



FACHBEREICH MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN  
FACHGRUPPE PHYSIK  
BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL

## **Computer-Simulationen polarer Flüssigkeiten in einem äußeren elektrischen Feld**

Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
im Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften  
(Fachrichtung Theoretische Chemische Physik)

vorgelegt von  
**Ran Jia**  
aus Tong Liao

20. Dezember 2011

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20111222-104034-0

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20111222-104034-0>]

*Für meine Eltern  
Peizhi Chen und Xiaoke Jia*



Hiermit versichere ich, dass ich die Promotionsarbeit selbständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet und Zitate kenntlich gemacht habe.

Wuppertal, den 20. Dezember 2011



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbreviations</b>	<b>15</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>17</b>
Literaturverzeichnis . . . . .	21
<b>2. Modelle der polaren Systeme</b>	<b>25</b>
2.1. Die Wechselwirkungen der drei Teilchenmodelle . . . . .	26
2.1.1. Radialsymmetrische Wechselwirkungen . . . . .	26
2.1.2. Elektrische Wechselwirkungen . . . . .	28
2.2. Zwei verschiedene äußere elektrische Felder . . . . .	30
Literaturverzeichnis . . . . .	33
<b>3. Grundkonzepte der Molekulardynamik-Simulation</b>	<b>37</b>
3.1. Die Idee der Molekulardynamik . . . . .	37
3.2. Ergodizität . . . . .	38
3.3. Berechnung der Kräfte und Drehmomente . . . . .	39
3.4. Integration der Bewegungsgleichungen . . . . .	41
3.5. Details der Simulationstechniken . . . . .	43
3.5.1. Periodische Randbedingungen . . . . .	43
3.5.2. Abschneideradius und minimale Bild-Konvention . . . . .	45
3.5.3. Nachbarschaftslisten und Zellenlisten . . . . .	46
3.6. Berechnung der inneren Energie . . . . .	48
3.7. Temperatur- und Druckkontrollen . . . . .	50
3.7.1. Berechnung der Temperatur und der Berendsen-Thermostat . . . . .	50
3.7.2. Berechnung des Drucks und der Berendsen-Barostat . . . . .	52
3.8. Paar-Korrelationen und Ordnungsparameter . . . . .	55
3.9. Langreichweitige Korrekturen . . . . .	58
3.9.1. Korrekturen für radialsymmetrische Wechselwirkungen bei großen Abständen . . . . .	59
3.9.2. Reaktionsfeld-Korrektur . . . . .	60
3.10. Druck aufgrund der elektrischen Wechselwirkungen . . . . .	63
Literaturverzeichnis . . . . .	67
<b>4. Das Stockmayer-System im elektrischen Feld</b>	<b>71</b>
4.1. Eigenschaften der Dielektrizitätskonstanten . . . . .	72

4.2.	Vergleich mit dem zweiten Virial-Koeffizienten . . . . .	76
4.3.	Dipol-Dipol-potentielle Energie . . . . .	80
4.4.	Bestimmung des chemischen Potentials mit der Widom-Methode . . . . .	84
4.5.	Maxwell-Konstruktion und Bestimmung der kritischen Parameter . . . . .	86
4.6.	g-l-Phasenkoexistenz ohne äußeres elektrisches Feld . . . . .	89
4.7.	Phasenverschiebungen aufgrund äußerer elektrischer Felder . . . . .	96
4.8.	Landau-Lifschits-Theorie . . . . .	105
4.9.	Wärmekapazität in Gas- und Flüssigkeitsregion . . . . .	106
	Literaturverzeichnis . . . . .	115
<b>5.</b>	<b>Das polarisierbare Stockmayer-System im elektrischen Feld</b>	<b>121</b>
5.1.	Eigenschaften der Dielektrizitätskonstanten . . . . .	122
5.2.	Effektives Dipolmoment . . . . .	125
5.3.	g-l-Phasenkoexistenz ohne äußeres elektrisches Feld . . . . .	129
5.4.	Phasenverschiebungen aufgrund der äußeren elektrischen Felder . . . . .	132
5.5.	Isochore Wärmekapazität in der Gas- und Flüssigkeitsregion . . . . .	134
5.6.	Diskussion der Fehlerbetrachtung . . . . .	139
	Literaturverzeichnis . . . . .	143
<b>6.</b>	<b>Das Dipol-weiche-Kugel-System im elektrischen Feld</b>	<b>145</b>
6.1.	Ketten und Ringe im DSS-System . . . . .	147
6.2.	g-l-Phasenkoexistenz in der DSS-Flüssigkeit . . . . .	149
6.3.	Skalierte kritische Parameter aus der Literatur . . . . .	153
6.4.	Isochore Wärmekapazität der DSS-Flüssigkeit . . . . .	156
	Literaturverzeichnis . . . . .	161
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>163</b>
	Literaturverzeichnis . . . . .	167
<b>A.</b>	<b>Eine einfache Mean-Field-Theorie</b>	<b>169</b>
	Literaturverzeichnis . . . . .	173
<b>B.</b>	<b>Lennard-Jones-Einheitssystem</b>	<b>175</b>
	<b>Acknowledgments</b>	<b>177</b>

# Tabellenverzeichnis

4.1. Die kritischen Parameter der LJ- und ST-Systeme aus unseren Simulationen und anderen Forschungsgruppen. . . . .	92
4.2. Die kritischen Parameter der ST-Systeme in den äußeren elektrischen Feldern $E^{ext}$ und $E^{(\infty)}$ aus den MD-Simulationen mit der RFM. . . . .	97
4.3. Simulationsergebnisse und Werte der MF-Theorie für die Verschiebungen der kritischen Temperaturen $\Delta T_c$ in den konstanten $E^{(\infty)}$ - oder $E^{ext}$ -Feldern. . . . .	99
5.1. Kritische Parameter der pST-Flüssigkeiten bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Felds . . . . .	134
5.2. Verschiebungen der kritischen Parameter der pST-Flüssigkeit im konstanten $E^{(\infty)}$ - oder $E^{ext}$ -Feld aus den Simulationen und der MF-Theorie. . . . .	137
6.1. Die kritischen Parameter der DSS-Flüssigkeit mit $\mu = 1.0$ bei Abwesenheit und Anwesenheit der äußeren elektrischen Feldern aus den MD-Simulationen. . . . .	153
6.2. Übersicht der kritischen Parameter aus dieser Arbeit und den Quellen, die dem DHS-System zugeordnet worden sind. . . . .	156



# Abbildungsverzeichnis

2.1.	LJ-Potential bzw. $U_{SS}$ als Funktionen des Abstands zweier Teilchen in LJ-Einheiten. . . . .	28
2.2.	Erzeugung zweier äußerer elektrischer Felder im Simulationssystem mit Hilfe eines Plattenkondensators. . . . .	31
3.1.	Periodische Randbedingungen der Simulationsschachtel mit der Kantenlänge $L$ . . . . .	45
3.2.	Die Abschneidekugel um das Teilchen 1 und seine Schale mit Radius $r_{list}$ . . . . .	46
3.3.	Die minimale Bild-Konvention in einem zweidimensionalen System. . . . .	47
3.4.	Kombination der Nachbarschaftsliste und Zellenliste. . . . .	48
3.5.	Die Paar-Korrelationsfunktionen (RDF) $g_2(r)$ für die Simulationen der ST-Systeme. . . . .	55
3.6.	Die DD-Korrelation (oben) und die Paar-Korrelationsfunktion (unten) für das ST-System mit $\mu = 2.0$ , $T = 1.0$ und $\rho = 1.0$ . . . . .	57
3.7.	Ein kugelförmiger Hohlraum in einem Dielektrikum und Reaktionsfeld. . . . .	61
4.1.	Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon$ aus unserer MF-Theorie vom äußeren elektrischen Feld $E^{ext}$ . . . . .	74
4.2.	Elektrostatistische Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ gegen die Feldstärke $E$ . . . . .	75
4.3.	Die statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ gegen die Zahlendichte eines Systems $\rho$ mit $\mu = 0.5$ bei $T = 1.35$ . . . . .	76
4.4.	$\frac{P}{\rho T} - 1$ der ST-Systeme als Funktion der Dichte im dünnen Gasbereich mit $\vec{E}_i^{ext} = 0$ . . . . .	79
4.5.	Zweite Virial-Koeffizienten ohne bzw. mit den Einfluss des äußeren elektrischen Feld als Funktionen der Temperatur. . . . .	81
4.6.	$P_{LJ} - P_{ST}$ der ST-Systeme im Feld $E^{(\infty)} = 100$ gegen die Dichte. . . . .	82
4.7.	Die mittlere DD-potentielle Energie $\langle u_{DD} \rangle$ des ST-Systems mit $\mu = 0.5$ als Funktion von $E^{ext}$ bei hoher Temperatur $T = 10$ . . . . .	83
4.8.	Die mittlere DD-potentielle Energie $\langle u_{DD} \rangle$ des ST-Systems mit $\mu = 0.5$ als Funktion von $E^{ext}$ . . . . .	83
4.9.	Der Wechselwirkungsanteil des chemischen Potentials $\mu_{ex}$ für ST-Teilchen mit den angegebenen Dipolmomenten als Funktion der Temperatur. . . . .	85
4.10.	vdW-Isotherme und Freie Energie: das Maxwell-Konstruktionsverfahren . . . . .	87
4.11.	Ein $T$ - $\rho$ -Phasendiagramm des ST-System mit dem Dipolmoment $\mu = 0.5$ und der Teilchenzahl $N = 900$ in einem äußeren elektrischen Feld $E^{(\infty)} = 20$ . . . . .	90

4.12. Vergleich der Isothermen des ST-Systems mit verschiedenen Abschneideradien und Teilchenzahlen. . . . .	91
4.13. Konfigurationen aus den Simulationen des ST-Systems mit dem Dipolmoment $\mu = 4.0$ und der Temperatur $T = 4.70$ unterhalb der kritischen Temperatur. . . . .	93
4.14. Reduziertes g-l-Phasendiagramme der ST-Systeme mit verschiedenen Dipolmomenten bei der Abwesenheit des äußeren Feldes. . . . .	94
4.15. Die kritischen Temperatur $T_c$ und Dichte $\rho_c$ der ST-Systeme als Funktion des Dipolmoments $\mu$ im Fall ohne äußeres Feld. . . . .	95
4.16. Die Koexistenzkurven in der $T\rho$ -Ebene aus den Simulationsergebnissen. . .	98
4.17. Die Verschiebungen der kritischen Parameter des ST-Systems in verschiedenen äußeren elektrischen Feldern. . . . .	101
4.18. Die Einflüsse der äußeren elektrischen Felder zur freien Energie der ST-Flüssigkeit aus der MF-Theorie. . . . .	103
4.19. Die durchschnittliche Orientierung der Dipole $\langle \cos \theta \rangle$ in Bezug auf die Richtung des äußeren elektrischen Felds gegen die Dichte $\rho$ . . . . .	104
4.20. Die Verschiebungen der kritischen Parameter $\Delta T_c$ und $\Delta \rho_c$ gegen $E^{(\infty)}$ für $\mu = 0.5$ . . . . .	107
4.21. Die spezifische Wärmekapazität $C_V/N$ als Funktion der Dichte $\rho$ für das ST-System. . . . .	109
4.22. Finite-Size Skalierung der spezifischen Wärmekapazitäten für das ST-System mit $\mu = 1.0$ bei jeweiligen kritischen Punkten in den Fällen ohne bzw. mit äußeren Feldern. . . . .	111
4.23. Die spezifische Wärmekapazität gegen $N^{-1}$ für das ST-System mit $\mu = 1.0$ bei $T = 2.0$ und der selben kritischen Dichte. . . . .	112
5.1. Inverse Suszeptibilität $\chi^{-1}$ der pST-Flüssigkeiten als Funktion von $T_r$ . . . .	124
5.2. Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ der pST-Systeme in Abhängigkeit des äußeren elektrischen Felds $E^{ext}$ aus der MF-Theorie. . . . .	125
5.3. Statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ der pST-Flüssigkeit als Funktion der äußere Feldstärke. . . . .	126
5.4. Statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ der pST-Flüssigkeit als Funktion der Systemdichte $\rho$ in Abwesenheit des äußeren elektrischen Feldes. . . . .	126
5.5. Effektives Dipolmoment eines pST-Systems im Laufe der Simulation. . . .	128
5.6. Induzierte Dipolmomente einer pST-Flüssigkeit als Funktionen der Dichte und Temperatur. . . . .	128
5.7. Induzierte Dipolmomente eines pST-Systems als Funktionen der Dichte bei Anwesenheit der verschiedenen äußeren elektrischen Felder. . . . .	130
5.8. Simulationsschnappschüsse des pST-Systems in den Fällen ohne bzw. mit äußeren elektrischen Feldern bei niedrigen und hohen Dichten. . . . .	131
5.9. Mittlere Orientierungen der pST-Teilchen in Bezug auf die durchschnittliche Projektion von $\vec{\mu}_{ges}/\mu_{ges}$ auf die Richtung der äußeren elektrischen Felder als Funktionen der Dichte. . . . .	132

5.10. Die Verhältnisse $T_c/T_c^{\alpha=0}$ und $\rho_c/\rho_c^{\alpha=0}$ der pST-Flüssigkeiten bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Felds als Funktion von $\alpha$ . . . . .	133
5.11. Die g-l-Phasendiagramme der pST-Flüssigkeiten aus den Simulationen in der $T - \rho$ -Ebene. . . . .	135
5.12. Die Verschiebungen der kritischen Temperatur und Dichte einer pST-Flüssigkeit in verschiedenen äußeren elektrischen Feldern. . . . .	136
5.13. Die spezifische Wärmekapazität $C_V/N$ eines pST-Systems als Funktion der Dichte $\rho$ bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Felds durch die Simulationen der Isothermen. . . . .	138
5.14. Finite-Size Skalierung der spezifischen Wärmekapazitäten für das pST-System mit $\mu = 1.0$ und $\alpha = 0.04$ bei jeweiligen kritischen Punkten. . . . .	139
5.15. Die spezifische Wärmekapazität gegen $N^{-1}$ für das ST-System mit $\mu = 1.0$ und $\alpha = 0.04$ bei $T = 2.0$ und derselben kritischen Dichte. . . . .	140
5.16. Finite-Size-Effekt bei der Bestimmung des g-l-Phasendiagramms und der kritischen Parameter für die pST-Systeme mit $\mu = 1.0$ und verschiedenen Polarisierbarkeiten. . . . .	141
6.1. Simulationsschnappschüsse entlang der Koexistenzkurven der DSS-Flüssigkeit in der Nähe der jeweiligen kritischen Temperaturen. . . . .	148
6.2. Durchschnittliche Aggregatgrößen $\langle L \rangle$ der DSS-Flüssigkeit als Funktion vom $E^{(\infty)}$ -Feld an den kritischen Punkten. . . . .	149
6.3. Durchschnittliche Anzahl der verschiedenen Aggregate $\langle n \rangle$ im DSS-System als Funktion vom $E^{(\infty)}$ -Feld an den kritischen Punkten. . . . .	150
6.4. Isotherme der DSS-Flüssigkeit mit $\mu = 1.0$ in unterschiedlichen $E^{(\infty)}$ -Feldern. . . . .	151
6.5. Isotherme und Phasendiagramm der DSS-Flüssigkeit mit $\mu = 1.0$ bei Abwesenheit des äußeren Felds. . . . .	151
6.6. Phasendiagramme der DSS-Flüssigkeit mit $\mu = 1.0$ in den $E^{(\infty)}$ -Feldern mit verschiedenen Feldstärken. . . . .	152
6.7. Kritische Parameter der DSS-Flüssigkeit als Funktion des äußeren elektrischen Felds. . . . .	154
6.8. Graphische Übersicht der kritischen Punkte der dipolaren-Kugel-Systeme. . . . .	157
6.9. Die spezifischen isochoren Wärmekapazität $C_V/N$ der DSS-Flüssigkeit in den äußeren elektrischen Felder als Funktion der Systemdichte $\rho$ . . . . .	158
6.10. Die spezifischen isochoren Wärmekapazität $C_V/N$ der DSS-Flüssigkeit bei der Abwesenheit des äußeren elektrischen Feldes als Funktion der Systemdichte $\rho$ . . . . .	159



# Abbreviations

Abbreviation	Bedeutung
<i>engl.</i>	Englisch
CS	Computer-Simulation
LJ	Lennard-Jones
ST	Stockmayer
pST	polarisierbares Stockmayer
vLS	van Leeuwen Smit (modifiziertes Stockmayer)
DHS	dipolar hard sphere
DSS	dipolar soft sphere
SS	weiche-Kugel ( <i>engl.</i> : soft sphere)
HS	harte-Kugel ( <i>engl.</i> : soft sphere)
g-l	Gas-Flüssigkeit ( <i>engl.</i> : gas-liquid)
DD	Dipol-Dipol
SP	Streupotential
MD	Molekulardynamik
MC	Monte Carlo
MF	mittleres Feld ( <i>engl.</i> : mean field)
DFT	Dicht-Funktional-Theorie
vdW	van der Waals
SCMF	selbstkonsistente Mean-Field-Theorie
RFM	Reaktionsfeld-Methode
SL	<i>engl.</i> : the simple liquid limit
LL	Landau-Lifschitz

---

Abbreviation	Bedeutung
SCMF	selbstkonsistente MF-Theorie
OE	Onsager-Modell
FDE	volle Debye-Gleichung
LDE	lineare Annäherung der Debye-Gleichung
DYHS	dipolare Yukawa-harte-Kugel
CHD	geladene harte Hantel
CSD	geladene weiche Hantel
IL	isotropische Flüssigkeit
FL	ferroelektrische Flüssigkeit

# 1. Einleitung

Der Computer ist während und nach dem Zweiten Weltkrieg als elektronische Rechenmaschine entwickelt worden, um die schwierigen Berechnungen in der Entwicklung von Atomwaffen und in der Kryptoanalyse zu übernehmen. Bevor die Computer-Simulation als eine wichtige Forschungsmethode in der Materialwissenschaft eingeführt wurde, konnten die genauen Materialstrukturen, Eigenschaften und deren Beziehungen nur durch zeitaufwändige und teure Experimente untersucht werden. Auf der anderen Seite kann man nur durch den Einsatz einer Theorie, die eine annähernde Beschreibung des Materials zur Verfügung stellt, die Eigenschaften einer molekularen Substanz vorhersagen. Aufgrund der Komplexität der Systeme sind solche Näherungen unvermeidlich. Mit ausreichender Information über die intermolekularen Wechselwirkungen können Theorien Schätzungen der beobachteten oder gewünschten Eigenschaften liefern. Leider ist unser Wissen über die intermolekularen Wechselwirkungen ziemlich begrenzt. Bis heute kennen wir nur die intermolekularen Wechselwirkungen der einfachsten Moleküle sehr gut. Computer-Simulationen ermöglichen es uns, im Wesentlichen exakte Ergebnisse für ein bestimmtes Modell-System zu erhalten. Die Ergebnisse können wir dann mit denen aus dem Experiment und/oder den analytischen Ergebnissen der Theorie vergleichen.

Wegen ihres großen Anteils in der Natur, der neuen Funktionen der makromolekulare Materien und der wichtigen Rolle in der biologischen Welt haben immer mehr Naturwissenschaftler Interesse am Gebiet der weichen Materie. Auf der einen Seite beschäftigen sich Wissenschaftler mit experimentalen Methoden, um das Verständnis der Struktur und der dynamischen Eigenschaften der Flüssigkeiten zu erweitern und um Flüssigkeiten gut zu charakterisieren. Auf der anderen Seite versuchen Theoretiker, einfache Modelle zu konstruieren, damit das Verhalten der Flüssigkeiten beschrieben und erklärt werden kann. In der vorliegenden Arbeit konzentrieren wir uns ausschließlich auf die Analyse, mittels Computer-Simulation, von drei molekularen Modellen der dipolaren Flüssigkeit unter Beeinflussung von äußeren elektrischen Feldern. Das erste Modell ist die sogenannte Stockmayer-Flüssigkeit (ST-Flüssigkeit), die die gesamte Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen in der Flüssigkeit durch das Lennard-Jones-Potential plus einer Dipol-Dipol (DD)-Wechselwirkung beschreibt. Das zweite Modell, das polarisierbare Stockmayer-Teilchen (pST-Teilchen), ist eine Variation vom ST-Teilchen. Das pST-Teilchen hat eine zusätzlichen Polarisierbarkeit  $\alpha$  auf dem Dipol. Das letzte Modell wird durch das sogenannte Dipol-weiche-Kugel-Potential (DSS-Potential) dargestellt.

Seit vielen Jahren sind Chemiker und Physiker an dem Phasenverhalten von dipolaren Flüssigkeiten sehr interessiert [1–4], da dipolare Flüssigkeiten sehr gute Modellsysteme für Ferrofluide sind. Ferrofluide werden Flüssigkeiten bezeichnet, die auf äußere Felder reagieren. Wegen der Kontrollierbarkeit ihrer Viskosität, Wärmeleitfähigkeit oder ähnlichem mittels äußerer Felder, haben solche Flüssigkeiten sehr umfangreiche technische Anwendungsmöglichkeiten. Im Bereich der Luft- und Raumfahrt hat man ebenfalls versucht, manche speziellen Eigenschaften dieser Materien anzuwenden. In der Medizin versucht man beispielsweise Ferrofluide durch die sogenannte Magnetresonanz-Spektroskopie zur Krebserkennung zu verwenden oder durch die Modifizierung der Oberflächen mit angelagerten Wirkstoffen zur Krebsbehandlung einzubringen. Abgesehen von der praktischen Bedeutung wurden viele scheinbar einfache Modellsysteme sowohl theoretisch als auch mittels Computer-Simulation untersucht, wobei die komplizierten und schwierigen Phasenverhalten durch die Zugabe von der DD-Wechselwirkung zu dem einfachen kurzreichweitigen Potenzial in den Systemen eingeführt werden. Hier konzentrieren wir uns auf die Verschiebungen der kritischen Punkte, d.h.  $\Delta T_c$  und  $\Delta \rho_c$ , in den modellierten dipolaren Flüssigkeiten wegen der Anwesenheit der äußeren elektrischen Felder. Es gibt nur relativ wenige Forschungsarbeiten [5–9], welche durch Simulationen die Abhängigkeit zwischen der Verschiebung des Gas-Flüssigkeit (g-l)-kritischen Parameters einer dipolaren Flüssigkeit und dem äußeren elektrischen Feld untersuchen, obwohl über dieses Phänomen schon in zahlreichen theoretischen Arbeiten [10–19] berichtet wurde. Insbesondere betonen die Autoren der Literatur [19] einen scheinbaren Widerspruch in Bezug auf das Vorzeichen von  $\Delta T_c$  mit anderen Literaturen, welche ebenfalls von der Verschiebung der g-l-kritischen Temperatur unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes handeln.

In der Natur ist die Polarisierbarkeit eine grundlegende Eigenschaft aller Atome und Moleküle. Die Punktpolarisierbarkeit kann makroskopische Eigenschaften des Materials, z.B. die Dielektrizitätskonstante und kritischen Parameter, durch das induzierte Dipolmoment beeinflussen. Die zusätzliche Polarisierbarkeit auf dem Punktdipol macht das Modell noch komplizierter, aber auch realistischer. Obwohl ein Simulationsverfahren mit dem pST-Modell in den Arbeiten [20,21] von Vesely in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts zur Verfügung gestellt wurde, tauchen polarisierbare Modelle für die polare Flüssigkeit noch immer nicht häufig in wissenschaftlichen Arbeiten auf. Dies liegt an der erwähnten Schwierigkeit der Simulation. Nützliche Informationen können z.B. in den Literaturen [22–32] gefunden werden.

In der vorliegenden Arbeit führen wir zuerst unsere Untersuchungsergebnisse durch Simulationen mit der Molekulardynamik(MD)-Methode für ST- und pST-Flüssigkeiten vor. Die Nachwirkungen der zwei angeschalteten unterschiedlichen äußeren elektrischen Felder zu ST-Flüssigkeiten mit relativ schwachen Dipolmomenten werden genau studiert. Nicht nur die Verschiebungen der g-l-kritischen Parameter wegen der äußeren Feldern, sondern auch die dielektrischen Eigenschaften der ST- und pST-Systeme aus den Computer-Simulationen werden in dieser Arbeit präsentiert. Wir studieren gleichzeitig im Detail die Ergebnisse anderer Gruppen, die sich auch mit Computer-Simulationen beschäftigen,

---

und vergleichen sie mit einer einfachen Mean-Field(MF)-Theorie, die auf die Onsager-Beschreibung für die flüssigen Dielektrika basiert. Als eine wichtige thermodynamische Eigenschaft, werden die spezifischen Wärmekapazitäten der ST- und pST-Flüssigkeiten ohne und mit äußeren Feldern studiert. Durch die sogenannte Finite-Size-Skalierung bestimmen wir die kritischen Exponenten und vergleichen sie mit den Werten des 3D-Ising-Modells in den Universalitätsklassen.

Es gibt noch eine sehr interessante Frage, ob die DD-Wechselwirkung allein, d.h. ohne weiteren Beitrag zur Anziehungskraft zwischen den Teilchen, zu der g-l-Koexistenz führen kann. In den letzten zwanzig Jahren wurde die Abwesenheit eines g-l-kritischen Punkts in Systemen, bestehend aus Teilchen nur mit DD-Wechselwirkung ohne weiteres Anziehungspotential, in einer Reihe von theoretischen Arbeiten behauptet [33–36]. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit den Ergebnissen aus einigen Computer-Simulationen für dipolare Systeme [37–41]. Auf der anderen Seite erhielten andere Forscher ein gegenteiliges Resultat [42–49] durch die genauen Untersuchungen der Forschung von Ng und seinen Mitarbeiteren [38]. In unseren Simulationen für die Isotherm-Kurven beobachten wir die deutlichen van-der-Waals-Schleifen (vdW-Schleifen) bei verschiedenen Temperaturen. Damit dürfen wir durch die Maxwell-Konstruktion die kritischen Parameter der DSS-Flüssigkeit festlegen. Durch die Einschnürungsmethode mit Hilfe der Eigenschaften der zwei unterschiedlichen äußeren Felder zur Verschiebung der kritischen Parameter können wir die kritische Temperatur und Dichte für diese DSS-Flüssigkeit nochmal überprüfen. Die nachfolgende Untersuchung über ihre spezifische Wärmekapazität kann die Anwesenheit des g-l-kritischen Punkts des DSS-Systems wieder bestätigen.

Die gesamte Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut. Die detaillierte Einführung der zu simulierenden Modelle für die dipolare Flüssigkeit wird im Kapitel 2 vorgestellt. Danach zeigen wir in Kapitel 3 die genauen Simulationsmethoden und die Formeln für die Berechnungen. In den Kapiteln 4 und 5 werden die Simulationsergebnisse der ST- und pST-Modelle präsentiert und diskutiert. Die Untersuchungen über DSS-System können im Kapitel 6 gefunden werden. Schließlich sind im Kapitel 7 eine kurze Zusammenfassung der Arbeit und einige Ausblicke für zukünftige Arbeiten zu finden. Eine nützliche einfache MF-Theorie wird im Appendix A vorgeführt. Wir benutzen diese MF-Theorie in der gesamten Arbeit, um unsere Ergebnisse zu prüfen und gut zu verstehen.



# Literaturverzeichnis

- [1] C. Holm and J.-J. Weis. The structure of ferrofluids: A status report. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10, 133 (2005)
- [2] J.-J. Weis and D. Levesque. Simple Dipolar Fluids as Generic Models for Soft Matter, in *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences II*, edited by C. Holm and K. Kremer, *Advances in Polymer Science* Vol. 185, (Springer, New York, 2005)
- [3] S. H. L. Klapp. Dipolar fluids under external perturbations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17, R525 (2005)
- [4] B. Huke and M. Lücke. Magnetic properties of colloidal suspensions of interacting magnetic particles. *Reports on Progress in Physics*, 67, 1731 (2004)
- [5] M. J. Stevens and G. S. Grest. Phase coexistence of a Stockmayer fluid in an applied field. *Physical Review E*, 51, 5976 (1995)
- [6] D. Boda, J. Winkelmann, J. Liszi and I. Szalai. Vapour-liquid equilibrium of Stockmayer fluids in applied field. Application of the NpTE plus test particle method and perturbation theory. *Molecular Physics*, 87, 601 (1996)
- [7] K. Kiyohara, K. J. Oh, X. C. Zeng and K. Ohta. The Boundary Condition in the Gibbs Ensemble Simulation of a Stockmayer Fluid under an Applied Field. *Molecular Simulation* 23, 95 (1999)
- [8] I. Szalai and S. Dietrich. Magnetization and susceptibility of ferrofluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29, 204122 (2008)
- [9] F. Lado, E. Lomba and J. J. Weis. Integral equation and simulation studies of the Heisenberg spin fluid in an external magnetic field. *Physical Review E*, 58, 3478 (1998)
- [10] P. Debye and K. Kleboth. Electric field effect on the critical opalescence. *Journal of Chemical Physics*, 42, 3155 (1965)

- 
- [11] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Electrodynamics of Continuous Media*, Vol. 8 (Pergamon Press, 1984)
- [12] J. R. Quint, J. A. Gates and R. H. Wood. Effect of an electric field on the vapor-liquid equilibrium of a dielectric field. *Journal of Physical Chemistry*, 89, 2647 (1985)
- [13] C. E. Woodward and S. Nordholm. Nonlinear electric field effects on the thermodynamic properties of dipolar fluids. *Journal of Physical Chemistry*, 92, 501 (1988)
- [14] H. Zhang and M. Widom. Global phase diagrams for dipolar fluids. *Physical Review E*, 49, R3591 (1994)
- [15] A. Onuki. Electric-Field Effects in Fluids near the Critical Point. *Europhysics Letters*, 29 611 (1995)
- [16] D. Boda, I. Szalai and J. Liszi. Influence of Static Electric Field on the Vapour-Liquid Coexistence of Dipolar Soft-sphere Fluids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91, 889 (1995)
- [17] B. Groh and S. Dietrich. Structural and thermal properties of orientationally ordered dipolar fluids. *Physical Review E*, 53, 2509 (1996)
- [18] V. B. Warshavsky and X. C. Zeng. Effect of external electric field on the bulk and interfacial properties of weakly dipolar fluid in slab-shaped and sphere-shaped systems. *Physical Review E*, 68, 051203 (2003)
- [19] I. Szalai, K.-Y. Chan and Y. W. Tang. Theoretical investigations of the vapour-liquid equilibrium and dielectric properties of dipolar Yukawa fluids in an external field. *Molecular Physics*, 101, 1819 (2003)
- [20] F. J. Vesely. N-particle Dynamics of Polarizable Stockmayer-type Molecules. *Journal of Computational Physics*, 24, 361 (1977)
- [21] F. J. Vesely. N-particle Dynamics of Polarizable Stockmayer-type Molecules. *Chemical Physics Letters* 56, 390 (1978)
- [22] S. L. Carnie and G. N. Patey. Fluids of polarizable hard spheres with dipoles and tetrahedral quadrupoles Integral equation results with application to liquid water. *Molecular Physics*, 47, 1129 (1982)
- [23] J. M. Caillol, D. Levesque, J. J. Weis, P. G. Kusalik and G. N. Patey. Computer simulation and theoretical results for a polar-polarizable fluid. *Molecular Physics*, 55, 65 (1985)

- 
- [24] G. N. Patey, D. Levesque and J. J. Weis. On the self-consistent mean field theory for polar-polarizable fluids. *Molecular Physics*, 57, 337 (1986)
- [25] M. Neumann and O. Steinhauser. Computer simulation and the dielectric constant of polarizable polar systems. *Chemical Physics Letters*, 106, 563 (1984)
- [26] G. C. A. M. Mooij, S. W. de Leeuw, C. P. Williams and B. Smit. Free-energy computations for mixtures of Stockmayer and polarizable Lennard-Jones fluids. *Molecular Physics*, 71, 909 (1990)
- [27] G. C. A. M. Mooij, S. W. de Leeuw, B. Smit and C. P. Williams. Molecular dynamics studies of polar/nonpolar fluid mixtures. II. Mixtures of Stockmayer and polarizable Lennard-Jones fluids. *Journal of Chemical Physics*, 97, 5113 (1992)
- [28] C. Millot, J. C. Soetens and M. T. C. Martins Costa. Static dielectric constant of the Polarizable Stockmayer Fluid. Comparison of the lattice summation and reaction field methods. *Molecular Simulation*, 18, 367 (1997)
- [29] M. Valiskó, D. Boda, J. Liszi and I. Szalai. A systematic Monte Carlo simulation and renormalized perturbation theoretical study of the dielectric constant of the polarizable Stockmayer fluid. *Molecular Physics*, 101, 2309 (2003)
- [30] F. Moučka, M. Rouha and I. Nezbeda. Efficient multiparticle sampling in Monte Carlo simulations on fluids: Application to polarizable models. *Journal of Chemical Physics*, 126, 224106 (2007)
- [31] C. Kriebel and J. Winkelmann. Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids with rigid and polarizable dipoles. *Molecular Physics*, 90, 297 (1997)
- [32] K. Kiyohara, K. E. Gubbins and A. Z. Panagiotopoulos. Phase coexistence properties of polarizable Stockmayer fluids. *Journal of Chemical Physics*, 106, 3338 (1997)
- [33] R. P. Sear. Low-Density Fluid Phase of Dipolar Hard Spheres. *Physical Review Letter*, 76, 2310 (1996)
- [34] R. van Roij. Theory of Chain Association versus Liquid Condensation. *Physical Review Letter*, 76, 3348 (1996)
- [35] J. M. Tavares, M. M. Telo da Gama and M. A. Osipov. Criticality of dipolar fluids: Liquid-vapor condensation versus phase separation in systems of living polymers. *Physical Review E*, 56, R6252 (1997)
- [36] Y. Levin. What Happened to the Gas-Liquid Transition in the System of Dipolar

- Hard Spheres? *Physical Review Letter*, 83, 1159 (1999)
- [37] J.-M. Caillol. Search of the gas-liquid transition of dipolar hard spheres. *Journal of Chemical Physics*, 98, 9835 (1993)
- [38] K.-C. Ng, J. P. Valleau, G. M. Torrie and G. N. Patey. Liquid-vapour co-existence of dipolar hard spheres. *Molecular Physics*, 38, 781 (1979)
- [39] M. E. van Leeuwen and B. Smit. What makes a polar liquid a liquid? *Physical Review Letter*, 71, 3991(1993)
- [40] M. J. Stevens and G. S. Grest. Coexistence in dipolar fluids in a field. *Physical Review Letter*, 72, 3686 (1994)
- [41] I. Szalai, D. Henderson, D. Boda and K.-Y. Chan. Thermodynamics and structural properties of the dipolar Yukawa fluid. *Journal of Chemical Physics*, 111, 337 (1999)
- [42] S. C. McGrother and G. Jackson. Island of Vapor-Liquid Coexistence in Dipolar Hard-Core Systems. *Physical Review Letter*, 76, 4183 (1996)
- [43] P. J. Camp, J. C. Shelley and G. N. Patey. Isotropic Fluid Phases of Dipolar Hard Spheres. *Physical Review Letter*, 84, 115 (2000)
- [44] A. F. Pshenichnikov and V. V. Mekhonoshin. Cluster structure and the first-order phase transition in dipolar systems. *The European Physical Journal E*, 6, 399 (2001)
- [45] G. Ganzenmüller and P. J. Camp. Vapor-liquid coexistence in fluids of charged hard dumbbells. *Journal of Chemical Physics*, 126, 191104 (2007)
- [46] N. G. Almarza, E. Lomba, C. Martin and A. Gallardo. Demixing in binary mixtures of apolar and dipolar hard spheres. *Journal of Chemical Physics*, 129, 234504 (2008)
- [47] H. Braun and R. Hentschke. Tracking gas-liquid coexistence in fluids of charged soft dumbbells. *Physical Review E*, 80 041501 (2009)
- [48] Yu. V. Kalyuzhnyi, I. A. Protsykevych, G. Ganzenmüller and P. J. Camp. Liquid-vapour coexistence in the dipolar Yukawa hard-sphere fluid. *Europhysics Letters*, 84, 26001 (2008)
- [49] G. Ganzenmüller, G. N. Patey and P. J. Camp. Vapour-liquid phase transition of dipolar particles. *Molecular Physics*, 107, 403 (2009)

## 2. Modelle der polaren Systeme

Der erste Schritt einer wissenschaftlichen Untersuchung anhand von Simulationen ist es, ein geeignetes Modell für das Simulationssystem auszuwählen bzw. es selbst zu konstruieren. Das Modell soll alle oder zu mindestens die meisten Eigenschaften des untersuchten Systems beschreiben können. Dies ist womöglich der wichtigste Teil der ganzen Untersuchung. Für die Forschung über das polare System in einem äußeren elektrischen Feld übernehmen wir drei Modelle aus der Literatur, und zwar das ST-, das pST- und das DSS-Modell. Solche Modelle können die wirklichen Flüssigkeiten aus den kleinen polaren Molekülen vielleicht nicht sehr gut wieder darstellen, z. B. der ferroelektrische Übergang im ST-System scheint keine analogen in den realen Flüssigkeiten mit niedrigem Molekulargewicht [1]. Trotzdem sind sie immer noch nützlich, weil ihre Einfachheit einen Einblick in der Rolle der dipolare Wechselwirkungen für viele strukturelle, dynamische und thermodynamische Eigenschaften der Flüssigkeiten ermöglicht [2,3]. Um die Wirkung des äußeren Felds auf das polare System zu untersuchen, führen wir zusätzlich zwei verschiedene äußere elektrische Felder in unser System ein.

In diesem Kapitel wollen wir die drei Modelle sowie zwei äußere elektrische Felder vorstellen und diskutieren. Das ST-Potential ist ein mathematisches Modell für die Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Atom- oder Molekülpaaren. Stockmayer hat in seiner Arbeit [4] das ST-Modell verwendet, um die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen eines polaren Gases zu beschreiben. Es besteht aus einem Lennard-Jones(LJ)-Potential mit einem eingebetteten Punktdipol. Das LJ-Potential ist ein radialsymmetrisches (oder zentrosymmetrisches) und kurzreichweitiges Potential, das die Wechselwirkung zwischen den neutralen Atom- oder Molekülpaaren annähert. Eine Form des LJ-Potentials wurde erstmals im Jahr 1924 von John Lennard-Jones vorgeschlagen [5]. Die DD-Wechselwirkung hat keine Radialsymmetrie und ist eine langreichweitige Wechselwirkung. Die Wechselwirkungen zwischen den pST-Teilchen sind denen im ST-Modell fast gleich, nachdem man die Wirkung des zusätzlich induzierten Dipolmoments im pST-Modell zu dem gesamten System addiert hat. Die Formulierung der elektrischen Wechselwirkung im DSS-Modell ist die gleiche wie im ST-Modell. Der Unterschied zwischen ST- und DSS-Modell beschränkt sich auf den radialsymmetrischen Teil. Das radialsymmetrische Potential des DSS-Modells wird dadurch modifiziert, dass der attraktive Term des LJ-Potentials ausgeschaltet und nur der repulsive Term beibehalten wird. Es gibt natürlich noch zahlreiche andere Modelle, die auch schon theoretisch oder durch Computer-Simulationen genau studiert worden sind, z.B. das vom ST-Modell modifizierte vLS-Modell [6] und das sogenannte Dipol-

harte-Kugel(DHS)-Modell [7–13]. Mit der immer höheren Rechenleistung werden einige realistischere Modelle vorgeschlagen, z.B. die Modelle der geladenen harten Hanteln [13] und geladenen weichen Hanteln [15].

Es wird nun die Wirkung des äußeren Felds auf das polare System bzw. auf seine g-l-Phasentrennungen untersucht. Die g-l-Phasentrennung eines ST-Systems ohne äußeres Feld wurde bereits untersucht [2, 16–19]. Die Verschiebung der kritischen Parameter eines polaren Systems aufgrund eines äußeren elektrischen (oder magnetischen) Felds ist zwar von vielen Forschungsgruppen theoretisch diskutiert worden [20–29], aber es gibt nur wenige Untersuchungen mit Computer-Simulationen [30–34]. Die meisten Arbeiten [30, 31, 33] untersuchen das ST-System in einem äußeren Feld  $\vec{E}^{(\infty)}$  (oder  $\vec{H}^{(\infty)}$ ) mit der Ewald-Summations-Methode [35]. Mit dieser Methode kann allerdings die dielektrische Struktur des Systems nicht genau untersucht werden. Des Weiteren werden in dieser Arbeit die ST-, pST- und DSS-Systeme in einem zusätzlichen Feld  $\vec{E}^{ext}$  untersucht. Das Feld  $\vec{E}^{ext}$  führt zu einer umgekehrten Verschiebung der kritischen Parameter gegen die Verschiebungsrichtung im Feld  $\vec{E}^{(\infty)}$ . Die Unterschiede zwischen den beiden elektrischen Feldern  $\vec{E}^{(\infty)}$  und  $\vec{E}^{ext}$  werden in diesem Kapitel analysiert.

## 2.1. Die Wechselwirkungen der drei Teilchenmodelle

Die Wechselwirkungen der Teilchen in allen drei Modellen bestehen aus radialsymmetrischen und elektrischen Teilen. Wir stellen zunächst die radialsymmetrischen Wechselwirkungen<sup>1</sup> der in den Simulationen benutzten Teilchenmodelle vor. Die radialsymmetrische Wechselwirkung beschreibt die van-der-Waals(vdW)-Energie, die die repulsiven und/oder attraktiven Potentiale zwischen den ungebundenen Atomen bezeichnet. Danach betrachten wir den elektrischen Anteil der Modelle, welcher sich aufgrund des eingebetteten Dipols ergibt.

