$, c) $g(x_{AA})$ oraz d) $Q(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,30$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – heksan

Z wykresów przedstawionych na rysunku 3.4.7 można oszacować temperaturę krzepnięcia mieszaniny o-nitrotoluen – heksan: $T=205[\text{K}]$ (3.4.7.a), maksymalną wartość parametru g : $g=1,16$ (3.4.7.b) oraz stężenie krytyczne: $x_{cAA}=0,30$ (3.4.7.c). Wartość eksperymentalna stężenia krytycznego dla tej mieszaniny wynosi $x_{cAA}=0,41$ [1]. Funkcje kątowe Q , poniżej temperatury krzepnięcia mieszaniny ($T=205[\text{K}]$), przyjmują wartości: $Q_4=10$ oraz $Q_6=43$ (rys. 3.4.7.d). Oznacza to, że mieszanina o-nitrotoluen – heksan krzepnie do struktury heksagonalnej, gęsto upakowanej.

o-Nitrotoluen – pentan:

Na rys. 3.4.8.a,b,c,d przedstawiono funkcje $V(T)$, $Q(T)$ oraz $g(T)$ dla stężenia krytycznego oraz $g_{\max}(x_{AA})$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – pentan.



Rys. 3.4.8. Zależności: a) $V(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,35$, b) $g(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,35$, c) $g(x_{AA})$ oraz d) $Q(T)$ dla stężenia $x_{AA}=0,35$ dla mieszaniny o-nitrotoluen – pentan

Z wykresów przedstawionych na rysunku 3.4.8 można oszacować temperaturę krzepnięcia mieszaniny o-nitrotoluen – pentan: $T=205[\text{K}]$ (3.4.8.a), maksymalną wartość parametru g : $g=1,09$ (3.4.8.b) oraz stężenie krytyczne: $x_{cAA}=0,35$ (3.4.8.c). Wartość eksperymentalna stężenia krytycznego dla tej mieszaniny wynosi $x_{cAA}=0,37$ [1]. Funkcje kątowe Q , poniżej temperatury krzepnięcia mieszaniny ($T=205[\text{K}]$), przyjmują wartości: $Q_4=11$ oraz $Q_6=44$ (rys. 3.4.8.d). Oznacza to, że mieszanina o-nitrotoluen – pentan, podobnie jak mieszanina o-nitrotoluen – heksan krzepnie do struktury heksagonalnej, gęsto upakowanej.

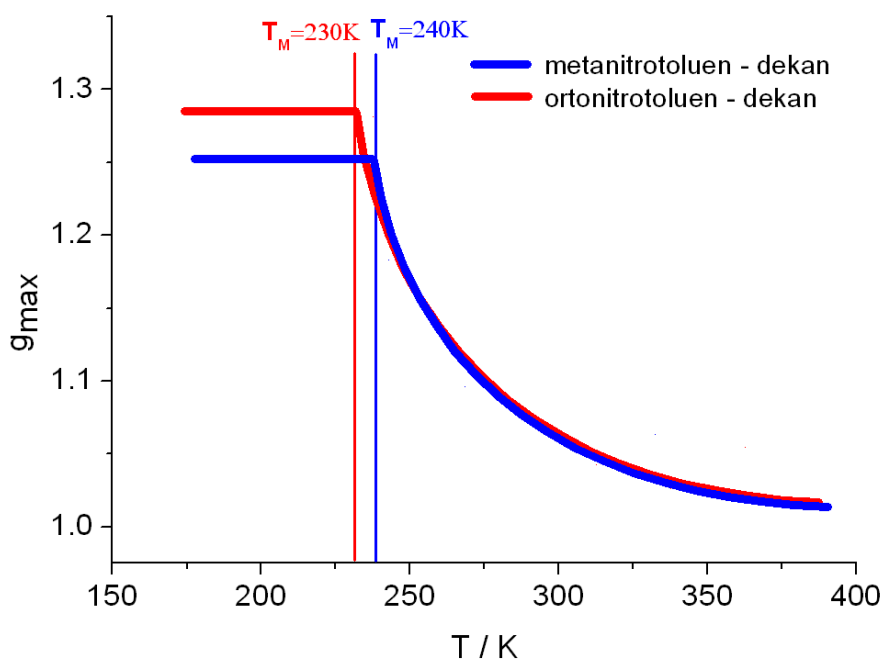
Podsumowanie rozdziału 3.4:

Mieszaniny o-nitrotolenu z n-alkanami różnią się od mieszanin m-nitrotolenu z n-alkanami; te pierwsze są klasycznymi mieszaninami krytycznymi z rozdziałem faz, te drugie natomiast wykazują istnienie ukrytego punktu krytycznego. Jak wynika z przedstawionych badań, istnienie ukrytego punktu krytycznego jest konsekwencją podwyższenia temperatury krzepnięcia mieszaniny w stosunku do jej temperatury krytycznej. Spowodowane jest to wzrostem momentu dipolowego, który wpływa na parametr ϵ_{AB}/k . W mieszaninach o-nitrotolenu z n-alkanami parametr ϵ_{AB}/k ma mniejszą wartość. W mieszaninach tych osłabienie oddziaływania AB powoduje, że układy te mają wyższe temperatury krytyczne niż mieszaniny m-nitrotolenu z tymi samymi n-alkanami. Eksperymentalnie wykazano [1], że temperatury krytyczne (o-) i hipotetyczne temperatury krytyczne (m-) mieszanin mają wartości:

n-alkan	T_c o-nitrotoluen – n-alkan [K]	T_c m-nitrotoluen – n-alkan [K]
pentan	275,25	269,95
heksan	272,35	267,10
heptan	271,65	266,45
oktan	272,45	269,62
dekan	276,35	272,59
dodekan	281,55	277,03
heksadekan	290,86	286,74