### 2.1.1. Radialsymmetrische Wechselwirkungen

In der klassischen Physik beschreibt die vdW-Gleichung die Abweichungen realer Gase von idealen Gasen. Die vdW-Energie soll positiv und sehr groß sein, falls der Abstand zwischen zwei Teilchen sehr klein wird. Sie hat auch ein leicht negatives Minimum, wenn sich beide Teilchen nur knapp berühren. Für große Entfernungen zwischen zwei Teilchen überwiegen die anziehenden Kräfte. Mit der Vergrößerung des Abstands nähert sich die vdW-Energie

---

<sup>1</sup>In manchen Literaturen wird sie auch als Streupotential (SP) genannt.

der Null an. Für die Realisierung ist das LJ-Potential eine beliebte Funktion [5]

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.1.1)$$

welche diese allgemeinen Anforderungen erfüllt und unabhängig von den Orientierungen der Teilchen ist, wobei  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  den Abstand zwischen den Teilchen  $i$  und  $j$  bezeichnet. Das  $\sigma$  ist der Abstand, bei welchem das LJ-Potential eine Nullstelle hat und das  $\varepsilon$  ist der Absolutwert der minimalen Energie. Das LJ-Potential beschreibt gut die Wechselwirkung von zwei ungeladenen und schwach wechselwirkenden Atomen, die keine kovalente chemische Bindung eingehen. Es gibt keine theoretische Begründung dafür, dass der Exponent im repulsiven Teil 12 sein sollte. Dies ist eine rein numerische Bequemlichkeit im Computer und es gibt auch Hinweise, dass ein Exponent mit 9 oder 10 bessere Ergebnisse liefern würde. In dieser Arbeit benutzen wir das LJ-Einheitssystem. Wir nehmen an, dass  $\varepsilon = \sigma = 1$  gilt. Damit kann die LJ-Gleichung zu folgender Form vereinfacht werden:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4 [r_{ij}^{-12} - r_{ij}^{-6}]. \quad (2.1.2)$$

Physikalische Größen in LJ-Einheiten werden in der Regel mit einem Stern (...) gekennzeichnet. Um die Gleichungen und Formulierungen klar und einfach darzustellen, lassen wir den Stern im folgenden Text allerdings weg. Die Abbildung 2.1 zeigt das LJ-Potential als Funktion des Abstands nach der vereinfachten Gl.(2.1.2). Man beachte, dass der abstoßende Teil des LJ-Potentials schon bei  $r_{ij} \sim 1.5$  abgeklungen ist. Die ST- und pST-Modelle basieren auf dem LJ-Potential mit einem eingebetteten Dipol.

Im DSS-Modell wird die radialsymmetrische Wechselwirkung durch einen rein repulsiven Term beschrieben. Wir erzeugen das repulsive Potential

$$U_{SS}(r_{ij}) = 4r_{ij}^{-12} \quad (2.1.3)$$

durch die Ausschaltung des attraktiven Terms in der LJ-Gleichung. Die gestrichelte rote Linie in der Abbildung 2.1 zeigt das  $U_{SS}$  als Funktion des Abstands  $r_{ij}$  in LJ-Einheiten.

In unserem Simulationsprogramm führen wir einen Schaltungsparameter  $\lambda$  ein, um die Modelle zwischen ST und DSS flexibel umschalten zu können. Dann darf das radialsymmetrische Potential  $U_{RS}$  in folgender Form:

$$U_{RS}(r_{ij}) = 4 [r_{ij}^{-12} - \lambda r_{ij}^{-6}] \quad (2.1.4)$$

programmiert werden. Diese Formel ist der Wechselwirkung im vLS-Modell [6] gleich. Aber hier darf das  $\lambda$  in Gl. (2.1.4) nur Null oder Eins jeweils für das DSS- oder ST-Modell gesetzt werden.

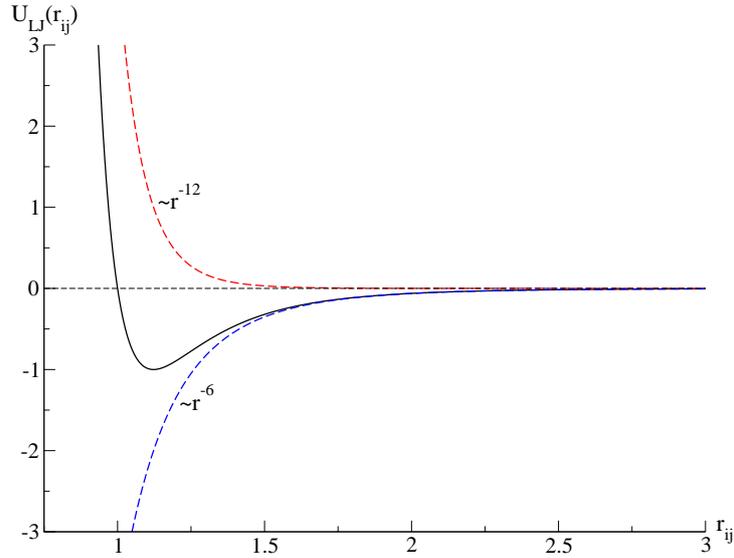


Abbildung 2.1.: LJ-Potential (durchgezogene schwarze Linie) bzw.  $U_{SS}$  (gestrichelte rote Linie) als Funktionen des Abstands zweier Teilchen nach Gl. (2.1.2) bzw. (2.1.3) in LJ-Einheiten.

### 2.1.2. Elektrische Wechselwirkungen

Alle drei Modelle haben die gleichen elektrischen Wechselwirkungen. Der eingebettete Dipol besteht aus zwei Teilen. Zum einen aus einem festen Dipolmoment  $\vec{\mu}$  und zum anderen aus einem induzierten Dipolmoment  $\vec{p}$ . Das gesamte Dipolmoment eines Teilchens kann durch

$$\vec{m}_i = \vec{\mu}_i + \vec{p}_i = \vec{\mu}_i + \alpha \vec{E}_i \quad (2.1.5)$$

beschrieben werden, wobei  $\alpha$  die Polarisierbarkeit ist, und  $\vec{E}_i$  das elektrische Feld am Ort des  $i$ -ten Teilchens. Für ST- und DSS-Modelle gilt es einfach die Polarisierbarkeit  $\alpha = 0$ . Das Dipolmoment ist in Einheiten von  $\sqrt{4\pi\epsilon_0\epsilon\sigma^3}$  gegeben, wobei  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums ist. Das elektrostatische Potential am Ort  $\vec{r}_i$  kann aufgrund der umgebenden Dipole nach der Gl. (2.1.6) dargestellt werden, wobei die Einsteinsche Summenkonvention benutzt wird und  $i$  ungleich  $j$  sein darf.

$$\varphi_D(\vec{r}_i) = \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{m}_j}{r_{ij}^3} \quad (2.1.6)$$

Der Gradient des Skalarpotentials liefert das elektrische Feld am Ort:

$$\vec{E}_D(\vec{r}_i) = \vec{\nabla} \varphi_D(\vec{r}_i) = \frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{m}_j)\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} - \frac{\vec{m}_j}{r_{ij}^3}. \quad (2.1.7)$$

Wir definieren einen Dipoltensor  $\mathbf{T}_{ij}$  mit folgender Form:

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{3\vec{r}_{ij}\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} - \frac{\mathbb{1}}{r_{ij}^3}, \quad (2.1.8)$$

wobei  $\mathbb{1}$  einen Einsoperator bezeichnet. Die kartesischen Komponenten des Tensors sind

$$T_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{3r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}^5} - \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{r_{ij}^3} \quad (2.1.9)$$

mit  $i \neq j$ , wobei  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$  gilt. Mit diesem Dipoltensor lässt sich nun das elektrische Feld am Ort  $\vec{r}_i$  aufgrund der umgebenden Dipole nach Formel (2.1.10) vereinfachen.

$$\vec{E}_D(\vec{r}_i) = \mathbf{T}_{ij} \vec{m}_j \quad (2.1.10)$$

Wegen der Rechenkapazität lassen sich die Wechselwirkungen aller Teilchenpaare nicht explizit berechnen. Deswegen führen wir hier eine Abschneidekugel mit dem Radius  $r_{cut}$  für jedes Teilchen ein. Die Beiträge der Teilchen in der Abschneidekugel zu dem elektrischen Feld werden nach Gl. (2.1.10) explizit ausgerechnet. Außerhalb der Abschneidekugel wird der Restbeitrag als ein Reaktionsfeld

$$\vec{E}_{reac}(\vec{r}_i) = g \vec{M}_i \quad (2.1.11)$$

betrachtet, wobei der Faktor

$$g = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \frac{2}{r_{cut}^3} \quad (2.1.12)$$

abhängig von der durchschnittlichen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  des Dipolsystems und dem Abschneideradius  $r_{cut}$  ist. Das gesamte Feld, welches das  $i$ -te Teilchen am Ort in der Abschneidekugel fühlt, kann mit Hilfe der Gln. (2.1.10) und (2.1.11) als

$$\vec{E}_i = \vec{E}_D(\vec{r}_i) + \vec{E}_i^{ext} + \vec{E}_{reac}(\vec{r}_i) = \mathbf{T}_{ij} \vec{m}_j + \vec{E}_i^{ext} + g \vec{M}_i \quad (2.1.13)$$

dargestellt werden, wobei  $\vec{E}_i^{ext}$  das in der Abschneidekugel gefühlte äußere elektrische Feld bezeichnet. In der früheren Arbeit untersuchte Onsager das einzelne Dipol in einem homogenen dielektrischen Kontinuum unter dem entsprechenden Hohlraumfeld (*engl.*: cavity field)  $\vec{E}_{cav}$ . Die genaue Formulierung des Felds  $\vec{E}_i^{ext}$  wird im nächsten Abschnitt präsentiert.

Ein elektrischer Dipol  $\vec{m}$  in einem elektrischen Feld  $\vec{E}$  erfährt ein Drehmoment  $\vec{N} = \vec{m} \times \vec{E} = \vec{\mu} \times \vec{E}$ , welches den elektrischen Dipol in die Richtung des elektrischen Felds ausrichtet. Wenn es keinen Energieverlust gibt, oszilliert der Dipol mit dem Winkel  $\theta$  zwischen  $\vec{m}$  und  $\vec{E}$ . Nehmen wir an, dass das elektrische Feld  $\vec{E}$  parallel zur  $z$ -Achse festgehalten wird. Dann erhalten wir für die  $z$ -Komponente des Drehmoments  $N_z = -\mu E \sin \theta$ . Die potentielle Energie  $U$  wird mit Hilfe einer konservativen Kraft  $\vec{F}_c$  definiert. Sie bezeichnet die Arbeit, welche aufgebracht werden muss, um das Teilchen von  $\vec{r}_0$  nach  $\vec{r}$  gegen die konservative Kraft zu verschieben. Dieses Integral kann auch durch das konservative

Drehmoment verallgemeinert werden.

$$U = - \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}} \vec{F}_c \cdot d\vec{r}' \quad (2.1.14)$$

$$= - \int_{\theta_0}^{\theta} N_z d\theta' \quad (2.1.15)$$

$$= \int_{\theta_0}^{\theta} \mu E \sin \theta' d\theta' = -\mu E (\cos \theta - \cos \theta_0) \quad (2.1.16)$$

Nach dem Integral über den Winkel  $\theta$  erhalten wir die Formel (2.1.16) für die potentielle Energie des Dipols im elektrischen Feld. Um die Formel nochmal zu vereinfachen, wählen wir den Anfangswinkel  $\theta_0 = \pi/2$ , d.h., das Dipolmoment  $\vec{m}$  ist am Anfang senkrecht zum elektrischen Feld  $\vec{E}$ . Jetzt darf man die potentielle Energie durch  $U = -\mu E \cos \theta = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$  darstellen. Benutzen wir dieses Ergebnis unter Verwendung der Gl. (2.1.13) für das gesamte elektrische Feld am Ort des  $i$ -ten Teilchens, so erhalten wir die gesamte potentielle Energie des Dipolsystems:

$$U_{DD} = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i \quad (2.1.17)$$

$$= -\frac{1}{2} \vec{m}_i \mathbf{T}_{ij} \vec{m}_j + \frac{1}{2} \frac{\vec{p}_i^2}{\alpha} - \vec{m}_i \cdot \vec{E}_i^{ext} - \frac{1}{2} g \vec{m}_i \cdot \vec{M}_i \quad (2.1.18)$$

unter Verwendung der Einsteinschen Summenkonvention, wobei der zweite Term auf der rechten Seite der Gl. (2.1.18)

$$U_{pol} = \frac{1}{2} \frac{\vec{p}_i^2}{\alpha} \quad (2.1.19)$$

auch als Polarisationsenergie bezeichnet wird.

## 2.2. Zwei verschiedene äußere elektrische Felder

Wir untersuchen in dieser Arbeit die Wirkungen der äußeren elektrischen Felder auf die g-l-Phasenseparationen der Dipolssysteme mit verschiedenen Teilchen-Modellen. Deswegen ist es sehr wichtig, die äußeren elektrischen Felder genau kennenzulernen. Dafür führen wir zwei äußere elektrische Felder durch einen Plattenkondensator in unsere Simulationen ein, wie es in der Abbildung 2.2 gezeigt ist.

Ein elektrischer Stromfluss durch einen Kondensator hindurch lädt eine der Elektroden positiv, die andere negativ auf. Zwischen den beiden Elektroden des Kondensators fließt der Strom als Verschiebungsstrom, der mit einer entsprechenden Änderung der elektrischen Feldstärke einhergeht. Zwischen den Platten ist das erzeugte Feld homogen. Wenn wir beide Fälle in der Abbildung 2.2 zusammen betrachten, erhalten wir die Relation

$$\vec{E}^{ext} = \epsilon \vec{E}^{(\infty)} \quad (2.2.1)$$

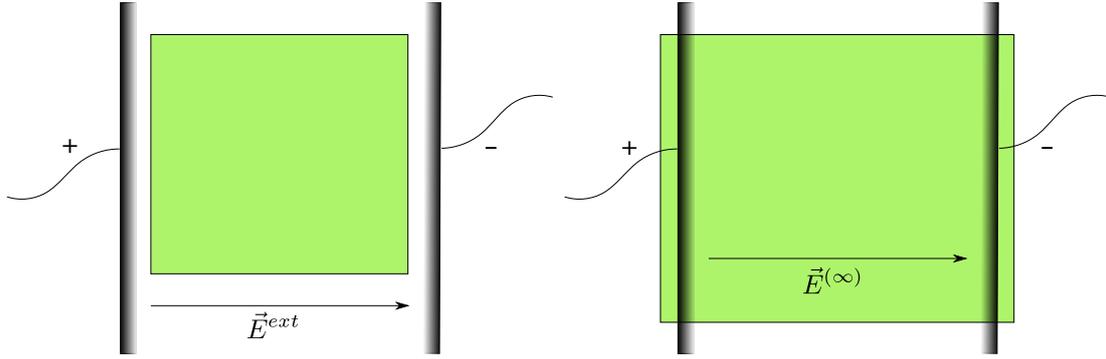


Abbildung 2.2.: Erzeugung zweier äußerer elektrischer Felder im Simulationssystem mit Hilfe eines Plattenkondensators. *Linkes Bild:* Zwischen dem Simulationssystem und den Elektroden des Plattenkondensators gibt es einen Vakuumschlitz. Dabei ist  $\vec{E}^{ext}$  das elektrische Feld in den Trennungen zwischen Dielektrikum und den Kondensatorplatten; *Rechtes Bild:* Die Kondensatorplatten sind in dem Simulationssystem eingebaut. Die Elektroden sind unendlich weit von der Simulationsschachtel entfernt, aber sie liegen immer noch in dem gleichen Dielektrikum der Simulationsschachtel. Hier ist  $\vec{E}^{(\infty)}$  das durchschnittliche oder Maxwell-Feld im Dielektrikum.

aus den Randbedingung, wobei  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums ist. Fangen wir zuerst mit den Maxwell-Gleichungen an und verwenden den Gaußschen Satz, so wissen wir, dass die Ladung die Quelle des elektrischen Felds ist. Nach diesem Gesetz erhalten wir

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}^{(\infty)} = \vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{E}^{(\infty)}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{E}^{ext} = \rho, \quad (2.2.2)$$

d.h., wir können das äußere elektrische Feld  $\vec{E}^{ext}$  durch eine konstante Ladungsdichte auf den Kondensatorplatten konstant halten. Im anderen Fall kann man mit Hilfe von

$$\vec{E}^{(\infty)} = -\vec{\nabla}\varphi \quad (2.2.3)$$

durch ein konstantes Skalarpotential zwischen beiden Kondensatorplatten das  $\vec{E}^{(\infty)}$  Feld konstant halten. Das elektrische Feld  $\vec{E}_i^{ext}$ , das in der Gl. (2.1.18) benötigt wird, kann durch die folgenden Formeln (2.2.4) oder (2.2.5) für eine bestimmte Situation der Simulation dargestellt werden.

$$\vec{E}_i^{ext} = \begin{cases} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E}^{(\infty)}, & \text{für } \vec{E}^{(\infty)} = const \\ \frac{3}{2\epsilon + 1} \vec{E}^{ext}, & \text{für } \vec{E}^{ext} = const \end{cases} \quad (2.2.4)$$

$$(2.2.5)$$

Die Herleitungen der beiden Formeln können im Abschnitt 3.9.2 oder in der original Arbeit von Onsager [36] gefunden werden.



# Literaturverzeichnis

- [1] M. A. Pounds and P. A. Madden. Are dipolar liquids ferroelectric? Simulation studies. *Journal of Chemical Physics*, 126, 104506 (2007)
- [2] J.-J. Weis and D. Levesque. Simple Dipolar Fluids as Generic Models for Soft Matter, in *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences II*, edited by C. Holm and K. Kremer, *Advances in Polymer Science* Vol. 185, (Springer, New York, 2005)
- [3] S. H. L. Klapp. Dipolar fluids under external perturbations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, R525 (2005)
- [4] W.H. Stockmayer. Second virial coefficients of polar gases. *Journal of Chemical Physics*, 9, 98 (1941)
- [5] J. E. Lennard-Jones. On the Determination of Molecular Fields. *Proceedings of the Royal Society A*, 106, 463 (1924)
- [6] M.E. van Leeuwen and B. Smit. What makes a polar liquid a liquid? *Physical Review Letters*, 71, 3991 (1993)
- [7] G.N. Patey. An integral equation theory for the dense dipolar hard-sphere fluid. *Molecular Physics*, 34, 427 (1977)
- [8] G.S. Rushbrooke. On the dielectric constant of dipolar hard spheres. *Molecular Physics*, 37, 761 (1979)
- [9] A.D. Buckingham and C.G. Joslin. The second virial coefficient of dipolar hard-sphere fluids. *Molecular Physics*, 40, 1513 (1980)
- [10] C.G. Joslin. The third dielectric and pressure virial coefficients of dipolar hard sphere fluids. *Molecular Physics*, 42, 1507 (1981)
- [11] P.T. Cummings and L. Blum. Dielectric constant of dipolar hard sphere mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 85, 6658 (1986)

- 
- [12] M. Kasch and F. Forstmann. An orientational instability and the liquid-vapor interface of a dipolar hard sphere fluid. *Journal of Chemical Physics*, 99, 39037 (1993)
- [13] R.P. Sear. Low-density fluid phase of dipolar hard spheres. *Physical Review Letters*, 76, 2310 (1996)
- [14] G. Ganzenmüller and P.J. Camp. Vapor-liquid coexistence in fluids of charged hard dumbbells. *Journal of Chemical Physics*, 126, 191104 (2007)
- [15] H. Braun and R. Hentschke. Tracking gas-liquid coexistence in fluids of charged soft dumbbells. *Physical Review E*, 80, 041501 (2009)
- [16] P.I.C. Teixeira, J.M. Tavares and M.M. Telo da Gama. The effect of dipolar forces on the structure and thermodynamics of classical fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33, R411 (2000)
- [17] B. Huke and M. Lücke. Magnetic properties of colloidal suspensions of interacting magnetic particles. *Reports on Progress in Physics*, 67, 1731 (2004)
- [18] C. Holm and J.J. Weis. The structure of ferrofluids: A status report. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10, 133 (2005)
- [19] J. Bartke and R. Hentschke. Phase behavior of the Stockmayer fluid via molecular dynamics simulation. *Physical Review E*, 75, 061503 (2007)
- [20] P. Debye and K. Kleboth. Electric field effect on the critical opalescence. *Journal of Chemical Physics*, 42, 3155 (1965)
- [21] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Electrodynamics of Continuous Media*, Vol. 8 (Pergamon Press, 1984)
- [22] J. R. Quint, J. A. Gates and R. H. Wood. Effect of an electric field on the vapor-liquid equilibrium of a dielectric fluid. *J. Physical Chemistry*, 89, 2647 (1985)
- [23] C. E. Woodward and S. Nordholm. Nonlinear electric field effects on the thermodynamic properties of dipolar fluids. *J. Physical Chemistry*, 92, 501 (1988)
- [24] H. Zhang and M. Widom. Global phase diagrams for dipolar fluids. *Physical Review E*, 49, R3591 (1994)
- [25] A. Onuki. Electric-Field Effects in Fluids near the Critical Point. *Europhysics letter*, 29, 611 (1995)

- 
- [26] D. Boda, I. Szalai and J. Liszi. Influence of Static Electric Field on the Vapour-Liquid Coexistence of Dipolar Soft-sphere Fluids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91, 889 (1995)
- [27] B. Groh and S. Dietrich. Structural and thermal properties of orientationally ordered dipolar fluids. *Physical Review E*, 53, 2509 (1996)
- [28] V. B. Warshavsky and X. C. Zeng. Effect of external electric field on the bulk and interfacial properties of weakly dipolar fluid in slab-shaped and sphere-shaped systems. *Physical Review E*, 68, 051203 (2003)
- [29] I. Szalai, K.-Y. Chan and Y. W. Tang. Theoretical investigations of the vapour-liquid equilibrium and dielectric properties of dipolar Yukawa fluids in an external field. *Molecular Physics*, 101, 1819 (2003)
- [30] M. J. Stevens and G. S. Grest. Structure of soft-sphere dipolar fluids. *Physical Review E*, 51, 5976 (1995)
- [31] M. J. Stevens and G. S. Grest. Phase coexistence of a Stockmayer fluid in an applied field. *Physical Review E*, 51, 5976 (1995)
- [32] D. Boda, J. Winkelmann, J. Liszi and I. Szalai. Vapour-liquid equilibrium of Stockmayer fluids in applied field. Application of the NpTE plus test particle method and perturbation theory. *Molecular Physics*, 87, 601 (1996)
- [33] K. Kiyohara, K. J. Oh, X. C. Zeng and K. Ohta. The Boundary Condition in the Gibbs Ensemble Simulation of a Stockmayer Fluid under an Applied Field. *Molecular Simulation*, 23, 95 (1999)
- [34] I. Szalai and S. Dietrich. magnetization and susceptibility of ferrofluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29, 204122 (2008)
- [35] T. Schlick. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide* Interdisciplinary Applied Mathematics, Mathematical Biology, Vol. 21. (Springer-Verlag, New York, 2002)
- [36] L. Onsager. Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 58, 1486 (1936)



# 3. Grundkonzepte der Molekulardynamik-Simulation

## 3.1. Die Idee der Molekulardynamik

Die Molekulardynamik (MD)<sup>1</sup> ist eine wirksame Computer-Simulations-Methode, die häufig bei der Erforschung eines klassischen Vielteilchensystems im Gleichgewicht verwendet wird, um Strukturen und thermodynamische Eigenschaften des Systems zu ermitteln. Als klassisches Vielteilchensystem wird ein System bezeichnet, in welchem sich die Teilchen nur nach den Gesetzen der klassischen Mechanik bewegen. Diese Näherung ist ausreichend für eine große Menge an Forschungsarbeiten über umfangreichen Materialien. In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die thermodynamischen Eigenschaften von polaren Flüssigkeiten in einem äußeren elektrischen Feld. Die Methode der MD wird während der gesamten Arbeit verwendet, weil sie ein detailliertes Bild eines chemischen oder physikalischen Prozesses liefern kann. MD-Simulationen ähneln in vielerlei Hinsicht analogen Experimenten in der Realität. Bei einer MD-Simulation muss man zuerst ein Modell für die Teilchen des Systems finden. Dann löst man die Newtonschen Bewegungsgleichungen für das System, bis sich die Eigenschaften des Systems nicht mehr mit der Simulationszeit verändern. Dieser Schritt entspricht genau der Probenvorbereitung für ein Experiment. Nach dem Erreichen des Gleichgewichts führt man die Messungen durch. In der Tat sind einige der häufigsten Fehler, die in einer MD-Simulation auftreten, den Fehlern sehr ähnlich, die in realen Experimenten auftreten.

Die Newton'schen Bewegungsgleichungen werden bei einer MD Simulation

$$\frac{d}{dt}\vec{p}_i = \vec{F}_i \quad (3.1.1)$$

und

$$\frac{d}{dt}\vec{L}_i = \vec{N}_i \quad (3.1.2)$$

---

<sup>1</sup>Die detaillierteren Beschreibungen der MD-Methode können in den folgenden Quellen [1–5] nachgelesen werden. In diesem Kapitel werden nur die für diese Arbeit notwendigen Simulationstechniken und Grundlagen beschrieben. Die meisten Formeln und Bilder in diesem Kapitel sind aus den oben genannten Quellen entnommen.

für jedes Teilchen des N-Punktteilchensystems numerisch gelöst. In der ersten Gleichung bezeichnet  $\vec{p}_i$  den Impuls des  $i$ -ten Teilchens, und  $\vec{F}_i$  ist die gesamte Kraft auf diesem Teilchen. Bezogen auf das gewöhnliche LJ-Model muss die Orientierungsbewegung eines Dipols in der Simulation noch berücksichtigt werden. In der zweiten Bewegungsgleichung repräsentiert  $\vec{L}_i$  den Drehimpuls des  $i$ -ten Dipols, und  $\vec{N}_i$  ist das auf ihn einwirkende gesamte Drehmoment.

## 3.2. Ergodizität

In den meisten Experimenten wird eine Reihe von Messungen während eines bestimmten Zeitraums durchgeführt, um den durchschnittlichen Wert dieser Messungen zu bestimmen. Die Idee hinter MD-Simulationen ist im Grunde ähnlich. Das durchschnittliche Verhalten eines Vielteilchensystems kann durch die Berechnung der zeitlichen Entwicklung dieses Systems über einen ausreichend langen Zeitraum numerisch gemittelt und analysiert werden. Die MD-Methode bietet die Position und den Impuls jedes Teilchens im Phasenraum zum gewünschten Zeitpunkt. Solche mikroskopischen Beschreibungen werden klassische Mikrozustände des Systems im Phasenraum genannt. Zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  kann der Mikrozustand  $\Gamma(t)$  als Phasenraumvektor dargestellt werden.

$$\Gamma(t) = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N). \quad (3.2.1)$$

Der thermodynamische Zustand eines Systems wird durch die makroskopischen Größen wie Temperatur  $T$ , Druck  $P$ , Dichte  $\rho$  usw. charakterisiert. Die statistische Mechanik verbindet die mikroskopischen Informationen mit den makroskopischen Größen. In der statistischen Mechanik wird der Mittelwert einer makroskopischen Größe  $A$  durch den sogenannten Ensemblemittelwert

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Gamma} d\Gamma A(\Gamma) \rho(\Gamma)}{\int_{\Gamma} d\Gamma \rho(\Gamma)} \quad (3.2.2)$$

definiert. Der Ensemblemittelwert wird hier durch  $\langle \dots \rangle$  gekennzeichnet, um ihn vom Zeitmittelwert zu unterscheiden, der durch einen Überstrich gekennzeichnet wird. Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\Gamma)$  des Ensembles ist durch

$$\rho(\Gamma) = \frac{1}{Q} \exp\left[-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T}\right] \quad (3.2.3)$$

gegeben, wobei  $\mathcal{H}$  die Hamilton-Funktion ist,  $T$  die Temperatur,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $Q$  die Zustandssumme.

$$Q = \int_{\Gamma} d\Gamma \exp[-\mathcal{H}(\Gamma)/k_B T]. \quad (3.2.4)$$

Dieses Integral ist im Allgemeinen sehr schwer auszuwerten, da alle möglichen Zustände des Systems berechnet werden müssen. In einer MD-Simulation wird jeder Mikrozustand in diesem Ensemble zeitlich nacheinander berechnet. Entlang einer Phasenraumtrajektorie  $\Gamma(t)$  kann der Zeitmittelwert der makroskopischen Größe  $A$  durch folgende Formel

$$\overline{A(\Gamma(t))} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' A(\Gamma(t')) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M A(\Gamma(m\Delta t)) \quad (3.2.5)$$

dargestellt werden. Um die makroskopischen Größen zu erhalten, sollten die Messungen im Allgemeinen über einen unendlich langen Zeitraum gemittelt werden. In der Praxis können MD-Simulationen aber nur einen so langen Zeitraum abdecken, dass der Mittelwert ausreichend gut gegen seinen Grenzwert für  $t \rightarrow \infty$  konvergiert ist. Da eine MD-Simulation keine kontinuierliche Zeitentwicklung des Systems liefern kann, müssen alle Werte von  $A$  zu jedem Zeitschritt, nach Erreichung des Gleichgewichts, aufsummiert und am Ende wieder durch die Anzahl der Zeitschritte  $M$  geteilt werden. Das beobachtete Zeitintervall ist dann  $t = M\Delta t$ .

Das auftretende Problem scheint zu sein, wie der Zeitmittelwert  $\overline{A}$  der MD-Simulation und der im Experiment beobachtete Ensemblemittelwert  $\langle A \rangle$  miteinander verglichen werden können. Die Lösung dieses Problems führt zu einem der grundlegenden Axiome der statistischen Mechanik, der Ergodenhypothese, welche besagt, dass Zeitmittelwert und Ensemblemittelwert übereinstimmen:

$$\langle A \rangle = \overline{A(\Gamma(t))}. \quad (3.2.6)$$

Die Ergodenhypothese wird häufig auch als Ergodentheorem bezeichnet. Konkrete Voraussetzung für die Gültigkeit der Ergodenhypothese ist, dass der betrachtete stochastische Prozess stationär ist und eine endliche Korrelationszeit besitzt. Dann gilt die Ergodenhypothese im Limes für unendliche Zeitspannen.

### 3.3. Berechnung der Kräfte und Drehmomente

Wie man in der klassischen Mechanik gelernt hat, kann die Kraft auf ein Teilchen durch den Gradienten der potentiellen Energie ausgerechnet werden. In der vorliegenden Arbeit konzentrieren wir uns nur auf Modelle, deren potentielle Energien in Streupotentialen (SP) und DD-Wechselwirkungen aufgeteilt werden können. Deswegen kann die gesamte Kraft auf ein Teilchen als Summe aus  $\vec{F}_{SW}$  und  $\vec{F}_{DD}$

$$\vec{F}(\vec{r}_i) = \vec{F}_{SW}(\vec{r}_i) + \vec{F}_{DD}(\vec{r}_i) = -\vec{\nabla}_i U(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{\theta}_i\}, \{\vec{\varphi}_i\}) \quad (3.3.1)$$

berechnet werden. Da die Kraft  $\vec{F}_{SW}$  für ST- und pST-Modelle aus der LJ-Wechselwirkung hervorgeht, wird die Kraft auf das i-te Teilchen als

$$\vec{F}_{LJ}(\vec{r}_i) = -\vec{\nabla}_i U_{LJ} = 48 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left[ r_{ij}^{-14} - \frac{1}{2} r_{ij}^{-8} \right] \vec{r}_{ij} \quad (3.3.2)$$

geschrieben. Analog wird im DSS-Modell die Kraft  $\vec{F}_{SW}$  auf das i-te Teilchen durch

$$\vec{F}_{SS}(\vec{r}_i) = -\vec{\nabla}_i U_{SS} = 48 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^{14}} \quad (3.3.3)$$

berechnet. Diese enthält im Gegensatz zu  $\vec{F}_{SW}$  keinen attraktiven Anteil. Die Kraft des DD-Teils hat in dieser Arbeit in jedem Modell die gleiche Form.

$$\vec{F}_{DD}(\vec{r}_i) = -\vec{\nabla}_i U_{DD} = \vec{\nabla}_i \left( \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left[ \vec{m}_i \mathbf{T}_{ij} \vec{m}_j - \frac{\vec{p}_i^2}{\alpha} + \vec{m}_i \cdot \vec{E}_i^{ext} + g \vec{m}_i \cdot \vec{M}_i \right] \right) \quad (3.3.4)$$

$$= \vec{\nabla}_i (\vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_i) = (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\nabla}_i) \vec{E}_i + \vec{\mu}_i \times (\vec{\nabla}_i \times \vec{E}_i) \quad (3.3.5)$$

$$= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left\{ \frac{3}{r_{ij}^5} [\vec{m}_i (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{m}_j) + \vec{m}_j (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{m}_i) + \vec{r}_{ij} (\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j)] - \frac{15}{r_{ij}^7} (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{m}_i) (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{m}_j) \vec{r}_{ij} \right\} \quad (3.3.6)$$

Es ist wahrscheinlich sehr hilfreich für den Leser, dass die Bezeichnungen der elektrischen Felder in Gln. (3.3.4) und (3.3.5) hier noch einmal erörtert werden.  $\vec{E}_i^{ext}$  ist das äußere elektrische Feld, wie es am Ort des i-ten Teilchens empfunden wird.  $\vec{E}_i$  ist das gesamte elektrische Feld auf das i-te Teilchen. Der zweite Term von Gl. (3.3.5) verschwindet, da bei einem elektrostatischen Problem  $\vec{\nabla}_i \times \vec{E}_i = \frac{1}{c} \dot{\vec{H}}_i = 0$  gilt.

Um die richtige Orientierung eines Dipols in einer MD-Simulation zu erhalten muss noch das Drehmoment, welches auf jedes Teilchen wirkt,

$$\vec{N}_i = -\vec{n}_i \times \frac{\partial U_{DD}}{\partial \vec{n}_i} \quad (3.3.7)$$

$$= \vec{m}_i \times \vec{E}_i = \vec{\mu}_i \times \vec{E}_i \quad (3.3.8)$$

behandelt werden. In Gl. (3.3.7) ist  $\vec{n}_i$  der Orientierungsvektor des i-ten Dipols. Da das induzierte Dipolmoment  $\vec{p}_i$  des i-ten Dipols parallel zu dem elektrischen Feld  $\vec{E}_i$  vor Ort

ist, darf man  $\vec{\mu}_i$  in dem Kreuzprodukt der Gl. (3.3.8) statt  $\vec{m}_i$  ersetzen. Durch die Beziehung zwischen Drehmoment und Drehimpuls ( $\vec{N}_i = \dot{\vec{L}}_i = \mathcal{I}\dot{\vec{\omega}}_i$ ), kann man jetzt die Rotationsbewegung in der Form

$$\mathcal{I}\dot{\vec{\omega}}_i = \vec{n}_i \times \vec{G}_i \quad (3.3.9)$$

beschreiben, wobei  $\mathcal{I}$  das Trägheitsmoment in Bezug auf die momentane Drehachse ist. Außerdem gilt  $\vec{G}_i = -\mathcal{I}^{-1}(\partial U/\partial \vec{n}_i) = \mu_i \vec{E}_i$ . Mit der Beziehung  $\dot{\vec{n}}_i = \vec{\omega}_i \times \vec{n}_i$  erhält man die Winkelbeschleunigung des i-ten Teilchens

$$\begin{aligned} \ddot{\vec{n}}_i &= \dot{\vec{\omega}}_i \times \vec{n}_i + \vec{\omega}_i \times \dot{\vec{n}}_i \\ &= \mathcal{I}^{-1} \left( \vec{n}_i \times \vec{G}_i \right) \times \vec{n}_i + \vec{\omega}_i \times (\vec{\omega}_i \times \vec{n}_i) \\ &= \mathcal{I}^{-1} \left[ \vec{G}_i - \vec{n}_i \left( \vec{n}_i \cdot \vec{G}_i \right) \right] - \vec{n}_i \omega^2. \end{aligned} \quad (3.3.10)$$

Des Weiteren wird das Quadrat der obigen Beziehung  $\dot{\vec{n}}_i^2 = (\vec{\omega}_i \times \vec{n}_i)^2 = \vec{\omega}_i^2 \vec{n}_i^2 - (\vec{\omega}_i \cdot \vec{n}_i)^2$  mit  $\vec{n}_i^2 = 1$  und  $\vec{\omega}_i \cdot \vec{n}_i = 0$  zusammen verwendet. Dann folgt sofort das endliche Ergebnis der Winkelbeschleunigung des i-ten Teilchens

$$\ddot{\vec{n}}_i = \vec{G}_i - \left( \vec{n}_i \cdot \vec{G}_i + \dot{\vec{n}}_i^2 \right) \vec{n}_i \quad (3.3.11)$$

mit  $\mathcal{I} = 1$  in LJ-Einheiten. Weitere ausführliche Herleitungen für den Drehimpuls und die Winkelbeschleunigung des Dipols können in der Literatur [6] gefunden werden. Die Gln. (3.3.1) und (3.3.11) werden in der MD-Simulation durch den sogenannten *Velocity-Verlet*-Algorithmus mit einem geeigneten Zeitschritt integriert.

## 3.4. Integration der Bewegungsgleichungen

Die potentielle Energie ist eine Funktion, die von den Positionen ( $3N$ ) aller Atome in einem  $N$  Teilchen-System abhängt. Für ein so kompliziertes Problem gibt es keine analytische Lösung, um die Bewegungen der Atome darzustellen. Deshalb muss das Problem numerisch behandelt werden. Alle Integrationsalgorithmen gehen von der gleichen Annahme aus, dass die Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen der Teilchen durch eine Taylorentwicklung approximiert werden können.

In der MD ist der am vermutlich häufigsten verwendete Zeitintegrationsalgorithmus der sogenannten *Verlet*-Algorithmus. Diese Methode wird von Störmer [7] zugeschrieben, aber eigentlich zunächst von Verlet [8,9] vorgeschlagen. Die Ableitung der *Verlet*-Formel folgt unmittelbar aus der "Vorwärts"- bzw. "Rückwärts"-Taylorentwicklung der  $\vec{r}_i(t)$  bezüglich der Zeit  $t$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}_i(t) + \dots \quad (3.4.1)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}_i(t) - \dots \quad (3.4.2)$$

mit dem in der MD-Simulation endlichen kleinen Zeitschritt  $\Delta t$ , wobei  $\vec{v}_i(t) = \dot{\vec{r}}_i(t)$  und  $\vec{a}_i(t) = \ddot{\vec{r}}_i(t)$  die Geschwindigkeit und die Beschleunigung des  $i$ -ten Teilchens sind. Addition der beiden Gleichungen ergibt den *Verlet*-Algorithmus

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.4.3)$$

mit  $\vec{a}_i(t) = \vec{F}_i(t)/m_i$ , wobei  $\vec{F}_i(t)$  die Kraft auf dem  $i$ -ten Teilchen mit der Masse  $m_i$  ist. Der Rundungsfehler pro Zeitschritt ist für diesen Algorithmus von der Ordnung  $\Delta t^4$ , da die  $\Delta t^3$ -Terme bei der Addition eliminiert werden. Dieser Algorithmus ist einfach zu implementieren, genau und stabil. Da  $\vec{r}_i(t - \Delta t)$  und  $\vec{r}_i(t + \Delta t)$  symmetrisch sind (siehe Gl. (3.4.3)), ist der *Verlet*-Algorithmus zeitlich reversibel. Aber der *Verlet*-Algorithmus bietet keine Teilchengeschwindigkeiten  $\vec{v}_i(t)$ . Obwohl die Geschwindigkeiten für die Berechnung der Systemtrajektorie nicht erforderlich sind, sind sie notwendig, um die kinetische Energie und andere thermodynamische Werte zu berechnen. Die Geschwindigkeiten müssen separat und etwas umständlich berechnet werden. Man kann durch die schon ausgerechneten Trajektorien die Geschwindigkeiten mit der Formel

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)] + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (3.4.4)$$

schätzen. Allerdings ist der Fehler der Geschwindigkeit jetzt von der Ordnung  $\Delta t^2$  anstatt  $\Delta t^4$ . Um diese Schwierigkeit zu überwinden, sind einige Varianten des *Verlet*-Algorithmus entwickelt worden. Die *leap-frog*-Version des *Verlet*-Algorithmus [11], auf die hier nicht eingegangen wird, ist eine solche Variante, bei der die Geschwindigkeiten etwas besser behandelt werden.

Eine noch bessere Umsetzung des gleichen grundlegenden Algorithmus ist die sogenannte *velocity-Verlet*-Regelung [12], bei der die Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  gleichzeitig auf folgende Weise erhalten werden können:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}_i(t), \quad (3.4.5)$$

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t \vec{a}_i(t), \quad (3.4.6)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} \Delta t \vec{a}_i(t + \Delta t). \quad (3.4.7)$$

Der *velocity-Verlet*-Algorithmus nutzt die neu ausgerechneten Kräfte für die Berechnung der Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$ , so dass die Position und die Geschwindigkeit jedes Teilchens automatisch synchronisiert werden. Das Computer-Programm braucht jetzt 9N Speicherplätze, um jeweils 3N Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen abzuspeichern. Im Gegensatz zum ursprünglichen *Verlet*-Algorithmus braucht das Programm nicht mehr die Werte für jede dieser Mengen an zwei verschiedenen Zeitpunkten gleichzeitig zu speichern. Elimination der Geschwindigkeiten in Gln. (3.4.5), (3.4.6)

und (3.4.7) führt wieder auf den ursprünglichen *Verlet*-Algorithmus zurück, so dass die ursprüngliche und die *vilocity-Verlet*-Version völlig gleichwertig sind.

Bei der Integration der Rotationsbewegung eines starren Teilchens kann wieder der *velocity-Verlet*-Algorithmus verwendet werden:

$$\vec{n}_i(t + \Delta t) = \vec{n}_i(t) + \Delta t \dot{\vec{n}}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \ddot{\vec{n}}_i(t), \quad (3.4.8)$$

$$\dot{\vec{n}}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \dot{\vec{n}}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t \ddot{\vec{n}}_i(t), \quad (3.4.9)$$

$$\dot{\vec{n}}_i(t + \Delta t) = \dot{\vec{n}}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} \Delta t \ddot{\vec{n}}_i(t + \Delta t). \quad (3.4.10)$$

Hier ist  $\vec{n}_i$  der Orientierungsvektor des Dipols auf dem  $i$ -ten Teilchen. Es gibt ein Paradoxon bei der Berechnung von  $\vec{n}_i(t + \Delta t)$  mit Gl. (3.4.10), weil sie von der Winkelbeschleunigung  $\ddot{\vec{n}}_i(t + \Delta t)$  abhängig ist, aber diese Winkelbeschleunigung zur Zeit noch unbekannt ist. Weiterhin ist es auch unmöglich, ohne  $\dot{\vec{n}}_i(t + \Delta t)$  die neue Winkelbeschleunigung  $\ddot{\vec{n}}_i(t + \Delta t)$  mit der Formel (3.3.11) zu bestimmen. Um dieses Problem zu lösen, werden die Winkelgeschwindigkeit  $\dot{\vec{n}}_i(t + \Delta t)$  und -beschleunigung  $\ddot{\vec{n}}_i(t + \Delta t)$  mit Anfangswert  $\ddot{\vec{n}}_{i,0}(t + \Delta t) = \ddot{\vec{n}}_i(t)$  nach folgender Formel:

$$\begin{aligned} \ddot{\vec{n}}_{i,new}(t + \Delta t) = & \vec{G}_i(t + \Delta t) - \left[ \vec{n}_i(t + \Delta t) \cdot \vec{G}_i(t + \Delta t) \right. \\ & \left. + \left( \dot{\vec{n}}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} \Delta t \ddot{\vec{n}}_{i,old}(t + \Delta t) \right)^2 \right] \vec{n}_i(t) \end{aligned} \quad (3.4.11)$$

iterativ berechnet, bis die Veränderungen der beiden Werte nicht mehr größer als ein geeigneter Kriteriumswert sind.

## 3.5. Details der Simulationstechniken

### 3.5.1. Periodische Randbedingungen

Computer-Simulationen für Atom- oder Molekül-Systeme wurden entwickelt, um die Eigenschaften einer makroskopischen Probe zu erforschen. Die Simulationen können mit heutigen Rechenleistungen ein paar hundert bis zu einigen Millionen Teilchen simulieren. Die häufigsten Systemgrößen in den verwendeten Simulationen sind immer noch von der Größenordnung zwischen  $10^2$  und  $10^3$ . Diese Anzahl von Teilchen ist deutlich vom thermodynamischen Limes entfernt. In der Realität findet ein makroskopisches Experiment an Gas- oder Flüssigkeiten in der Regel in Behältern statt. In der Simulation kann man die Teilchen auch durch harte Wände auf ein bestimmtes Raumgebiet beschränken. Allerdings funktioniert der *Verlet*-Algorithmus mit dieser Idee nicht korrekt, falls die Teilchen

von harten Wänden reflektiert werden. Andererseits kann durch die Einführung von weichen Wänden ebenfalls nicht sichergestellt werden, dass der Einfluss der Randbedingung auf die *bulk*-Eigenschaften des kleinen Systems vernachlässigt werden können. Die Wände verändern die *bulk*-Struktur des angrenzenden Systems oft auf Längenskalen, die mit der Gesamtgröße des Systems vergleichbar sind. In einem einfachen kubischen Würfel mit 1000 Atomen erscheinen zum Beispiel nicht weniger als 488 Moleküle (etwa 49% aller Atome) auf der Oberfläche.

Um die *bulk*-Phasen zu simulieren, ist es wichtig, geeignete Randbedingungen zu wählen, so dass das  $N$ -Teilchensystem von einer unendlichen *bulk*-Phase umgeben ist. Dies wird normalerweise durch den Einsatz von periodischen Randbedingungen [13] erreicht, die mit Hilfe der sogenannten minimalen Bild-Konvention realisiert werden. Die kubische Schachtel bildet eine unendliche Gitterstruktur durch Selbstvervielfältigung im gesamten Raum. Bewegt sich ein Teilchen im Verlauf der Simulation in der Originalschachtel, bewegen sich die Bildteilchen in den benachbarten Schachteln auf die gleiche Weise. Falls ein Teilchen die Simulationsschachtel verlässt, wird eines seiner Bilder durch die gegenüberliegende Seite wieder in die zentrale Schachtel eintreten. Es gibt keine Wände an den Rändern der mittleren Schachtel und somit keine Oberflächenmoleküle.

Ein zweidimensionales Beispiel der periodischen Randbedingungen ist in Abbildung 3.1 illustriert. Die farbige Schachtel ist die originale Simulationsschachtel. Diese enthält drei Teilchen: eine grüne Kugel, einen orangenen Stern und ein pinkes Dreieck. Diese primäre Schachtel ist von ihren identischen Bildern umgeben. Treten nun der Stern und das Dreieck aus der primären Schachtel aus, wie die Pfeile zeigen, treten gleichzeitig ihre periodischen Bilder wieder ein. Auf diese Weise bleibt die Teilchendichte konstant. Analog funktioniert es auch bei einem dreidimensionalen periodischen System.

Trotz der Verwendung von periodischen Randbedingungen in der Simulation, treten aufgrund der geringen Systemgröße sogenannte *finite-size*-Effekte auf. Auf der einen Seite können Strukturen nicht mehr in der Simulationsschachtel abgebildet werden, falls sie größer als die primäre Schachtel sind. Dies tritt z.B. bei Simulationen mit langen Ketten oder großen Aggregaten auf. Falls das intermolekulare Potential langreichweitig war, wird eine erhebliche Wechselwirkung zwischen den Teilchen und ihren eigenen Bildern in den benachbarten Schachteln verursacht. Damit wird eine zusätzliche Symmetrie auf dem Simulationssystem eingeführt. Auf der anderen Seite halten die periodischen Randbedingungen das Auftreten von Schwankungen mit großen Wellenlängen zurück. Mit anderen Worten gesagt ist es unmöglich, die Simulation in der Nähe vom Gas-Flüssigkeit-kritischen Punkt durchzuführen, weil die Periodizität alle Dichteschwankungen mit Wellenlängen, die größer als die Kantenlänge  $L$  der kubischen Schachtel sind, unterdrückt.

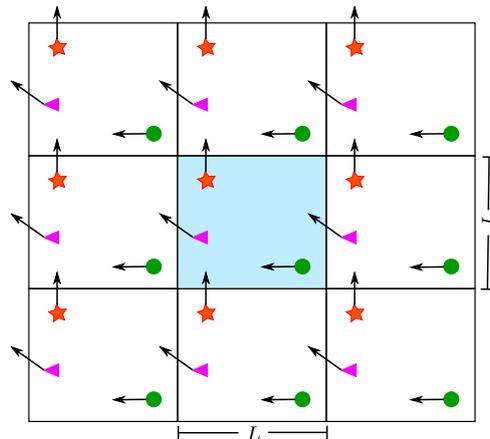


Abbildung 3.1.: Periodische Randbedingungen der Simulationsschachtel mit der Kantenlänge  $L$ . Die zentrale farbige Schachtel ist die Simulationsschachtel, die von ihren identischen Bildern umgeben ist. Falls ein Teilchen aus der primären Schachtel austritt, tritt gleichzeitig sein periodisches Bild an der gegenüber liegenden Seite in die primäre Schachtel wieder ein.

### 3.5.2. Abschneideradius und minimale Bild-Konvention

Obwohl die Zahl der Teilchen im Simulationssystem begrenzt ist, hat aufgrund der Einführung von periodischen Randbedingungen jedes Teilchen unendlich viele Wechselwirkungspartner. Damit wird verursacht, dass die Kräfte nicht mehr in endlicher Zeit berechnet werden können. Die benötigte Rechenzeit kann durch die Einführung eines Abschneideradius  $r_{cut}$  reduziert werden. Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen werden hier in kurzreichweitige und langreichweitige Wechselwirkungen unterteilt. In diesem Abschnitt werden nur die kurzreichwertigen Wechselwirkungen berücksichtigt. Die verwendeten Methoden zur Berücksichtigung langreichweitiger Potentiale werden im Abschnitt 3.9 diskutiert. Kurzreichweitig bedeutet, dass die gesamte potentielle Energie eines Teilchens  $i$  nur aus den Wechselwirkungen mit seinen benachbarten Teilchen besteht, deren Abstand zum Teilchen  $i$  kleiner als der Abschneideradius  $r_{cut}$  ist.

$$U_{cut}(r_{ij}) = \begin{cases} U(r_{ij}), & \text{für } r_{ij} < r_{cut} \\ 0, & \text{für } r_{ij} > r_{cut} \end{cases}$$

Die Skizze einer Abschneidekugel wird in Abbildung 3.2 illustriert. Eine Kugel um das Teilchen 1 wird mit dem Radius  $r_{cut}$  erzeugt. Nur die Wechselwirkungen zwischen Teilchen 1 und den anderen Teilchen in der Kugel (Teilchen 2, 3 und 4) können zu der gesamten potentiellen Energie des 1-ten Teilchens beitragen. In einer kubischen Simulationsschachtel mit  $V = L^3$  kann  $r_{cut} < L/2$  verwendet werden. Für  $r_{cut} > L/2$  beginnt sich die Information aufgrund der Periodizität zu wiederholen. Die Methode zur Bestimmung des entsprechenden Abschneideradius wird im Abschnitt 3.8 eingeführt. Ohne diesen Abschneideradius werden  $O(N^2)$  Operationen für ein N-Teilchensystem bei der Berechnung

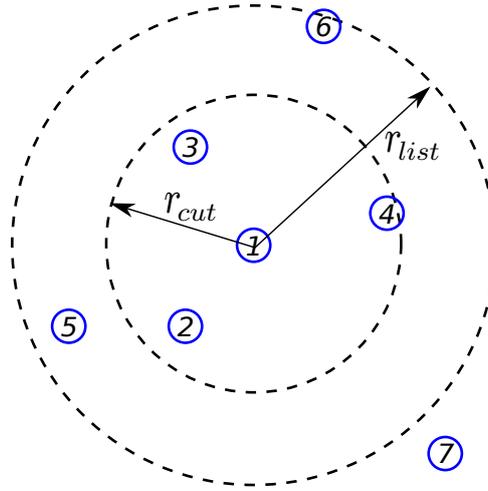


Abbildung 3.2.: Die Abschneidekugel um das Teilchen 1 und seine Schale mit Radius  $r_{list}$ . Mit der Hilfe von  $r_{list}$  wird die Nachbarliste des Teilchens 1 erzeugt. Die Teilchen 2, 3, 4, 5, 6 sind in der Nachbarliste. Aber nur die Wechselwirkungen mit den Teilchen 2, 3, 4 werden berechnet.

der Kräfte benötigt, mit Abschneideradius nur noch  $O(N)$ .

Die Idee der periodischen Randbedingungen wird durch die sogenannte minimale Bild-Konvention [14] als Algorithmus implementiert. Die Abbildung 3.3 stellt das Grundprinzip der minimalen Bild-Konvention vor. Ein herausgegriffenes Teilchen ist mit allen anderen Teilchen in Wechselwirkung, die sich zu einem gegebenen Zeitpunkt in einer virtuellen Schachtel befinden, die so groß ist wie die primäre Schachtel und die um dieses Teilchen zentriert ist. Alle auf das zentrale Teilchen einwirkende Teilchen in dieser virtuellen Schachtel sind die nächsten periodischen Bilder der  $N - 1$  Teilchen. Der kürzeste Verbindungsvektor zwischen zwei Teilchen in der minimalen Bild-Konvention wird nach folgender Formel berechnet:

$$r_{ij,\alpha}^{min} = r_{ij,\alpha} - L \cdot \text{round} \left( \frac{r_{ij,\alpha}}{L} \right), \quad (3.5.1)$$

wobei  $\alpha \in \{x, y, z\}$  die Komponente des Verbindungsvektors  $\vec{r}_{ij}$  zwischen Teilchen  $i$  und Teilchen  $j$  ist, und  $L$  die Kantenlänge der Simulationsschachtel bezeichnet. Die  $\text{round}(x)$  Funktion in C++ berechnet die am nächsten an  $x$  gelegene ganze Zahl.

### 3.5.3. Nachbarschaftslisten und Zellenlisten

Um den Rechenaufwand für die Berechnungen der Kräfte zwischen den Teilchen zu reduzieren, wird ein Abschneideradius in der Simulation eingeführt. Dies reduziert die Zahl der Partner, mit denen ein Teilchen wechselwirkt, auf eine endliche Zahl. Aber in jedem

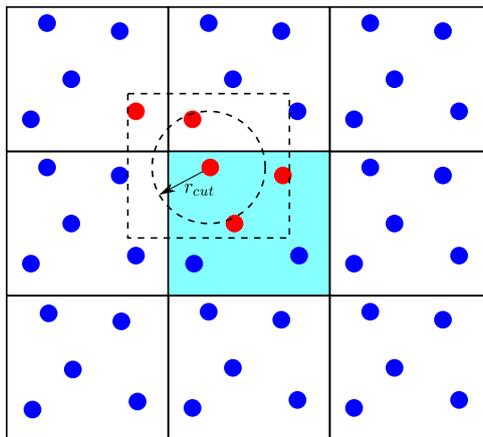


Abbildung 3.3.: Die minimale Bild-Konvention in einem zweidimensionalen System. Es gibt fünf Teilchen in der primären Schachtel (schattierte Schachtel). In der um jedes Teilchen konstruierte virtuellen Schachtel (gestrichelte Schachtel) gibt es ebenso fünf Teilchen (rote Kreise).

Zeitschritt ist es notwendig, die Partner jedes Teilchens zu bestimmen. Um die Simulationen nochmal zu beschleunigen, wird eine Nachbarschaftsliste für jedes Teilchen mit Hilfe von dem sogenannten Listenradius  $r_{list}$  erzeugt [8], wie die Abbildung 3.2 zeigt. Die Abschneidekugel wird von einer zusätzlichen Schale mit einem geeigneten Radius  $r_{list} > r_{cut}$  eingehüllt. In der vorliegenden Arbeit wird für den Listenradius  $r_{list} = r_{cut} + 0.5$  gewählt. Nach unseren Erfahrungen funktioniert diese Wahl sehr gut. Außer Teilchen 1 gibt es fünf Teilchen in der Listenkugel mit  $r_{list}$ , nämlich Teilchen 2, 3, 4, 5 und 6. Die fünf Teilchen werden zu diesem Zeitpunkt in der Nachbarschaftsliste des Teilchens 1 gespeichert. Teilchen 7 ist kein Nachbar vom Teilchen 1. Die Nachbarschaftsliste muss nicht bei jedem Zeitschritt aktualisiert werden. Wenn nach einer bestimmten Zeit einige Teilchen außerhalb der Listenkugel in die Abschneidekugel eintreten oder umgekehrt muss die Nachbarschaftsliste aktualisiert werden. Aus diesem Grund wird die Verschiebung jedes Teilchens bei jedem Zeitschritt berechnet. Und sobald die gesamte Verschiebung eines Teilchens im System die Entfernung  $r_{list} - r_{cut}$  übersteigt, werden die Nachbarschaftslisten aller Teilchen gleichzeitig aktualisiert.

Allerdings ist der Rechenaufwand des Programms für die Erstellung der Nachbarschaftslisten bei großen Systemen, deren halbe Kantenlänge  $L/2$  mehrmals so groß ist wie  $r_{cut}$ , hoch. In diesem Fall ist die Rechenzeit wieder proportional zu  $N^2$ . Die Zellenunterteilung [15, 16] stellt ein Mittel zur Organisation der Informationen über die Teilchenpositionen dar, so dass die meisten unnötigen Rechenschritte vermieden und der Rechenaufwand erheblich auf  $O(N)$  verringert wird. Die Kombination der Nachbarschaftsliste und Zellenliste in einem zweidimensionalen System ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Die Simulationsschachtel wird durch ein Gitter aus kleinen Zellen unterteilt. Die Kantenlänge der Zellen ist gleich oder etwas kleiner als  $r_{list}$ . Dann erhält jedes Teilchen durch seine aktu-

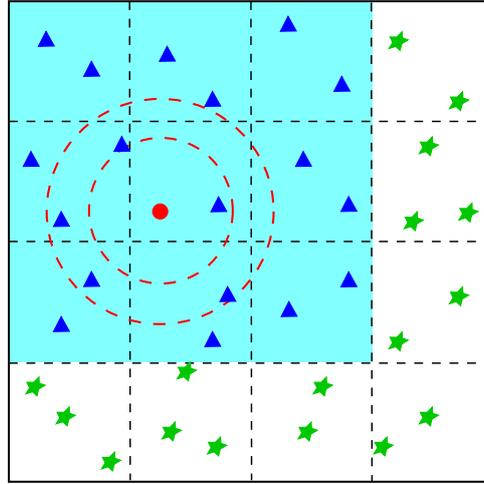


Abbildung 3.4.: Kombination der Nachbarschaftsliste und Zellenliste: Die Simulationschachtel wird in Zellen mit der Größe von  $r_{list}$  geteilt. Für den Aufbau der Nachbarschaftsliste werden nur die Teilchen (blaue Dreiecke) in der gleichen oder benachbarten Zelle des betrachteten Teilchens (roter Kreis) berücksichtigt (hellblaue Region), der grüne Stern kann zur Zeit vernachlässigt werden.

elle Position eine Zellennummer als zusätzliche Information. Teilchen können nur entweder mit Teilchen derselben Zelle oder mit solchen aus benachbarten Zellen wechselwirken. Durch die Vernachlässigung von Teilchen, welche in entfernteren Zellen liegen, wird die Rechenzeit stark reduziert.

### 3.6. Berechnung der inneren Energie

In der klassischen Mechanik [17] ist die ‐Lagrangefunktion‐ als  $\mathcal{L} := K - U$  definiert, wobei  $K$  und  $U$  die kinetische und potentielle Energie des Systems sind. Es gelten dann die ‐Lagrangegleichungen 2. Art‐

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_j} = 0 \quad j = 1, \dots, \lambda N - k \quad (3.6.1)$$

für  $k$  holonome Zwangsbedingungen eines  $N$ -Teilchensystems und für Kräfte, die aus einem Potential abgeleitet werden können. In der Gl. (3.6.1) werden die generalisierten Koordinaten  $q_j$  eingeführt, und  $\lambda$  ist der Freiheitsgrad jedes Teilchens. Für ein Dipol gilt  $\lambda = 5$ . Für die Simulationssysteme in der vorliegenden Arbeit sind die generalisierten Koordinaten durch

$$\{q_i\} = \{\{x_i\}, \{y_i\}, \{z_i\}, \{\theta_i\}, \{\varphi_i\}\} \quad (3.6.2)$$

definiert. Die generalisierten Impulse sind:

$$\{p_i\} = \{\{p_{i,x}\}, \{p_{i,y}\}, \{p_{i,z}\}, \{p_{i,\theta}\}, \{p_{i,\varphi}\}\}. \quad (3.6.3)$$

Die kinetische Energie eines Dipols kann als die Summe aus Translationsanteil  $K_{trans}$  und Rotationsanteil  $K_{rot}$

$$K = K_{trans} + K_{rot} \quad (3.6.4)$$

beschrieben werden. Die kinetischen Energien sind die Funktionen der Geschwindigkeiten:

$$K_{trans} = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \left| \dot{\vec{r}}_i \right|^2 = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2), \quad (3.6.5)$$

$$K_{rot} = \frac{I}{2} \sum_{i=1}^N \left| \dot{\vec{n}}_i \right|^2 = \frac{I}{2} \sum_{i=1}^N (\dot{\theta}_i^2 + \dot{\varphi}_i^2 \sin^2 \theta_i). \quad (3.6.6)$$

Nach der Definition der Lagrangefunktion und den Gln. (3.6.5), (3.6.6) wird die Lagrangefunktion für ein N-Dipolsystem durch die Formel:

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{m}{2} (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) + \frac{I}{2} (\dot{\theta}_i^2 + \dot{\varphi}_i^2 \sin^2 \theta_i) \right] - U(\{q_i\}) \quad (3.6.7)$$

dargestellt, wobei  $U(\{q_i\})$  die potentielle Energie des Systems ist.

Die Hamiltonfunktion hängt von den Koordinaten und Impulsen ab und kann mittels einer Legendre-Transformation aus der Lagrangefunktion abgeleitet werden:

$$\mathcal{H} = \sum_j^N \dot{q}_j p_j - \mathcal{L}. \quad (3.6.8)$$

Mit Hilfe der Hamiltonschen oder kanonischen Gleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad (3.6.9)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (3.6.10)$$

und

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \quad (3.6.11)$$

können die generalisierten Impulse durch

$$p_{i,\alpha} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_{i,\alpha}} \quad (3.6.12)$$

erhalten werden. Weiterhin kann man die Hamiltonfunktion eines Dipolsystems durch

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2m} (p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2) + \frac{1}{2I} (p_{i,\theta}^2 + p_{i,\varphi}^2) \right] + U(\{q_i\}) \quad (3.6.13)$$

$$= E \quad (3.6.14)$$

beschreiben, wobei  $E$  die gewünschte innere Energie ist.

## 3.7. Temperatur- und Druckkontrollen

### 3.7.1. Berechnung der Temperatur und der Berendsen-Thermostat

In der klassischen statistischen Mechanik ist der Gleichverteilungssatz eine allgemeine Formel, welche die Temperatur eines Systems mit seinen durchschnittlichen Energien betrifft. Die allgemeinste Formulierung des Gleichverteilungssatzes [18–20] für klassische Systeme im thermischen Gleichgewicht lautet

$$\left\langle w_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial w_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T, \quad (3.7.1)$$

wobei  $w_i$  für Orts- ( $q_i$ ) oder Impulskoordinaten ( $p_i$ ) stehen kann.  $\mathcal{H}$  bezeichnet die Hamiltonfunktion des Systems nach der Gl. (3.6.13).  $\delta_{ij}$  ist das Kronecker-Delta. Durch das Einsetzen der Gl. (3.6.9) in den Gleichverteilungssatz (3.7.1)

$$\left\langle \sum_{i=1}^N p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^5 p_{i,\alpha} \dot{q}_{i,\alpha} \right\rangle = 5Nk_B T \quad (3.7.2)$$

$$= \left\langle \sum_{i=1}^N \left( p_{i,x} \dot{x}_i + p_{i,y} \dot{y}_i + p_{i,z} \dot{z}_i + p_{i,\theta} \dot{\theta}_i + p_{i,\varphi} \dot{\varphi}_i \right) \right\rangle \quad (3.7.3)$$

$$= 2 \langle K \rangle \quad (3.7.4)$$

erhält man die Beziehung zwischen Temperatur und kinetischer Energie des Systems

$$T = \frac{2}{5Nk_B} K. \quad (3.7.5)$$

Statt des Erwartungswertes der kinetischen Energie  $\langle K \rangle$  wird der Mittelwert der kinetischen Energie

$$K = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \mathcal{K}_m \quad (3.7.6)$$

für jeden Zeitschritt in der Gl. (3.7.5) benutzt, weil wir in der Simulation die “instantane” Temperatur  $T$  des Systemes zu diesem Zeitpunkt bestimmen möchten. In Gl. (3.7.6) bezeichnet  $\mathcal{K}_m$  die “instantane” kinetische Energie des  $m$ -ten Teilchens. Auf der rechten Seite der Gl. (3.7.5) bezeichnet  $5N$  die gesamten Freiheitsgrade eines Dipolsystems, von denen  $3N$  für die Translationen und die anderen  $2N$  für die Rotationen stehen. Deswegen kann die Gl. (3.7.5) in zwei Gleichungen

$$T_{trans} = \frac{2}{3Nk_B} K_{trans} \quad (3.7.7)$$

$$T_{rot} = \frac{1}{Nk_B} K_{rot} \quad (3.7.8)$$

für die Beiträge der Translationen und Rotationen zerlegt werden.

Die grundlegende MD wird im mikrokanonischen (NVE) Ensemble durchgeführt. Dabei gibt es keine Kontrolle über die Temperatur  $T$ . Eine ständige Energieabweichung taucht wegen der Anhäufung der numerischen Fehlern in NVE-Simulationen auf. Deswegen ist in einer NVT-Simulation ein Thermostat erforderlich, wenn man an dem Verhalten des Systems bei einer bestimmten Temperatur interessiert und die Energieabweichung vermeiden möchte. Wir stellen hier das Berendsen-Thermostat [21] in allen Simulationen ein, um die Zieltemperaturen zu erreichen. Um die gewünschte Temperatur  $T_B$  zu erhalten, wird das System gedanklich in ein Wärmebad eingebettet. Dadurch wird dem System einer Wärmemenge

$$\Delta Q = J_Q \Delta t = N c_V \Delta T = \alpha_T (T_B - T) \Delta t \quad (3.7.9)$$

pro Zeitschritt  $\Delta t$  zugeführt, wobei  $J_Q$  der Wärmestrom ist, und  $c_V$  die spezifische isochore Wärmekapazität. In der Gleichung bezeichnet  $\Delta T$  die Temperaturabweichung des Systems.  $\alpha_T$  ist eine Konstante. Die zugeführte Wärme soll dabei über die kinetische Energie der Teilchen in dem System mit einem Skalierungsfaktor  $\lambda$  einkoppeln, d.h.,

$$\Delta Q = \Delta K = (\lambda^2 - 1) K \quad (3.7.10)$$

$$= (\lambda_{trans}^2 - 1) K_{trans} + (\lambda_{rot}^2 - 1) K_{rot} \quad (3.7.11)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T_{trans} (\lambda_{trans}^2 - 1) + N k_B T_{rot} (\lambda_{rot}^2 - 1). \quad (3.7.12)$$

Da die gesamte kinetische Energie als Summe aus Translationsanteil und Rotationsanteil dargestellt werden kann, wird der Skalierungsfaktor  $\lambda$  auch in zwei Faktoren umgeschrieben, und zwar als  $\lambda_{trans}$  und  $\lambda_{rot}$ , die auf den jeweiligen Anteil der kinetischen Energie einwirken sollen. Mit den Gln. (3.7.7) und (3.7.8) folgt die Beziehung (3.7.12) zwischen der zugeführten Wärmemenge und der momentanen Temperatur des Systems. Aus der Kombination von (3.7.9), (3.7.10) und der Relaxationszeit

$$\tau_T = \frac{5N}{2\alpha_T} = \frac{N c_V}{\alpha_T} \quad (3.7.13)$$

erhält man

$$\lambda = \sqrt{1 - \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(1 - \frac{T_B}{T}\right)} \approx 1 - \frac{\Delta t}{2\tau_T} \left(1 - \frac{T_B}{T}\right). \quad (3.7.14)$$

Analog können die Skalierungsfaktoren für die Translation und die Rotation nach Formel (3.7.14)

$$\lambda_{trans} \approx 1 - \frac{\Delta t}{2\tau_T} \left(1 - \frac{3NT_B}{2K_{trans}}\right) \quad (3.7.15)$$

$$\lambda_{rot} \approx 1 - \frac{\Delta t}{2\tau_T} \left(1 - \frac{NT_B}{K_{rot}}\right) \quad (3.7.16)$$

wieder mit Hilfe der Beziehung zwischen Temperatur und kinetischer Energie bestimmt werden, um die Teilchengeschwindigkeit und die Winkelgeschwindigkeit des Dipols zu skalieren:

$$\dot{\vec{r}}_i \rightarrow \lambda_{trans} \dot{\vec{r}}_i, \quad (3.7.17)$$

$$\dot{\vec{n}}_i \rightarrow \lambda_{rot} \dot{\vec{n}}_i. \quad (3.7.18)$$

Die Temperaturanpassung erfolgt bei der Berendsen-Methode exponentiell mit einer wählbaren Relaxationszeit  $\tau_T$  statt bei jedem Zeitschritt vollständig an  $T_B$  anzupassen. Mit der Annäherung  $\Delta T/\Delta t \approx dT/dt$  für kleine Zeitschritte erhält man die Differentialgleichung  $\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_T}(T_B - T)$ . Durch einfache Trennung der Veränderlichen folgt

$$T = T_B - (T_B - T_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right), \quad (3.7.19)$$

wobei  $T_0$  die Anfangstemperatur ist. Die Wahl der Relaxationszeit bestimmt somit die Stärke der Ankopplung des Wärmebades an das System. Die Ankopplung soll so schwach sein, dass das System möglichst wenig gestört wird. Deswegen sollte ein großes  $\tau_T$  in den Simulationen ausgewählt werden, wie es in Gl. (3.7.19) gezeigt ist. In dieser Arbeit wird  $\tau_T \in [0.05, 0.5]$  eingestellt, um einen möglichst guten Kompromiss zwischen Simulationszeit und Störung des Systems zu erhalten.

### 3.7.2. Berechnung des Drucks und der Berendsen-Barostat

Der Druck  $P$  ist eine wichtige thermodynamische Größe des Simulationssystems. Um diese Größe in den Simulationen zu verwenden braucht man wieder den Gleichverteilungssatz (3.7.1) und die andere kanonische Gleichung (3.6.10). Dadurch erhält man den Virialsatz

$$\mathcal{V} = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{tot} \right\rangle \quad (3.7.20)$$

$$= \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \dot{\vec{p}}_i^{tot} \right\rangle \quad (3.7.21)$$

$$\stackrel{(3.6.10)}{=} - \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i} \right\rangle = -3Nk_B T \quad (3.7.22)$$

in kartesischen Koordinaten, wobei  $\vec{F}_i^{tot}$  die gesamte Kraft auf dem  $i$ -ten Teilchen ist. Da die gesamte Kraft  $\vec{F}_i^{tot}$  als die Summe aus der internen Wechselwirkungskraft  $\vec{F}_i^{int}$  und der durch die Oberfläche von  $V$  wirkenden äußeren Kraft  $\vec{F}_i^{ext}$  dargestellt werden kann,

wird das gesamte Virial auch als die Summe von zwei Termen

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{int} + \mathcal{V}_{ext} = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{int} \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{ext} \right\rangle \quad (3.7.23)$$

geschrieben. Im isotropen System darf der Ausdruck für das externe Virial in eine Integration über die Oberfläche  $A$  des Volumens

$$\mathcal{V}_{ext} = -P \int_A dA (\vec{f} \cdot \vec{r}) = -P \int_V dV \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{r} = -3PV \quad (3.7.24)$$

umgewandelt werden. Dabei ist  $\vec{f}$  der äußere Normalen-Einheitsvektor des Flächenelements  $dA$ . Mit Hilfe des Gaußschen Satzes lässt sich die Integration einfach ausführen. Aus der Kombination von (3.7.22), (3.7.23) und (3.7.24) erhält man automatisch die Formel für den Druck des Simulationssystems

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \mathcal{V}_{int} \quad (3.7.25)$$

$$= \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} (\mathcal{V}_{KM} + \mathcal{V}_{ES}). \quad (3.7.26)$$

Hier in der Gl. (3.7.26) wird das interne Virial wieder als die Summe der Beiträge der klassischen Mechanik  $\mathcal{V}_{KM}$  und Elektrostatik  $\mathcal{V}_{ES}$  geschrieben.  $\mathcal{V}_{KM}$  kann in der vorliegenden Arbeit entweder das Virial des LJ-Potentials  $\mathcal{V}_{LJ}$  oder des SS-Potentials  $\mathcal{V}_{SS}$  sein. Als Beispiel wird hier das Virial des LJ-Potentials

$$\mathcal{V}_{LJ} = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{LJ} \right\rangle = \left\langle \sum_{i<j}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij}^{LJ} \right\rangle \quad (3.7.27)$$

angeführt.  $\mathcal{V}_{ES}$  bezeichnet den Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkungen

$$\mathcal{V}_{ES} = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{ES} \right\rangle. \quad (3.7.28)$$

Die Kraft  $\vec{F}_i^{ES}$  bzw.  $\mathcal{V}_{ES}$  oder noch genauer gesagt der Druckanteil aus den elektrostatischen Wechselwirkungen werden im Abschnitt 3.10 diskutiert.

Es ist klar, dass über die Skalierung des Volumens  $V$  der Druck  $P$  reguliert werden kann. Beispielsweise ist die Druckkontrolle in der NPT-Simulation sehr wichtig. Die Skalierung des Volumens kann mit Hilfe von  $V = L^3$  und einem Skalierungsfaktor  $\mu$  erzielt werden.

$$L \rightarrow \mu L \quad (3.7.29)$$

$$\vec{r}_i \rightarrow \mu \vec{r}_i \quad (3.7.30)$$

Da die Anzahl  $N$  der Teilchen im Volumen  $V(t)$  konstant bleibt, müssen die Teilchenpositionen  $\vec{r}_i$  noch entsprechend mit der Formel (3.7.30) verschoben werden. Um den

Druck des Simulationssystems zu kontrollieren, wird die Berendsen-Methode wieder benutzt. Auf die gleiche Weise wie die Temperaturkontrolle wird das System mit einem "Volumenbad" angekoppelt. Die Größe  $\dot{V}/V$  wird als spezifischer Volumenstrom

$$J_V = -\alpha_P (P_B - P) = \frac{\dot{V}}{V} = 3 \frac{\dot{L}}{L} \quad (3.7.31)$$

angesehen, der proportional zur Differenz zwischen Solldruck  $P_B$  und momentanem Druck  $P$  angenommen wird.  $\alpha_P$  ist wieder eine positive Konstante. Mit der Änderung der Kantenlänge pro Zeitschritt  $\Delta L/\Delta t = (\mu - 1)L/\Delta t = \eta L$  kann gezeigt werden, dass der Volumenstrom durch

$$J_V = 3\eta \quad (3.7.32)$$

gegeben ist, wobei  $\eta = (\mu - 1)/\Delta t$ . Demnach ergibt die Kombination von (3.7.31) und (3.7.32)

$$\mu = 1 - \frac{1}{3} \alpha_P (P_B - P) \Delta t. \quad (3.7.33)$$

Wenn sich in der Simulation das Boxenvolumen verändert, müssen nicht nur die Teilchenpositionen skaliert werden, sondern auch die Teilchengeschwindigkeiten

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m} + \eta \vec{r}_i \quad (3.7.34)$$

Jetzt braucht man nur ein geeignetes  $\alpha_P$  für die Simulation auswählen und die Formeln (3.7.29), (3.7.30) und (3.7.34) gleichzeitig benutzen, um den Solldruck der Simulation beizubehalten. Die Relaxationszeit der Druckkontrolle mit dem Berendsen-Algorithmus kann nach  $\tau_P = \kappa_T/\alpha_P$  mit Hilfe der isothermen Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{dV}{dP} \right|_T \quad (3.7.35)$$

bestimmt werden. Es ist sehr schwer, die isotherme Kompressibilität im Verlauf der Simulation zu bestimmen. Das ist auch die Grundursache, wieso die Relaxationszeit  $\tau_P$  für die Druckkontrolle im Gegensatz zu  $\tau_T$  nicht explizit eingestellt werden kann. Deswegen wird ein kleines  $\alpha_P$  in den Simulationen eingegeben, um sicher zu gehen, dass die Ankopplung zwischen dem Volumenbad und dem Simulationssystem wirklich schwach ist.

Analog zur Gl. (3.7.19), erhält man die Gleichung für den Druck

$$P = P_B - (P_B - P_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_P}\right) \quad (3.7.36)$$

mit Hilfe der Differentialgleichung  $\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau_P} (P_B - P)$ , wobei  $P_0$  der Anfangsdruck ist, der auch analog zur Temperaturanpassung exponentiell in den Solldruck  $P_B$  übergeht.

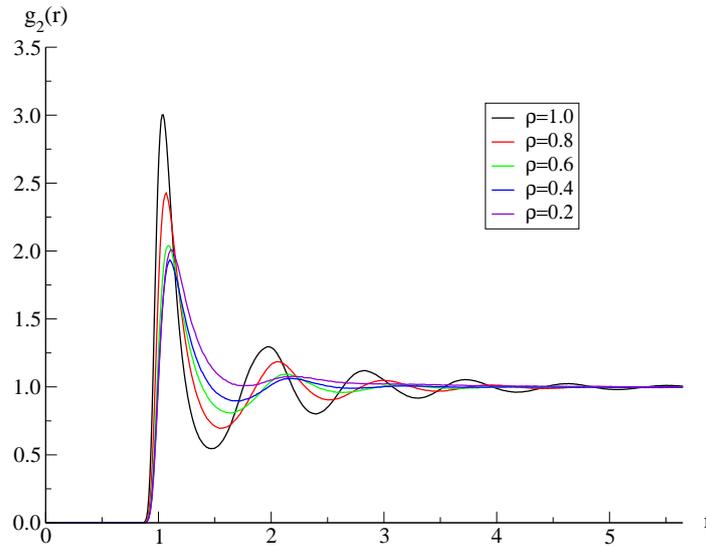


Abbildung 3.5.: Die Paar-Korrelationsfunktionen (RDF)  $g_2(r)$  für die Simulationen der ST-Systeme mit 1500 Teilchen bei der Temperatur  $T = 1.50$  und den Teilchenzahldichten  $\rho = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  und  $1.0$  ohne äußerem elektrischen Feld.

### 3.8. Paar-Korrelationen und Ordnungsparameter

In der statistischen Mechanik messen die Verteilungsfunktionen (*engl.*: distribution functions) die Erwartungswerte einer Eigenschaft als Funktion einer unabhängigen Variablen. Hier brauchen wir die Paar-Korrelationsfunktion (*engl.*: Radial Distribution Function or RDF)  $g_2(r)$ , um zu beschreiben, wie die Teilchendichte als Funktion des Abstandes von einem bestimmten Teilchen variiert. In der RDF für das räumlich homogene System ist nur die relative Trennung sinnvoll und führt dazu, dass die RDF als eine Summe über alle Teilchen-Paare [9, 22]

$$g_2(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle, \quad (3.8.1)$$

ausgedrückt wird. In der Praxis wird die Delta-Funktion durch eine diskrete Funktion ersetzt, die für einen bestimmten Bereich der Trennungen  $\Delta r$  nicht verschwinden.  $g_2(r)$  soll in der Regel eine Struktur haben, wie in der Abbildung 3.5 für die Simulationen der ST-Systeme mit  $N = 1500$  bei der Temperatur  $T = 1.50$  und den Teilchenzahldichten  $\rho = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  und  $1.0$  ohne äußerem elektrischen Feld dargestellt.  $g_2(r)$  zeigt, wie die Nachbarpartikel konzentrische Schalen mit definierten Radien erzeugen. Die Abbildung 3.5 zeigt auch, dass in solchen Systemen alle Korrelationen über einen bestimmten Abstand  $d$  mit  $g_2(r \geq d) \approx 1$  verschwinden. Dies bestätigt die Abwesenheit einer Positionserdnung und es bietet sich an, dass Teilchen ihre Nachbarn, welche weiter als dieser

Abstand  $d$  entfernt sind, als verschmiertes Kontinuum wahrnehmen. Man kann jetzt einen geeigneten Abschneideradius  $r_{cut}$ , der schon im Abschnitt 3.5.2 diskutiert worden ist, mit Hilfe von  $g_2(r)$  für die Simulationen bestimmen.

Es ist nicht unbedingt so, dass alle Korrelationen der Teilchen gleich Null sein müssen. In manchen Fällen verschwinden die Korrelationen der Teilchen nicht ganz nach einem Abstand  $d$ . Ein sehr gutes Beispiel ist das ST-System im Einfluß von einem äußeren elektrischen Feld  $\vec{E}^{(\infty)}$ . Seine räumliche DD-Korrelation über den Abstand  $d$  ist auch ungleich null, aber schon unabhängig von der Trennung  $r$ . Die DD-Korrelation kann in der Simulation einfach durch den Mittelwert des Skalarproduktes aller Teilchenorientierungen  $\langle \vec{n}(0) \cdot \vec{n}(r) \rangle$  mit der Trennung  $r$  bestimmt werden. Die DD-Korrelation eines ST-Systems mit  $\mu = 0.5$ ,  $T = 1.0$  und  $\rho = 1.0$  in einem äußeren elektrischen Feld  $E^{(\infty)} = 50$  wird beispielsweise in der Abbildung 3.6 illustriert. In dieser Abbildung kann man auch die entsprechende Zeichnung von  $g_2(r)$  finden. Dabei ist zu sehen, dass  $g_2(r)$  mit  $r \geq r_{cut}$  wieder bei Eins bleibt, obwohl die DD-Korrelation an der gleichen Stelle nicht verschwindet. Dies liegt daran, dass die Teilchen außerhalb der Abschneidekugel in der Simulation als verschmiertes polarisiertes dielektrisches Kontinuum betrachtet werden.

$g_2(r)$  spielt eine sehr wichtige Rolle in der Physik für die Beschreibung von Flüssigkeiten. Die RDF ist nicht nur nützlich wegen der Einblicke in die Struktur einer Flüssigkeit. Die Definition von  $g_2(r)$  impliziert, dass  $\rho g_2(r) d^3r$  proportional zu der Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Teilchen im Volumenelement  $d^3r$  im Abstand  $r$  von dem betrachteten Teilchen gefunden werden kann. Deswegen können alle Funktionen, die von der Trennung des Teilchenpaares abhängen, z.B. die potentielle Energie und der Druck, im Hinblick auf die Integrale mit  $g_2(r)$  in der Form

$$\langle h(r_{ij}) \rangle = \frac{1}{V} \int d^3r_{ij} h(r_{ij}) g_2(r_{ij}) \quad (3.8.2)$$

ausgedrückt werden.

Wenn das System in einer bevorzugten Richtung  $\vec{e}$  orientiert ist, z.B. in einer ferroelektrischen Phase oder in einem starken äußeren elektrischen Feld, kann die räumliche Anordnung weiter durch die Berücksichtigung der longitudinalen Paar-Korrelationsfunktion [23]

$$g_{\parallel}(r_{\parallel}) = \frac{2V}{\sigma\pi N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_{\parallel} - r_{ij,\parallel}) \theta\left(\frac{\sigma}{2} - r_{ij,\perp}\right) \right\rangle \quad (3.8.3)$$

analysiert werden. In der Gl. (3.8.3) sind  $r_{ij,\parallel} = |\vec{r}_{ij} \cdot \vec{e}|$  und  $r_{ij,\perp} = |\vec{r}_{ij} - (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{e})\vec{e}|$  die zur Richtung  $\vec{e}$  parallelen und senkrechten Komponenten der Verbindungsvektoren  $\vec{r}_{ij}$  aller Teilchenpaare. Hier bezeichnet  $\theta(x)$  eine Heaviside-Funktion, auch Theta-, Treppen-, Schwellenwert-, Stufen-, Sprung- oder Einheitssprungfunktion genannt. Es ist aufgrund der Definition (3.8.3) ersichtlich, dass  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  nur die Teilchen innerhalb eines schmalen und zum  $\vec{e}$  parallelen Zylinders mit Radius  $\sigma$  berücksichtigt.