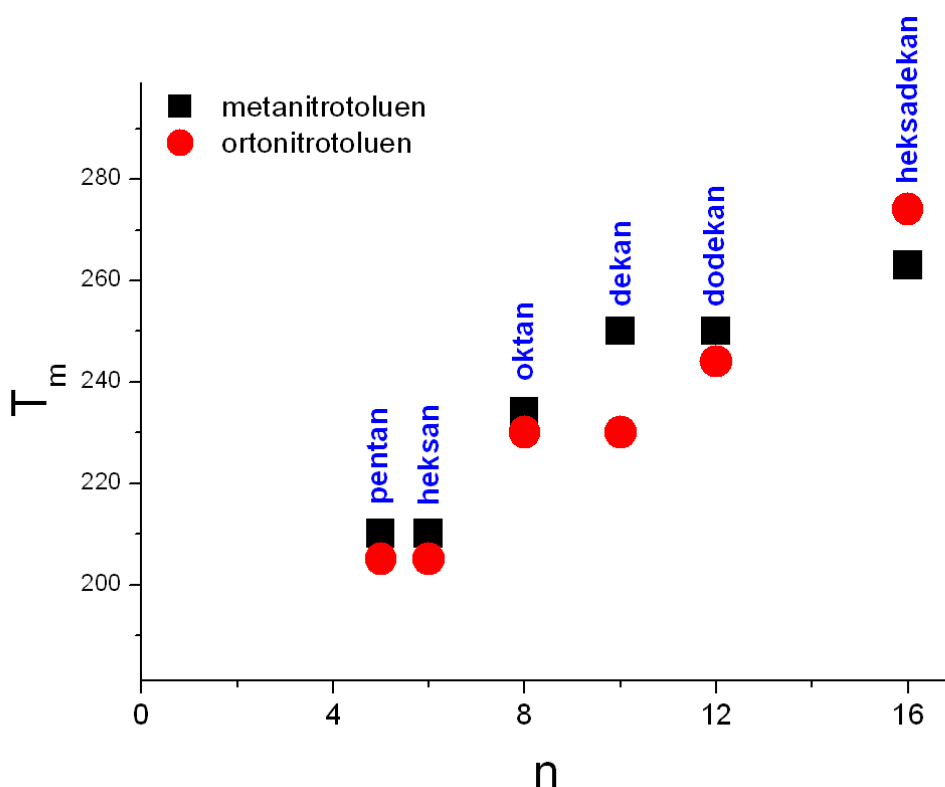
Tabela 3.4.1. Porównanie temperatur krytycznych (o-) i hipotetycznych temperatur krytycznych (m-) dla mieszanin m-nitrotolenu i o-nitrotolenu z n-alkanami [1].

Zmniejszenie oddziaływania ε_{AB}/k dla mieszanin o-nitrotoluenu w stosunku do mieszanin m-nitrotoluenu wynosi od 1,7% (heksadekan) do 2,0% (pentan). W przyjętym modelu jest to zmiana niewielka, dlatego w przeprowadzonych obliczeniach nie obserwuje się całkowitego rozdziału faz mieszanin o-nitrotoluenu. Zmniejszenie parametru ε_{AB}/k wpływa jednak na maksymalną wartość parametru g , czyli na wielkość formujących się klastrów molekularnych. Klaster formujący się w mieszaninach o-nitrotoluenu są dużo większe niż w mieszaninach m-nitrotoluenu co świadczy o tym, że układ znajduje się bliżej temperatury krytycznej niż to było obserwowane w mieszaninach m-nitrotoluenu. Sytuację tę obrazuje rys. 3.4.9, przedstawiający porównanie zachowania funkcji $g(T)$ na przykładzie układów m-nitrotoluen – dekan oraz o-nitrotoluen – dekan dla stężenia krytycznego $x_{AA}=0,45$:



Rys. 3.4.9. Funkcja $g(T)$ dla mieszanin m-nitrotoluen – dekan oraz o-nitrotoluen – dekan dla stężenia $x_{AA}=0,45$.

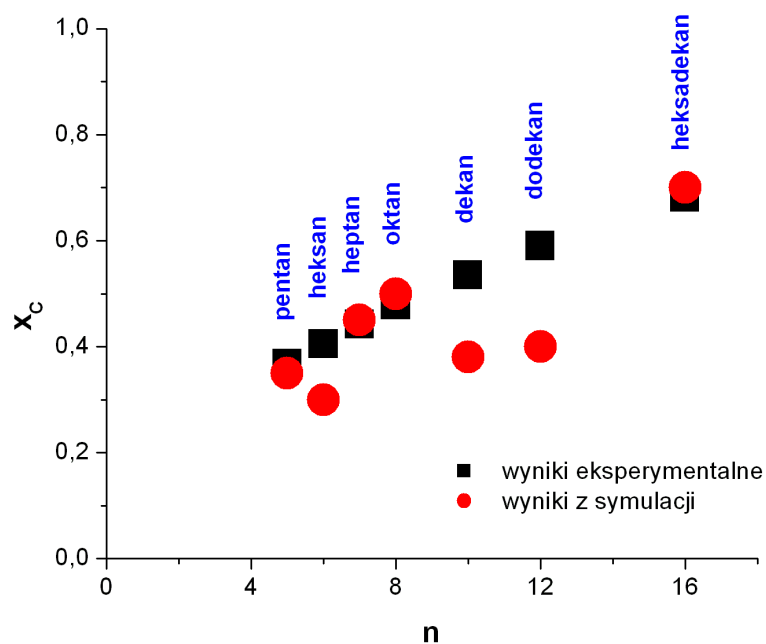
Jak wynika z rys. 3.4.9 w układzie o-nitrotoluen – dekan (mniejsza wartość parametru ε_{AB}/k) obserwuje się większą wartość parametru g oraz niższą temperaturę krzepnięcia mieszaniny w stosunku do układu m-nitrotoluen – dekan. Świadczy to o większej klasteryzacji układu o-nitrotoluen – dekan. Na rys. 3.4.10 przedstawiono zależność temperatury krzepnięcia układu w zależności od wielkości n-alkanów dla mieszanin m- i o-nitrotoluenu:



Rys. 3.4.10. Zależność temperatury krzepnięcia od liczby atomów węgla w *n*-alkanie dla stężeń krytycznych mieszanin *m*- i *o*-nitrotoluenu.