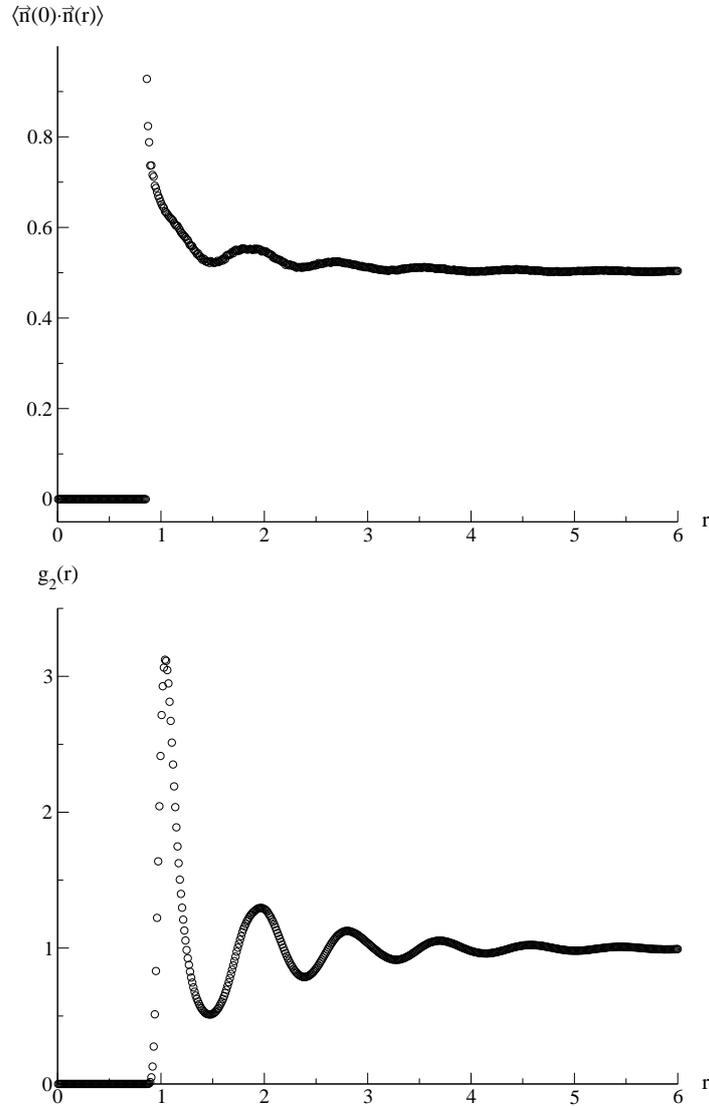


Abbildung 3.6.: Die DD-Korrelation (oben) und die Paar-Korrelationsfunktion (unten) für das ST-System mit  $\mu = 2.0$ ,  $T = 1.0$  und  $\rho = 1.0$ . Die DD-Korrelation  $\langle \vec{n}(0) \cdot \vec{n}(r) \rangle$  ist ungleich Null außerhalb der Abschneidekugel, und fast unabhängig von dem Abstand. Es zeigt eine nematische Phase des Systems unter diesen Bedingungen. Trotzdem bleibt  $g_2(r)$  für das System immer gegen Eins bei  $r \geq r_{cut}$  wegen der Anwendung des verschmierten polarisierten dielektrischen Kontinuums außerhalb der Abschneidekugel in der Simulation.

Analog zur Definition von  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ , kann man die transversale Paar-Korrelationsfunktion

$$g_{\perp}(r_{\perp}) = \frac{2V}{\sigma\pi N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_{\perp} - r_{ij,\perp}) \theta\left(\frac{\sigma}{2} - r_{ij,\parallel}\right) \right\rangle \quad (3.8.4)$$

definieren und mit der longitudinalen Paar-Korrelationsfunktion zusammen benutzen, um die Kristallstruktur eines Dipolsystems zu untersuchen und seine Gitterkonstanten zu bestimmen. Im Gegensatz zu  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  betrachtet  $g_{\perp}(r_{\perp})$  nur die Teilchen im Bereich einer zu der Richtung  $\vec{e}$  senkrechten dünnen Scheibe. Dieses Mal bezeichnet das  $\sigma$  die Dicke dieser Scheibe.

Weiterhin gibt es jetzt nur die Frage, wie die Richtung  $\vec{e}$  bestimmt werden kann. Wir führen hier zwei Ordnungsparameter  $\langle P_1 \rangle$  und  $\langle P_2 \rangle$  [24] ein, die auch oft benutzt werden, um die Erscheinung einer Ordnung der Dipole zu bestimmen. Der instantane zweite Ordnungsparameter  $P_2$  wird als größter Eigenwert der Ordnungsmatrix

$$\mathbf{Q}_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (3n_{i,\alpha}n_{i,\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \quad (3.8.5)$$

definiert, wobei  $\alpha$  und  $\beta$  die verschiedenen Komponenten des Orientierungsvektors  $\vec{n}_i$  sind. Der entsprechende Eigenvektor zeigt in die instantane Richtung  $\vec{e}$ . Mit diesem Eigenvektor kann man mit Hilfe der Definitionen in den Gln. (3.8.3) und (3.8.4) die longitudinalen und transversalen Paar-Korrelationsfunktionen bestimmen. Der instantane erste Ordnungsparameter  $P_1$  wird auch mit Hilfe des Eigenvektors der Ordnungsmatrix dargestellt:

$$P_1 = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \vec{n}_i \cdot \vec{e} \right|. \quad (3.8.6)$$

### 3.9. Langreichweitige Korrekturen

Bisher werden die Simulationen mit den Paar-Wechselwirkungen in einer Abschneidekugel mit Radius  $r_{cut}$  durchgeführt, wie es der Abbildung 3.2 illustriert. Somit berücksichtigen die Simulationen nur die kurzreichweitigen Wechselwirkungen. Indem  $r_{cut}$  groß genug gewählt wird, kann der Fehler beliebig klein gemacht werden, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen mit großen Entfernungen ( $r > r_{cut}$ ) ignoriert werden. Wenn das intermolekulare Potential nicht streng Null für  $r \geq r_{cut}$  ist, wird das Abschneiden der intermolekularen Wechselwirkungen bei  $r_{cut}$  einen systematischen Fehler in  $U^{tot}$  verursachen. Einerseits fallen die DD-Wechselwirkungen in unseren Simulationssystemen sehr langsam ab, andererseits können nur lediglich recht kleine Volumina in einer Simulation behandelt werden. Andernfalls wird die Anzahl der Teilchen zu groß und damit auch der Rechenaufwand. Es wird sehr nützlich sein, die Ergebnisse der Simulationen durch

die Kompensation der fehlenden langreichweitigen Wechselwirkungen zu korrigieren. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrien können die Korrekturen für die LJ-, SS- und DD-Potentiale nicht in gleicher Weise dargestellt werden.

### 3.9.1. Korrekturen für radialsymmetrische Wechselwirkungen bei großen Abständen

Da das LJ-Potential radialsymmetrisch ist, werden die Beiträge  $U_{LJ}^{tail}$  der potentiellen Energie für  $r > r_{cut}$  mit der Annahme  $g_2(r) \approx 1$  in dieser Region für große  $N$  mit Hilfe von (3.8.2)

$$U_{LJ} = \frac{N(N-1)}{2V} \int_0^\infty d^3r u_{LJ}(r)g_2(r) = U_{LJ}^{cut} + U_{LJ}^{tail} \quad (3.9.1)$$

$$\approx U_{LJ}^{cut} + 2\pi N\rho \int_{r_{cut}}^\infty dr u_{LJ}(r)r^2 \quad (3.9.2)$$

$$= U_{LJ}^{cut} + \frac{8}{9}\pi\rho N \left( \frac{1}{r_{cut}^9} - \frac{3}{r_{cut}^3} \right) \quad (3.9.3)$$

geschätzt, wobei  $U_{LJ}^{cut}$  die abgeschnittene LJ-potentielle Energie bezeichnet und  $\rho$  der Mittelwert der Teilchenzahldichte ist. Die Korrektur der gesamten potentiellen Energie hat keine Auswirkungen auf andere Werte.

Um den richtigen Druck des Systems mit der Gl. (3.7.26) abzuschätzen, muss die Korrektur für das Virial des LJ-Anteils noch vorhanden sein. Mit der Anwendung des gleichen Verfahrens auf das interne Virial (3.7.27) erhält man

$$\mathcal{V}_{LJ} \approx \mathcal{V}_{LJ}^{cut} + \frac{16}{9}\pi\rho N \left( \frac{2}{r_{cut}^9} - \frac{3}{r_{cut}^3} \right). \quad (3.9.4)$$

Analog zum LJ-Potential ist auch das SS-Potential radialsymmetrisch. Die Korrekturen für das SS-Potential sind

$$U_{SS}^{tail} = \frac{8}{9}\pi\rho N r_{cut}^{-9} \quad (3.9.5)$$

$$\mathcal{V}_{SS}^{tail} = \frac{32}{9}\pi\rho N r_{cut}^{-9} \quad (3.9.6)$$

ohne die attraktiven Teile.

### 3.9.2. Reaktionsfeld-Korrektur

Die Kraft wird als langreichweitig definiert, wenn ihre räumliche Wechselwirkung nicht schneller als  $r^{-d}$  abfällt, wobei  $d$  die Dimension des Systems ist. Nach dieser Klassifizierung ist die DD-Wechselwirkung zwischen den Teilchen  $u_{DD} \propto r^{-3}$  eine langreichweitige Wechselwirkung. Es ist sehr schwer, solche Wechselwirkungen in der Simulation direkt zu behandeln, weil ihre Reichweite größer als die Hälfte der Kantenlänge der Simulationsschachtel für eine typische Simulation von 500 Molekülen ist. Man kann natürlich die Systemgröße erhöhen, bis es so viele umgebende Nachbarn gibt, dass die langreichweitige Wechselwirkung abgeschirmt werden kann. Heutzutage ist es allerdings fast unmöglich, so große Systeme zu simulieren.

Um dieses Problem zu behandeln wird hier die Reaktionsfeld-Methode (RFM) verwendet. Die RFM geht davon aus, dass die Wechselwirkung von den weiter als  $r_{cut}$  entfernt liegenden Teilchen durch ein umgebendes homogenes dielektrisches Kontinuum mit Hilfe der makroskopischen Elektrostatik behandelt werden kann. Zum ersten Mal wurde die RFM von Barker und Watts [28] in einer Monte Carlo-Simulation von Wasser benutzt. Es gibt auch nützliche Diskussionen über diese Methode in den späteren Arbeiten von Friedman [29] und Barker [30]. Bei der RFM besteht in der Simulation das elektrische Feld, welches auf einen Dipol wirkt, aus zwei Teilen, wie es Abbildung 3.7 zeigt. Der erste Teil ist ein kurzreichweitiger Beitrag der Teilchen innerhalb der Abschneidekugel und der zweite ergibt sich aufgrund der Teilchen außerhalb der Abschneidekugel, die als ein dielektrisches Kontinuum behandelt werden und ein Reaktionsfeld innerhalb des Hohlraums hervorrufen [25]. Wenn man das Reaktionsfeld als eine momentane Wirkung betrachtet, kann dieses Konzept auch im MD-Ensemble der Dipole angewendet werden [31].

In der Arbeit von Onsager [25] wird ein einziges Dipolmoment  $\vec{m}$  im Hohlraum betrachtet. Wir gehen von dem Konzept von Onsager aus, um das Konzept zu einer Fluktuationsweise zu entwickeln. Im Allgemeinen gibt es für unser Simulationssystem ein äußeres Feld (entweder  $\vec{E}^{ext}$  oder  $\vec{E}^{(\infty)}$ ) entlang der  $z$ -Richtung, ein betrachtetes Punktdipol  $\vec{m}$  in einem kugelförmigen Hohlraum mit Radius  $r_{cut}$  und die umgebenden Dipole in diesem Hohlraum. Das gesamte Dipolmoment der umgebenden Dipole im Hohlraum ist  $\vec{M}'_i = \frac{4\pi}{3} r_{cut}^3 \vec{P}'_i$ , wobei  $\vec{P}'_i$  die elektrische Polarisation bezeichnet und als das Dipolmoment pro Volumeneinheit definiert ist. Die Dielektrizitätskonstante in diesem Hohlraum ist  $\epsilon_i$  und außerhalb  $\epsilon_a$ . Aus der klassischen Elektrostatik ist bekannt, dass  $\vec{\nabla}^2 \Phi = 0$ , wobei  $\Phi$  das elektrostatische Potential ist. Um diese Laplace Gleichung zu lösen, wird eine allgemeine Lösung

$$\Phi = -\left(\frac{A}{r^2} + Br\right) \cos \theta \quad (3.9.7)$$

mit zwei Konstanten  $A$  und  $B$  verwendet, wobei  $r$  die Entfernung vom Zentrum des Hohlraums und  $\theta$  der Winkel zwischen  $\vec{r}$  und der  $z$ -Achse ist. Die Konstanten ( $A$ ,  $B$ ) sollen innerhalb ( $A_i$ ,  $B_i$ ) und außerhalb ( $A_a$ ,  $B_a$ ) des Hohlraums verschiedene Werte

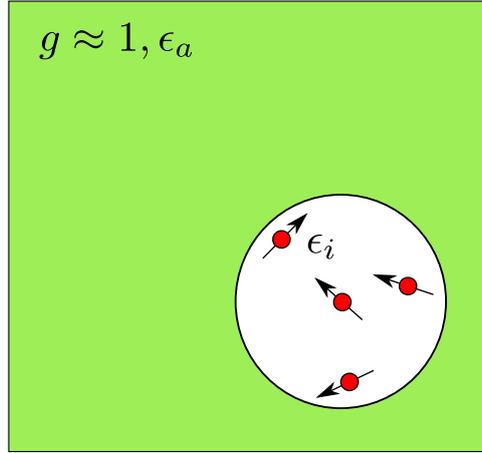


Abbildung 3.7.: Ein kugelförmiger Hohlraum in einem Dielektrikum und Reaktionsfeld. Die Wechselwirkungen der Teilchen innerhalb der Abschneidekugel werden explizit berechnet. Außerhalb der Abschneidekugel wird das Medium als ein homogenes dielektrisches Kontinuum mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_a$  angenommen.

haben. Wenn wir nur das äußere Feld  $\vec{E}^{(\infty)}$  betrachten<sup>2</sup>, folgt

$$\Phi = -E^{(\infty)} r \cos \theta, \quad (3.9.8)$$

für  $r \gg r_{cut}$ . Aus der Kombination der Gln. (3.9.7) und (3.9.8) folgt  $B_a = E^{(\infty)}$ . Wenn wir nur den Dipol im Zentrum des Hohlraums ohne benachbarte Dipole und äußeres Feld betrachten, folgt

$$\Phi = \frac{|\vec{m}| \cos \theta}{\epsilon_i r^2} \quad (3.9.9)$$

für  $r$  gegen Null. Dann kann man die Konstante  $A_i = -|\vec{m}|/\epsilon_i$  bestimmen. Jetzt betrachten wir nur die umgebenden Dipole des zentralen Dipols im Hohlraum und schreiben die dielektrischen Verschiebungen

$$\vec{D}_i = \epsilon_i \vec{E}_i + 4\pi \vec{P}'_i \quad (3.9.10)$$

$$\vec{D}_a = \epsilon_a \vec{E}_a \quad (3.9.11)$$

für die zwei Medien auf. Mit Hilfe von den Randbedingungen der Normalkomponenten von  $\vec{D}$  und der Tangentialkomponenten von  $\vec{E}$  an den Trennflächen der verschiedene Medien [26, 27] folgt

$$\frac{A_a}{r_{cut}^3} = \frac{\epsilon_a - \epsilon_i}{2\epsilon_a + \epsilon_i} E^{(\infty)} - \frac{3}{2\epsilon_a + \epsilon_i} \frac{|\vec{m}|}{r_{cut}^3} - \frac{4\pi}{2\epsilon_a + \epsilon_i} \left| \vec{P}'_i \right|, \quad (3.9.12)$$

$$B_i = \frac{3\epsilon_a}{2\epsilon_a + \epsilon_i} E^{(\infty)} + \frac{2}{\epsilon_i} \frac{\epsilon_a - \epsilon_i}{2\epsilon_a + \epsilon_i} \frac{|\vec{m}|}{r_{cut}^3} - \frac{4\pi}{2\epsilon_a + \epsilon_i} \left| \vec{P}'_i \right|. \quad (3.9.13)$$

<sup>2</sup>Man darf hier natürlich  $\vec{E}^{ext}$  statt  $\vec{E}^{(\infty)}$  betrachten, da es die Relation  $\vec{E}^{ext} = \epsilon \vec{E}^{(\infty)}$  gibt und somit die beiden Felder einfach ineinander umgeschrieben werden können.

Nehmen wir jetzt an, dass es keine innere Quelle in dem Hohlraum gibt, d.h.  $\vec{m} = 0$  und  $\vec{P}'_i = 0$ . Dann bezeichnet der Koeffizient  $B_i$  das im Hohlraum bemerkte äußere Feld  $\vec{E}_i^{ext}$ . Mit Hilfe von  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$  und der Gl. (3.9.13) kann das Feld durch

$$\vec{E}_i^{ext} = \frac{3\epsilon_a}{2\epsilon_a + 1} \vec{E}^{(\infty)} \quad (3.9.14)$$

dargestellt werden, da es keine innere Quelle gibt und  $\epsilon_i = 1$  sein soll. Selbstverständlich folgt auch

$$\vec{E}_i^{ext} = \frac{3}{2\epsilon_a + 1} \vec{E}^{ext}. \quad (3.9.15)$$

Falls es keine auf den zentralen Dipol wirkende äußere Quelle gibt, d.h.  $\vec{E}^{(\infty)} = 0$  und  $\vec{P}'_i = 0$ , erhält man sofort das sogenannte Reaktionsfeld des zentralen Dipols

$$\vec{E}_{R,m} = \frac{2(\epsilon_a - 1)}{2\epsilon_a + 1} \frac{\vec{m}}{r_{cut}^3} = g\vec{m} \quad (3.9.16)$$

wieder aus Gl. (3.9.13) mit  $\epsilon_i = 1$ , wobei der Vorfaktor  $g$  als  $g = \frac{\epsilon_a - 1}{2\epsilon_a + 1} \frac{2}{r_{cut}^3}$  definiert wird.

Für eine homogene polarisierte Kugel ohne äußere Quelle, d.h.  $\vec{E}^{(\infty)} = 0$  und  $\vec{m} = 0$ , repräsentiert der Koeffizient  $B_i$  das sogenannte Selbstfeld der polarisierten Kugel

$$\vec{E}_S = -\frac{4\pi}{3} \vec{P}'_i = -\frac{\vec{M}'_i}{r_{cut}^3} \quad (3.9.17)$$

aus der Gl. (3.9.13), wenn die polarisierte Kugel mit dem gesamten Dipolmoment  $\vec{M}'_i$  im Vakuum ( $\epsilon_a = \epsilon_i = 1$ ) liegt. Falls wir diese polarisierte Kugel in das dielektrische Kontinuum mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_a$  einbetten, ist die Zunahme des elektrischen Felds innerhalb der Kugel  $B_i - E_S$  genau das Reaktionsfeld der polarisierten Kugel. Wir gehen wieder von der Gl. (3.9.13) aus und erhalten dann

$$\vec{E}_{R,M'} = \frac{4\pi}{2\epsilon_a + 1} \vec{P}'_i + \frac{4\pi}{3} \vec{P}'_i = \frac{2(\epsilon_a - 1)}{2\epsilon_a + 1} \frac{\vec{M}'_i}{r_{cut}^3}. \quad (3.9.18)$$

Die Kombination der Gln. (3.9.16) und (3.9.18) liefert das gewünschte Reaktionsfeld

$$\vec{E}_R = \frac{2(\epsilon_a - 1)}{2\epsilon_a + 1} \frac{\vec{M}'_i + \vec{m}}{r_{cut}^3} = g \left( \vec{M}'_i + \vec{m} \right) = g\vec{M}_i \quad (3.9.19)$$

für den gesamten kugelförmigen Hohlraum, welcher im Zentrum ein Dipol  $\vec{m}$  und seine umgebenden Nachbarn  $\vec{M}'_i$  enthält, wobei  $\vec{M}_i$  das gesamte Dipolmoment des Hohlraums bezeichnet. Jetzt kann man das gesamte Feld, welches auf das i-te Teilchen wirkt, explizit durch

$$\vec{E}_i = \sum_{\substack{j \in V_{cut} \\ j \neq i}} \mathbf{T}_{ij} \vec{m}_j + \vec{E}_i^{ext} + \vec{E}_R(\vec{r}_i) \quad (3.9.20)$$

darstellen. Da in dieser Arbeit nur homogene Dipolssysteme untersucht werden, gilt immer  $\epsilon_a = \epsilon_i = \epsilon$ .

Die Dielektrizitätskonstante kann durch

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} \vec{E}_i^{ext} = \frac{1}{r_{cut}^3} \langle \vec{M}_i \rangle \quad (3.9.21)$$

bestimmt werden. Die Gln. (3.9.19) und (3.9.21) zeigen, dass ein großes  $r_{cut}$  ein Vorteil für die Genauigkeit der Berechnungen des gesamten elektrischen Felds und der Dielektrizitätskonstanten ist. Für die Simulationen ohne äußeres elektrisches Feld, also  $\vec{E}_i^{ext} = 0$ , kann man die Dielektrizitätskonstante durch die Fluktuationsgleichung

$$\frac{3}{4\pi\rho} \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{3\epsilon} = \frac{\langle \vec{M}_i \cdot \vec{M} \rangle_{\vec{E}_i^{ext}=0}}{TN_i} + \frac{3}{4\pi\rho} \frac{(\epsilon_\infty - 1)(2\epsilon_\infty + 1)}{3\epsilon_\infty} \quad (3.9.22)$$

berechnen, wobei  $\epsilon_\infty$  die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante bezeichnet, die durch die Clausius-Mossotti-Relation

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} \rho\alpha \quad (3.9.23)$$

mit der Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit  $\alpha$  bestimmt werden kann. Genauer gesagt kann mit den Randbedingungen die Clausius-Mossotti-Relation durch folgende Formel

$$\frac{(\epsilon_\infty - 1)(2\epsilon_\infty + 1)}{9\epsilon_\infty} = \frac{4\pi}{3} \rho\alpha \quad (3.9.24)$$

beschrieben werden. Die genaue Diskussion über die Herleitung der Dielektrizitätskonstante eines polaren Systems kann in der Dissertation von Bartke [35] oder in den originalen Arbeiten [36, 37] gefunden werden.

## 3.10. Druck aufgrund der elektrischen Wechselwirkungen

Wir haben das elektrische Feld, welches auf das  $i$ -te Teilchen wirkt, im letzten Abschnitt genau diskutiert. Nun können wir hier die Kraft auf das  $i$ -te Teilchen aufgrund der elektrischen Wechselwirkungen ausführlicher kennenlernen. Dadurch können nicht nur die Bewegungsgleichungen der Teilchen gelöst, sondern auch der Druckanteil aus den elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmt werden. Wenn wir erneut mit der Gradientenformel anfangen, wird der Gradient des Potentials<sup>3</sup>  $u_{DD}$  durch drei partielle Ableitungen

<sup>3</sup>Hier benutzen wir den kleinen Buchstaben  $u_{DD}$ , um das Potential eines einzelnen Teilchens darzustellen und um es vom Gesamtpotential des Systems  $U_{DD}$  zu unterscheiden.

in (3.10.2) dargestellt,

$$\vec{F}_i^{DD} = -\vec{\nabla}_i u_{DD} \quad (3.10.1)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} u_{DD} \Big|_{\{\vec{m}, V\}} - \frac{\partial}{\partial \vec{m}_i} u_{DD} \Big|_{\{\vec{r}, V\}} - \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial}{\partial V} u_{DD} \Big|_{\{\vec{r}, \vec{m}\}} \quad (3.10.2)$$

$$= -\frac{3}{2\vec{r}_i} \vec{m}_i \mathbf{T}_{ij} \vec{m}_j - \frac{3V^{2/3}}{\vec{s}_i} \frac{\partial}{\partial V} u_{DD} \Big|_{\{\vec{r}, \vec{m}\}} \quad (3.10.3)$$

da, analog zu dem Verfahren in der Arbeit von Vesely [31], die potentielle Energie  $u_{DD}$  eines einzelnen Teilchens abhängig von den generalisierten Koordinaten  $\vec{r}$ , den generalisierten Dipol-Vektoren  $\vec{m}$  und dem Volumen  $V$  für ein N-Teilchensystem ist. Der erste Term der Gl. (3.10.3) bezeichnet die erste partielle Ableitung nach  $\vec{r}_i$  bei konstantem  $\vec{m}$  und  $V$ , und ihr Ergebnis ist äquivalent zur Gl. (3.3.6) mit der Einsteinschen Summenkonvention. Nach der folgenden Herleitung

$$\frac{\partial}{\partial m_k^x} u_{DD} \Big|_{\{\vec{r}, V\}} = -\mathbf{T}_{kj} m_j^x + \frac{p_k^x}{\alpha} - E_{i,x}^{ext} - gM_k^x = 0 \quad (3.10.4)$$

mit  $\vec{p}_k = \alpha \vec{E}_i$  verschwindet der zweite Term der Gl. (3.10.2). Definieren wir den Ortsvektor  $\vec{r}_i = L\vec{s}_i$  mit  $L = V^{1/3}$ , so können wir die Ableitung  $\partial V / \partial \vec{r}_i$  im dritten Term der Gl. (3.10.2) einfach lösen.

Aus der Kombination der Gln. (3.7.26), (3.7.28) und (3.10.3) kann man den Druckanteil des Dipols

$$P_D = -\frac{1}{2V} \langle \vec{m}_i \mathbf{T}_{ij} \vec{m}_j \rangle - \left\langle \frac{\partial}{\partial V} u_{DD} \Big|_{\{\vec{r}, \vec{m}\}} \right\rangle \quad (3.10.5)$$

bestimmen. Der Druck kann aufgrund der DD-Wechselwirkungen mit dem ersten Term der Gl. (3.10.5) direkt berechnet werden. Eine wichtige Korrektur für den Druck ist der zweite Term. Wir schreiben den Term separat hin und setzen die Definition (2.1.18) wieder ein:

$$P_\epsilon = -\left\langle \frac{\partial}{\partial V} u_{DD} \Big|_{\{\vec{r}, \vec{m}\}} \right\rangle \quad (3.10.6)$$

$$= \left\langle \frac{\partial}{\partial V} \left( \vec{m}_i \cdot \vec{E}_i^{ext} + \frac{1}{2} \vec{m}_i \cdot g\vec{M}_i \right) \Big|_{\{\vec{r}, \vec{m}\}} \right\rangle. \quad (3.10.7)$$

Hier wird immer noch die Einsteinsche Summenkonvention verwendet. Von der berühmten Arbeit von Vesely [31] zu den aktuellen Arbeiten von Bartke [32, 33] haben die Autoren diesen Term nicht beachtet. Nach den Formeln (3.9.21) und (3.9.22) für die Dielektrizitätskonstante weiß man, dass die Dielektrizitätskonstante im Allgemeinen

$$\epsilon = \epsilon(\rho, \vec{E}) \quad (3.10.8)$$

abhängig von der Systemdichte und dem elektrischen Feld ist. Deswegen verschwindet die partielle Ableitung  $\partial\epsilon/\partial V$  nicht, d.h.  $P_\epsilon \neq 0$ . Die Vernachlässigung dieses  $P_\epsilon$ -Terms verursacht, dass die kritischen Punkte des Systems in verschiedenen äußeren elektrischen Feldern ( $\vec{E}^{(\infty)}$  oder  $\vec{E}^{ext}$ ) nicht miteinander separieren können [34]. Wir betrachten zuerst die partielle Ableitung des Faktors  $g$  nach dem Volumen

$$\frac{\partial}{\partial V} g = \frac{6}{(2\epsilon + 1)^2} \frac{1}{r_{cut}^3} \frac{\partial\epsilon}{\partial V}, \quad (3.10.9)$$

da  $g$  eine Funktion von  $\epsilon$  (2.1.12) ist. Die Ableitung des äußeren Felds muss in zwei Fällen mit (2.2.4) und (2.2.5) diskutiert werden.

$$\frac{\partial}{\partial V} \vec{E}_i^{ext} = \begin{cases} 3\vec{E}^{(\infty)} \frac{\partial}{\partial V} \frac{\epsilon}{2\epsilon + 1} = \frac{3\vec{E}^{(\infty)}}{(2\epsilon + 1)^2} \frac{\partial\epsilon}{\partial V}, & \text{für } \vec{E}^{(\infty)} = const \quad (3.10.10) \\ 3\vec{E}^{ext} \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{2\epsilon + 1} = -\frac{6\vec{E}^{ext}}{(2\epsilon + 1)^2} \frac{\partial\epsilon}{\partial V}, & \text{für } \vec{E}^{ext} = const \quad (3.10.11) \end{cases}$$

Jetzt kann man die Druckkorrektur  $P_\epsilon$  für ein festgehaltenes  $\vec{E}^{(\infty)}$ -Feld

$$P_\epsilon^{\vec{E}^{(\infty)}} = \left\langle \frac{3}{(2\epsilon + 1)^2} \left( \vec{m}_i \cdot \vec{E}^{(\infty)} + \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{M}_i}{r_{cut}^3} \right) \frac{\partial\epsilon}{\partial V} \right\rangle \quad (3.10.12)$$

$$= -\frac{3\rho}{V} \left\langle (2\epsilon + 1)^{-2} \left( \vec{m}_i \cdot \vec{E}^{(\infty)} + \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{M}_i}{r_{cut}^3} \right) \frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \right\rangle \quad (3.10.13)$$

mit Hilfe der Kombination von (3.10.7), (3.10.9) und (3.10.10) bestimmen<sup>4</sup>. Analog erhält man durch Verwendung von Gl. (3.10.11),

$$P_\epsilon^{\vec{E}^{ext}} = \left\langle \frac{3}{(2\epsilon + 1)^2} \left( -2\vec{m}_i \cdot \vec{E}^{ext} + \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{M}_i}{r_{cut}^3} \right) \frac{\partial\epsilon}{\partial V} \right\rangle \quad (3.10.15)$$

$$= -\frac{3\rho}{V} \left\langle (2\epsilon + 1)^{-2} \left( -2\vec{m}_i \cdot \vec{E}^{ext} + \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{M}_i}{r_{cut}^3} \right) \frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \right\rangle \quad (3.10.16)$$

als Korrektur für das festgehaltene  $\vec{E}^{ext}$ -Feld. Wir können die Druckkorrekturen für die beiden äußeren Felder in einer Formel

$$P_\epsilon = -\frac{3\rho}{V} \left\langle (2\epsilon + 1)^{-2} \left( \vec{m}_i \cdot \vec{A} + \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{M}_i}{r_{cut}^3} \right) \frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \right\rangle \quad (3.10.17)$$

<sup>4</sup>Durch folgende Transformation

$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{\partial\rho}{\partial V} \frac{\partial}{\partial\rho} = -\frac{N}{V^2} \frac{\partial}{\partial\rho} = -\frac{\rho}{V} \frac{\partial}{\partial\rho} \quad (3.10.14)$$

kann die Formel direkt mit der partiellen Ableitung nach der Dichte  $\rho$  statt  $V$  dargestellt werden.

zusammenfassen, wobei  $\vec{A} = \vec{E}^{(\infty)}$  bzw.  $\vec{A} = -2\vec{E}^{ext}$  sind. Hier müssen wir noch erwähnen, dass diese Druckkorrektur  $P_\epsilon$  nicht nur in den NPT-Simulationen eingefügt werden soll, sondern auch in den NVT-Simulationen. Die Korrektur muss solange beibehalten werden, bis die Fluktuation der Ableitung für ein Ensemble gleich Null ist. Genau wie die Kompressibilität eines NVT-Ensembles, obwohl diese von  $\partial V/\partial P$  abhängig ist, verschwindet diese Eigenschaft für eine bestimmte Dichte im NVT-Ensemble nicht. In einer NVT-Simulation bestimmen wir die partielle Ableitung  $\partial\epsilon/\partial\rho$  approximativ mit  $\Delta\epsilon/\Delta\rho$ . In der Praxis wird eine Reihe von NVT-Simulationen mit verschiedenen Teilchendichten  $\rho$  nacheinander durchgeführt. Deswegen kann man in der neuen Simulation das  $\Delta\epsilon$  ganz einfach durch  $\epsilon - \langle\epsilon\rangle_{old}$  in jedem Schritt berechnen. Diese Korrektur verursacht, dass die Simulationen bei einer niedrigen Dichte starten müssen und dass  $\Delta\rho$  zwischen aufeinanderfolgenden Simulationen klein genug sein muss. Die Dielektrizitätskonstante ist bei kleinen Dichten fast eins und wird bei Verwendung eines feinen  $\Delta\rho$  nicht sehr stark geändert, so dass die Korrektur bei diesem Anfangspunkt unwichtig ist.

# Literaturverzeichnis

- [1] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995)
- [2] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 1989)
- [3] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*, 2. Edition (Academic Press, 1997)
- [4] R. Hentschke, E. M. Aydt, B. Fodi and E. Stöckelmann. *Molekulares Modellieren mit Kraftfeldern* (<http://constanze.materials.uni-wuppertal.de>)
- [5] K. Binder and G. Ciccotti, editors. *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*, volume 49 of Conference Proceedings. (Italian Physical Society, July 1995)
- [6] W. Ouyang and R. Hentschke. From gas-liquid to liquid crystalline phase behavior via anisotropic attraction: A computer simulation study. *The Journal of Chemical Physics*, 127, 164501 (2007)
- [7] C. W. Gear. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Prentice-Hall Series in Automatic Computation, Engelwood Cliffs (1971)
- [8] L. Verlet. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159, 98 (1967)
- [9] L. Verlet. Computer “Experiments” on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions. *Physical Review*, 165, 201 (1968)
- [10] D. Levesque and L. Verlet. Molecular Dynamics and Time Reversibility. *Journal of Statistical Physics*, 72, 519 (1993)
- [11] R. P. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. 1, Chapter 9: “Newton’s Laws of Dynamics”, (Addison-Wesley, 1963)

- 
- [12] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76, 637 (1982)
- [13] M. Born and Th. Von Karman. Über Schwingungen in Raumgittern. *Physikalische Zeitschrift*, 13, 297 (1912)
- [14] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21, 1087 (1953)
- [15] P. Schofield. Computer simulation studies of the liquid state. *Computer Physics Communications*, 5, 17 (1973)
- [16] R. W. Hockney, S. P. Goel and J. W. Eastwood. Quiet high-resolution computer models of a plasma. *Journal of Computational Physics*, 14, 148 (1974)
- [17] F. Kuypers. *Klassische Mechanik* (WILEY-VCH, 2003)
- [18] R. K. Pathria. *Statistical Mechanics* (Pergamon Press, 1972)
- [19] K. Huang. *Statistical Mechanics* (2nd ed.) (John Wiley and Sons, 1987)
- [20] R. Hentschke. *Statistische Mechanik* (Wiley-VCH, 2004)
- [21] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. Dinola, J. R. Haak. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. *Journal of Chemical Physics*, 81, 3684 (1984)
- [22] A. Rahman. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Physical Review*, 136, A405 (1964)
- [23] J. J. Weis and D. Levesque. Ferroelectric phases of dipolar hard sphere. *Physical Review E*, 48, 3728 (1993)
- [24] C. Millot, J. C. Soetens and M. T. C. M. Costa. Static Dielectric Constant of the Polarizable Stockmayer Fluid. Comparison of the Lattice Summation and Reaction Field Methods. *Molecular Simulation*, 18, 367 (1997)
- [25] L. Onsager. Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 58, 1486 (1936)

- 
- [26] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*, 4. Auflage (Walter de Gruyter, 2006)
- [27] H. Frohlich. *Theory of Dielectrics* 2. edition (Clarendon Press, Oxford, 1958)
- [28] J. A. Barker and R. O. Watts. Monte Carlo studies of the dielectric properties of water-like models. *Molecular Physics*, 26, 789 (1973)
- [29] H. L. Friedman. Image approximation to the reaction field. *Molecular Physics*, 29, 1533 (1975)
- [30] J. A. Barker. Reaction field method for polar fluids. *The problem of lang-range forces in the computer simulation of condensed matter* (ed. D. Ceperley). NRCC Workshop Proceedings Vol. 9, pp. 45 (1980)
- [31] F. J. Vesely. N-particle Dynamics of Polarizable Stockmayer-type Molecules. *Journal of Computational Physics*, 24, 361 (1977)
- [32] J. Bartke and R. Hentschke. Dielectric properties and the ferroelectric transition of the Stockmayer-fluid via computer simulation. *Molecular Physics*, 104, 3057 (2006)
- [33] J. Bartke and R. Hentschke. Phase behavior of the Stockmayer fluid via molecular dynamics simulation. *Physical Review E*, 75, 061503 (2007)
- [34] R. Jia and R. Hentschke. Dipolar particles in an external field: Molecular dynamics simulation and mean field theory. *Physical Review E*, 80, 051502 (2009)
- [35] J. Bartke. *Computer Simulation of the Stockmayer Fluid*. (Dissertation, 2008)
- [36] J.G. Kirkwood. The dielectric polarisation of polar liquids. *Journal of Chemical Physics*, 7, 911 (1939)
- [37] M. Mandel and P. Mazur. On the molecular theory of dielectric polarization. *Physica*, 24, 116 (1958)



## 4. Das Stockmayer-System im elektrischen Feld

In diesem Kapitel konzentrieren wir uns auf die Verschiebungen der kritischen Parameter der ST-Flüssigkeiten  $\Delta T_c$  und  $\Delta \rho_c$ , die durch ein äußeres elektrisches Feld verursacht werden. Die Phasenseparationen eines ST-Modells werden schon lange von verschiedenen Forschungsgruppen [1–14] untersucht. Das zunehmende Interesse an dem von äußeren elektrischen Feldern abhängigen Phasenverhalten einer polaren Flüssigkeit ist in den letzten Jahren stark gestiegen. Theoretische [15–24] und experimentelle [25–27] Untersuchungen konzentrieren sich bislang vor allem auf die Einwirkung eines homogenen Felds. Es gibt aber nur relativ wenige Forschungsarbeiten [28–33], welche mit Computer-Simulationen die Verschiebungen der g-l-kritischen Parameter für dipolare Flüssigkeiten untersuchen. Insbesondere betonen die Autoren des Artikels [24] eine scheinbare Widersprüchlichkeit mit anderen theoretischen Arbeiten in Bezug auf das Vorzeichen von  $\Delta T_c$  unter dem Einfluss eines elektrischen Felds. Die oben genannten Experimente mit reinen Flüssigkeiten und binären Mischungen mit niedrigem Molekulargewicht stimmen in Bezug auf die Größe von  $\Delta T_c$  mit der Theorie überein, leider sind allerdings die Vorzeichen der Verschiebungen widersprüchlich zueinander. Die Veränderungen der kritischen Dichten  $\Delta \rho_c$  sind viel kleiner als  $\Delta T_c$ , allerdings werden die Veränderungen von  $\Delta \rho_c$  mit zunehmenden elektrischen Feldstärken deutlicher. Das äußere elektrische Feld wirkt auf dieses Modell, und verändert viele seiner Eigenschaften. Nicht nur der kritische Punkt, sondern beispielsweise auch die dielektrischen Eigenschaften und Wärmekapazitäten werden durch das äußere elektrische Feld beeinflusst. Wir wollen zuerst die Einflüsse der äußeren elektrischen Felder auf die dielektrischen Eigenschaften der ST-Systeme mit verschiedenen Dipolmomenten vorstellen. Zudem werden die Resultate aus den MD-Simulationen mit der MF-Theorie verglichen. Die potentielle Energie des gesamten Systems ist abhängig von der mittleren Dielektrizitätskonstanten des Systems. Deswegen müssen wir damit starten, die richtige dielektrische Struktur zu bestimmen. Danach prüfen wir die Simulationen durch den Vergleich der zweiten Virial-Koeffizienten und der potentiellen Energie aus unseren Simulationen mit der MF-Theorie. Nach Einführung der Maxwell-Konstruktion wollen wir das g-l-Phasenverhalten der ST-Systeme in verschiedenen äußeren elektrischen Feldern betrachten und weiter mit der Landau-Lifshits-Theorie vergleichen. Darüber hinaus werden Wärmekapazität und chemische Potentiale der ST-Systeme vorgestellt.

## 4.1. Eigenschaften der Dielektrizitätskonstanten

Wir betrachten das gesamte Simulationssystem als ein Dielektrikum. Nicht nur das elektrische Feld auf jedes Teilchen, sondern auch die potentielle Energie hängen von der Dielektrizitätskonstanten ab. Außerdem werden die meisten statischen Eigenschaften von der potentiellen Energie des Systems abgeleitet. Daher sind die dielektrischen Eigenschaften des Systems sehr wichtig für die weiteren Untersuchungen.

Seit den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts haben Wissenschaftler großes Interesse an der statischen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  eines polaren Systems. Hierbei sind nicht nur theoretische Forschungen, sondern auch viele Computer-Simulationen durchgeführt worden. Im Jahr 1973 präsentierte Wertheim seine Arbeit [34] über die statische Dielektrizitätskonstante von nicht-polaren Flüssigkeiten mit Hilfe der Graphentheorie und auch in einem statischen elektrischen Feld. Später sind in der Arbeit von Adams und McDonald [35] die dielektrischen Eigenschaften polarer Gittersysteme (mit SC- und FCC-Gitterstrukturen) mit der Ewald-Kornfeld-Summation (EKS) und mit der RFM gezeigt worden. Patey behauptete in seiner Arbeit [36], dass die numerische Lösung der Dielektrizitätskonstanten für ein DHS-System aus einer Integrationstheorie mit Hilfe der linearisierten "hypernetted-chain"-Gleichung (LHNC) [37] größer als die Vorhersage aus der mittleren sphärischen Annäherung (MSA) [38] und der Onsager-Theorie war. Im gleichen Zeitraum veröffentlichte Chandler seine Arbeit [39] über die dielektrischen Eigenschaften der molekularen Flüssigkeit mit einer Cluster-Theorie. Adams und seine Mitarbeiter [40] benutzten eine modifizierte RFM und EKS, um die polare Flüssigkeit zu untersuchen. Wertheim hat 1979 seine Arbeit weiter entwickelt. In seiner Arbeit [41] sind seine Ausdrücke für die Dielektrizitätskonstante der starren polaren und polarisierbaren polare Flüssigkeiten vorgestellt worden. Zu Beginn der 80er Jahre untersuchten Pollock [43], Alder [45], Adams [44] und Caillol [46] die dielektrischen Eigenschaften des ST-Systems mit Computer-Simulationen. In der Arbeit von Sengers und seinen Mitarbeitern [42] ist eine Erweiterung der statischen Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punkts des gl-Phasenübergangs gezeigt worden. Mit Hilfe der Green-Funktion hatte Caillol in seiner Arbeit [47] Formeln für die statischen Dielektrizitätskonstanten der polaren periodischen und hypersphärischen Systeme abgeleitet. Aber leider gibt es nur wenige Arbeiten [48, 49] über die dielektrischen Eigenschaften eines polaren Systems in einem elektrischen Feld mit Computer-Simulation. In der Arbeit von Kusalik [49] sind die verschiedenen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{\perp}$  und eine integrale Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_p$  vorgestellt worden. Auch Ballenegger und Hansen untersuchten in ihrer Arbeit [50] die dielektrischen Eigenschaften einer polaren Flüssigkeit mit metallischen Randbedingungen.

Die Formel für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten in der vorliegenden Arbeit basiert auf der Onsager-Theorie und wird mit Hilfe der Gl. (A.0.16) im Appendix A formuliert. Um die Dielektrizitätskonstante eines polaren Systems mit Computer-Simulationen zu berechnen, benutzen wir in unserem Programm eine einfache Fluktuati-

onsformel (3.9.21). Diese gilt für ein System in einem nicht verschwindenden äußeren elektrischen Feld und ergibt sich als Kombination der Gln. (A.0.13) und (2.2.4) mit Hilfe von  $\vec{M} = \frac{4\pi}{3} r_{cut}^3 \vec{P}$ , wobei mit  $\frac{4\pi}{3} r_{cut}^3$  das Volumen der Abschneidekugel bezeichnet wird. Für den Fall ohne äußeres elektrisches Feld benötigen wir die Formel (3.9.22), die ursprünglich in der Arbeit von Kirkwood [51] diskutiert und später von Mandel und Mazur [52] verfeinert wurde.

Die Arbeit von Bartke [12] zeigt die dielektrischen Eigenschaften der ST-Systeme mit verschiedenen Dipolmomenten, aber ohne äußeres elektrisches Feld. Diese Arbeit vernachlässigt den Korrekturterm (3.10.17) für den Druck aufgrund der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Dichte. Nach unseren Erfahrungen ist diese Korrektur nicht wichtig für den Fall ohne äußeres elektrisches Feld oder ohne ferroelektrische Ordnung im System. Die Ergebnisse mit oder ohne diesen Korrekturterm verändern sich für ein solches System kaum. Die Korrektur für den Druck muss aber berücksichtigt werden, wenn ein äußeres elektrisches Feld in der Simulation auftaucht, oder wenn man die Eigenschaften der ferroelektrischen Phase des Systems untersuchen will. Wie die Autoren in der Arbeit [12] gezeigt haben, ist die Dielektrizitätskonstante proportional zu der Systemtemperatur und dem Dipolmoment. Bei höheren Temperaturen konvergiert die Dielektrizitätskonstante gegen Eins. Bei einer Verdopplung des Dipolmoments nimmt diese Eigenschaft des Simulationssystems stark zu. Dies geschieht sogar mit einem Faktor Zehn oder höher. In der Abbildung 2 ihrer Arbeit bestätigen die Autoren, dass die numerische Lösung der Onsager-Theorie mit den Ergebnissen der Fluktuationsformel sehr gut übereinstimmen, falls  $T/(\rho\mu^2) > 1$  ist. Diese Übereinstimmung bestätigt ebenfalls, dass die Onsager-Theorie in unserem zu erforschenden Bereich (also in der Nähe von dem g-l-Phasenkoexistenzgebiet und mit einem nicht starken Dipolmoment) eine sehr gute Formulierung für die DD-Wechselwirkung in einem einfachen ST-System ist.

Wir gehen von dieser Grundlage aus und simulieren das ST-System in einem äußeren elektrischen Feld. Hierbei verwenden wir den Korrekturterm für den Systemdruck. Beispielsweise illustrieren wir in der Abbildung 4.1 die aus der Onsager-Theorie bestimmten Dielektrizitätskonstanten als Funktion des äußeren elektrischen Felds  $\vec{E}^{ext}$ . Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  nimmt mit der Temperatur  $T$  bei  $E^{ext} = 0$  stark ab. Aber der Unterschied  $\Delta\epsilon$  zwischen zwei Temperaturen ist kleiner, wenn  $E^{ext}$  größer Null ist, da  $\epsilon$  auch abhängig vom äußeren elektrischen Feld ist und bei niedrigerer Temperatur stärker absinkt als bei höherer Temperatur. Die Dielektrizitätskonstante konvergiert auch bei großem äußeren elektrischen Feld gegen Eins. Da die Dielektrizitätskonstante des Systems mit  $\mu = 1$  ohne  $\vec{E}^{ext}$ -Feld kleiner als die mit  $\mu = 2$  bei gleicher Temperatur ist, ist die Absenkung von  $\epsilon(\mu = 2)$  mit zunehmenden  $E^{ext}$  schneller als die von  $\epsilon(\mu = 1)$ . Man kann in dieser Abbildung auch eine flache Region auf jeder Kurve bei kleinem  $\vec{E}^{ext}$ -Feld finden. D.h.,  $\epsilon$  verändert sich anfangs sehr langsam und fast unabhängig vom äußeren Feld.

Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten vom  $\vec{E}^{(\infty)}$ -Feld wird in der Abbildung 4.2 gezeigt. Die Temperaturen und Dichten sind in der Nähe der kritischen Parameter der

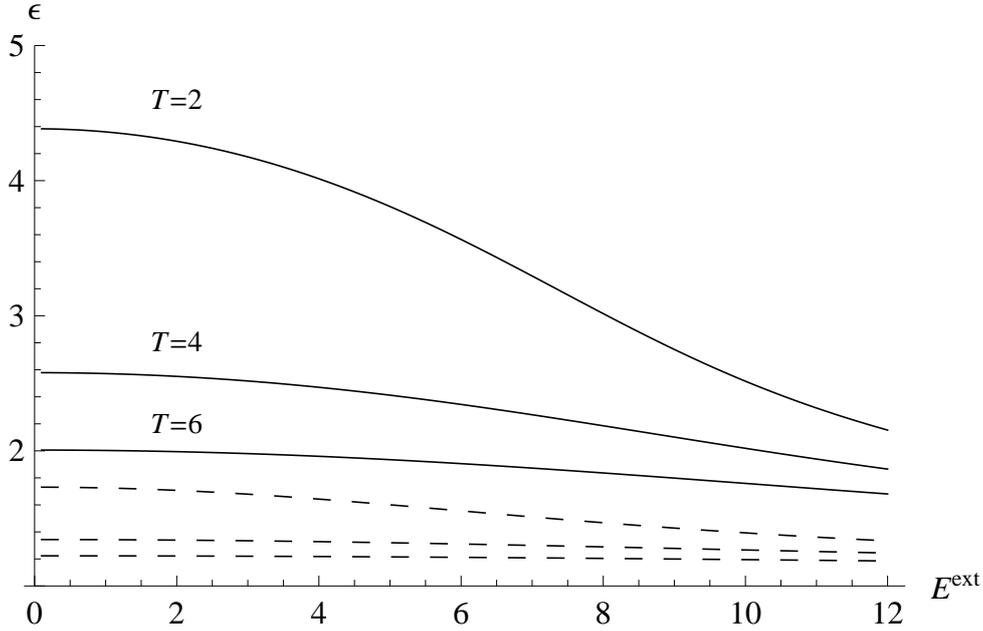


Abbildung 4.1.: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  aus unserer MF-Theorie mit Gl. (A.0.16) vom äußeren elektrischen Feld  $E^{ext}$ . Durchgezogene Linien:  $\rho = 0.3$ ,  $\mu = 2$ ,  $\alpha = 0$ ,  $T = 2, 4, 6$ . Gestrichelte Linien:  $\rho = 0.3$ ,  $\mu = 1$ ,  $\alpha = 0$ ,  $T = 2, 4, 6$  (jeweils von oben nach unten).

Systeme mit  $\mu = 0.5$  und  $\mu = 1.0$  ohne äußeres Feld. Offensichtlich ist  $\epsilon$  eines Systems im  $\vec{E}^{(\infty)}$ -Feld niedriger als im  $\vec{E}^{ext}$ -Feld. Aber bei großen äußeren elektrischen Feldern liegen die beiden Kurven wieder zusammen. Bevor es zu der Konvergenz kommt, ist zu beobachten, dass für größere  $\mu$  auch der Unterschied der Dielektrizitätskonstanten jeweils im  $\vec{E}^{(\infty)}$ - und  $\vec{E}^{ext}$ -Feld bei gleicher Feldstärke größer ist. Die Ergebnisse aus den Simulationen, die mit der MF-Theorie sehr gut übereinstimmen, sind auch in der Abbildung aufgetragen. Wir können dort sehen, dass die beiden Kurven für  $\epsilon(\vec{E}^{(\infty)})$  und  $\epsilon(\vec{E}^{ext})$  bei  $E > 50$  gegen den Vakuumswert konvergieren.

In der Abbildung 4.3 bezeichnen die geraden Linien die Funktionen  $\epsilon(\rho)$  aus der MF-Theorie mit verschiedenen Felderstärken  $E^{ext}$ . Die Simulationsergebnisse werden als Symbole in der Abbildung aufgetragen. Die beiden Ergebnisse der MF-Theorie und den Simulationen stimmen wieder sehr gut überein. Die Neigungen der drei Linien mit  $E^{ext} = 0, 1, 2$  unterscheiden sich kaum, da dieser Bereich der Feldstärke in der flachen Region liegt. Die große Feldstärke verursacht eine deutliche Verringerung dieser Neigung. Aber wir konzentrieren uns in der vorliegenden Arbeit nur auf ein Gebiet mit relativ schwacher Feldstärke, weil ein zu großes äußeres Feld häufig eine Inhomogenität im ST-System verursacht. Die Einwirkung des  $\vec{E}^{(\infty)}$ -Felds auf die Funktion der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  gegen die Dichte  $\rho$  ist ähnlich wie die des  $\vec{E}^{ext}$ -Felds.

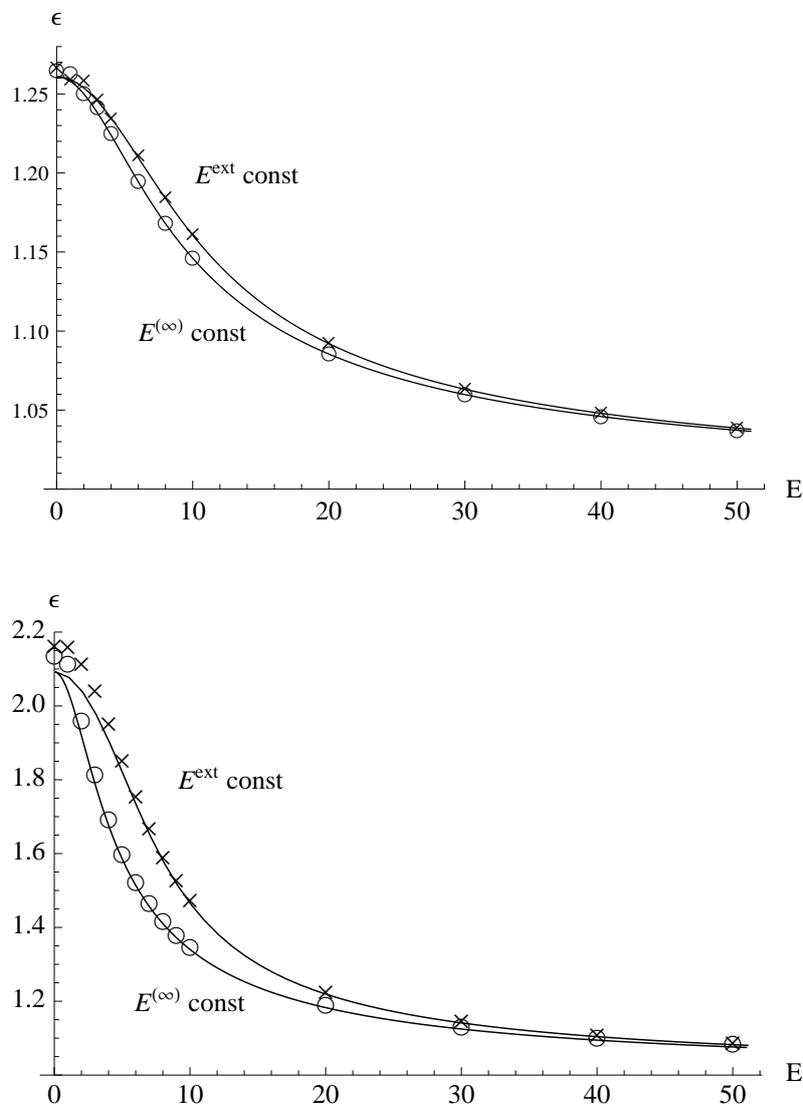


Abbildung 4.2.: Elektrostatische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  gegen die Feldstärke  $E$ . Oberes Bild:  $\mu = 0.5$ ,  $T = 1.35$ ,  $\rho = 0.3132$ ; Unteres Bild:  $\mu = 1.0$ ,  $T = 1.45$ ,  $\rho = 0.3123$ . Die durchgezogenen Linien wurden mittels MF-Theorie berechnet. Die Symbole sind Simulationenswerte. Kreuze: für  $E = E^{ext}$ ; Kreise: für  $E = E^{(\infty)}$ . Zusätzlich wird  $\epsilon$  für  $E = 0$  mit Gl. (A.0.17) bzw. Gl. (9) in Ref. [12] ausgerechnet.

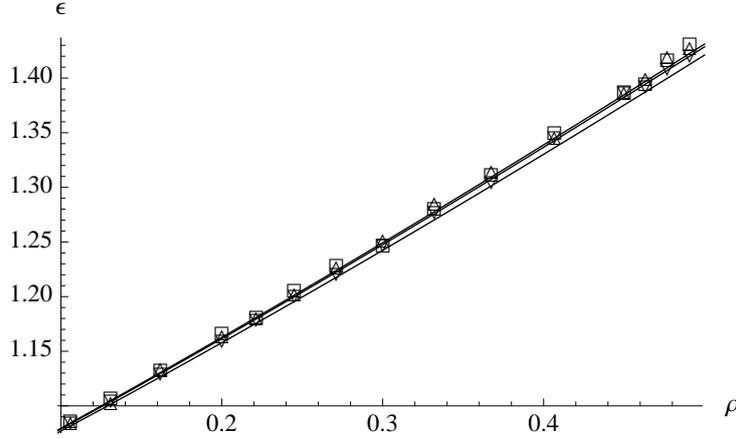


Abbildung 4.3.: Die statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  gegen die Zahlendichte eines Systems  $\rho$  mit  $\mu = 0.5$  bei  $T = 1.35$ . Symbole: Simulationsergebnisse (Quadrat:  $E^{ext} = 0$ ; Nach oben zeigende Dreiecke:  $E^{ext} = 1$ ; Nach unten zeigende Dreiecke:  $E^{ext} = 2$ ). Linien: Numerische Lösungen der MF-Theorie (A.0.16) mit  $E^{ext} = 0, 1, 2$  von oben nach unten.

## 4.2. Vergleich mit dem zweiten Virial-Koeffizienten

Aufgrund der DD-Wechselwirkung und des äußeren elektrischen Felds ist das dipolare System sehr kompliziert. Daher wollen wir es nun genauer behandeln. Nach der Programmierung überprüfen wir deswegen gründlich das gesamte System. Um die Genauigkeit unseres System zu garantieren, vergleichen wir die Simulationsergebnisse mit den analytischen Ergebnissen aus der Virialentwicklung zweiter Ordnung.

In der Gasphase mit kleiner Dichte kann der Systemdruck  $P$  durch eine Virialentwicklung nach der Dichte dargestellt werden:

$$P = T\rho \left( 1 + B_2(T, \mu, E, \alpha) \rho + B_3(T, \mu, E, \alpha) \rho^2 + \dots \right), \quad (4.2.1)$$

wobei  $B_2$  und  $B_3$  die sogenannten zweiten und dritten Virial-Koeffizienten sind. Der zweite Virial-Koeffizient  $B_2$  ist durch die Zustandssumme für zwei Teilchen bestimmt und  $B_3$  entspricht der Dreiteilchen-Wechselwirkung. In der gesamten Arbeit simulieren wir polare Systeme mit Modellen, welche durch Paar-Wechselwirkungen beschrieben werden. Daher betrachten wir nur den zweiten Virial-Koeffizienten  $B_2$  bei kleiner Dichte. In der klassischen Näherung kann der zweite Virial-Koeffizient  $B_2$  durch

$$B_2 = b - \frac{a}{T} \quad (4.2.2)$$

dargestellt werden, wobei  $a$  und  $b$  Materialkonstanten sind.

Der zweite Virial-Koeffizient  $B_2$  kann durch folgende Integration:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int \frac{d\Omega_i d\Omega_j}{(4\pi)^2} f(\Omega_i) f(\Omega_j) \int d^3r \left( \exp \left[ -\frac{U_{pST}}{T} \right] - 1 \right) \quad (4.2.3)$$

bestimmt werden, wobei  $\Omega_i$  das Winkelvolumen  $d\varphi_i d\theta_i \sin\theta_i$  bezeichnet und  $f(\Omega_i)$  die Orientierungsdichtefunktion des Dipols mit  $\int d\Omega f = 4\pi$ . Die Herleitung der Gl. (4.2.3) kann im Appendix der Arbeit von Bartke [13] oder den meisten Büchern der Statistischen Mechanik (z.B. [57–59]) gefunden werden.  $U_{pST}$  ist die gesamte potentielle Energie eines pST-Systems. Obwohl wir in diesem Kapitel nur das ST-System diskutieren werden, versuchen wir hier immer noch eine allgemeine Formel für  $B_2$  mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$  herzuleiten.

Um die ganze Herleitung zu vereinfachen, nehmen wir zuerst an, dass unser System in einem sehr großen  $\vec{E}^{ext}$ - oder  $\vec{E}^{(\infty)}$ -Feld lokalisiert ist. Damit folgt  $\epsilon \rightarrow 1$ , so wie wir es im letzten Abschnitt diskutiert haben. D.h., der Vorfaktor  $g$  verschwindet und die zwei äußeren elektrischen Felder sind nicht mehr unterscheidbar. Also gilt in dieser Situation  $\vec{E}^{ext} = \vec{E}^{(\infty)} = \vec{E}$ . Das gesamte Dipolmoment auf das  $i$ -te und  $j$ -te Teilchen ist jetzt

$$\vec{m}_i = \vec{\mu}_i + \alpha \mathbf{T}_{ij} \vec{m}_j + \alpha \vec{E} \quad (4.2.4)$$

$$\vec{m}_j = \vec{\mu}_j + \alpha \mathbf{T}_{ij} \vec{m}_i + \alpha \vec{E}. \quad (4.2.5)$$

Aus der Kombination der obigen beiden Formeln erhält man eine neue Formel für das Dipolmoment auf das  $i$ -te Teilchen:

$$\vec{m}_i = (1 - \alpha^2 \mathbf{T}_{ij}^2)^{-1} \vec{\mu}_i + (1 - \alpha^2 \mathbf{T}_{ij}^2)^{-1} \alpha \mathbf{T}_{ij} \vec{\mu}_j + \alpha (1 - \alpha \mathbf{T})^{-1} \vec{E}, \quad (4.2.6)$$

die unabhängig von  $\vec{m}_j$  ist.

Wie wir bereits eingeführt haben, kann die potentielle Energie eines pST-Systems als  $U_{pST} = U_{LJ} + U_{DD}$  geschrieben werden. Die elektrische potentielle Energie ist durch Gl. (4.2.7) gegeben und schon einfacher als Gl. (2.1.18).

$$U_{DD} = -\frac{1}{2} \vec{m}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \vec{m}_j + \frac{1}{2} \frac{\vec{p}^2}{\alpha} - \vec{m}_i \cdot \vec{E} \quad (4.2.7)$$

$$\begin{aligned} &\approx -\frac{1}{2} \left[ \vec{\mu}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \vec{\mu}_j + \alpha \vec{\mu}_i \cdot \mathbf{T}_{ij}^2 \vec{\mu}_i + \vec{\mu}_i \cdot \alpha \mathbf{T}_{ij} \vec{E} + \alpha \vec{E} \cdot \mathbf{T}_{ij} \vec{\mu}_j \right] \\ &\quad - \vec{\mu}_i \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \alpha \vec{E}^2 + \mathcal{O}(\alpha^2) \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

Nach Einsetzen der Gl. (4.2.6) in (4.2.7) erhalten wir die Formel (4.2.8) für die elektrische potentielle Energie des pST-Systems in einem großen äußeren Feld. Die potentielle Energie kann auch in zwei Teile  $u_{ij}$  und  $u_i$  zerlegt werden, wobei  $u_{ij}$  abhängig von  $r_{ij}$  ist und  $u_i$

nicht. Deswegen kann man die Exponentialfunktion auf folgende Weise

$$\exp\left[-\frac{U_{pST}}{T}\right] = \exp\left[-\frac{1}{T}\left(\sum_{i<j} u_{ij} + \sum_i u_i\right)\right] \quad (4.2.9)$$

$$= \prod_{i<j} (1 + \phi_{ij}) \prod_i \exp\left[-\frac{u_i}{T}\right] \quad (4.2.10)$$

umschreiben, wobei  $\phi_{ij}$  als  $\exp\left[-\frac{u_{ij}}{T}\right] - 1$  definiert ist. Die Integration des Teilchens  $u_i$  ist einfach, weil sie nur von den Raumwinkeln abhängt.

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} d\Omega_i \exp\left[-\frac{u_i}{T}\right] &= \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} d\Omega_i \exp\left[-\frac{1}{T}\left(\vec{\mu}_i + \frac{\alpha}{2}\vec{E}\right) \cdot \vec{E}\right] \\ &= \frac{\sinh(\mu E/T)}{\mu E/T} \exp\left[\frac{\alpha E^2}{2T}\right] \end{aligned} \quad (4.2.11)$$

Wir definieren eine neue Funktion:

$$\mathcal{K}_j \equiv -2\pi \int_0^{\infty} dr \exp\left[-\frac{u_{LJ}}{T}\right] r^{2-j}. \quad (4.2.12)$$

Nach den Annahmen:  $\frac{\mu E}{T}$  groß aber  $\frac{\mu^2}{Tr^3}$  klein, kombinieren wir (4.2.3), (4.2.8), (4.2.10) und (4.2.11) und erhalten die Formel

$$\begin{aligned} B_2(T, \mu, E, \alpha) &\approx B_{2,LJ} + \frac{2\mu^4}{5T^2} \left(1 - \frac{T}{\mu E}\right) \mathcal{K}_6 + \frac{8\alpha E\mu^3}{5T^2} \left(1 - \frac{T}{\mu E}\right) \mathcal{K}_6 \\ &\quad + 2\frac{\alpha\mu^2}{T} \left(1 - \frac{T}{\mu E}\right) \mathcal{K}_6 \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

$$\approx B_{2,\alpha=0} + 2\alpha\mu^2 \left(\frac{4\mu E}{5T^2} + \frac{1}{T}\right) \left(1 - \frac{T}{\mu E}\right) \mathcal{K}_6 \quad (4.2.14)$$

für ein pST-System mit  $\mu_i = \mu_j = \mu$  im großen äußeren elektrischen Feld. In der obigen Formel steht der Term  $B_2^{LJ}$  für den zweiten Virial-Koeffizient des LJ-Systems. Für ein ST-System, also  $\alpha = 0$ , verschwinden die letzten zwei Terme. Darin kann  $\mathcal{K}_6$  nach der Definition von (4.2.12) durch

$$\mathcal{K}_6 = -\frac{\pi^2}{6\sqrt{2}} e^{\frac{1}{2T}} \left[ I_{-\frac{1}{4}}\left(\frac{1}{2T}\right) + I_{\frac{1}{4}}\left(\frac{1}{2T}\right) \right] \quad (4.2.15)$$

formuliert werden, wobei  $I_{-\frac{1}{4}}(x)$  die modifizierte Bessel-Funktion mit  $I$ -Typ ist und analog zu  $I_{\frac{1}{4}}(x)$ .

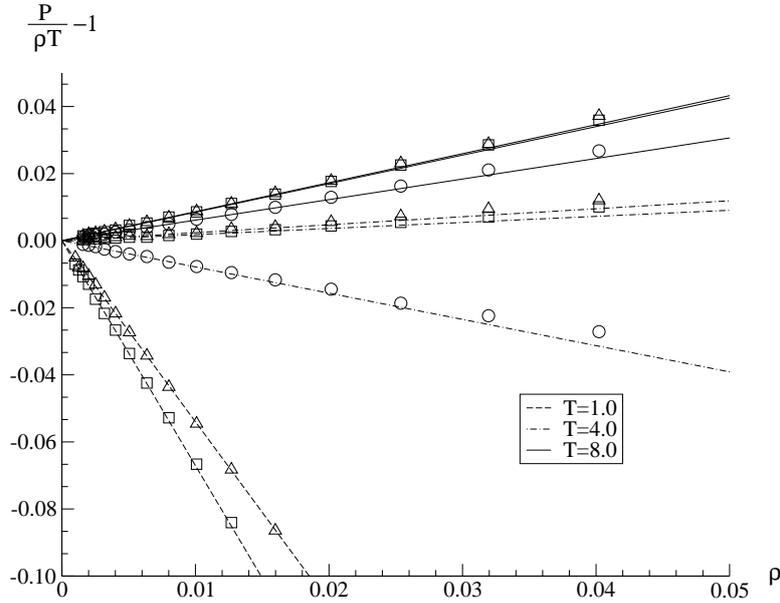


Abbildung 4.4.:  $\frac{P}{\rho T} - 1$  der ST-Systeme als Funktion der Dichte im dünnen Gasbereich mit  $\vec{E}_i^{ext} = 0$ . Die Symbole bezeichnen die Simulationsergebnisse. Kreise:  $\mu = 2.0$ ; Quadrate:  $\mu = 1.0$ ; Dreiecke:  $\mu = 0.5$ . Die Linien ergeben sich aus der Virialentwicklung zweiter Ordnung. Durchgezogene Linien:  $T = 8.0$ ; Strichpunktlinien:  $T = 4.0$ ; Gestrichelte Linien:  $T = 1.0$ .

In dem Fall eines pST-Systems ohne äußerem Feld, also  $E = 0$  und  $\alpha \neq 0$ , gilt für den zweiten Virial-Koeffizienten:

$$\begin{aligned}
 B_2(T, \mu) &= B_{2,LJ} + \frac{\mu^4}{3T^2} \mathcal{K}_1 + \frac{\mu^8}{25T^4} \mathcal{K}_2 + \dots \\
 &+ \alpha \left( \frac{2\mu^2}{T} \mathcal{K}_1 + \frac{4\mu^6}{5T^3} \mathcal{K}_2 + \dots \right) \\
 &+ \alpha^2 \left( \frac{21\mu^4}{5T^2} \mathcal{K}_2 + \frac{836\mu^8}{525T^4} \mathcal{K}_3 \right) + \mathcal{O}(\alpha^3).
 \end{aligned} \tag{4.2.16}$$

Herleitungsdetails für die Formel (4.2.16) sind in der Dissertation von Bartke [60] oder dem Appendix des Artikels [13] zu finden.

Die Virialentwicklung kann helfen, die Richtigkeit unseres Programms zu testen. Dafür werden die Simulationsergebnisse  $\frac{P}{\rho T} - 1$  mit den, mittels dem zweiten Virial-Koeffizienten und Gl. (4.2.1) berechneten, Werten, für dünne Gasphasen verglichen. In der Abbildung 4.4 werden die Ergebnisse für zwei typische ST-Systeme mit  $\mu = 0.5, 1.0$  ohne äußeres elektrisches Feld bei  $T = 1.0, 4.0$  und sogar  $8.0$  gezeigt. Daran kann gesehen werden, dass die Virialentwicklung zweiter Ordnung ST-Systeme mit geringer Dichte sehr gut beschreiben kann. Die Steigungen der geraden Linien in Abbildung 4.4 sind die zweiten

Virial-Koeffizienten für bestimmte Systeme unter ihren thermischen Bedingungen. Die zweiten Virial-Koeffizienten für ST-Systeme mit  $\mu = 0.5, 1.0, 2.0$  werden explizit als Funktion der Temperatur in der Abbildung 4.5 gezeigt. Das obere Bild zeigt den Fall ohne äußeres Feld. Die Symbole sind unsere Simulationsergebnisse. Die durchgezogenen Linien werden nach Gl. (4.2.16) mit  $\alpha = 0$  ausgerechnet. Zum Vergleich sind die schwarzen Punkte, welche die mit Gl. (4.2.13) und  $E = 100$  bestimmten zweiten Virial-Koeffizienten für die Fälle  $E_i^{ext} \neq 0$  sind, aufgetragen. Offensichtlich gibt es zwischen diesen bei hoher Temperatur keinen großen Unterschied. Im unteren Bild der Abbildung 4.5 werden die Daten für die gleichen Systeme jedoch in einem großen äußeren elektrischen Feld mit  $E = 100$  illustriert. Die Simulationsergebnisse liegen weit entfernt von den Linien aus der Gl. (4.2.13). Nur bei hoher Temperatur stimmt die Simulation für das System mit einem kleinen Dipolmoment, also  $\mu = 0.5$ , mit der Theorie überein. D.h., die reinen Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen können die Systeme im starken äußeren Feld nicht gut genug beschreiben. Daher muss man sich in diesem Fall mit der Virialentwicklung dritter Ordnung beschäftigen. Nach der Virial-Approximation (4.2.1) und Gl. (4.2.13) erhält man  $\Delta P = T\rho^2(B_2^{LJ}(T) - B_2(T, \mu, E, \alpha))$ . In der Abbildung 4.6 sind die Simulationsergebnisse für  $P_{LJ} - P_{ST}$  im Feld  $E^{(\infty)} = 100$  und die berechneten zweiten Virial-Koeffizienten zu finden. Bis auf eine geringe Streuung der Simulationsergebnisse für kleine Dipolmomente  $\mu = 0.5$ , bestätigt die Virialentwicklung zweiter Ordnung unsere Simulationen.

### 4.3. Dipol-Dipol-potentielle Energie

Die mittlere DD-Wechselwirkung  $\langle u_{DD} \rangle$  eines ST-Systems kann im Rahmen unserer MF-Theorie, durch die Integration ihres Orientierungsmittelwerts  $\langle u_{DD} \rangle_{orient}$  bei niedriger Dichte nach einem schwachen oder einem starken  $\vec{E}^{ext}$ -Feld, näherungsweise abgeleitet werden. Die Beiträge der miteinander wechselwirkenden Dipole in einem schwachen äußeren elektrischen Feld  $\vec{E}^{ext}$  von  $\langle u_{DD} \rangle$  lauten:

$$\begin{aligned} \langle u_{DD} \rangle &\approx \frac{\rho}{2} 4\pi \int_{r>r_{cut}} dr r^2 \langle u_{DD} \rangle_{orient} \\ &\approx -\frac{4\pi\rho}{9} \frac{\mu^4}{T r_{cut}^3} \left[ 1 + \frac{1}{1125} \left( \frac{\mu E^{ext}}{T} \right)^4 \right], \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

wobei  $u_{DD}$  durch (A.0.4) definiert ist.  $r_{cut}$  ist hier der Radius des Hohlraums für ein einzelnes Teilchen. Der Orientierungsmittelwert einer Größe  $f$  ist durch die Integration über alle Euler-Winkel gegeben. D.h.,

$$\langle f \rangle_{orient} = \frac{1}{8\pi^2} \int_{V_\Omega} d\Omega f(\Omega), \quad (4.3.2)$$

wobei  $d\Omega = \sin\beta d\alpha d\beta d\gamma$  gilt und  $V_\Omega = \{0 \leq \alpha \leq 2\pi, 0 \leq \beta \leq \pi, 0 \leq \gamma \leq 2\pi\}$  das Winkelvolumen der Integration ist.

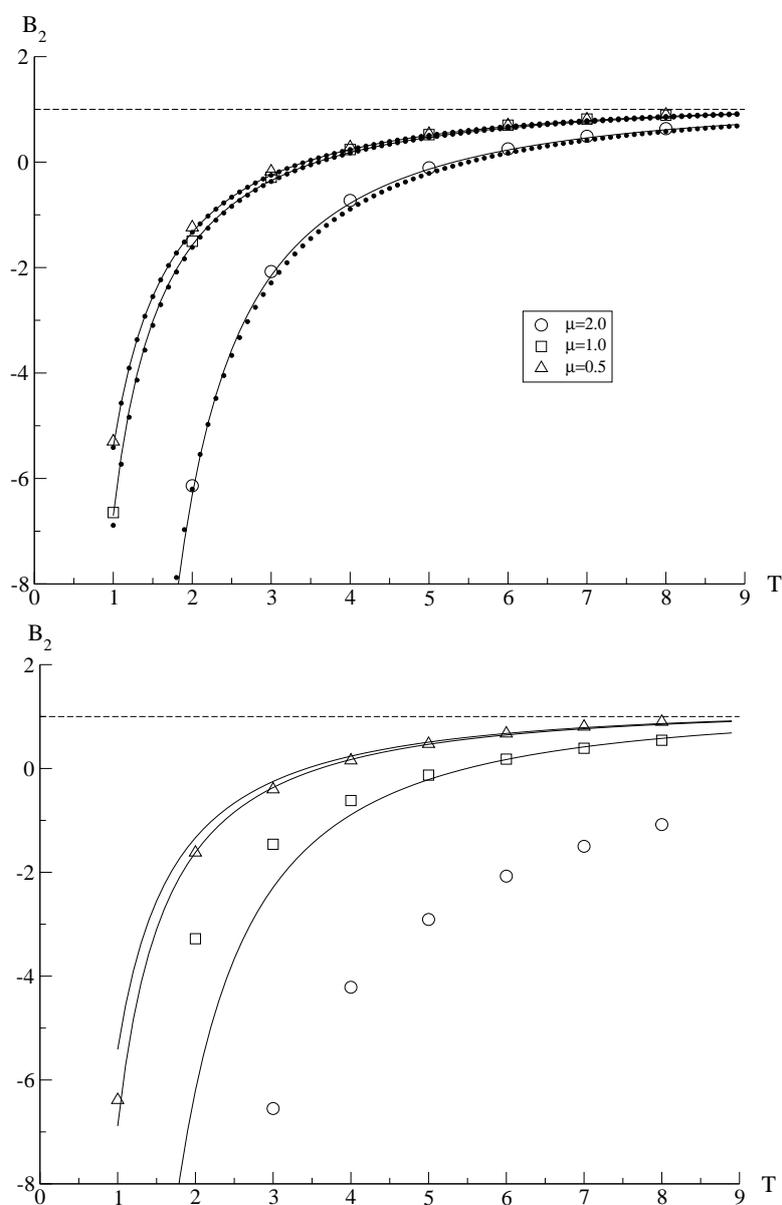


Abbildung 4.5.: Oberes Bild: Zweite Virial-Koeffizienten ohne den Einfluss des äußeren elektrischen Feld als Funktionen der Temperatur. Symbole: Simulationsergebnisse; Linien: Ergebnisse aus Gl. (4.2.16) mit  $E^{ext} = 0$ ; Schwarze Punkte: Ergebnisse aus Gl. (4.2.13) mit  $E = 100$ . Unteres Bild: Zweite Virial-Koeffizienten mit einem äußeren elektrischen Feld  $E = 100$  als Funktionen der Temperatur. Symbole: Simulationsergebnisse mit  $E^{(\infty)} = 100$ ; Linien: Ergebnisse aus Gl. (4.2.13) mit  $E = 100$ . Die ST-Systeme in den beiden Bildern sind gleich:  $\mu = 0.5$  (Kreise),  $\mu = 1.0$  (Quadrate) und  $\mu = 2.0$  (Dreiecke).

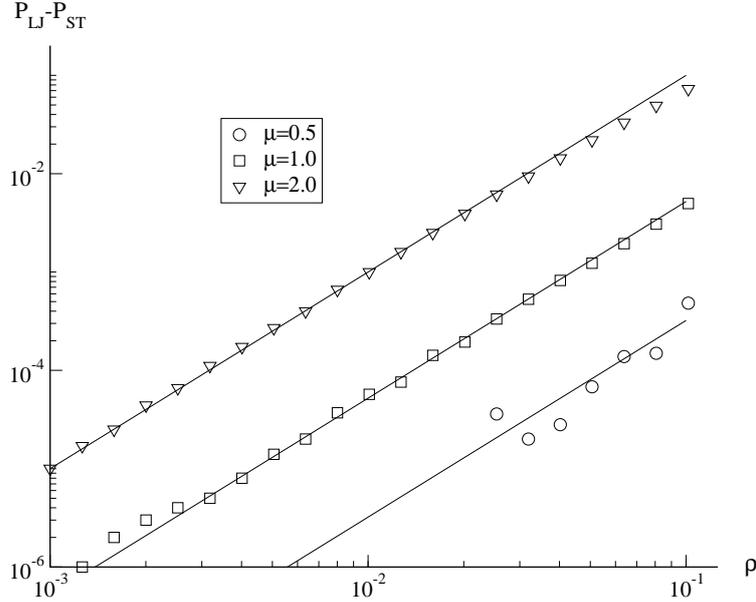


Abbildung 4.6.:  $P_{LJ} - P_{ST}$  der ST-Systeme im Feld  $E^{(\infty)} = 100$  gegen die Dichte. Symbole: Simulationsergebnisse; Linien: Ergebnisse der Berechnung der zweiten Virial-Koeffizienten nach der Gl. (4.2.13). Kreise:  $\mu = 0.5$ ; Quadrate:  $\mu = 1.0$ ; Dreiecke:  $\mu = 2.0$ .

Analog erhält man die Formel für ein großes  $E^{ext}$ :

$$\langle u_{DD} \rangle \approx -\frac{8\pi\rho}{15} \frac{\mu^4}{Tr_{cut}^3} \left[ 1 - \left( \frac{T}{\mu E^{ext}} \right)^4 \right]. \quad (4.3.3)$$

In der Abbildung 4.7 sind die durchschnittlichen simulierten DD-Wechselwirkungen für  $\mu = 0.5$  mit niedrigen Systemdichten abgebildet. Die Simulationen wurden bei einer hohen Temperatur  $T = 10$  durchgeführt. Die analytischen Ergebnisse der beiden Annäherungsformeln (4.3.1) und (4.3.3) werden ebenfalls in der Abbildung 4.7 illustriert. Für große Dichten sind die obigen Annahmen nicht mehr gültig und die Form der  $\langle u_{DD} \rangle$  weicht schnell von den obigen Annahmengesetzen ab. Diese starke Abweichung erklärt die Überschätzung des zweiten Virial-Koeffizients  $B_2$  in unserer analytischen Formel (4.2.13) in einem großen  $E^{ext}$ -Feld.

Analog dazu tragen wir die Simulationsergebnisse für  $\langle u_{DD} \rangle$  bei größeren Systemdichten in der Abbildung 4.8 auf und vergleichen sie mit den analytischen Daten aus dem ersten Term der Gl. (A.0.6). Qualitativ stimmt die Onsager-Theorie mit der Simulation überein. Aber wenn wir die Abbildung genauer betrachten, finden wir, mit größer werdendem  $E^{ext}$ -Feld, eine wachsende Abweichung der Simulation vom Onsager-Modell.

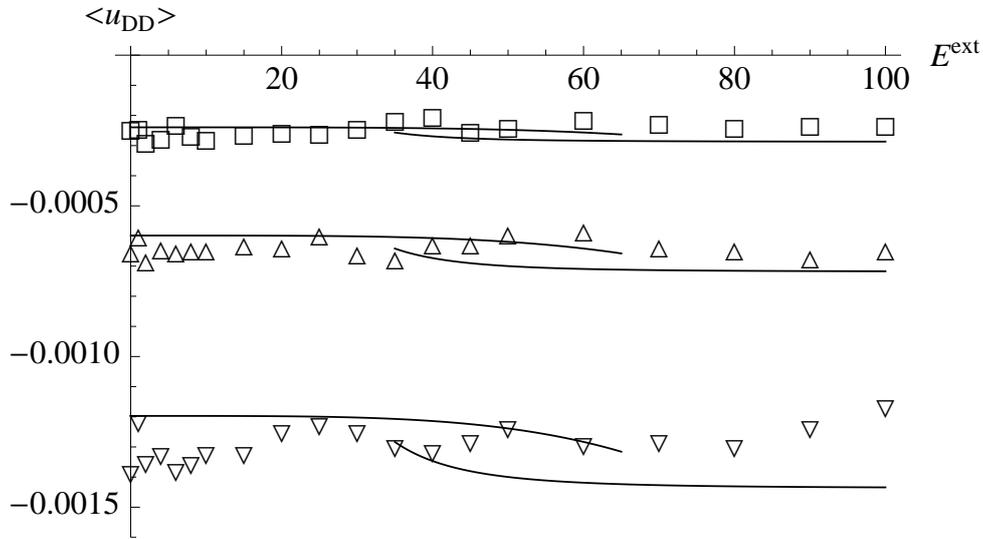


Abbildung 4.7.: Die mittlere DD-potentielle Energie  $\langle u_{DD} \rangle$  des ST-Systems mit  $\mu = 0.5$  als Funktion von  $E^{ext}$  bei hoher Temperatur  $T = 10$ . Symbole: Simulationsergebnisse (Quadrate:  $\rho = 0.02$ ; nach oben zeigende Dreiecke:  $\rho = 0.05$ ; nach unten zeigende Dreiecke:  $\rho = 0.1$ ). Linien: analytisch bestimmte Näherungen nach Gln. (4.3.1) und (4.3.3) mit  $r_{cut} = 0.9$ .