Widać, że dla mieszanin *m*-nitrotoluenu wartość temperatury krzepnięcia jest wyższa niż w przypadku *o*-nitrotoluenu (wyjątkiem jest mieszanina z heksadekanem), co może skutkować obserwowanym eksperymentalnie „przekryciem” temperatury krytycznej układu przez jego temperaturę topnienia. Wzrost klasterów molekularnych w mieszaninach *m*-nitrotoluenu z *n*-alkanami zahamowany jest znacznie powyżej hipotetycznej temperatury krytycznej T_c , dlatego ich wielkości w temperaturze krzepnięcia mogą być dużo mniejsze niż w układach *o*-nitrotoluenu.

Na rysunku 3.4.11 przedstawiono zależność stężenia krytycznego od ilości atomów węgla w molekułe *n*-alkanu dla mieszanin *o*-nitrotoluenu wyznaczoną na podstawie zależności funkcji $g_{(AA)}$ oraz eksperymentalnie [1].



Rys. 3.4.11. Zależność stężenia krytycznego od liczby atomów węgla w *n*-alkanie dla mieszanin *o*-nitrotoluenu z *n*-alkanami. Czarny symbol to dane eksperymentalne, czerwony to wyniki symulacji molekularnych.

Jak wynika z rys. 3.4.11, zbieżność wartości jest dobra. Przedstawiona zależność jest podobna jak dla mieszanin *m*-nitrotoluenu z *n*-alkanami (zależność 3.3.1). Dowodzi to, że podobne wartości parametrów σ w obu typach mieszanin determinują zbliżone wartości stężeń krytycznych i przedkrytycznych.

Rozdział 4

Dyskusja wyników i wnioski

Głównym celem niniejszej rozprawy było zbadanie w jaki sposób zmiana oddziaływań międzymolekularnych w cieczy wpływa na wielkość formujących się klastrów molekularnych w jej stanie przedprzejściowym. Badania przeprowadzono dla mieszanin m- i o-nitrotoluenu z n-alkanami: pentan, heksan, heptan, oktan, dekan, dodekan, i heksadekan, gdzie zmiana pozycji grupy NO_2 z orto- do meta- w molekułe cieczy dipolowej, skutkująca zmianą momentu dipolowego molekuly (przy zachowaniu jej objętości) prowadziła do zmiany temperatury topnienia tych cieczy i ich mieszanin i w konsekwencji do zjawiska „przekrywania” temperatury krytycznej mieszanin m-nitrotoluenu z n-alkanami przez ich temperaturę topnienia.

Dla osiągnięcia tego celu, przygotowano aplikację umożliwiającą wykonanie symulacji molekularnych techniką Monte – Carlo w zespole izobaryczno – izotermicznym przy założeniu oddziaływań Van der Waalsa. Mieszaniny podzielono na dwie grupy: m-nitrotoluen – n-alkany wykazujące daleki efekt przedkrytyczny, krzepnące jednak w stanie homogennym oraz o-nitrotoluen – n-alkany, które są typowymi mieszaninami krytycznymi. W obydwu grupach składnik dipolowy mieszaniny różni się pozycją grupy nitrowej, która wpływa na moment dipolowy nitrotoluenu. Dla m-nitrotoluenu wynosi on $13,90 \cdot 10^{-30} [\text{Cm}]$ a dla o-nitrotoluenu $12,30 \cdot 10^{-30} [\text{Cm}]$. Do obliczeń użyto potencjału, który uwzględnia moment dipolowy (wzór 2.1.19). Wybrany potencjał może być łatwo przekształcony do postaci Lennarda – Jonesa, gdzie cząstka o-nitrotoluenu różni się od cząstki m-nitrotoluenu parametrem ϵ_{AB} ; parametr σ_{AB} dla obydwu składników pozostał taki sam, gdyż ciecze te mają prawie takie same objętości molowe. Przygotowana aplikacja umożliwia wyznaczanie radialnych funkcji dystrybucji, energii konfiguracyjnej, objętości, entalpii, gęstości, funkcji kątowych Q oraz parametru g .

Technika Monte – Carlo jest metodą stochastyczną. Oznacza to, że jej istotnym elementem jest generator liczb losowych. Wybór generatora jest bardzo ważny, gdyż zły generator może zafałszować uzyskane wyniki symulacji. Po wykonaniu szeregu testów zdecydowano się na użycie darmowego generatora *ran2*. Kod źródłowy użytego generatora został napisany przez Sarę Benlloch z Institut für Astronomie und Astrophysik [96]. Wykonane testy (rozdział 2.13.) pokazały, że rozkład liczb generowanych przez ten generator jest równomierny, że pomiędzy liczbami nie ma korelacji oraz, że jest wydajny.

Wykonane badania:

- ❖ W celu oszacowania zasięgu potencjału molekularnego obliczono numerycznie wartości energii potencjalnej pary cząstek dla różnych odległości między nimi. Stwierdzono, że już dla odległości $r=2,8\sigma$ wartość potencjału w stosunku do ϵ jest mniejsza niż 1%.
- ❖ W celu sprawdzenia poprawności działania procedury liczącej radialne funkcje dystrybucji przeprowadzono badania dla ciekłego argonu w temperaturze $T=86.5[\text{K}]$ oraz ciśnieniu $P=101300[\text{Pa}]$ (rozdział 2.4). Wyniki otrzymane za pomocą przygotowanego oprogramowania pokrywają się z wynikami uzyskanymi za pomocą eksperymentu rozproszeniowego [77]. Radialna funkcja dystrybucji wyznaczona metodą symulacji jest identyczna jak radialna funkcja dystrybucji obliczona z danych uzyskanych metodą eksperymentalną aż do czwartej strefy koordynacyjnej. Oznacza to, że przygotowany fragment programu może być z powodzeniem stosowany do wyznaczania radialnych funkcji dystrybucji innych składników.
- ❖ Zjawiska klasteryzacji w układzie analizowano na podstawie obliczeń parametru g (stanowiącego według Hoheisela i Schoena kryterium klasteryzacji [81-83]). Parametr ten wyznacza się ze znajomości radialnych funkcji dystrybucji i jest proporcjonalny do wielkości formujących się klastrów. Jego minimalna wartość to $g=1$. Wartość ta odpowiada sytuacji, gdy układ jest całkowicie wymieszany i nie ma tendencji do separacji faz. Gdy w układzie formują się klastery molekularne, parametr g przyjmuje wartość większą od 1. Osiąga on wartość maksymalną, gdy układ jest całkowicie rozseparowany. W celu sprawdzenia poprawności działania tej procedury przygotowano dwie konfiguracje: układ całkowicie rozseparowany oraz układ nie wykazujący tendencji do separacji faz (gdzie parametr ϵ_{AB} jest porównywalny z ϵ_{AA} i ϵ_{BB}). Badania takich układów miały na celu przetestowanie wyżej wspomnianej procedury. Uzyskane wyniki potwierdziły przewidywania teoretyczne [81-83]. Wartość parametru g dla układu bez tendencji do separacji faz była równa 1, natomiast dla układu bliskiego całkowitej separacji była równa 14 (rozdział 2.5). Wartość ta jest zatem maksymalną wartością parametru g , jaka może być

uzyskana dla układów zawierających kilkaset cząstek. Wyniki pokazały, że parametr g może być traktowany jako kryterium stanu przedprzejściowego mieszaniny, a przygotowana procedura może być z powodzeniem stosowana do badania zjawiska klasteryzacji.

- ❖ Przejścia fazowe I rodzaju w badanych mieszaninach wyznaczono analizując:
 - Funkcje kątowne Q – pozwalające sprawdzać wzajemne ułożenie najbliższych molekuł, czyli molekuł, których wzajemna odległość jest mniejsza niż 1.3σ (odległość gdzie kończy się pierwsza strefa koordynacyjna). W celu wyznaczenia tych funkcji zmodyfikowano procedurę liczącą funkcje kątowne Q_4 oraz Q_6 , autorstwa Francisco R. Hunga z Louisiana State University. W celu sprawdzenia poprawności procedury wykonano badania dla argonu. Wyznaczono temperaturowe zależności Q_4 oraz Q_6 . Otrzymane wyniki porównano z danymi teoretycznymi [15-17]. Dla fazy ciekłej otrzymano wartości bliskie zeru. Teoretyczne wartości tych funkcji dla fazy ciekłej wynoszą dokładnie 0. Dla fazy stałej otrzymano $Q_4=0,19$ oraz $Q_6>0,5$. Argon krzepnie w strukturę fcc. Teoretyczne wartości dla struktury fcc wynoszą odpowiednio 0,19 oraz 0,57 [15, 16]. Niewielkie różnice w wartościach Q_4 oraz Q_6 wynikają z fluktuacji termicznych. Wartości teoretyczne wyznaczane były dla struktur idealnych, natomiast symulowany układ fluktuował. Otrzymane wyniki wykazują, że przygotowane procedury działają prawidłowo, a funkcje Q_4 oraz Q_6 mogą być stosowane do wyznaczania struktur stałych. Ponadto zbadano temperaturową zmianę Q_4 oraz Q_6 . Analiza tych funkcji pozwoliła określić temperaturę krzepnięcia argonu. Obydwie funkcje doznają skoku dla temperatury ok. 100[K]; argon krzepnie w temperaturze 84[K]. Otrzymane wyniki są jakościowo zgodne a różnica wynosi 16[K]. Oznacza to, że funkcje Q_4 oraz Q_6 nie tylko identyfikują fazę stałą, lecz mogą być również użyte do estymacji temperatur krzepnięcia układów.

- Entalpię oraz objętość badanych mieszanin – wielkości te doznają skokowej zmiany w temperaturze przejścia fazowego I rodzaju i są dobrym indykatorem temperatur tych przejść.

Powyższe techniki badawcze zastosowano do analizy termodynamicznej układów wykazujących ukryty punkt krytyczny: nitrobenzen – cyklododekan, m-nitrotoluen – n-alkany oraz układów z obserwowaną separacją faz (klasycznych układów krytycznych): o-nitrotoluen – n-alkany.

1. Pierwszym badanym układem, zarówno eksperymentalnie jak i teoretycznie była mieszanina nitrobenzen – cyklododekan [47]. Badania eksperymentalne wykazały, że jest ona mieszaniną z ukrytym punktem krytycznym wykazującą daleki efekt przedkrytyczny. Badania NDE pokazały, że w zakresie stężeń 0,5 – 0,7, wartość NDE rośnie w sposób typowy dla efektów przedkrytycznych. Wzrost ten związany jest ze zmianami strukturalnymi w układzie spowodowanymi pojawianiem się fluktuacji krytycznych. Największa wartość NDE obserwowana dla stężenia $x_{AA}=0,61$ sugeruje, że jest to hipotetyczne stężenie krytyczne. Poniżej temperatury 320[K] układ krzepnie, co wykazano na podstawie pomiarów NDE i DSC. Uwzględniając parametry ϵ oraz σ dla składników tej mieszaniny (z uwzględnieniem momentu dipolowego nitrobenzenu) stwierdzono, że parametr ϵ_{AB} jest 1,03 razy większy od tego samego parametru liczonego przy użyciu zasad Lorentza – Berthelota. Uzyskane wyniki potwierdziły skuteczność użycia wybranego potencjału. Model badano przy ciśnieniu 101300[Pa] i stężeniu $x_{AA}=0,61$ dla zakresu temperatur od 188[K] do 375[K]. Dla każdej badanej temperatury wyznaczono radialne funkcje dystrybucji na podstawie których wyznaczono parametr g . Pozwoliło to wyznaczyć temperaturowe zależności parametru g dla każdej wartości parametru ϵ_{AB} . Dla parametru $\xi^2=1,03$ (który wyznacza odstępstwo od zasady Lorentza – Berthelota) funkcja $g(T)$ dla wysokich temperatur przyjmuje wartość 1. Oznacza to, że w mieszaninie nie formują się klasterzy molekularne i nie ma ona tendencji do separacji faz. Obniżając temperaturę stwierdzono, że przy 300[K] funkcja ta rośnie by w temperaturze 288[K] przyjąć największą, stałą wartość równą 1,1. Oznacza to, że w zakresie temperatur od 288[K] do 300[K] w układzie formują się klasterzy molekularne, które rosną wraz z obniżaniem temperatury. Dalsze obniżanie temperatury (poniżej 288[K]) nie powoduje dalszego wzrostu klasterów, co świadczy o zakrzepnięciu mieszaniny w temperaturze 288[K]. W