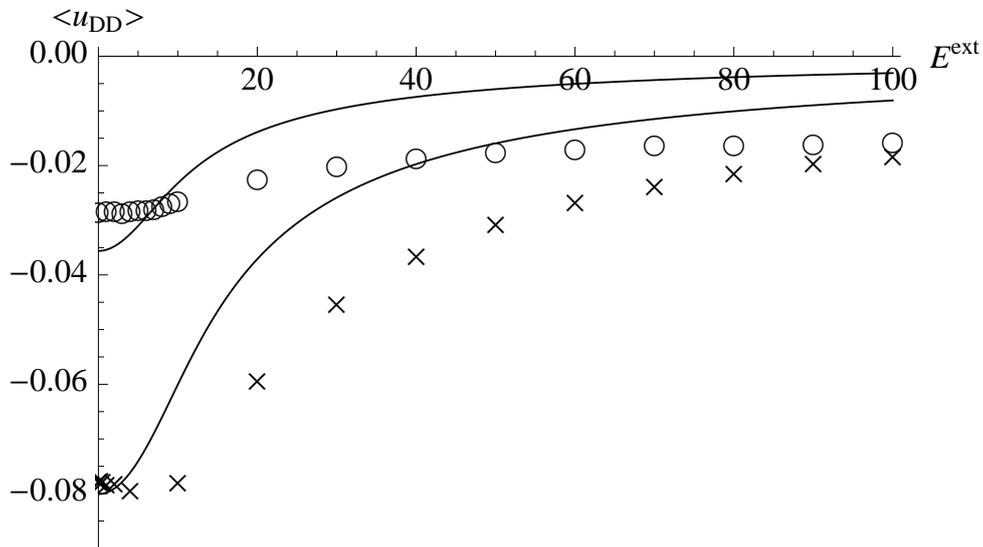


Abbildung 4.8.: Die mittlere DD-potentielle Energie  $\langle u_{DD} \rangle$  des ST-Systems mit  $\mu = 0.5$  als Funktion von  $E^{ext}$ . Offene Kreise: Simulation bei  $\rho = 0.308$  und  $T = 1.351$ ; Kreuze: Simulation bei  $\rho = 0.8$  und  $T = 1.332$ ; Linien: entsprechende Ergebnisse aus der Mean-Field-Theorie nach dem ersten Term der Gl. (A.0.6) mit  $r_{cut} = 0.8$ .

## 4.4. Bestimmung des chemischen Potentials mit der Widom-Methode

Die sogenannte *test particle insertion*-Methode ist ein statistischer thermodynamischer Ansatz für die Berechnung der Eigenschaften des Materials oder der Mischung. Diese Methode ist mit dem Namen von Benjamin Widom benannt, der 1963 diese Methode zuerst vorgeschlagen hat [71]. Die Widom Insertion-Methode liefert statt der freien Energie des Systems direkt das chemische Potential. In der Simulation wird ein zusätzliches Teilchen an einer zufälligen Stelle in das System eingesetzt. Nach der Bestimmung der Energieänderung durch das Einsetzen wird das Teilchen wieder entfernt. Durch die zahlreichen Wiederholungen dieses Vorgangs an verschiedenen Stellen kann das chemische Potential eines Teilchens in einem beliebigen System gemessen werden. In diesem Abschnitt wird diese Methode am Beispiel des chemischen Potentials eines einkomponentigen ST-Systems im kanonischen Ensemble beschrieben und diskutiert. Das chemische Potential  $\mu$  in einem einkomponentigen System kann gemäß der Gleichung

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_{id} + \mu_{ex} \\ &= -k_B T \ln \left[ \frac{V}{N \Lambda_T^3} \right] - k_B T \ln \left\langle \frac{1}{8\pi^2 V} \int_V d^3 r \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \times \right. \\ &\quad \left. \int_0^{2\pi} d\psi \exp \left[ -\frac{\Delta u(\vec{r}, \phi, \theta, \psi)}{k_B T} \right] \right\rangle_N \end{aligned} \quad (4.4.1)$$

berechnet werden, wobei der Term  $\mu_{id}$  das chemische Potential des idealen Systems ist, d.h., ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Der zweite Term  $\mu_{ex}$  ist der interessante Wechselwirkungsbeitrag. Darin ist die Größe  $\Delta u(\vec{r}, \phi, \theta, \psi)$  die potentielle Energie eines hypothetischen Teilchens am Ort  $\vec{r}$  im System mit der Orientierung durch die Euler-Winkel  $\phi, \theta, \psi$ . Die  $\vec{r}$  sind dabei per Zufallszahlengenerator gleichverteilt-erzeugte Orte im Integrationsvolumen  $V$ . Offensichtlich sollte die Zahl der Einsetzungspositionen genügend groß sein, um  $V$  ausreichend abzudecken. Die Integration über die Euler-Winkel wird durch den Faktor  $8\pi^2$  vorgenommen, während bei der Winkelintegration ein Faktor  $\sin \theta$  aufgrund der Jacobi-Matrix berücksichtigt werden muss.  $\langle \dots \rangle_N$  bezeichnet die Mittelung des kanonischen Ensembles über den Konfigurationsraum des N-Teilchensystems.

Für  $\mu_{ex}$  erhalten wir somit

$$\begin{aligned} \mu_{ex} &\approx -k_B T \ln \left\langle \frac{1}{ML} \sum_{i,j=1}^{M,L} \sqrt{1 - e_{j,z}^2} \exp \left[ -\frac{\Delta U_{N+1}(\vec{r}_i, \vec{e}_j)}{k_B T} \right] \right\rangle_N \\ &\approx -k_B T \ln \left[ \frac{1}{KML} \sum_{k,i,j=1}^{K,M,L} \sqrt{1 - e_{j,z}^2} \exp \left[ -\frac{\Delta U_{N+1}^{(k)}(\vec{r}_i, \vec{e}_j)}{k_B T} \right] \right], \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

wobei  $M$  die Anzahl der Einsetzpositionen  $\vec{r}_i$  in der berücksichtigten Konfiguration ist,  $L$  die Anzahl der zufälligen Orientierungen  $\vec{e}_j$  des virtuellen ST-Teilchens und  $e_{j,z}$  die z-

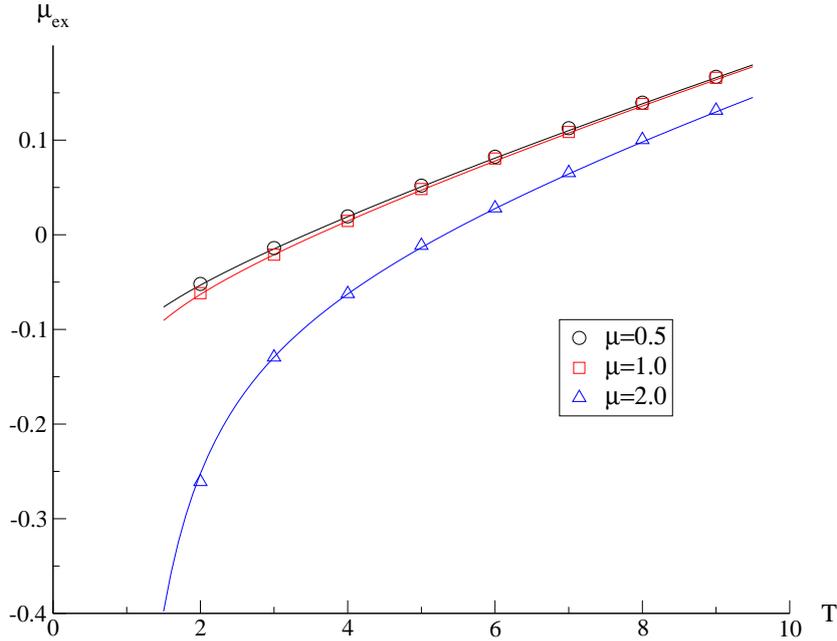


Abbildung 4.9.: Der Wechselwirkungsanteil des chemischen Potentials  $\mu_{ex}$  für ST-Teilchen mit den angegebenen Dipolmomenten als Funktion der Temperatur. Die Dichte beträgt  $\rho = 0.01$ . Die Symbole sind aus den Simulationen. Die durchgezogenen Linien sind nach Gl. (4.4.4) bestimmt worden.

Komponente des Einheitsvektors. Dabei bezeichnet der Index  $k = 1, \dots, K$  die simulierten Konfigurationen. Das zusätzliche Teilchen übt somit keinerlei Einfluss auf die Struktur und Dynamik des Systems aus.

Um zufällig einen Einheitsvektor  $\vec{e}_j$  aus einer Gleichverteilung auf der Einheitskugel zu bestimmen, kann man z.B. den Algorithmus von Marsaglia [72] verwenden. Mit zwei gleichverteilte Zufallszahlen  $a$  und  $b$  aus dem Intervall  $[-1, 1]$ , wobei  $a^2 + b^2 > 1$  sein sollte, kann man den Einheitsvektor

$$\vec{e}_j = \left( 2a\sqrt{1 - a^2 - b^2}, 2b\sqrt{1 - a^2 - b^2}, 1 - 2(a^2 + b^2) \right) \quad (4.4.3)$$

mit gleichverteilter, zufälliger Richtung erzeugen.

Die Abbildung 4.23 zeigt das Ergebnis für  $\mu_{ex}$  nach Gl. 4.4.2 als Funktion der Temperatur. Dabei wurden NVT-Simulationen für drei ST-Systeme bei einer Dichte von  $\rho = 0.01$  gemacht. Zum Vergleich ist die Größe

$$\mu_{ex} = 2T\rho B_2^{ST}(\vec{\mu}, T) + \mathcal{O}(\rho^2) \quad (4.4.4)$$

als durchgezogenen Linien in der Abbildung 4.23 aufgetragen, d.h.,  $\mu_{ex}$  in der zweiten Virialapproximation. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung recht überzeugend.

## 4.5. Maxwell-Konstruktion und Bestimmung der kritischen Parameter

Fangen wir zuerst mit der vdW-Zustandsgleichung an:

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{a}{V^2}, \quad (4.5.1)$$

wobei die Größen  $a$  und  $b$  Materialkonstanten sind. Die vdW-Theorie geht von der molekularen Struktur der Materie in der Gas- oder Flüssigkeits-Phase aus. Für  $a = b = 0$  geht die vdW-Gleichung in das Ideale-Gas-Gesetz über. Am kritischen Punkt gilt

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad (4.5.2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0. \quad (4.5.3)$$

Verwenden wir die beiden Bedingungen des kritischen Punktes und die vdW-Gl. (4.5.1), so erhalten wir

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{(Nb)^2} \quad (4.5.4)$$

$$NT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Nb} \quad (4.5.5)$$

$$V_c = 3Nb \quad (4.5.6)$$

durch elementare Rechnung. Damit ergibt sich die universelle vdW-Gleichung

$$p = \frac{8t}{3v - 1} - \frac{3}{v^2} \quad (4.5.7)$$

mit den reduzierten Variablen  $p = \frac{P}{P_c}$ ,  $t = \frac{T}{T_c}$  und  $v = \frac{V}{V_c}$ . In diesen Einheiten ist die Zustandsgleichung für alle Stoffe gleich. Man kann die Stoffe mit gleichen  $p$ ,  $t$  und  $v$  in korrespondierenden Zuständen finden. Deswegen wird Gl. (4.5.7) in manchen Veröffentlichungen auch als "Gesetz der korrespondierenden Zustände" bezeichnet.

Wir benutzen die sogenannte Maxwell-Konstruktion an den Isothermen unserer Simulationen bei verschiedenen Temperaturen, um die Phasenkoexistenz des Systems festzustellen. Das Ziel ist es, das Phasenverhalten (insbesondere das gl-Koexistenzgebiet) des ST-Systems im äußeren elektrischen Feld in Abhängigkeit der Temperatur und der Dichte bzw. dem Volumen zu untersuchen. Die Abbildung 4.10 zeigt die mittels der Simulation angepasste Kurve des Drucks  $P$  und der Freien Energie  $\Delta F$  als Funktion des Volumens  $V$ , für das ST-System mit  $\mu = 1.0$  und 512 Teilchen bei einer Temperatur von  $T = 1.10$ . Die Isotherme für  $T = 1.10$  verläuft unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$ . Die vdW-Isotherme verläuft rechts von  $V_l$  zunächst unterhalb von  $P = P_{coex}$ , sowie die gestrichelte

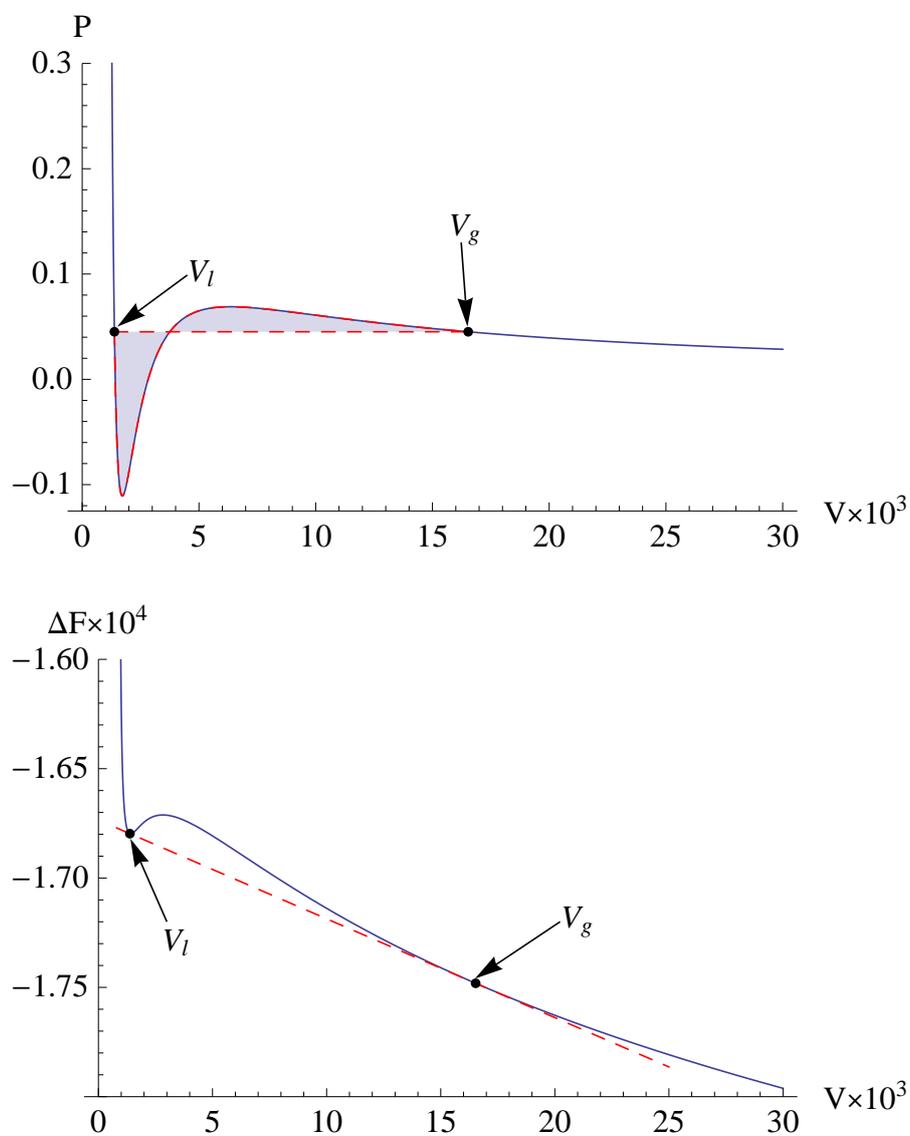


Abbildung 4.10.: VdW-Isotherme und Freie Energie. *Oberes Bild*: Druck  $P$  als Funktion des Volumens  $V$  bei  $T = 1.10$  für das ST-System mit  $\mu = 1.0$  und 512 Teilchen. Die Kurve ist mit der modifizierten vdW-Zustandsgleichung (4.5.8) aus den Simulationsdaten angepasst worden. Die durch eine gestrichelte rote Linie umschlossenen Schattenflächen illustrieren die Maxwell-Konstruktion. *Unteres Bild*: Die reduzierte Freie Energie nach (4.5.9) als Funktion von  $V$ . Die gestrichelte Gerade ist die gemeinsame Tangente.

rote horizontale Gerade verdeutlicht. Diese horizontale Gerade zeigt auch den heterogenen Zustand des Systems. Wegen der vorausgesetzten Flächengleichheit sollen zwei Schattenflächen unter- und oberhalb von  $P_{coex}$  gleich groß sein. Die gestrichelte rote Gerade im unteren Bild der Abbildung 4.10 für die Freie Energie ist die Doppel-Tangente an die Kurve  $\Delta F$  mit der Steigung  $-P_{coex}$ . Das System spaltet sich im Intervall  $[V_l, V_g]$  in die flüssigen und gasförmigen Phasen mit jeweiligem Zustand  $(T, V_l)$  oder  $(T, V_g)$  auf. Man ersetzt die Schleife durch die flächenhalbierende Horizontale  $P = P_{coex}$  und lässt die vdW-Isotherme außerhalb des Intervalls  $[V_l, V_g]$  unverändert. Dies wird Maxwell-Konstruktion genannt. Die Volumina  $V_l$  und  $V_g$  sind abhängig von der Temperatur der betrachteten Isothermen. Das Intervall wird immer kleiner, falls sich die Temperatur  $T$  der vdW-Isothermen an die kritische Temperatur  $T_c$  annähert. Entsprechend erhöht sich der Druck  $P_{coex}$ .

Um die Isothermen aus den Simulationen darstellen zu können, passen wir in der vorliegenden Arbeit die Daten mit der modifizierten vdW-Zustandsgleichung an:

$$P = \frac{NT}{(V - Nb)^d} - \frac{a}{V^{2-\nu}} + c, \quad (4.5.8)$$

wobei  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  und  $\nu$  die anzupassenden Konstanten sind. In Tabelle 1 der Literatur [53] können unterschiedliche Modifikationen für die vdW-Gleichung gefunden werden. Die freie Energie berechnen wir schließlich durch Integration der Beziehung  $P = -\partial F/\partial V|_T$  entlang der Isothermen mit Hilfe von (4.5.8):

$$\Delta F = \frac{1}{d-1} \frac{NT}{(V-b)^{d-1}} + \frac{aV^{\nu-1}}{\nu-1} - cV. \quad (4.5.9)$$

Sowohl die Drücke der koexistierenden Phasen als auch die chemischen Potentiale müssen im Phasen-Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem Gas identisch sein. Es muss also gelten

$$P' = P_g = P_l \quad (4.5.10)$$

$$\mu_g = \mu_l, \quad (4.5.11)$$

wobei sich die Indizes  $g$  und  $l$  auf das reine Gas bzw. die reine Flüssigkeit an den Punkten  $V_g$  und  $V_l$  an den Grenzen des Koexistenzgebiets entlang der gleichen Isotherme beziehen. Aus diesen beiden Gleichungen können wir durch den Einsatz der Druckgleichung (4.5.8) mit den aus der Simulation angepassten Werten für  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $\nu$  die Volumina  $V_g$  und  $V_l$  bzw. die Dichten  $\rho_g$  und  $\rho_l$  bestimmen. Wir erhalten zunächst aus Gl. (4.5.10)

$$\frac{NT}{(V_g - Nb)^d} - \frac{a}{V_g^{2-\nu}} = \frac{NT}{(V_l - Nb)^d} - \frac{a}{V_l^{2-\nu}} \quad (4.5.12)$$

für die Drücke. Die Gleichung für das chemische Potential kann mit Hilfe der Freien Enthalpie  $G = N\mu = F + PV$  umgeformt werden:

$$0 = N(\mu_l - \mu_g) = F_l - F_g + P(V_l - V_g), \quad (4.5.13)$$

woraus mit  $P = -\partial F/\partial V|_T$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, V_g} = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, V_l} = \frac{F_l - F_g}{V_l - V_g} \quad (4.5.14)$$

folgt. Substitution von (4.5.9) in (4.5.14) liefert die zweite Gleichung

$$(V_g - V_l) \left[ \frac{NT}{(V_l - Nb)^d} - \frac{a}{V_l^{2-\nu}} \right] = \frac{NT}{d-1} \left[ \frac{1}{(V_l - b)^{d-1}} - \frac{1}{(V_g - b)^{d-1}} \right] + \frac{a}{\nu-1} (V_l^{\nu-1} - V_g^{\nu-1}) \quad (4.5.15)$$

für  $V_g$  und  $V_l$ . Jetzt kann mit diesem Verfahren das Phasendiagramm unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  bestimmt werden. Aber wir wollen uns noch mit dem kritischen Punkt befassen. Um die kritischen Parameter  $(T_c, \rho_c)$  zu bestimmen, benutzen wir die Formeln einer Entwicklung nach  $T - T_c$  von  $V_g$  und  $V_l$

$$\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_c} = A_0 t^\beta + A_1 t^{\beta+\Delta} + A_2 t^{\beta+2\Delta} + A_3 t^{\beta+1} + \dots \quad (4.5.16)$$

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2\rho_c} = 1 + D_0 t^{1-\alpha} + D_1 t + D_2 t^{1-\alpha+\Delta} + \dots \quad (4.5.17)$$

aus der Literatur [54], wobei  $T = T_c(1 - t)$  gilt. Die positiven Größen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\Delta$  heißen kritische Exponenten. Hier werden die 3D-Ising-Exponenten benutzt, nämlich  $\alpha \approx 0.110$ ,  $\beta \approx 0.326$  und  $\Delta \approx 0.5$  [55], da der g-l kritische Punkt zur Universalitätsklasse des dreidimensionalen Ising-Magneten gehört [56]. Mit diesen beiden Formeln kann man den kritischen Punkt genau lokalisieren. Ein Beispiel dieses analytischen Verfahrens wird in der Abbildung 4.11 illustriert. Zu Beginn der Untersuchung kann man schon bemerken, dass der Abschneideradius die kritische Temperatur beeinflusst. Mit zunehmendem Abschneideradius erniedrigt sich die kritische Temperatur. In unserer Simulation benutzen wir  $r_{cut} = 5.5$ , weil es grundsätzlich nahe am Grenzfall  $r_{cut} = \infty$  ist.

## 4.6. g-l-Phasenkoexistenz ohne äußeres elektrisches Feld

Das Phasenverhalten eines ST-Systems ist schon in der Dissertation von Bartke [60] genau untersucht worden. In seiner Arbeit hat er ST-Systeme mit Dipolmomenten von  $\mu^2 = 0.5$  bis  $\mu^2 = 60$  untersucht. Aber wie alle Vorgänger in diesem Forschungsgebiet hält er sich an die bekannte Arbeit von Vesley [64] und vernachlässigt den Korrekturterm für den Druck, der in unserer Arbeit als Gl. (3.10.17) dargestellt wurde. Aufgrund unserer Forschungen haben wir festgestellt, dass dieser Term im Falle eines äußeren elektrischen Felds die kritischen Parameter der g-l-Phasentrennung wesentlich verändern kann. Deswegen wollen

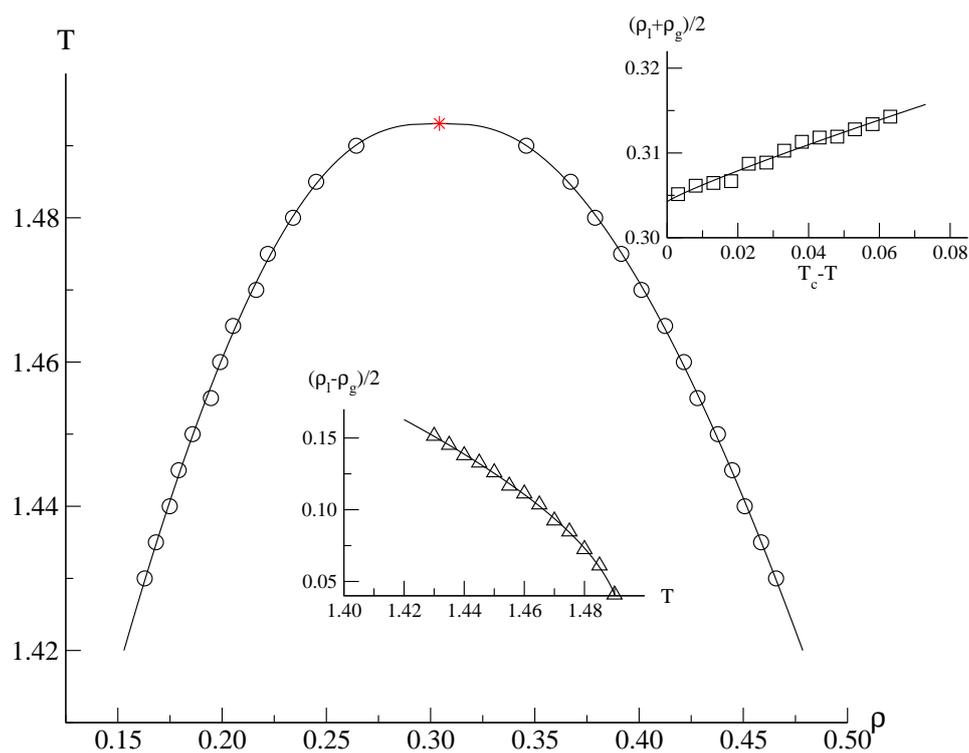


Abbildung 4.11.: Ein  $T$ - $\rho$ -Phasendiagramm des ST-System mit dem Dipolmoment  $\mu = 0.5$  und der Teilchenzahl  $N = 900$  in einem äußeren elektrischen Feld  $E^{(\infty)} = 20$ . Der Abschneideradius des Systems ist  $r_{cut} = 5.5$ . Die Kreise sind die mit der Maxwell-Konstruktion, und zwar mit den Gln. (4.5.12) und (4.5.15), erhaltenen Dichten. Die Vierecke sind die entsprechende Auftragung von  $(\rho_l + \rho_g)/2$  gegen  $T_c - T$ . Die Dreiecke bezeichnen die Auftragung von  $(\rho_l - \rho_g)/2$  gegen  $T$ . Die durchgezogenen Linien sind die im Text erläuterten Anpassungen. Der rote Stern markiert den kritischen Punkt des Systems.

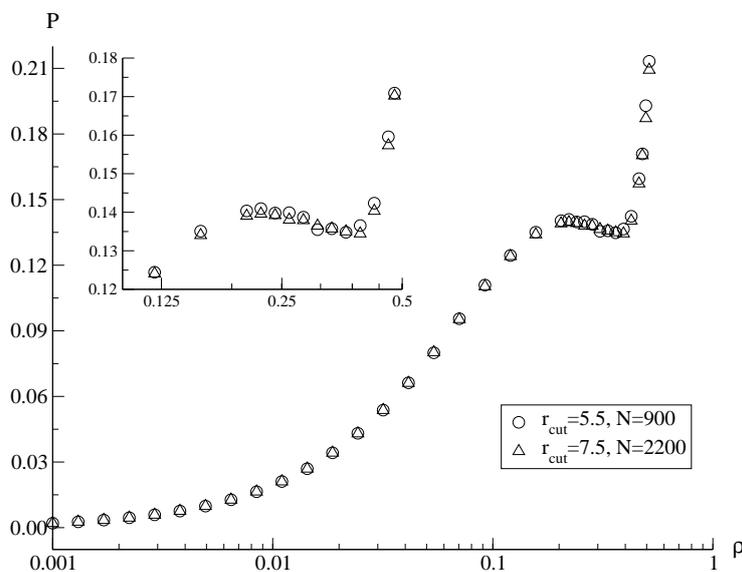


Abbildung 4.12.: Vergleich der Isothermen des ST-Systems mit Dipolmoment  $\mu = 2.0$  bei der Temperatur  $T = 2.05$ . Kreise: Simulation der Isotherme mit Abschneideradius  $r_{cut} = 5.5$  und der Systemteilchenzahl  $N = 900$ ; Dreiecke: Simulation der Isotherme mit Abschneideradius  $r_{cut} = 7.5$  und der Systemteilchenzahl  $N = 2200$ . Das kleine Bild ist eine einfache Vergrößerung der vdW-Schleifen der beiden Isothermen.

wir hier auch das Phasenverhalten von einigen ST-Systemen ohne äußeres elektrisches Feld prüfen.

Die erste Frage vor einer Computer-Simulation mit RFM ist zunächst, welcher Wert für den Abschneideradius geeignet ist, um die langreichweitigen Wechselwirkungen zu berechnen. Nach den Untersuchungen der RDF (3.8.1) für ein paar typische ST-Systemen wissen wir, dass die Korrelationen der Teilchen nach  $r \geq 4$  in der Flüssigkeitsphase verschwinden. D.h.,  $r_{cut} = 4.5$  ist schon eine gute Wahl für die Simulationen eines ST-Systems bei nicht zu großer Dichte. Um noch sicherer sein zu können, benutzen wir hier bei unseren Untersuchungen  $r_{cut} = 5.5$ . In der Abbildung 4.12 sind zwei Isothermen mit gleichen thermischen Bedingungen, aber verschiedenen Abschneideradien,  $r_{cut} = 5.5$  und  $r_{cut} = 7.5$ , gezeigt. Hier kann man sehen, dass es kaum einen Unterschied zwischen den beiden Isothermen gibt. Deswegen dürfen wir in den folgenden Untersuchungen immer mit diesem Abschneideradius  $r_{cut} = 5.5$  und der Teilchenzahl  $N = 900$  arbeiten.

Wegen der Begrenzung der in unserem Programm benutzten periodischen Randbedingungen, dürfen wir nur homogene Systeme mit der Computer-Simulation untersuchen. In der Arbeit von Bartke [60] wird behauptet, dass sehr häufig eine Aggregation im ST-System mit starkem Dipolmoment auftaucht. Dies kann in unseren Simulationen die Homogenität

$\mu$	diese Arbeit		Bartke [60]		anderen	
	$T_c$	$\rho_c$	$T_c$	$\rho_c$	$T_c$	$\rho_c$
0	1.320	0.305	1.35	0.307	1.316	0.304 [61]
0.5	1.346	0.310				
1.0	1.445	0.309	1.45	0.3123	1.41	0.30 [62]
1.0					1.45	0.33 [63]
2.0	2.102	0.282	2.09	0.283	2.06	0.289 [6]
4.0	5.216	0.200	5.20	0.191	5.07	0.24 [30]

Tabelle 4.1.: Die kritischen Parameter der LJ- und ST-Systeme aus unseren Simulationen und anderen Forschungsgruppen.

des Systems verletzen und ein unzuverlässiges Ergebnis verursachen. Um sicher zu sein, werden deshalb die Konfigurationen neben den Berechnungen immer überprüft. Die Abbildung 4.13 zeigt zwei Konfigurationen des ST-Systems mit  $\mu = 4.0$  bei  $T = 4.70$ . Die Dichten der beiden Konfigurationen befinden sich neben dem g-l-Phasenkoexistenzgebiet. Wie wir an den Konfigurationen sehen können, gibt es kein deutliches Aggregat und das System ist in der Simulationsschachtel bei den beiden Dichten immer noch fast gleichverteilt. Kombinieren wir diese Homogenitätsprüfung mit den vorherigen Prüfungen für das Simulationsprogramm, können wir davon ausgehen, dass unsere Simulationsergebnisse zuverlässig sind.

In Tabelle 4.1 sind die Simulationsergebnisse der ST-Systeme ohne äußerem elektrischen Feld zu finden. Die kritischen Parameter sind durch die Maxwell-Konstruktionen nach den simulierten Isothermen bestimmt worden. Gleichzeitig vergleichen wir unsere Ergebnisse mit denen aus der Arbeit von Bartke [60] und anderen Gruppen. Es treten keine wesentlichen Unterschiede zwischen diesen auf. D.h., der Korrekturterm (3.10.17) ist bei der Bestimmung der kritischen Parameter eines ST-Systems ohne äußerem elektrischen Feld nicht unbedingt nötig, weil die Dipole gleichverteilt sind und keine Bezugsrichtung besitzen. Die Phasendiagramme mit reduzierten Temperaturen und Dichten sind in der Abbildung 4.14 illustriert. Bartke gibt in seiner Arbeit [60] auch die kritischen Parameter der ST-Systeme mit großen Dipolmomenten  $\mu^2 = 36, 60$  an. Nach unseren Versuchen liegt die kritische Temperatur des Systems mit  $\mu^2 = 36$  in der Nähe von 9.75. Bei  $\mu^2 = 60$  können wir die kritische Temperatur nicht auf die gleiche Weise bestimmen, weil Teilchen mit so großem Dipolmoment sehr einfach lange Ketten bilden. Wir haben leider keine vdW-Schleife bis zu einer Temperatur von  $T = 14.5$  gefunden. Diese Temperatur ist schon über 12% kleiner als  $T_c = 16.51$  aus Bartke's Arbeit [60]. Dies ist sehr einfach zu verstehen, wenn man die Formel (3.10.17) für den Druck genau beobachtet. Normalerweise verschwindet dieser Korrekturterm in unseren Untersuchungen, wenn das System nicht in ein äußeres Feld gesetzt wird. Des Weiteren hat Bartke in seiner Arbeit behauptet, dass ein großes Dipolmoment zur ferroelektrischen Ordnung führen kann und der Anstieg der ferroelektrischen Sprungtemperatur  $T_{cf}$  proportional zu  $\mu^2$  bei fester Systemdichte  $\rho$  ist. In

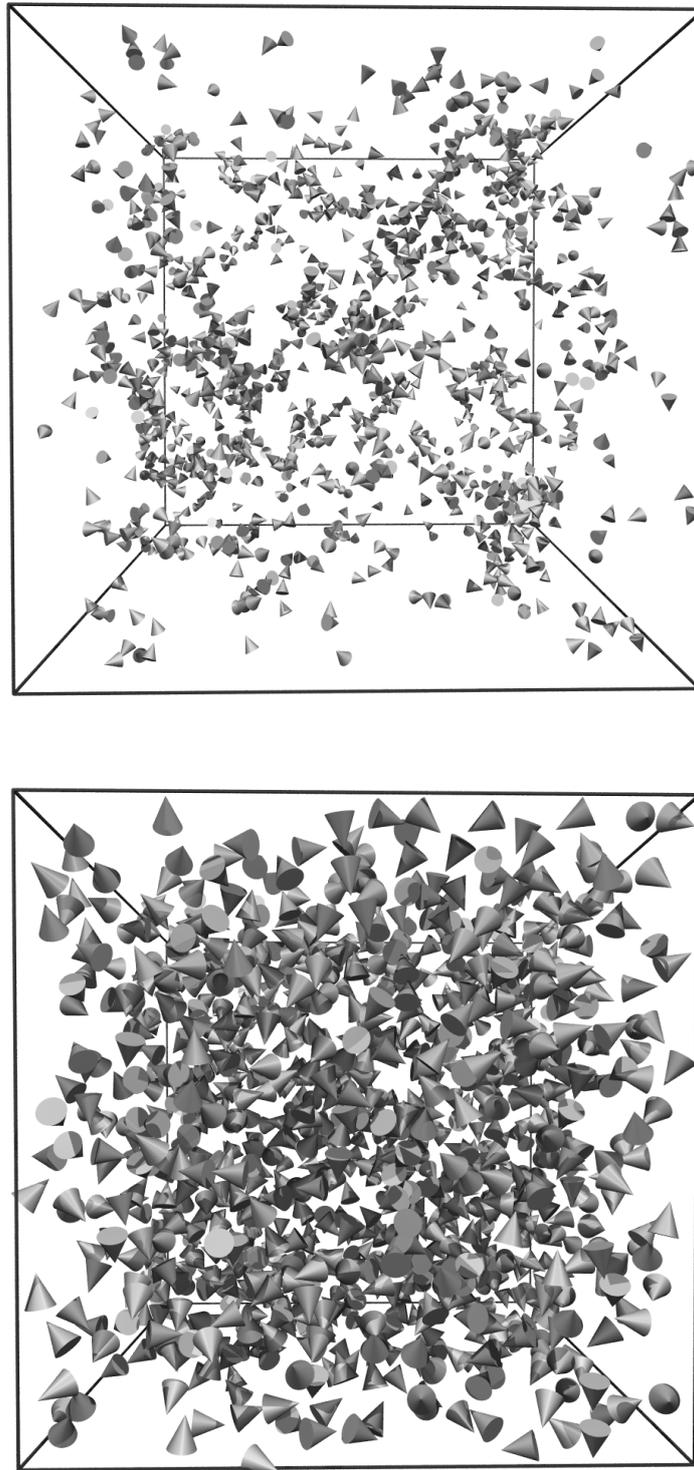


Abbildung 4.13.: Konfigurationen aus den Simulationen des ST-Systems mit dem Dipolmoment  $\mu = 4.0$  und der Temperatur  $T = 4.70$  unterhalb der kritischen Temperatur. *Oberes Bild:*  $\rho = 0.030$ . *Unteres Bild:*  $\rho = 0.501$ .

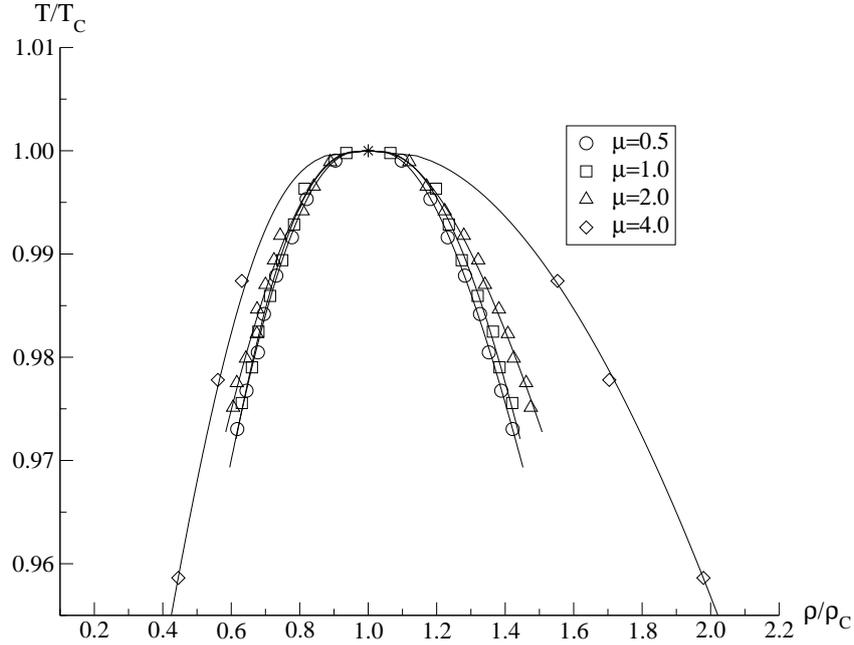


Abbildung 4.14.: Reduziertes g-l-Phasendiagramme der ST-Systeme mit verschiedenen Dipolmomenten bei der Abwesenheit des äußeren Feldes. Kreise:  $\mu = 0.5$ ; Quadrate:  $\mu = 1.0$ ; Dreiecke:  $\mu = 2.0$ ; Diamanten:  $\mu = 4.0$ ; Stern: Kritischer Punkt.

diesem Fall ist  $\langle \vec{M}_i \rangle$  in Gl. (3.10.17) nicht mehr gleich Null, obwohl das Feld  $\vec{A}$  immer noch abwesend ist. Das ist genau die Ursache dafür, warum wir bei einer so niedrigen Temperatur noch keine vdW-Schleife sehen können.