celu dodatkowego oszacowania temperatury krzepnięcia mieszaniny wyznaczono również temperaturowe zmiany objętości oraz entalpii. W obydwu przypadkach stwierdzono skokową zmianę badanych funkcji w temperaturze 288[K], związaną z przejściem układu w fazę stałą. Otrzymana wartość temperatury krzepnięcia ($T=288$ [K]) różni się od temperatury uzyskanej metodą DSC ($T=320$ [K]) o ok. 10%. Badania mieszaniny nitrobenzen – cykłododekan potwierdziły, że potencjał uwzględniający moment dipolowy składnika dipolowego bardzo dobrze opisuje oddziaływania w mieszaninach z tzw. ukrytym punktem krytycznym. Wartość wyznaczonego parametru ξ^2 używano też dla pozostałych mieszanin.

2. Ten sam model zastosowano do zbadania mieszanin wykazujących dalekie efekty przedkrytyczne [1, 90], jakie tworzy m-nitrotoluen z n-alkanami: pentanem, heksanem, heptanem, oktanem, dekanem, dodekanem, heksadekanem. Każdy układ zawierał 500 molekuł. Układy badano dla zakresu stężeń od $x_{AA}=0,2$ do $x_{AA}=0,8$ oraz dla zakresu temperatur od 192[K] do 384[K].

- Stwierdzono, że wzrost klasteryzacji, obserwowany we wszystkich badanych układach, ulega zatrzymaniu w pewnej temperaturze, którą jest temperatura krzepnięcia mieszaniny (zgodna też z wartościami temperatury krzepnięcia wyznaczonymi z badań entalpii i objętości układów). Funkcje $g_{\max}(x_{AA})$ dla każdej mieszaniny posiadają wyraźne maksimum, które odpowiada hipotetycznemu stężeniu krytycznemu. Wyniki prezentuje poniższa tabela:

n-alkan	stężenie krytyczne otrzymane eksperymentalnie z badań NDE [1]	stężenie krytyczne otrzymane metodą symulacji z badań $g(x_{AA})$	różnica
pentan	0,35	0,37	2%
heksan	0,41	0,35	6%
heptan	0,44	0,50	6%
oktan	0,48	0,50	2%
dekan	0,54	0,45	9%
dodekan	0,59	0,55	4%
heksadekan	0,68	0,65	3%

Tabela 4.1. Porównanie stężeń krytycznych dla mieszanin m-nitrotoluenu z n-alkanami.

Uzyskane wyniki wykazują relatywnie dobrą zgodność z wynikami uzyskanymi eksperymentalnie. Stężenie krytyczne rośnie wraz z powiększaniem molekuł rozpuszczalnika w mieszaninie. Zależność ta może być opisana empirycznym równaniem wykładniczym $x_c = 0.1543n^{0.54}$, gdzie n to liczba atomów węgla w n-alkanie [1]. Analizując zależność maksymalnej wartości parametru g (dla stężenia przedkrytycznego) od liczby atomów węgla n w molekule n-alkanu stwierdzono, że dla małych n-alkanów (jak pentan, czy heksan) maksymalna wartość parametru g jest relatywnie mała. Oznacza to, że formujące się klastery mają małe rozmiary. Dla wyższych n-alkanów wartość parametru g jest większa i to dla nich formują się największe klastery. Zależność ta może być również wyrażona równaniem wykładniczym o postaci $g_{xc} = 0.87n^{0.12}$, gdzie n to liczba atomów węgla w molekule n-alkanu.

- Na podstawie analizy zmian temperaturowych funkcji kątowych Q_4 i Q_6 stwierdzono również, że mieszaniny m-nitrotoluen – pentan oraz m-nitrotoluen – heksan krzepną do struktury heksagonalnej gęsto upakowanej. Dla pozostałych układów, na podstawie funkcji Q_4 i Q_6 , nie można było wyznaczyć struktury w fazie stałej.

- Dla mieszaniny m-nitrotoluen – dekan, dla stężenia bliskiego stężeniu krytycznemu ($x_{AA}=0,40$) zbadano wpływ wielkości pudełka symulacyjnego na temperaturę krzepnięcia mieszaniny oraz na maksymalną wielkość formujących się klastrów molekularnych. Zbadano układy zawierające: 500, 864, 1372 oraz 2048 molekuł. Temperatura przejścia fazowego *ciecz – ciało stałe* dla układów zawierających 500, 864 i 1372 molekuł miała tę samą wartość, natomiast dla układu zawierającego 2048 molekuł była ona o 4% niższa (rys. 3.2.18). Wyznaczono również maksymalną wartość parametru g w zależności od układu z różną ilością molekuł (rys. 3.2.20). Stwierdzono, że wielkość układu w ramach wykonanych badań nie ma wpływu na wielkość formujących się klastrów molekularnych. Oznacza to, że badania dla układów zawierających 500 molekuł są miarodajne.