In der Abbildung 4.15 sind die Verläufe der kritischen Temperatur und Dichte als Funktionen vom Dipolmoment zu finden. Diese vergleichen wir mit den numerischen Daten aus der Flory-Huggins(FH)-Theorie. Die FH-Theorie wird aus einem Gittermodell entwickelt, um die reversible Bildung der polymeren Ketten aus den Molekülen oder kolloidalen Teilchen darzustellen. Für eine einzige unendlich lange Kette ( $s \rightarrow \infty$ ) lautet die Gitter-freie-Energie:

$$\frac{F_L}{sT} = \varepsilon_i - \ln [q - 1], \quad (4.6.1)$$

wobei  $s$  die Teilchenzahl der Kette ist und  $q$  die Koordinatenanzahl eines Gitters. Für ein dreidimensionales Gitter gilt  $q = 6$  und für ein zweidimensionales ist  $q = 4$ . Die kanonische Zustandssumme für die Konfigurationen der Ketten

$$Q_{conf}^{(chain)} = \left( \frac{4\pi}{q} \right)^{2s-1} \exp \left[ -\frac{(s-1)u_{LJ}(r)}{T} \right] \text{Sp} (\mathbf{M}^{s-1} \mathbf{M}_0) \quad (4.6.2)$$

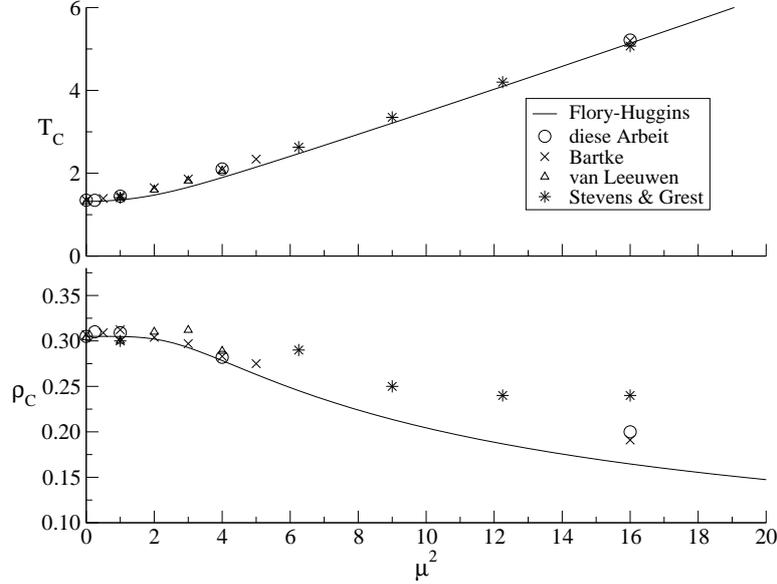


Abbildung 4.15.: Die kritischen Temperatur  $T_c$  (oberes Bild) und Dichte  $\rho_c$  (unteres Bild) der ST-Systeme als Funktion des Dipolmoments  $\mu$  im Fall ohne äußeres Feld. Linien: Gitter-Modell der Flory-Huggins-Theorie mit  $R = 4.1$ ; Symbole: Simulationsergebnisse.

ist durch die Transfermatrix  $\mathbf{M}$  definiert. Die Elemente der Transfermatrix werden durch

$$M_{kl} = \sum_{\nu=1}^6 \exp \left[ \frac{1}{T} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha}^{(k)} \mathbf{T}_{\alpha\beta}^{\nu} \mu_{\beta}^{(l)} \right] \quad (4.6.3)$$

bestimmt, wobei  $\mathbf{T}$  der Dipoltensor mit der Definition (2.1.9) ist. Der größte Eigenwert der  $\mathbf{M}$ -Matrix kann durch

$$\lambda_{max}(r) = 2e^{2a}(1 + 2e^{-a} + 12e^{-2a} + 2e^{-3a} + e^{-4a}) \quad (4.6.4)$$

mit  $a = \mu^2/(Tr^3)$  bestimmt werden. Damit können wir  $\varepsilon_i$  in Gl. (4.6.1) durch

$$\varepsilon_i \approx \left[ \frac{u_{LJ}(r)}{T} - \ln \lambda_{max}(r) + 2 \ln q \right]_{r=r_{min}} \quad (4.6.5)$$

bestimmen, wobei  $r_{min}$  das Minimum des  $\varepsilon_i$  liefert. In diesem Sinne zeigt  $r_{min}$  auch die optimale Trennungslänge eines Monomers in der Kette. Die Lösung für  $\varepsilon_i = 0$  wird hier  $r_0$  genannt und  $r_{0,SL} = 1$  ist die Lösung für den Grenzfalle (*engl.*: the simple liquid limit (SL)) mit  $\mu = 0$ . Da unser SL die LJ-Flüssigkeit ist, können wir die Formel (4.6.5) direkt als

$$\varepsilon_i \approx [-\ln \lambda_{max}(r_{min}) + 2 \ln q] \quad (4.6.6)$$

umschreiben. Dann können wir die kritischen Parameter mit den Formeln

$$x_\rho \approx \frac{f_\rho(n_c)}{r_0 f_\rho(n_{c,SL})}, \quad (4.6.7)$$

$$\frac{1}{x_T} \left( 1 + \frac{1}{x_T \frac{\kappa \mu^4}{r_0}} \right) \approx \frac{f_T(n_{c,SL})}{f_T(n_c)} \quad (4.6.8)$$

bestimmen, wobei  $x_\rho$  und  $x_T$  durch  $\frac{\rho_c}{\rho_{c,SL}}$  und  $\frac{T_c}{T_{c,SL}}$  definiert sind. Außerdem gibt es noch

$$\kappa = \frac{16\pi \rho_{c,SL} f_T(n_{c,SL})}{9R^3 T_{c,SL}^2 f_\rho(n_{c,SL})} \quad (4.6.9)$$

mit einem geeigneten Abschneideradius  $R$ . Die  $f_\rho$  und  $f_T$  in den obigen Gleichungen sind als

$$f_\rho(n) \equiv \left( 1 + \frac{(2n-1)^{3/2}}{\sqrt{6n(n-1)+1}} \right)^{-1}, \quad (4.6.10)$$

$$f_T(n) \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{n}{2n-1} + \frac{5n(n-1)+1}{\sqrt{[6n(n-1)+1](2n-1)^3}} \right)^{-1} \quad (4.6.11)$$

definiert und funktionieren mit der mittleren Kettenlänge am kritischen Punkt.

$$n_c = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + 4(q-1)e^{-\varepsilon_i} f_\rho(n_c)}. \quad (4.6.12)$$

Hier haben wir die FH-Theorie nur kurz eingeführt. Weitere Information und genaue Herleitungsverfahren können in den Arbeiten von Bartke und Hentschke [60,65] gefunden werden.

Kommen wir zurück zu unserer Untersuchung des ST-Systems. Hier stimmen nicht nur unsere Simulationsergebnisse für die kritische Temperatur, sondern auch die anderer Gruppen, sehr gut mit der FH-Theorie überein. Wie in der Abbildung 4.15 gezeigt, gibt es in unserer Simulation bei einem großem Dipolmoment ( $\mu = 4$ ) eine relativ große Abweichung der kritischen Dichte von der FH-Theorie. Jedoch liegt unser Ergebnis neben dem Wert von Bartke [60] und ist besser als das von Stevens und Grest [30].

## 4.7. Phasenverschiebungen aufgrund äußerer elektrischer Felder

Das äußere elektrische Feld kann das Phasenverhalten des polaren Systems deutlich beeinflussen. Dies wurde schon vor langer Zeit von vielen Forschungsgruppen gezeigt. Aber

$\mu$	E	$E = E^{(\infty)}$		$E = E^{ext}$	
		$T_c$	$\rho_c$	$T_c$	$\rho_c$
0.5	2	1.356	0.311	1.322	0.314
	4			1.262	0.316
	6	1.416	0.305		
	10	1.453	0.302		
	20	1.493	0.304		
1.0	1	1.464	0.304	1.431	0.315
	2	1.502	0.297	1.387	0.331
	3	1.554	0.286		
2.0	1			2.087	0.289

Tabelle 4.2.: Die kritischen Parameter der ST-Systeme in den äußeren elektrischen Feldern  $E^{ext}$  und  $E^{(\infty)}$  aus den MD-Simulationen mit der RFM.

die Begrenzung der Rechenleistung und die Vernachlässigung eines sehr wichtigen Terms (3.10.17) führen dazu, dass Untersuchungen in diesem Bereich nur mit der Gibbs-Ensemble-MC-Simulation durchgeführt werden konnten. Diese Methode hat den Vorteil, dass die explizite Berechnung des Systemdrucks vermieden werden kann. Des Weiteren konnten nur die  $\vec{E}^{(\infty)}$ -Fälle mit der Ewald-Summationsmethode untersucht werden, da man sich hier keine Gedanken um die Berechnung der Dielektrizitätskonstante machen musste. Es gibt aber offensichtlich einen Nachteil bei der Ewald-Summationsmethode. Es ist mit dieser Methode sehr schwer, die dielektrischen Eigenschaften und das Phasenverhalten eines polaren Systems im  $\vec{E}^{ext}$ -Fall gleichzeitig zu bestimmen. Mit anderen Worten gesagt, gibt es leider keine Möglichkeit, das polare System im konstant gehaltenen  $\vec{E}^{ext}$  Feld mit der Ewald-Summationsmethode zu untersuchen. In diesem Abschnitt wollen wir unsere Forschungsergebnisse über die Auswirkungen der beiden äußeren elektrischen Felder mit der RFM diskutieren.

In der Abbildung 4.16 werden die Koexistenzkurven der g-l-Phasen aus unseren MD-Simulationen illustriert. Die kritischen Parameter sind in der Tabelle 4.2 eingetragen. Man kann die Verschiebungen der kritischen Temperatur  $\Delta T_c = T_c(\mu, E) - T_c(\mu, 0)$ , wobei  $E = E^{ext}$  oder  $E = E^{(\infty)}$  ist, in Tabelle 4.3 finden. Man kann in der Tabelle sehen, dass die Übereinstimmung zwischen den Simulationsergebnissen und den numerischen Werten der MF-Theorie ziemlich gut ist. Insbesondere wird deutlich, dass das Vorzeichen der Temperaturverschiebungen  $\Delta T_c$  davon abhängt, ob das  $E^{ext}$ - oder  $E^{(\infty)}$ -Feld konstant gehalten wird. Im  $E^{(\infty)}$ -Fall ist das Vorzeichen positiv. Umgekehrt ist das Vorzeichen im  $E^{ext}$ -Fall negativ. Die Abbildung 4.16 zeigt auch eine leichte Verschiebung der kritischen Dichte von einer geringeren Dichte in einem großen  $E = E^{(\infty)}$  Feld zu einer höheren Dichte in einem großen  $E = E^{ext}$  Feld. Da das Dipolmoment  $\mu = 0.5$  zu klein ist, liegen die Verschiebungen der kritischen Dichte noch innerhalb der Streuung der Ergebnisse. Aber bei  $\mu = 1.0$  sind die Verschiebungen schon klar erkennbar.

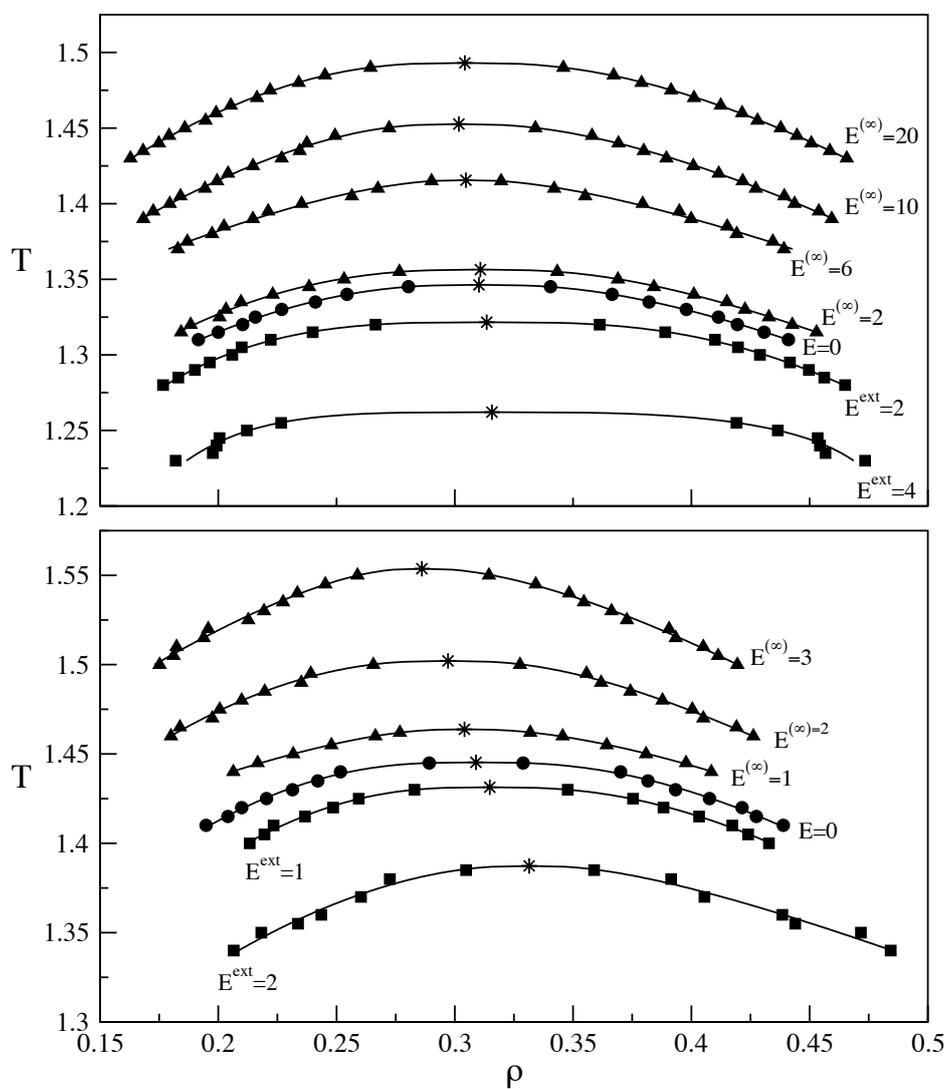


Abbildung 4.16.: Die Koexistenzkurven in der  $T\rho$ -Ebene aus den Simulationsergebnissen. Oberes Bild:  $\mu = 0.5$ ; unteres Bild:  $\mu = 1.0$ . In beiden Fällen ist  $\alpha = 0$ . Die Sterne kennzeichnen die kritischen Punkte. Der statistische Fehler ist vergleichbar mit der Größe der Symbole.

$\mu$	$E^{(\infty)}$	$\Delta T_c^{sim}$	Ref.	$\Delta T_c^{MF}$
0.5	2.0	0.010	diese Arbeit	0.010
0.5	6.0	0.069	diese Arbeit	0.063
0.5	10.0	0.106	diese Arbeit	0.105
0.5	20.0	0.147	diese Arbeit	0.159
1.0	0.5	0.005	[32]	0.002
1.0	1.0	0.031	[30]	0.018
1.0	1.0	0.018	[28]	
1.0	1.0	0.017	[32]	
1.0	1.0	0.019	diese Arbeit	
1.0	1.5	0.034	[28]	0.042
1.0	1.5	0.034	[32]	
1.0	2.0	0.086	[30]	0.069
1.0	2.0	0.053	[28]	
1.0	2.0	0.052	[32]	
1.0	2.0	0.057	diese Arbeit	
1.0	3.0	0.101	[30]	0.126
1.0	3.0	0.108	diese Arbeit	
$\sqrt{2}$	0.4	0.004	[28]	0.010
$\sqrt{2}$	0.8	0.038	[28]	0.039
$\sqrt{2}$	1.2	0.073	[28]	0.080
2.0	1.0	0.12	[31]	0.132
2.5	1.0	0.154	[30]	0.128
2.5	2.0	0.265	[30]	0.358
2.5	5.0	0.525	[30]	1.059
$\mu$	$E^{ext}$	$\Delta T_c^{sim}$	Ref.	$\Delta T_c^{MF}$
0.5	2.0	-0.025	diese Arbeit	-0.021
0.5	4.0	-0.084	diese Arbeit	-0.083
1.0	1.0	-0.014	diese Arbeit	-0.014
1.0	2.0	-0.058	diese Arbeit	-0.056

Tabelle 4.3.: Simulationsergebnisse und Werte der MF-Theorie für die Verschiebungen der kritischen Temperaturen  $\Delta T_c$  in den konstanten  $E^{(\infty)}$ - oder  $E^{ext}$ -Feldern.

Ein detaillierter Verlauf der reduzierten kritischen Temperatur für  $\mu = 0.5$  aus der MF-Theorie wird in der Abbildung 4.17 (oberes Bild) illustriert. Wir möchten hier wieder bemerken, dass die Verschiebungsrichtung der kritischen Temperatur davon abhängt, ob das Feld außerhalb des Dielektrikums (feste Ladungsdichte) oder das durchschnittliche Feld im Dielektrikum (festes Potential), bei Änderung der Dichte oder Temperatur, konstant gehalten wird. Die vorliegende Arbeit enthält keine Simulationsergebnisse für  $E = E^{ext}$  bei großen Feldstärken. Dies liegt daran, dass die Simulationsschnappschüsse bei großen Feldstärken eher inhomogen erscheinen. Das untere Bild in der Abbildung 4.17 zeigt einen Vergleich zwischen der MF-Theorie und der Simulation für die Verschiebungen der kritischen Dichten  $\Delta\rho_c$  des ST-Systems mit  $\mu = 1.0$  als Funktion der externen Feldstärke  $E$ . Die quantitativen Übereinstimmungen bei anwesendem  $E = E^{ext}$  Feld sind recht gut. Im Fall  $E = E^{(\infty)}$  sind relativ große Abweichungen zu beobachten, dennoch stimmen sie zumindest qualitativ überein.

Die grundlegende Ursache der Abhängigkeit des Vorzeichens der kritischen Temperaturverschiebung  $\Delta T_c$  vom jeweiligen festgehaltenen äußeren Feld kann wie folgt verstanden werden. Die Abbildung 4.18 zeigt die freie Energie als Funktion des Volumens aus unserer MF-Theorie. Die durchgezogene Linie entspricht dem Fall mit festgehaltenem  $E^{(\infty)}$ , und die gestrichelte Linie dem Fall mit festgehaltenem  $E^{ext}$ . Ohne äußeres elektrisches Feld wird die freie Energie hier durch die gepunktete Linie dargestellt. Da die Temperatur in der Abbildung 4.18 niedriger als die kritische Temperatur ist, kann man eine vdW-Schleife in der Abbildung sehen, ähnlich wie in der Abbildung 4.10 gezeigt ist. Das mittlere Bild in Abb. 4.18 zeigt die mit den äußeren Feldern verbundenen Orientierungsbeiträge zur freien Energie  $f_{orient}$ . Diese wurden mittels des ersten Terms der Gl. (A.0.12) berechnet. Die Beiträge aufgrund der DD-Wechselwirkung  $f_{DD}$ , welche mittels des zweiten Terms der Gl. (A.0.12) berechnet wurden, werden im untersten Bild der Abbildung 4.18 illustriert. Wir bemerken, dass  $f_{DD}$  in beiden Fällen praktisch unverändert bleibt, allerdings  $f_{orient}$  für den Unterschied der gesamten freien Energien verantwortlich ist. Nach der schon bekannten Relation  $\vec{E}^{ext} = \epsilon \vec{E}^{(\infty)}$  wissen wir, dass ein konstant gehaltenes  $E^{ext}$  zu einer Reduzierung von  $E^{(\infty)}$  führen kann, weil die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  bei einer Erhöhung der Dichte auch stark erhöht wird. Diese Erhöhung von  $\epsilon$  bei einer Erhöhung der Dichte wurde bereits in der Abbildung 4.3 dargestellt. Außerdem müssen wir beachten, dass die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  im schwachen Feldstärkenbereich grundsätzlich unabhängig von der Feldstärke ist. Wegen der Beziehung (2.2.4) zwischen  $\vec{E}^{(\infty)}$  und  $\vec{E}_{cav}$  beherrscht die Menge  $K$  in Gl. (A.0.12) die Orientierung im elektrischen Feld und dadurch wird die Orientierung mit dem reduzierten  $\vec{E}^{(\infty)}$  verringert. Dies bedeutet, dass der Beitrag zur freien Energie  $f_{orient}$  mit steigender Dichte zunimmt. Diese Zunahme von  $f_{orient}$  vermindert wiederum die vdW-Schleife im Vergleich zum Nullfeld-Fall. D.h.,  $\Delta T_c$  ist negativ für ein konstantes  $E^{ext}$ . Es wird genau umgekehrt sein, wenn das  $\vec{E}^{(\infty)}$ -Feld konstant gehalten wird. Also nimmt  $f_{orient}$  hier mit Zunahme der Dichte ab und verstärkt die vdW-Schleife im Vergleich zum Fall ohne äußeres Feld. D.h.,  $\Delta T_c$  ist in diesem Fall positiv. Die Abbildung 4.19 zeigt diesen Effekt der Orientierungsveränderung in Bezug auf die durchschnittliche Projektion von  $\vec{\mu}/\mu$  auf die Richtung des äußeren elektrischen

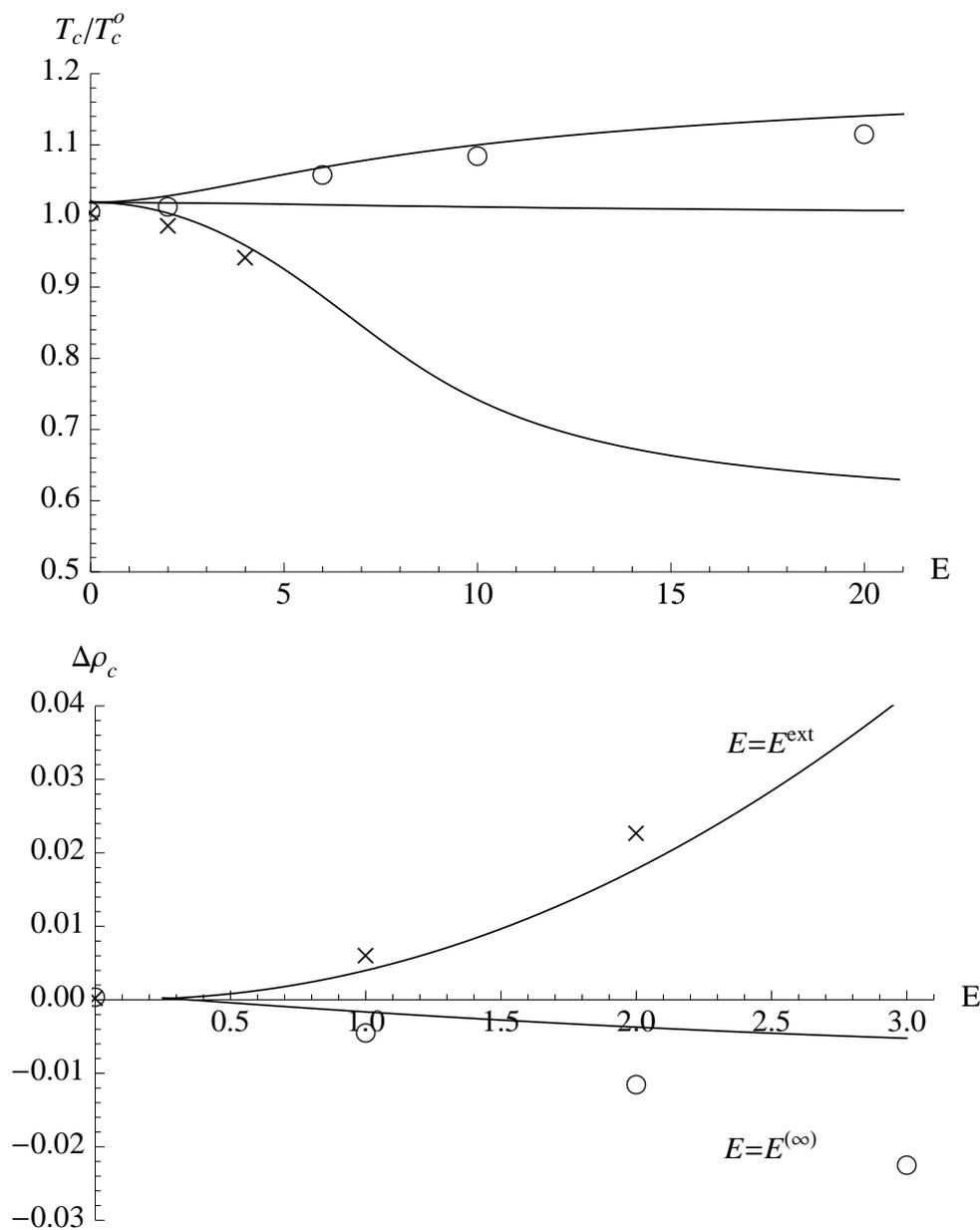


Abbildung 4.17.: Die Verschiebungen der kritischen Parameter des ST-Systems in verschiedenen äußeren elektrischen Feldern. *Oberes Bild*: Kritische Temperaturen des ST-Systems mit  $\mu = 0.5$  aus der MF-Theorie mit der Einheit der kritischen Temperatur des LJ-Systems als Funktion von  $E$ ; *unteres Bild*: Verschiebungen der kritischen Dichte des ST-Systems mit  $\mu = 1.0$  aus der MF-Theorie als Funktion von  $E$ . Die Symbole sind die Simulationsergebnisse. Kreise:  $E = E^{(\infty)}$ ; Kreuze:  $E = E^{ext}$ . Der statistische Fehler ist auch vergleichbar mit der Größe der Symbole. In den beiden Fällen ist  $r_{cut} = 0.8$  für die MF-Theorie. Die kritischen Parameter des LJ-Systems sind  $\rho_c^o = 0.3$  und  $T_c^o = 1.32$ .

Felds für ein System mit  $\mu = 0.5, 1.0$  bei  $T = 1.2$ . Damit können wir feststellen, dass die Vereinbarung zwischen der MF-Theorie und unserer Simulation recht vernünftig ist. Im Allgemeinen ist die Streuung der Simulationsergebnisse für konstantes  $\vec{E}^{ext}$  größer als die für konstantes  $\vec{E}^{(\infty)}$ . In beiden Fällen wird jeder Punkt durch eine Simulation mit  $1.5 \cdot 10^6$  MD-Schritten und einer Schrittweite von  $3 \cdot 10^{-3}$  erhalten. Von diesen werden  $10^6$  Schritte zur Mittelung verwendet.

In den meisten Fällen basieren Computer-Simulationen von dipolaren Flüssigkeiten in einem äußeren Feld  $\vec{E}_o$  auf folgendem allgemeinen Ansatz. Das Feld wird durch  $-\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_o$  im Hamilton-Operator (Vgl. Gl. (2.1.18)) mit dem System verknüpft. Die Summe erstreckt sich über alle Dipolmomente  $\vec{\mu}_i$ . Die Ewald-Summation wird bei der expliziten Berechnung im Falle eines kugelförmigen Bereichs, welcher von einem Kontinuum (Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{out}$ ) umgeben ist, verwendet. Das durchschnittliche Feld in der Flüssigkeit  $\vec{E}$  (Maxwell-Feld) und  $\vec{E}_o$  werden über  $\vec{E} = \vec{E}_o - 4\pi\vec{P}/(2\epsilon_{out} + 1)$  miteinander verbunden. Diese Relation ist im Appendix A.2 des Buches von Flöhlich [66] hergeleitet. Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_2$  in diesem Buch ist bei uns gleich Eins, da sie sich auf ein zusätzliches Kontinuum bezieht. Es sollte nicht mit  $\epsilon_{in}$  verwechselt werden. Die Polarisation der Flüssigkeit von dipolaren Teilchen ist durch  $4\pi\vec{P} = (\epsilon_{in} - 1)\vec{E}$  an das Maxwell-Feld gebunden, wobei  $\epsilon_{in}$  die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit ist und somit  $\vec{E}_o = (2\epsilon_{out} + \epsilon_{in})/(2\epsilon_{out} + 1)\vec{E}$  gilt. In folgenden Literaturen wurde diese Methode ausgewählt.

Eine vollständige Liste über die Forschungen mit Computer-Simulation zur Untersuchung der Verschiebung des kritischen Punktes einer reinen dipolaren Flüssigkeit wird hier nach unserem besten Wissen präsentiert. Stevens und Grest haben die Gibbs-Ensemble-MC-Simulationen in ihrer Arbeit [30] für die ST-Flüssigkeit in einem Feld verwendet. Sie nutzen die Randbedingungen mit dünner Metallfolie in den Simulationen. Und es folgt  $\vec{E}_o = \vec{E} = \vec{E}^{(\infty)}$  nach unserer vorherigen Diskussion. In der Arbeit [28] untersuchten die Autoren mit der Gubbins-Pople-Stell-Störungstheorie und Computer-Simulation den Einfluss von statischen elektrischen Feldern auf die Dampf-Flüssigkeits-Koexistenz der dipolaren DSS- und ST-Systeme. Ihr angelegtes Feld entspricht wieder  $E^{(\infty)}$ , denn die Simulationen wurden in der RF-Geometrie mit den leitfähigen Randbedingungen durchgeführt, wobei die sphärische Probe in einem Kontinuum mit einer unendlich großen Dielektrizitätskonstante eingebettet ist. In der Arbeit [31] führen die Autoren die Gibbs-Ensemble-Simulationen für die ST-Flüssigkeit in einem Feld  $\vec{E}_o$  durch. Die Autoren vergleichen drei unterschiedliche Randbedingungen: i). mit dünner Metallfolie  $\epsilon_{out} = \infty$  folgt  $\vec{E}_o = \vec{E}$ ; ii). falls  $\epsilon_{out} = \epsilon_{in}$  gilt, gilt es auch  $\vec{E}_o = 3\epsilon_{in}(2\epsilon_{in} + 1)^{-1}\vec{E}$ ; iii). im Vakuum  $\epsilon_{out} = 1$  gilt also  $\vec{E}_o = (\epsilon_{in} + 2)/3\vec{E}$ . Die Autoren haben in ihrer Arbeit die kritische Temperatur  $T_c$  nicht explizit berechnet. Trotzdem ist es möglich, die relative Reihenfolge von  $T_c$  in ihrer Abbildung 2 für die drei Randbedingungen zu vergleichen. Und  $T_c$  nimmt genau in der Reihenfolge ab, wie wir es diskutiert haben. Außerdem liegt im Fall mit abwesendem Feld die kritische Temperatur  $T_c(\epsilon_{out} = \infty)$  über  $T_c$ , während  $T_c(\epsilon_{out} = \epsilon_{in})$  nah an  $T_c$  ohne äußeren Feld liegt. Dies steht im Einklang mit unserer Abbildung 4.17,

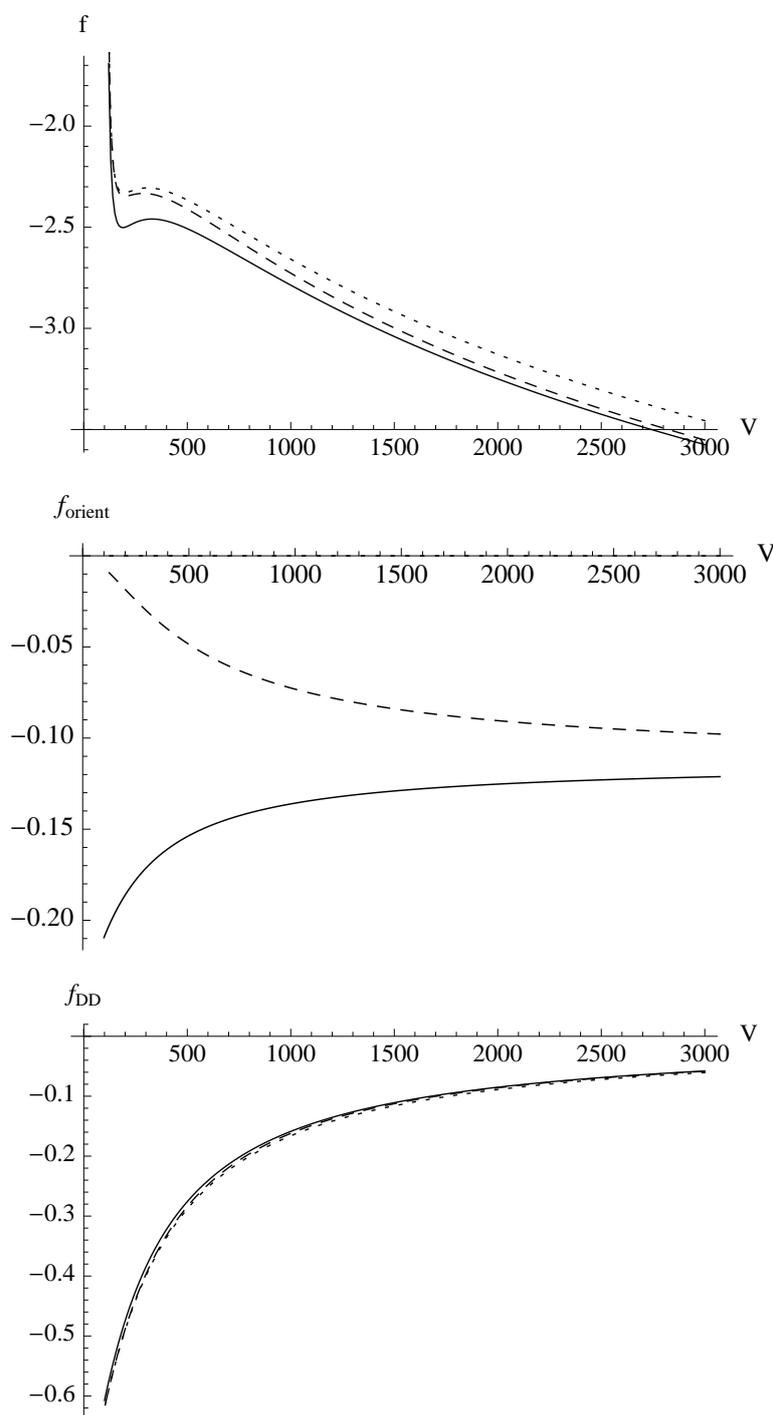


Abbildung 4.18.: Die Einflüsse der äußeren elektrischer Felder zur freien Energie der ST-Flüssigkeit aus der MF-Theorie. *Oberes Bild:*  $f = \Delta F / (NT)$  gegen das Volumen  $V$ ; *mittleres Bild:*  $f_{orient}$  mittels dem ersten Term in Gl. (A.0.12) berechnet gegen  $V$ ; *unteres Bild:*  $f_{DD}$  mittels dem zweiten Term in Gl. (A.0.12) berechnet gegen  $V$ . In allen Fällen ist das ST-System mit  $\mu = 1.0$  bei  $T = 1.2$ , und  $r_{cut} = 0.8$  für die MF-Theorie realisiert. Die kritischen Parameter des LJ-Systems sind  $\rho_c^o = 0.3$  und  $T_c^o = 1.32$ . Durchgezogene Linien:  $E^{(\infty)} = 1$  wird konstant gehalten; gestrichelte Linien:  $E^{ext} = 1$  wird konstant gehalten; gepunktete Linien: ohne äußeres Feld.

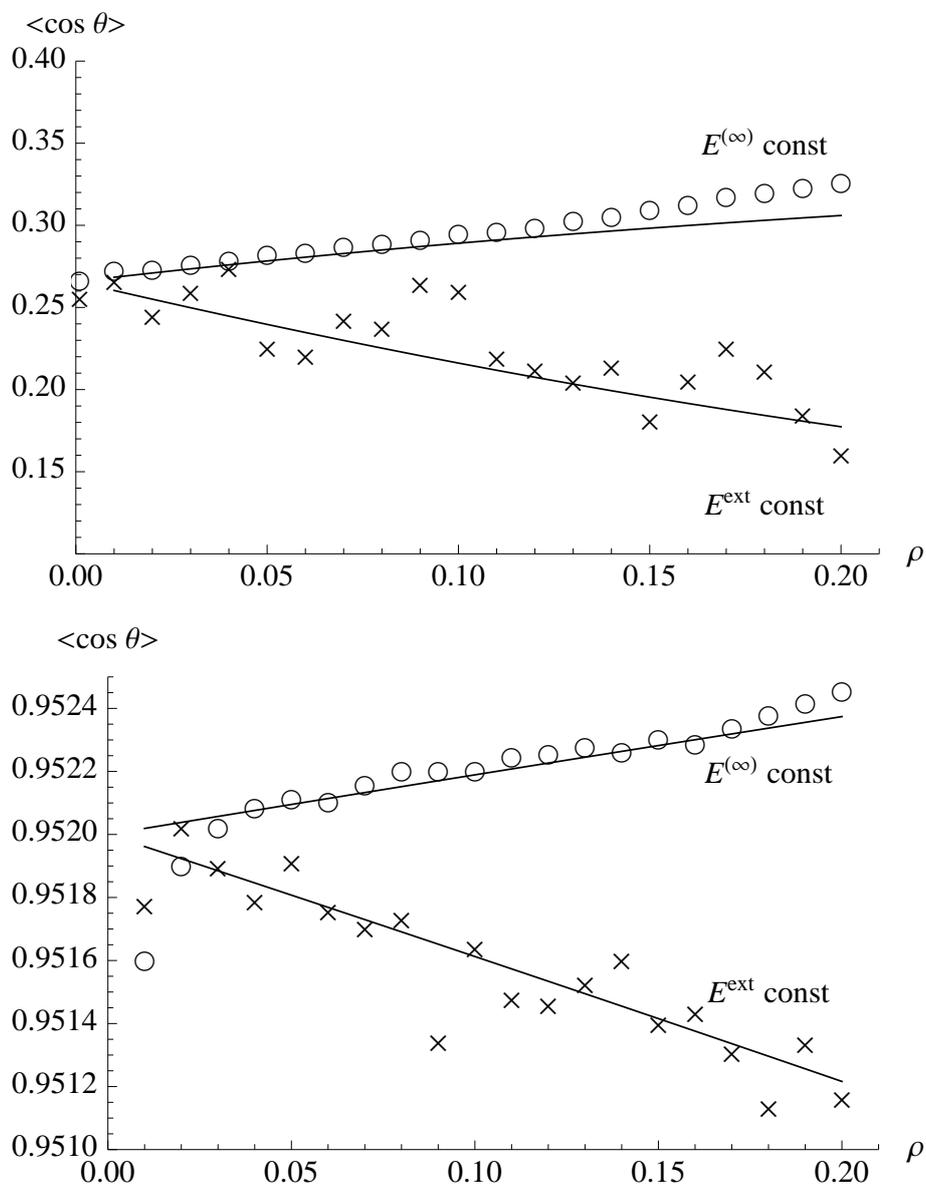


Abbildung 4.19.: *Oberes Bild:* Die durchschnittliche Orientierung der Dipole  $\langle \cos \theta \rangle$  in Bezug auf die Richtung des äußeren elektrischen Felds gegen die Dichte  $\rho$  für  $\mu = 1$  and  $T = 1.2$ . Durchgezogene Linien: MF-Theorie mit Hilfe der Verteilungsfunktion (A.0.9); Kreise: Simulationsergebnisse bei  $E^{(\infty)} = 1$ ; Kreuze: Simulationsergebnisse bei  $E^{ext} = 1$ . *Unteres Bild:* Analog zum oberen Bild aber mit  $\mu = 0.5$ ,  $E^{(\infty)} = 50$  und  $E^{ext} = 50$ .

wo die Kurven  $E = E^{(\infty)}$  und  $E = E^{cav}$  diesen beiden Fällen entsprechen.  $T_c(\epsilon_{out} = 1)$  ist niedriger als die kritische Temperatur ohne äußeres Feld. Das erwarten wir gerade nach unserer Diskussion über die Abbildung 4.17, da sich  $E$  mit zunehmender Dichte verringert. In der Arbeit [32] erforschen die Autoren die DD-Wechselwirkungen der DHS-Yukawa-Flüssigkeit mit Hilfe der NPT-MC-Methode mit Testteilchen in Verbindung mit den langreichweitigen Korrekturen der Reaktionsfeld und leitfähigen Randbedingungen. Ihre Ergebnisse für  $\Delta T_c$  entsprechen dem Fall mit  $\vec{E}_o = \vec{E} = \vec{E}^{(\infty)}$ -Feld. In Tabelle 4.3 listen wir die Simulationsergebnisse der kritischen Temperaturverschiebungen  $\Delta T_c^{sim}$  der ST-Systeme mit verschiedenen Dipolmomenten und Feldstärken, die aus den oben vorgestellten Artikeln extrahiert sind, als eine Ergänzung zu unseren eigenen Ergebnissen auf. Darüber hinaus berechnen wir die entsprechenden  $\Delta T_c^{MF}$  mit unserer einfachen MF-Theorie, die mit den Simulationsdaten der Literaturquellen in guter Übereinstimmung sind. Es muss aber beachtet werden, dass  $\Delta T_c$  wesentlich kleiner als  $T_c$  ist, so dass die Fehler bei der Bestimmung von  $T_c$  oft vergleichbar mit  $\Delta T_c$  sind.

Es gibt zahlreiche theoretische Untersuchungen über die g-l-Koexistenz im dipolaren Fluid unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Felds. Nach unserer Kenntnis ist die erste Arbeit über dieses Problem der Artikel [18]. Mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) betrachten die Autoren eine offenbar durch Vakuum umgebene, kugelförmige Flüssigkeit in einem Feld. Sie finden ein negatives  $\Delta T$  bei dem erhöhten  $E_o$ -Feld. Dies stimmt mit unserer obigen Diskussion und dem Ergebnis im Fall mit  $\epsilon_{out} = 1$  in der Arbeit [31] überein. Andere Untersuchungen mit der Gubbins-Pople-Stell-Störungstheorie [21], DFT [22], modifizierten MF-DFT [23] und selbstkonsistenten Theorien (bezogen auf mittlere sphärische Näherungen für die dipolare Yukawa-Flüssigkeit) [24] sind viel komplizierter und nicht ganz transparent. Aber sie bringen, außer der bereits erwähnten Arbeit [19], keine offensichtlichen Verbesserungen gegenüber der hier verwendeten einfachen Theorie. Die Arbeit mit einer anderen einfachen Theorie [19] basiert auf dem Debye-Modell und scheint schlechter als die hier verwendete Verfeinerung der Onsager-Theorie zu sein.

## 4.8. Landau-Lifschits-Theorie

In dem berühmten Lehrbuch von Landau und Lifschitz [15] haben die Autoren die Verschiebung der kritischen Parameter einer dielektrischen Substanz aufgrund des Einflusses eines schwachen äußeren elektrischen Felds als Aufgabe eingebracht. Es ist auch sehr interessant, die im letzten Abschnitt diskutierte MF-Theorie über die Abhängigkeit der kritischen Parameter vom elektrischen Feld mit der Formulierung in dem Lehrbuch [15] zu vergleichen. Wir wiederholen hier die Landau-Lifschitz(LL)-Theorie über  $\Delta T_c$  und

drücken auch die Formel für  $\Delta\rho_c$  explizit aus. D.h.,

$$\Delta T_c \approx \frac{\rho_{c,0} E^2}{8\pi} \frac{(\partial^2 \epsilon / \partial \rho^2)_{T_{c,0}, E}}{(\partial^2 P / \partial \rho \partial T)_{T_{c,0}, E=0}}, \quad (4.8.1)$$

$$\begin{aligned} \Delta \rho_c \approx & \Delta T_c \left[ (\partial^3 \epsilon / \partial \rho^3)_{T_{c,0}, E} / (\partial^2 \epsilon / \partial \rho^2)_{T_{c,0}, E} + \rho_{c,0}^{-1} \right] \frac{(\partial^2 P / \partial \rho \partial T)_{T_{c,0}, E}}{(\partial^3 P / \partial \rho^3)_{T_{c,0}, E=0}} \\ & - \Delta T_c \frac{(\partial^3 P / \partial T \partial \rho^2)_{T_{c,0}, E}}{(\partial^3 P / \partial \rho^3)_{T_{c,0}, E=0}}, \end{aligned} \quad (4.8.2)$$

wobei  $T_{c,0}$  die kritische Temperatur des ST-Systems ohne äußeres elektrisches Feld bezeichnet, also  $T_{c,0} = T_{c,E=0}$ .