3. Kolejnymi badanymi układami były mieszaniny o-nitrotoluenu z n-alkanami: pentanem, heksanem, heptanem, oktanem, dekanem, dodekanem, heksadekanem. Układy te są mieszaninami gdzie obserwuje się zjawisko rozdziału faz z punktem krytycznym [1]. Wartości ich stężeń krytycznych uzyskane teoretycznie i eksperymentalnie prezentuje poniższa tabela:

n-alkan	stężenie krytyczne otrzymane eksperymentalnie z badań NDE [1]	stężenie krytyczne otrzymane metodą symulacji z badań $g(x_{AA})$	różnica
pentan	0,35	0,37	2%
heksan	0,41	0,30	11%
heptan	0,44	0,45	1%
oktan	0,48	0,50	2%
dekan	0,54	0,35	19%
dodekan	0,59	0,40	19%
heksadekan	0,68	0,65	3%

Tabela 4.1. Porównanie stężeń krytycznych dla mieszanin o-nitrotoluenu z n-alkanami.

Przedstawione wyniki obliczeń x_C , wyznaczone na podstawie wzrostu funkcji $g(x_{AA})$ dla tych układów, wykazują dobrą zgodność z wynikami uzyskanymi eksperymentalnie. Podobnie jak dla mieszanin m-nitrotoluen – n-alkany stwierdzono, że stężenie krytyczne rośnie wraz z powiększaniem molekuly n-alkanu, a zależność ta może być opisana tym samym równaniem.

- Dla stężenia krytycznego wyznaczono temperatury krzepnięcia oraz struktury krystaliczne. Na podstawie analizy funkcji Q_4 i Q_6 wykazano, że mieszaniny o-nitrotoluenu z pentanem i heksanem krzepną do struktury heksagonalnej gęsto upakowanej, podobnie jak mieszaniny m-nitrotoluenu z tymi rozpuszczalnikami.

Porównując mieszaniny m-nitrotoluenu i o-nitrotoluenu stwierdzono, że temperatura krzepnięcia mieszanin m-nitrotoluenu jest wyższa niż odpowiednich mieszanin o-nitrotoluenu – średnio o ok. 10[K]. Obserwowany eksperymentalnie i teoretycznie wzrost klasterów molekularnych w mieszaninach m-nitrotoluenu zahamowany zostaje przez zakrzepnięcie układu w stosunkowo wysokich temperaturach, wyższych niż temperatury podobnych mieszanin o-nitrotoluenu, przy czym wielkości klasterów obserwowanych w mieszaninach m-nitrotoluenu są dużo mniejsze. Potwierdza to analiza maksymalnej wartości parametru g . Jego wartość, w okolicach przejścia fazowego I rodzaju, jest dużo mniejsza w układach m-nitrotoluenu niż o-nitrotoluenu. W przyjętym modelu nie obserwuje się całkowitego rozdziału faz mieszanin o-nitrotoluenu, lecz ich bardzo dużą klasteryzację świadczącą o dużej bliskości temperatury krytycznej. Podsumowując, obniżenie wartości momentu dipolowego izomeru nitrotoluenu, który wpływa na oddziaływanie typu AA i AB, powoduje obniżenie temperatury krzepnięcia mieszaniny. Maksymalna wielkość formujących się klasterów (duże wartości g) wskazuje na bliskość temperatury krytycznej i w efekcie

sugeruje możliwość obserwacji rozdziału faz w układach o-nitrotoluen – n-alkany. Z uwagi na prawie identyczną wartość parametru σ obu izomerów nitrotolenu, wartości stężeń krytycznych pozostają podobne w obydwu rodzajach mieszanin, co również potwierdziły badania eksperymentalne [1].

Podsumowanie

Celem pracy było zbadanie struktur molekularnych w mieszaninach izomerów nitrotolenu z n-alkanami, towarzyszących zjawisku separacji faz z punktem krytycznym oraz zjawiskom topnienia. Za pomocą symulacji molekularnych techniką Monte – Carlo, przy założeniu oddziaływań typu Van der Wallsa, przebadano modele mieszanin m- i o-nitrotolenu z n-alkanami. Dla wszystkich badanych układów, posługując się radialnymi funkcjami dystrybucji, wyznaczono parametr g , który okazał się bardzo dobrym indykatorem klasteryzacji układu. Analiza temperaturowych zmian objętości oraz entalpii układów a także funkcji kątowych Q_4 i Q_6 pozwoliła oszacować temperatury krzepnięcia mieszanin i ich struktury w fazie stałej. Stwierdzono, że wartość parametru g rośnie wraz z obniżaniem temperatury, przyjmując jednak stałą wartość w temperaturze krzepnięcia mieszanin. Jak wynika z przedstawionych badań, zakrzepnięcie układów jest główną przyczyną zahamowania wzrostu formujących się klastrów molekularnych, jak sugerowały to wcześniejsze prace eksperymentalne [1, 2]. Badane izomery nitrotolenu różnią się wartością momentów dipolowych, a co za tym idzie parametrami energetycznymi stosowanego potencjału ϵ_{AA} i ϵ_{AB} . Jak wykazały przeprowadzone badania, parametry ϵ_{AA} i ϵ_{AB} wpływają na temperaturę krytyczną oraz temperaturę krzepnięcia mieszaniny, natomiast parametr σ_{AB} determinuje wartość stężenia krytycznego i charakter krzywej rozdziału faz. W obu przypadkach krzywa rozdziału faz obejmuje ten sam zakres stężeń, jednak wartości temperatur rozdziału faz niższe są dla mieszanin m-nitrotolenu niż o-nitrotolenu [1]. W przypadku temperatur topnienia obserwowana jest zależność odwrotna: temperatury topnienia mieszanin m-nitrotolenu są wyższe niż o-nitrotolenu. Prowadzi to do obserwacji rozdziału faz w układach o-nitrotolenu, natomiast w układach m-nitrotolenu krzywa leży w metastabilnym, eksperymentalnie nieosiągalnym przedziale temperatur, poniżej temperatury topnienia. Wyniki uzyskane metodami symulacji Monte – Carlo potwierdzają w pełni obserwacje eksperymentalne, które postulują istnienie ukrytego punktu krytycznego w mieszaninach m-nitrotolenu z n-alkanami.

Rozdział 5

Bibliografia

- [1] M. Śliwińska – Bartkowiak, *J.Phys: Condens. Matt.* 5, 407 (1993)
- [2] M. Śliwińska-Bartkowiak, B. Szurkowski, and T. Hilczer, *Chem. Phys. Lett.* 94, 609 (1983)
- [3] M. Śliwińska-Bartkowiak, *Chem. Phys. Lett.* 112, 237 (1984)
- [4] M. Śliwińska-Bartkowiak and L. Radojewska, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99, 1187 (1990)
- [5] M. Śliwińska-Bartkowiak, *Phys. Lett. A* 128, 84 (1988)
- [6] M. Śliwińska-Bartkowiak, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94, 64 (1990)
- [7] M. Śliwińska-Bartkowiak, *Phys. Lett.* 89, 465 (1982)
- [8] M. Śliwińska-Bartkowiak, B. Szurkowski, and T. Hilczer, *Phys. Lett.* 81A, 411 (1981)
- [9] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, (1990)
- [10] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, (2002)
- [11] J. O. Hirschfelder, Ch. F. Cuniss, R. B. Bird, *Molekularnaja Tieria Gazow i Żidkostiei*, Moscow (1961)
- [12] J. S. J. Rowlinson, *Chem. Phys.*, 19, 831 (1951)
- [13] J. Stecki, *Termodynamika statystyczna* (1971)
- [14] C. Hoheisel, F. Kohler, *Fluid Phase Equilibria*, 16, (1984)
- [15] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, M. Ronchetti, *Phys. Rev. B*, 28, (1983)
- [16] J. S. van Duijneveldt, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, 96, (1992)
- [17] Ch. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, (1999)
- [18] J. Klamut, K. Durczewski, J. Sznajd, *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, PAN (1979)
- [19] B. Staniszewski, *Termodynamika*, PWN (1978)
- [20] S. Wiśniewski, *Termodynamika Techniczna*, WNT (1999)
- [21] P. W. Atkins, *Chemia fizyczna*, Warszawa, PWN (2001)
- [22] P. Bak, D. Mukamel, *Phys. Rev.*, B13, 5086 (1976)
- [23] D. Mukamel, S. Krinsky, P. Bak, *Physica B+C*, 86-88, 609 (1977)
- [24] M. E. Fisher, R. J. Burford, *Phys., Rev.*, 156, 583 (1967)
- [25] J. J. Binney, *Zjawiska Krytyczne*, PWN (1998)
- [26] C. Edwards, J. A. Lipa, M. J. Buckingham, *Phys. Rev. Lett.*, 20, 496 (1968)

- [27] H. W. Habgood, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, 32, 98 (1954)
- [28] L. Kadanoff, Critical behavior. Universality and scalling, *Critical Phenomena, Proc. Intern. School Phys. Enrico Fermi*, Academic Press, New York – London (1971)
- [29] G. S. Rushbrooke, *J. Chem. Phys.*, 39, 842 (1963)
- [30] M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, 180, 594 (1969)
- [31] M. Smoluchowski, *Ann. Phys.*, 25, 205 (1908)
- [32] M. Smoluchowski *Bull. Int. Ac. Pol. Sc.*, L(A) 493 (1911)
- [33] M. Smoluchowski, *Pisma wybrane*, (1924)
- [34] A. Chełkowski, *Fizyka Dielektryków*, wyd. 2, PWN, Warszawa (1979)
- [35] L. S. Ornstein, B. Zernike B., *Phys. Z.*, 27, 761 (1926)
- [36] G. Placzek, *Phys. Z.* 31, 1052 (1930)
- [37] A. Piekara, B. Piekara, *C. R.*, 203, 852, 1058 (1936)
- [38] B. Fechner, *Praca doktorska*, Poznań (1968)
- [39] M. Hollecker, J. Goulon, J. M. Thiebaut, J. L. Rivail, *Chem. Phys.*, 11, 99 (1975)
- [40] K. Zboiński, *Chem. Phys. Lett.*, 39, 336 (1975)
- [41] W. Pyżuk, K. Zboiński, *Chem. Phys. Lett.*, 52, 577 (1977)
- [42] J. Małecki, J. Ziolo, *Chem. Phys.*, 35, 187 (1978)
- [43] A. Piekara, *Nonlinear behaviour of molecules, atoms and ions in electric, magnetic or electromagnetic fields*, L. Neel, Elsevier, Amsterdam (1979)
- [44] K. Zboiński, H. Opiola, L. Piekara – Sady, *Chem. Phys.*, 40, 77 (1979)
- [45] L. J. Barteczka, *Rozprawa doktorska*, Wydział Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań (1997)
- [46] M. Śliwińska – Bartkowiak, B. Szurkowski, T. Hilczer, *Phase Transitions*, 18, 77 (1989)
- [47] M. Śliwińska – Bartkowiak, B. Ratajczak, L. Golibrocki, M. Banaszak, *J. Chem. Phys.*, 124, 144516 (2006)
- [48] L. Onsager, *Electric moments of molecules in liquids*, Contribution from department of chemistry, Yale University (1936)
- [49] L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1486 (1936)
- [50] L. J. Barteczka, *Praca doktorska*, Poznań (1997)
- [51] D. W. Oxtoby, *Phys. Rev. A*15, 1251 (1977)

- [52] S. Kielich, Dielectric and Related Molecular Processes, vol. 1, The Chemical Society, London, (1972)
- [53] J. Ziolo, Acta. Phys. Pol., A52, 51 (1977)
- [54] C. Grosse, J. L. Greffe, C. R. Acad. Sci. Ser. C, 283, 95 (1976)
- [55] D. W. Oxtoby, H. Methiu, Phys. Rev. Lett. 36, 1092 (1976)
- [56] K. Zboiński, H. Opiola, L. Piekara-Sady, Chem. Phys. 40, 77 (1979)
- [57] M. Śliwińska – Bartkowiak, UAM, seria Fizyka nr 68, Poznań (1992)
- [58] M.G. Martin, J. I. Siepmann, J. Phys. Chem, 102, 2569 (1998)
- [59] C. D. Wick, J. M. Stubbs, N. Rai, J. I. Siepmann, J. Phys. Chem. B, 109, 18974 (2005)
- [60] C. D. Wick, J. I. Siepmann, W. L. Klotz, M. R. Schure, J. Chromatogr. A, 954, 181 (2002)
- [61] K. A. Maerzke, J. I. Siepmann, J. Phys. Chem B, 113 (2009)
- [62] R. Mierzecki, Oddziaływania międzymolekularne, PWN, Warszawa, (1974)
- [63] F. London, Z. F. Phys., 63 (1930)
- [64] D. P. Landau, K. Binder, Monte carlo simulations in statistical physics, Cambridge University Press (2000)
- [65] W. W. Wood, J. Chem. Phys. 48, 415 (1968)
- [66] I. R. McDonald, Chem. Phys. Lett, 3, 241 (1969)
- [67] I. R. McDonald, Mol. Phys., 23, 41 (1972)
- [68] D. W. Heermann, Podstawy Symulacji Komputerowych w Fizyce, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne (1997)
- [69] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys., 21, 1087 (1953)
- [70] M. Born, Th. Von Karman, Physik. Z., 13, 297 (1912)
- [71] M. J. Mandell, J. Stat. Phys., 15, 299 (1976)
- [72] R. W. Impey, P. A. Madden, D. J. Tidesley, Mol. Phys., 44, 1319 (1981)
- [73] N. A. Smirnowa, Metody termodynamiki statystycznej w chemii fizycznej, PWN, Warszawa (1980)
- [74] P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, Nature, 410 (2001)
- [75] H. Gould, WPI Physics Colloquium (2001)
- [76] K. Vollmayr – Lee, W. Kob, K. Binder, A. Zippelius, Int. Jou. of Mod. Phys. C, 0, 0 (2000)
- [77] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, Phys. Rev. A, 7, 6 (1973)

- [78] L. D. Landau, J. M. Lifszyc, *Fizyka statystyczna*, PWN, Warszawa (2011)
- [79] C. Hoheisel, F. Kohler, *Fluid Phase Equilibria*, 16 (1984)
- [80] G. Malescio, *Phys. Rev. A*, 42, 4 (1990)
- [81] M. Schoen, C. Hoheisel, *Mol. Phys.*, 53, 1367 (1984)
- [82] M. Schoen, C. Hoheisel, *Mol. Phys.*, 52, 33 (1984)
- [83] M. Schoen, C. Hoheisel, *Mol. Phys.*, 52, 1029 (1984)
- [84] F. C. Frank, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 215, 43 (1952)
- [85] B. Coasne, J. Czwartos, K.E. Gubbins, F.R. Hung, M. Śliwińska – Bartkowiak, *Mol. Phys.* 102, 19, 20 (2004)
- [86] K. Huang, *Mechanika statystyczna* (1978)
- [87] A. L. Lydersen, *Estimation of critical properties of organic Compounds*, Madison, WI (1955)
- [88] R. C. Reid, T. S. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill Book Company (1958)
- [89] <http://www.aniel.pl/tab114k.htm>
- [90] *Fortran 90 User's Guide*, SunSoft (1995)
- [91] *Fortran 90*, Bo Einarsson and Yuriy Shokin (1996)
- [92] T. H. Cormen, Ch. E. Leiserson, R. L. Rivest, C. Stein, *Wprowadzenie do algorytmów*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, wyd. VI (2004)
- [93] R. B. Pearson, J. L. Richardson, D. Toussaint, *J. Comput. Phys.*, 51, 241 (1983)
- [94] R. B. Pearson, *J. Comput. Phys.*, 49, 478 (1983)
- [95] M. N. Barber, R. B. Pearson, D. Toussaint, J. L. Richardson, *Phys. Rev. B*, 32, 1720, (1985)
- [96] S. Benlloch, Institut für Astronomie und Astrophysik, random number generator, <http://astro.uni-tuebingen.de/software/idl/aitlib/misc/ran2.html#IDLLAB1>
- [97] T. Pang, *Metody obliczeniowe w fizyce: Fizyka i komputery*, PWN, Warszawa (2001)
- [98] L. Golibrocki, M. Śliwińska – Bartkowiak, *Edukacja dla bezpieczeństwa*, Wyd. O'chikara, Lublin, 220-223 (2004)
- [99] B. Ratajczak, M. Śliwińska – Bartkowiak, B. Coasne, K. E. Gubbins, *J. Non. Crys. Sol.* 353 (2007)
- [100] H. Drozdowski, A. Mansfeld, *J. Mol. Struct.*, 886 (2008)

- [101] B. Ratajczak, M. Śliwińska-Bartkowiak, T. Kozioł, B. Coasne, K. E. Gubbins, J. Comput. Meth. Sci. Eng., 10, 561-572 (2010)

Oświadczenie autora pracy

Ja, niżej podpisany

.....

oświadczam, że przedkładaną rozprawę doktorską napisałem samodzielnie. Oznacza to, że przy pisaniu pracy, poza niezbędnymi konsultacjami, nie korzystałem z pomocy innych osób, a w szczególności nie zlecałem opracowania rozprawy lub jej istotnych części innym osobom, ani nie odpisywałem tej rozprawy lub jej istotnych części od innych osób.

Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja pracy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

Data

Podpis autora pracy