Die Voraussetzung für die Entwicklungen ist, dass das äußere elektrische Feld sehr schwach ist, so dass  $\Delta T_c$  und  $\Delta \rho_c$  auch klein sind. Das Feld  $E$  in der LL-Theorie ist äquivalent zu unserem  $E^{(\infty)}$ . Um die Ergebnisse mit den Ergebnissen in der Abbildung 4.17 vergleichen zu können, berechnen wir den Nenner der Gl. (4.8.1) mit Hilfe der vdW-Theorie (4.5.7), also  $(\partial^2 P / \partial \rho \partial T)_{T_{c,E=0}, E=0} = 9/4$ . Dieser Wert ist etwa nur die Hälfte von dem, was wir aus den Simulationsdaten erhalten. Analog erhalten wir auch den Nenner der Gl. (4.8.2), also  $(\partial^3 P / \partial \rho^3)_{T_{c,0}, E=0} = 27T_{c,0} / (8\rho_{c,0}^2)$ . Die Ableitungen im Zähler werden mit Hilfe des Onsager-Ausdrucks für  $\epsilon$  in Gl. (A.0.17) mit  $\alpha = 0$  bestimmt. Zum Vergleich von  $\Delta T_c$ , zeigen wir das Ergebnis der LL-Theorie als gestrichelte Linie im oberen Bild der Abbildung 4.20 gemeinsam mit dem bisherigen MF-Ergebnis für konstantes  $\vec{E}^{(\infty)}$  aus der Abb. 4.17. Die Abweichung tritt beim starken Feld auf, weil  $\epsilon$  in der Onsager-Theorie selbst von  $E$  abhängt. Diese Abhängigkeit ist ausdrücklich in der Ableitung von Gl. (4.8.1) ausgeschlossen. Im unteren Bild der Abbildung 4.20 ist die Dichteverchiebung  $\Delta \rho_c$  aus der LL-Theorie (4.8.2) im Vergleich mit den MF-Daten (Kreise) gezeigt. Da die MF-Theorie nur numerisch gelöst werden kann und die Dichteverchiebung eigentlich auch ziemlich klein ist, können wir nur ein paar diskrete Daten auswählen und in der Abbildung 4.20 eintragen. Aber die Ergebnisse aus beiden Theorien stimmen zumindestens bei kleinen Feldstärken sehr gut überein.

## 4.9. Wärmekapazität in Gas- und Flüssigkeitsregion

Die Wärmekapazität ist eine messbare physikalische Größe und charakterisiert die Wärmemenge, die benötigt wird, um eine vorgegebene Temperaturänderung des Systems zu bewirken. Die Wärmekapazität ist in den meisten Systemen keine Konstante. Vielmehr kommt es auf die Zustandsgrößen des untersuchten thermodynamischen Systems an. Insbesondere ist diese von der Temperatur, dem Druck und der Dichte des Systems abhängig. Deswegen können verschiedene Messungen für die Wärmekapazität durchgeführt werden. Am häufigsten werden die Messungen bei konstantem Druck oder konstantem Volumen

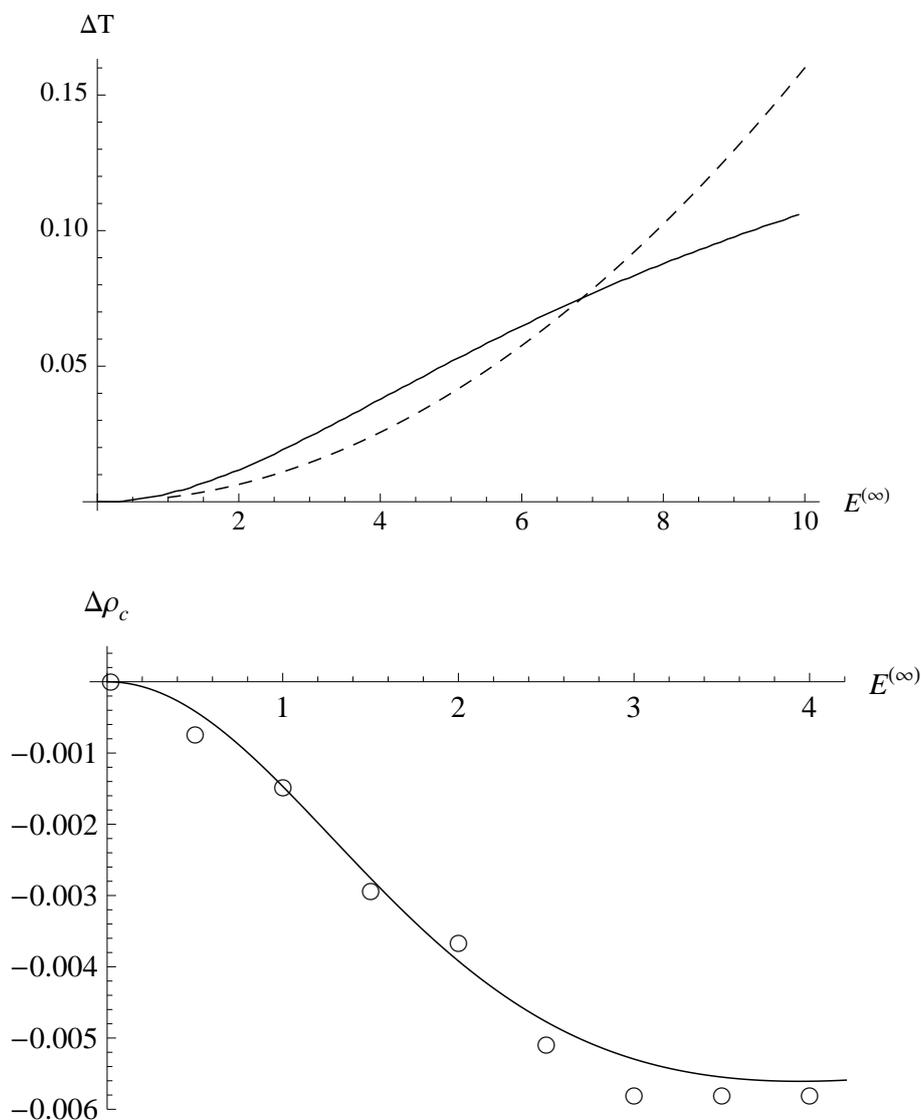


Abbildung 4.20.: Die Verschiebungen der kritischen Parameter  $\Delta T_c$  und  $\Delta \rho_c$  gegen  $E^{(\infty)}$  für  $\mu = 0.5$ . Oberes Bild: die Verschiebungen der kritischen Temperatur  $\Delta T_c$  gegen äußer Feldgröße. Durchgezogenen Linie: aus unserer MF-Theorie; gestrichelte Linie: aus der LL-Theorie im Buch [15]. Unteres Bild: die Verschiebungen der kritischen Dichte  $\Delta \rho_c$  gegen äußer Feldgröße. Kreise: aus unserer MF-Theorie; durchgezogene Linie: aus der LL-Theorie im Buch [15].

durchgeführt. Die so gemessenen Wärmekapazitäten sind in der Regel mit dem Index  $P$  oder  $V$  bezeichnet. Am häufigsten wird die Wärmekapazität von Gasen und Flüssigkeiten bei konstantem Volumen gemessen.

Die Abbildung 4.21 zeigt die spezifische isochore Wärmekapazitäten  $c_V = C_V/N$  als Funktionen der Teilchendichte in dem ST-System mit dem Dipolmoment  $\mu = 1.0$  ohne äußeres elektrisches Feld bei verschiedenen Temperaturen. Die Symbole in dieser Abbildung sind die Ergebnisse aus den Simulationen und nach der Definition

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \approx \frac{E(T + \Delta T) - E(T)}{\Delta T} \quad (4.9.1)$$

grob bestimmt worden. Bei den tiefen Temperaturen, die niedriger als die kritische Temperatur sind, können keine gültigen Werte von  $C_V$  im g-l-Koexistenzgebiet bestimmt werden, da die Funktion der Wärmekapazität divergent in diesem Bereich ist. Wie das obere Bild der Abbildung 4.21 zeigt, befindet sich bei relativ tiefen Temperaturen ein lokales Maximum der spezifischen Wärmekapazitäten in der Nähe von  $\rho = 0.3$ . Die Position dieses Maximums zeigt auch die g-l-kritische Dichte des Systems. Das lokale Maximum verschwindet bei hohen Temperaturen. Mit zunehmender Dichte, ab  $\rho = 0.5$ , steigt die spezifische Wärmekapazität schnell an. Diese Steigung ist im Einklang mit dem Ergebnis aus der Quelle [67]. Außerdem beobachten wir, dass bei einer steigenden Temperatur  $c_V$  bei derselben Dichte kleiner wird. Dies stimmt auch quantitativ mit der Abbildung 3 in der Quelle [68] überein.

Aus der Thermodynamik sind für einen Prozess ohne Nicht-Volumenarbeit

$$dE = TdS - PdV, \quad (4.9.2)$$

$$d(E - TS) = -SdT - PdV \quad (4.9.3)$$

bekannt. Somit folgt

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - P \quad (4.9.4)$$

und

$$\left. \frac{\partial(E - TS)}{\partial T} \right|_V = -S. \quad (4.9.5)$$

Da  $d(E - TS)$  exakt differenzierbar ist, gilt  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$  mit Hilfe der Gln. (4.9.3) und (4.9.5). Nach Einsetzen in Gl. (4.9.4) folgt

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P. \quad (4.9.6)$$

Somit bekommen wir

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right|_V \quad (4.9.7)$$

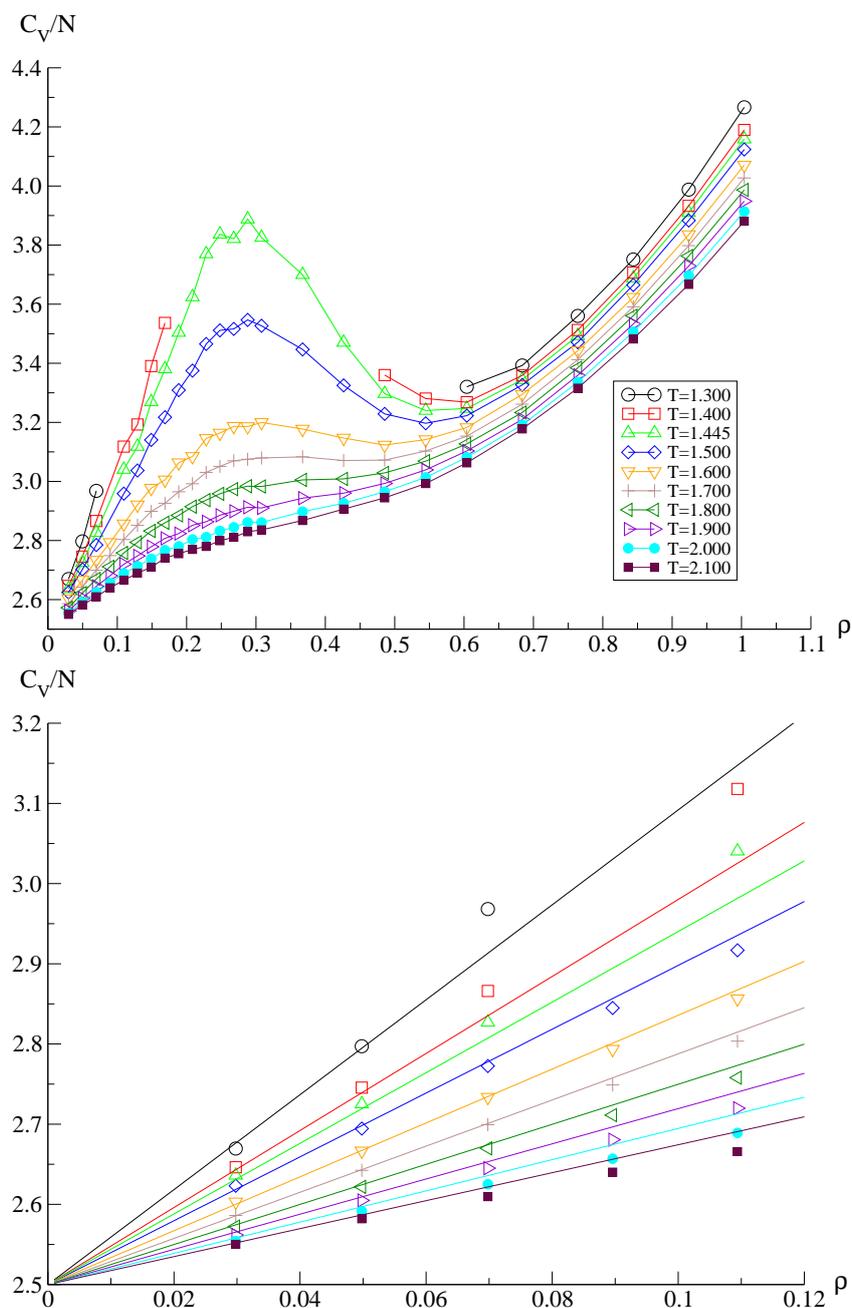


Abbildung 4.21.: *Oberes Bild*: Die spezifische Wärmekapazität  $C_V/N$  als Funktion der Dichte  $\rho$  für das ST-System mit  $\mu = 1.0$  bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Felds durch die Simulationen der Isothermen bei gegebenen Temperaturen mit  $r_{cut} = 4.0$ ; *Unteres Bild*: Vergleich der Simulationsergebnisse mit den analytischen Werten der spezifischen Wärmekapazität  $C_V/N$  mit Hilfe der Virial-Entwicklung für das ST-System mit  $\mu = 1.0$ . Die Symbole sind die Ergebnisse aus den Simulationen. Die Linien sind nach der Gl. (4.9.9) bestimmt worden.

mit Hilfe der Definition der Wärmekapazität (4.9.1). Da die Zustandsgleichung durch die Virial-Entwicklung dargestellt werden kann (siehe Gl. (4.2.1)), kann man bei niedriger Dichte die Ableitung (4.9.7) mit Hilfe des zweiten Virial-Koeffizienten wie folgt schreiben:

$$T \left. \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right|_V \approx T \rho^2 \left[ 2 \left. \frac{\partial}{\partial T} B_2^{ST}(T) \right|_V + T \left. \frac{\partial^2}{\partial T^2} B_2^{ST}(T) \right|_V \right], \quad (4.9.8)$$

wobei  $B_2^{ST}$  den zweiten Virial-Koeffizienten des ST-Systems bezeichnet, der nach der Gl. (4.2.13) mit  $\alpha = 0$  beschrieben werden kann. Durch die Integration auf beiden Seiten der Gl. (4.9.7) und der Verwendung der Gl. (4.9.8) erhält man die Formel für die Wärmekapazität des ST-Systems:

$$C_V - C_V^{ideal} = -N \rho T \left[ 2 \left. \frac{\partial}{\partial T} B_2^{ST} + T \left. \frac{\partial^2}{\partial T^2} B_2^{ST} \right] \right|_V, \quad (4.9.9)$$

wobei  $C_V^{ideal} = 5N/2$  die Wärmekapazität des idealen Gases ist. Das untere Bild in der Abbildung 4.21 zeigt den Vergleich der simulierten und theoretischen Ergebnisse (nach Gl. (4.9.9)) im Bereich der Gasphase. Zumindest bei niedrigen Dichten liegen die Ergebnisse nah beieinander. Weiterhin haben wir die Simulationen mit verschiedenen äußeren Feldern bzw. verschiedenen Stärken des Felds durchgeführt. Die eingeschalteten  $\vec{E}^{(\infty)}$ - und  $\vec{E}^{ext}$ -Felder können die gesamte Form der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen  $C_V/N$  nicht verändern.

Normalerweise erscheint der sogenannte Finite-Size Effekt oft bei Forschungen mit den Computer-Simulationen. Die Finite-Size Skalierung ist eine Methode, mit der durch die Beobachtung der Messgrößen bei variierender Systemgröße die kritischen Exponenten und die Übergangstemperatur bestimmt werden können. Die Skalierungsrelation für die Wärmekapazität kann durch

$$C_V = \xi^{\alpha/\nu} \cdot C_{V,0} \left( \frac{L}{\xi} \right) \quad (4.9.10)$$

mit den kritischen Exponenten  $\alpha$  und  $\nu$  mathematisch dargestellt werden, wobei

$$C_{V,0} \left( \frac{L}{\xi} \right) \propto \begin{cases} \text{Konst.}, & \text{für } \xi \ll L \\ \left( \frac{L}{\xi} \right)^{\alpha/\nu}, & \text{für } \xi \rightarrow L \end{cases}$$

festlegt, wie die Wärmekapazität bei der kritischen Temperatur  $T_C$  geschnitten wird. Da die Korrelationslänge  $\xi$  des unendlichen Systems noch unbekannt ist, definieren wir eine neue Skalierungsfunktion  $\tilde{C}_V$

$$C_V(t) = L^{\alpha/\nu} \cdot \tilde{C}_V(L^{1/\nu} t), \quad (4.9.11)$$

um das Problem zu überwinden, wobei  $t = (T - T_C)/T_C$  ist. Die Skalierungsfunktion  $\tilde{C}_V$  ist so konstruiert, dass sie unabhängig von der Systemgröße ist, aber stark mit  $T_C$  und

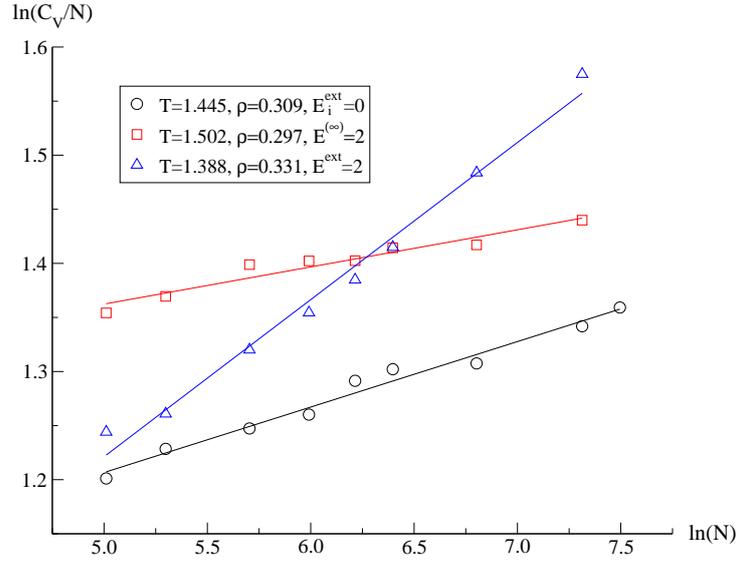


Abbildung 4.22.: Finite-Size Skalierung der spezifischen Wärmekapazitäten für das ST-System mit  $\mu = 1.0$  bei jeweiligen kritischen Punkten in den Fällen ohne bzw. mit äußeren Feldern. Die Symbole bezeichnen die Simulationsergebnisse. Die geraden Linien sind die Anpassungen und ihre Neigungen sind die gewünschten Skalierungsexponenten  $\alpha/(3\nu)$ . Kreise: in Abwesenheit des äußeren Felds; Quadrate:  $E^{(\infty)} = 2$ ; Dreiecke:  $E^{ext} = 2$ .

den kritischen Exponenten (d.h.  $\alpha$  und  $\nu$ ) variiert. Wenn die richtigen Werte für die drei Parameter gewählt werden, sollten die Daten für unterschiedliche Systemgrößen auf einer Kurve zusammenfallen.

Wir führen eine Reihe von Simulationen mit unterschiedlichen Teilchenanzahlen des ST-Systems durch, um den Finite-Size Effekt in unserer Forschung über die spezifische isochore Wärmekapazität zu bestimmen. Die Abbildung 4.22 zeigt die Finite-Size Skalierung des ST-Systems mit Hilfe von

$$\ln \frac{C_V}{N} = \frac{1}{3} \frac{\alpha}{\nu} \ln N + konst. \quad (4.9.12)$$

mit  $\mu = 1.0$  bei den kritischen Temperaturen in unterschiedlichen äußeren Feldern. Wir definieren  $\alpha/(3\nu)$  in obiger Formel als einen Skalierungsexponent. Falls die Temperatur unseres beobachteten Systems in der Nähe der kritischen Temperatur liegt, ist die Korrelationslänge  $\xi$  vergleichbar mit der Systemgröße  $L$ , die abhängig von der Teilchenzahl mit  $N = \rho L^3$  im NVT-Ensemble ist. Die schwarzen Kreise zeigen unsere Simulationsergebnisse für das System in Abwesenheit des äußeren elektrischen Felds. Ihre Anpassungslinie, d.h., die schwarze gerade Linie, liefert einen Skalierungsexponenten mit  $\alpha/(3\nu) \approx 0.060$ , der mit dem Skalierungsexponenten für das 3D-Ising Modell, also  $\alpha/(3\nu) = 0.058$  aus der Quelle [69], übereinstimmt. Allerdings sollten wir unseres Ergebnis mit der Abhängigkeit

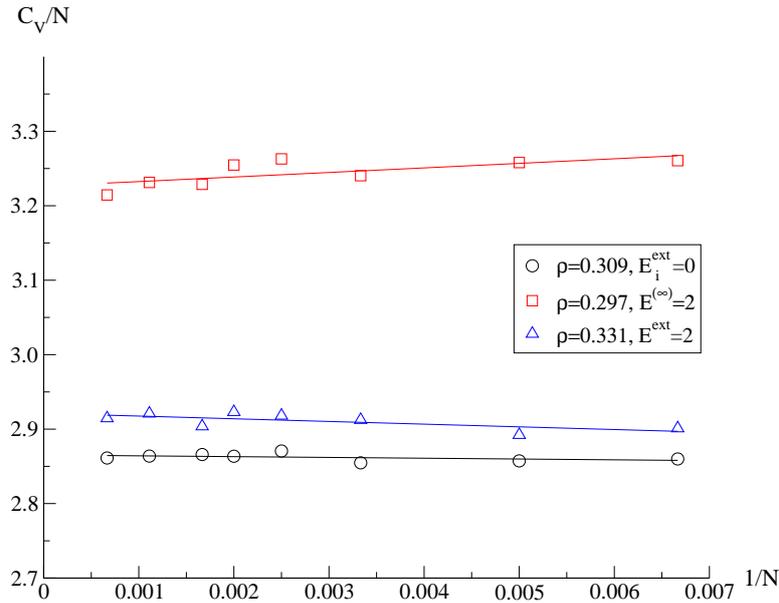


Abbildung 4.23.: Die spezifische Wärmekapazität gegen  $N^{-1}$  für das ST-System mit  $\mu = 1.0$  bei  $T = 2.0$  und der selben kritischen Dichte. Die Symbole und Linien haben die selben Bedeutungen wie in der Abbildung 4.22.

der  $C_V$  von der Systemgröße bei der weit vom kritischen Punkt liegenden Temperatur korrigiert werden. Die resultierende Steigung bei  $T = 2.0$  ist rund 10% von 0.060. Deswegen würde unsere resultierende Schätzung des Skalierungsexponent  $\alpha/(3\nu)$  nah bei 0.054 sein.

Die Anwesenheit eines äußeren Feldes ändert dieses Verhalten. Die beiden Ergebnisse für  $E \neq 0$  in der Abbildung 4.22 zeigen deutlich unterschiedliche Steigungen. Wie die rote Anpassungslinie in der Abbildung 4.22 zeigt, ist im äußeren elektrischen Feld mit  $E^{(\infty)} = 2$  der Exponent für die ST-Flüssigkeit etwa um 40% kleiner als beim 3D-Ising Modell. Wegen des eingeschalteten  $\vec{E}^{(\infty)}$ -Feldes verringert die skalierte kritische Dichte die Korrelationslänge des ST-Systems. Dafür ist die Verkleinerung des Skalierungsexponenten verantwortlich. Im anderen Fall mit  $E^{ext} = 2$  erhalten wir für die ST-Flüssigkeit einen sehr starken Exponenten ( $\alpha/(3\nu) = 0.145$ ). Dieses Ergebnis ist genau 2.5-mal größer als im 3D-Ising Modell. Wir möchten hier nochmal bemerken, dass wir immer noch den g-l-kritischen Punkt statt des auch in der ST-Flüssigkeit beobachteten ferroelektrischen Übergangs diskutieren. Nach unserem Kenntnisstand gibt es noch keine Diskussion über die Auswirkung des (elektrischen) Feldes auf den kritischen Exponenten im Fall der Bestimmung der g-l-kritischen Parameter in Gegenwart der (elektrischen) Felder.

Die Werte des kritischen Exponenten hängen im Wesentlichen von der Symmetrie der Ordnungsparameter, der Raum-Dimension und der Reichweite der Wechselwirkungen (lang oder kurz) [70] ab. Die Reichweite der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen kann

durch die Bildung der reversiblen Aggregate beeinflusst werden. Die möglicherweise langen Ketten können üblicherweise in dipolare Flüssigkeiten in Abhängigkeit der thermodynamischen Bedingungen betroffen werden. Allerdings die (kleinen) mittleren Aggregatgrößen, die durch das Kriterium mit einer einfachen Entfernung zwischen den Teilchen bestimmt werden, sind identisch innerhalb der Streuung in den Fällen mit  $E = 0$  und  $E_{(\infty)} = 2.0$ . Die Größe im Fall mit  $E^{ext} = 2.0$  ist leicht erhöht. Deshalb darf man es im vorliegenden Fall wahrscheinlich nicht so erklären, dass die Aggregatbildung den Interaktionsbereich deutlich erhöht und zu der Annäherung an ein damit verbundenes MF-Verhalten führt. Das MF-Verhalten würde zu einem stark verringerten Skalierungsexponenten oder (im Idealfall) Null-Steigung führen, die im Einklang mit dem  $E^{(\infty)} = 2.0$ -Ergebnis aber sicherlich nicht mit dem  $E^{ext} = 2.0$ -Ergebnis wäre. Ein anderer Gedanke könnte so aussehen: Die anisotropischen Wechselwirkungen (in z.B. magnetischen Systemen) führen zu einer effektiven Verringerung der Dimension des Simulationsraums. Die Orientierungsordnung wegen der äußeren Felder verursacht sicherlich die Anisotropie. Obwohl die Anisotropien unterschiedlich für  $E^{(\infty)} > 0$  im Vergleich zu dem gegenüberstehenden  $E^{ext} > 0$  sind, wie in der Abbildung 4.19 gezeigt, scheint dieser Effekt nicht ausreichend, um die in zwei verschiedenen Richtungen gezeigten Abweichungen der Skalierungsexponenten im Vergleich zum Ergebnis für  $E = 0$  zu verursachen. Weil die kritischen Parameter durch die Simulationen nur ungefähr (oder ziemlich grob) bestimmt werden können, können die vermissten Korrekturen zum Skalierungsverfahren die beobachteten Neigungen beeinflussen und verursachen die unterschiedlichen Abweichungen der Skalierungsexponenten im Vergleich zum Fall ohne äußeres Feld.

Wenn in der Simulation die Temperatur viel höher als die kritische Temperatur des ST-Systems eingestellt ist, ist die Korrelationslänge klein im Vergleich zu der Kantenlänge der Schachtel. Dies gilt in allen Fällen mit oder ohne äußerem elektrischen Feld. Deshalb werden die Messungen der Wärmekapazität  $c_V$  in allen Fällen mit hoher Temperatur nicht durch den Finit-Size Effekt beeinflusst. Die Messergebnisse sind vergleichbar mit den Werten der unendlich großen Systeme. Durch die Simulationen bei  $T = 2.0$  wissen wir, dass die Skalierungsexponenten für die Wärmekapazitäten des ST-Systems in den drei Fällen (ohne äußeres Feld, oder jeweils mit  $E^{(\infty)} = 2$  oder  $E^{ext} = 2$ ) nur etwa 10% von denjenigen des 3D-Ising Modells betragen. Diese Exponenten liegen eigentlich innerhalb des Fehlerbereich der MD-Simulation. Aus diesem Grund sind die Darstellungen der Relationen von  $c_V$  gegen  $N^{-1}$  statt der logarithmischen Darstellungen in der Abbildung 4.23 gezeigt. Mit Hilfe der Trendextrapolation kann man jetzt mit der Abbildung 4.23 die Wärmekapazität bei dieser Temperatur im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  bestimmen. Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $c_V(T = 2.0)$  für das unendliche ST-System mit  $\mu = 1.0$  beträgt 2.865 in Abwesenheit des äußeren Felds, 3.226 mit  $E^{(\infty)} = 2$  und 2.921 mit  $E^{ext} = 2$ .



# Literaturverzeichnis

- [1] C. Holm and J.-J. Weis. The structure of ferrofluids: A status report. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10, 133 (2005)
- [2] J.-J. Weis and D. Levesque. Simple Dipolar Fluids as Generic Models for Soft Matter, in *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences II*, edited by C. Holm and K. Kremer, *Advances in Polymer Science* Vol. 185, (Springer, New York, 2005)
- [3] B. Huke and M. Lücke. Magnetic properties of colloidal suspensions of interacting magnetic particles. *Reports on Progress in Physics*, 67, 1731 (2004)
- [4] P. I. C. Teixeira, J. M. Tavares and M. M. Telo da Gama. The effect of dipolar forces on the structure and thermodynamics of classical fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12, R411 (2000)
- [5] P. G. de Gennes and P. A. Pincus. Pair correlations in a ferromagnetic colloid. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 11, 189 (1970)
- [6] M. E. van Leeuwen and B. Smit. What makes a polar liquid a liquid? *Physical Review Letter*, 71, 3991 (1993)
- [7] R. van Roij. Theory of Chain Association versus Liquid Condensation. *Physical Review Letter*, 76, 3348 (1996)
- [8] J. M. Tavares, M. M. Telo da Gama and M. A. Osipov. Criticality of dipolar fluids: Liquid-vapor condensation versus phase separation in systems of living polymers. *Physical Review E*, 56, R6252 (1997)
- [9] J. M. Tavares, J. J. Weis and M. M. Telo da Gama. Strongly dipolar fluids at low densities compared to living polymers. *Physical Review E*, 59, 4388 (1999)
- [10] K. Van Workum and J. F. Douglas. Equilibrium polymerization in the Stockmayer fluid as a model of supermolecular self-organization. *Physical Review E*, 71, 031502 (2005)

- 
- [11] J. Dudowicz, K. F. Freed and J. F. Douglas. Flory-Huggins Model of Equilibrium Polymerization and Phase Separation in the Stockmayer Fluid. *Physical Review Letter*, 92, 045502 (2004)
- [12] J. Bartke and R. Hentschke. Dielectric properties and the ferroelectric transition of the Stockmayer-fluid via computer simulation. *Molecular Physics*, 104, 3057 (2006)
- [13] J. Bartke and R. Hentschke. Phase behavior of the Stockmayer fluid via molecular dynamics simulation. *Physical Review E*, 75, 061503 (2007)
- [14] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*, (Cornell University Press, Ithaca, 1953)
- [15] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Electrodynamics of Continuous Media*, Vol. 8 (Pergamon Press, 1984)
- [16] P. Debye and K. Kleboth. Electric field effect on the critical opalescence. *Journal of Chemical Physics*, 42, 3155 (1965)
- [17] J. R. Quint, J. A. Gates and R. H. Wood. Effect of an electric field on the vapor-liquid equilibrium of a dielectric fluid. *Journal of Physical Chemistry*, 89, 2647 (1985)
- [18] C. E. Woodward and S. Nordholm. Nonlinear electric field effects on the thermodynamic properties of dipolar fluids. *Journal of Physical Chemistry*, 92, 501 (1988)
- [19] H. Zhang and M. Widom. Global phase diagrams for dipolar fluids. *Physical Review E*, 49, R3591 (1994)
- [20] A. Onuki. Electric-Field Effects in Fluids near the Critical Point. *Europhysics Letter* 29, 611 (1995)
- [21] D. Boda, I. Szalai and J. Liszi. Influence of Static Electric Field on the Vapour-Liquid Coexistence of Dipolar Soft-sphere Fluids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91, 889 (1995)
- [22] B. Groh and S. Dietrich. Structural and thermal properties of orientationally ordered dipolar fluids. *Physical Review E*, 53, 2509 (1996)
- [23] V. B. Warshavsky and X. C. Zeng. Effect of external electric field on the bulk and interfacial properties of weakly dipolar fluid in slab-shaped and sphere-shaped systems. *Physical Review E*, 68, 051203 (2003)
- [24] I. Szalai, K.-Y. Chan and Y. W. Tang. Theoretical investigations of the vapour-liquid equilibrium and dielectric properties of dipolar Yukawa fluids in an external

- field. *Molecular Physics*, 101, 1819 (2003)
- [25] R. C. Sharma. Effects of Electric Field on the Boiling Points of Liquids. *Journal of Applied Physics*, 42, 1234 (1971)
- [26] K. D. Blankenship, D. W. DePaoli, J. O. Hylton and C. Tsouris. Effect of electrode configurations on phase equilibria with applied electric fields. *Separation and Purification Technology*, 15, 283 (1999)
- [27] J. Hegseth and K. Kleboth. Critical Temperature Shift in Pure Fluid  $SF_6$  Caused by an Electric Field. *Physical Review Letter* 93, 057402 (2004)
- [28] D. Boda, J. Winkelmann, J. Liszi and I. Szalai. Vapour-liquid equilibrium of Stockmayer fluids in applied field. Application of the NpTE plus test particle method and perturbation theory. *Molecular Physics*, 87, 601 (1996)
- [29] V. B. Warschavsky, T. V. Bykov and X. C. Zeng. Effects of external electric field on the interfacial properties of weakly dipolar fluid. *Journal of Chemical Physics*, 114, 504 (2001)
- [30] M. J. Stevens and G. S. Grest. Phase coexistence of a Stockmayer fluid in an applied field. *Physical Review E*, 51, 5976 (1995)
- [31] K. Kiyohara, K. J. Oh, X. C. Zeng and K. Ohta. The Boundary Condition in the Gibbs Ensemble Simulation of a Stockmayer Fluid under an Applied Field. *Molecular Simulation*, 23, 95 (1999)
- [32] I. Szalai and S. Dietrich. Magnetization and susceptibility of ferrofluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 204122 (2008)
- [33] R. Jia and R. Hentschke. Dipolar particles in an external field: Molecular dynamics simulation and mean field theory. *Physical Review E*, 80, 051502 (2009)
- [34] M. S. Wertheim. Dielectric constant of non-polar fluids. *Molecular Physics*, 25, 211 (1973)
- [35] D. J. Adams and I. R. McDonald. Thermodynamic and dielectric properties of polar lattices. *Molecular Physics*, 32, 931 (1976)
- [36] G. N. Patey. An integral equation theory for the dense dipolar hard-sphere fluid. *Molecular Physics*, 34, 427 (1977)
- [37] J. M. J. van Leeuwen, J. Groenveld and J. de Boer. New method for the calculation

- of the pair correlation function I. *Physica*, 25, 792 (1959)
- [38] M. S. Wertheim. Exact Solution of the Mean Spherical Model for Fluids of Hard Spheres with Permanent Electric Dipole Moments. *The Journal of chemical Physics*, 55, 4291 (1971)
- [39] D. Chandler. The dielectric constant and related equilibrium properties of molecular fluids: Interaction site cluster theory analysis. *The Journal of chemical Physics*, 67, 1113 (1977)
- [40] D. J. Adams, E. M. Adams and G. J. Hills. The computer simulation of polar liquids. *Molecular Physics*, 38, 387 (1979)
- [41] M. S. Wertheim. Equilibrium statistical mechanics of polar fluids. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 30, 471 (1979)
- [42] J. V. Sengers, D. Bedeaux, P. Mazur and S. C. Greer. Behavior of the dielectric constant of fluids near a critical point. *Physica*, 104A, 573 (1980)
- [43] E. L. Pollock and B. J. Alder. Static dielectric properties of Stockmayer fluids. *Physica*, 102A, 1 (1980)
- [44] D. J. Adams and E. M. Adams. Static dielectric properties of the Stockmayer fluid from computer simulation. *Molecular Physics*, 42, 907 (1981)
- [45] B. J. Alder and E. L. Pollock. Simulation of polar and polarizable fluids. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 32, 311 (1981)
- [46] J. M. Caillol, D. Levesque and J. J. Weis. Computer simulation and theoretical results for a polar-polarizable fluid. *Molecular Physics*, 55, 65 (1985)
- [47] J. M. Caillol. Structural, thermodynamic, and electrical properties of polar fluids and ionic solutions on a hypersphere: Theoretical aspects. *The Journal of chemical Physics*, 96, 1455 (1992)
- [48] J. S. Høye and G. Stell. Statistical mechanics of polar fluids in electric fields. *The Journal of chemical Physics*, 72, 1597 (1980)
- [49] P. G. Kusalik. Computer simulation study of a highly polar fluid under the influence of static electric fields. *Molecular Physics*, 81, 199 (1994)
- [50] V. Ballenegger and J.-P. Hansen. Structure and dielectric properties of polar fluids with extended dipoles: results from numerical simulations. *Molecular Physics*, 102,

- 599 (2004)
- [51] J.G. Kirkwood. The dielectric polarisation of polar liquids. *Journal of Chemical Physics*, 7, 911 (1939)
- [52] M. Mandel and P. Mazur. On the molecular theory of dielectric polarization. *Physica*, 24, 116 (1958)
- [53] Y.-S. Wei and R. J. Sadus. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. *Thermodynamics*, 46, 169 (2000)
- [54] M. Ley-Koo and M. S. Green. Consequences of the renormalization group for the thermodynamics of fluids near the critical point. *Physical Review A*, 23, 2650 (1981)
- [55] A. Pelissetto and E. Vicari. Critical phenomena and renormalization-group theory. *Physics Reports*, 368, 549 (2002)
- [56] M. P. Allen. Simulation and phase diagrams, in *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*, edited by K. Binder and G. Ciccotti, (Societa Italiana di Fisica: Bologna, 1996)
- [57] F. Schwabl. *Statistische Mechanik* 2. Auflage, (Springer, 2004)
- [58] H. Haug. *Statistische Mechanik* 2. Auflage, (Springer, 2006)
- [59] R. Hentschke. *Statistische Mechanik* (Wiley-VCH, Berlin, 2004)
- [60] J. Bartke. *Computer Simulation of the Stockmayer Fluid* (Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Germany, 2008)
- [61] B. Smit. *Simulation of Phase coexistence: from atoms to surfactants* (PhD thesis, Rijksuniversiteit Utrecht, The Netherlands, 1990)
- [62] B. Smit, C. P. Williams, E. Hendriks and S. W. de Leeuw. Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids. *Molecular Simulation*, 68, 765 (1989)
- [63] J. G. Powles. The Liquid-vapour Coexistence Line for Lennard-Jones-type Fluids. *Physica A*, 126, 289 (1984)
- [64] F. J. Vesely. N-particle Dynamics of Polarizable Stockmayer-type Molecules. *Journal of Computational Physics*, 24, 361 (1977)
- [65] R. Hentschke, J. Bartke and F. Pesth. Equilibrium polymerization and gas-liquid

- critical behavior in the Stockmayer fluid. *Physical Review E*, 75, 011506 (2007)
- [66] H. Fröhlich. *Theory of Dielectrics* 2. edition (Clarendon Press, Oxford, 1958)
- [67] R. H. Wentorf, R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss. Thermodynamic properties of polarizable Stockmayer fluids: perturbation theory and simulation. *Journal of Chemical Physics* 18, 1484 (1950)
- [68] T. Krist'of, J. Liszi. Heat capacity in a model polydisperse ferrofluid with narrow particle size distribution. *Physical Review E*, 71, 031109 (2005)
- [69] A. Pelissetto, E. Vicari. Critical phenomena and renormalization-group theory. *Physical Report* 368, 549 (2002)
- [70] M. E. Fisher. The renormalization group in the theory of critical behavior. *Review of Modern Physics* 46, 597 (1974)
- [71] B. Widom. Some Topics in the Theory of Fluids. *Journal of Chemical Physics* 39, 2808 (1963)
- [72] G. Marsaglia. Choosing a point from the surface of a sphere. *The Annals of Mathematical Statistics* 43, 645 (1972)

## 5. Das polarisierbare Stockmayer-System im elektrischen Feld

In der Natur ist die Polarisierbarkeit eine grundlegende Eigenschaft aller Atome und Moleküle. Die Punkt-Polarisierbarkeit kann die makroskopischen Eigenschaften des Materials, z. B. die Dielektrizitätseigenschaften und die kritischen Parameter, durch das induzierte Moment beeinflussen. Als ein einfaches Modell für dipolare Flüssigkeiten wurde das ST-Modell seit Jahrzehnten sehr häufig sowohl theoretisch als auch mit Hilfe von Computersimulationen untersucht. Dies liegt an dem vielfältigen und komplizierten Phasenverhalten, welches sich aus der Addition der DD-Wechselwirkung und dem einfachen kurzreichweitigen Potenzial ergibt. Die zusätzliche Punkt-Polarisierbarkeit auf den Dipolen macht das Modell komplexer, bringt es aber auch einen Schritte näher an reale Materialien. Obwohl ein Simulationsprozess für das pST-Modell schon in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts in den Arbeiten von Vesely [2,3] bereitgestellt worden ist, wird das pST-Modell wegen der Komplexität seiner Berechnungen nicht häufig in wissenschaftlichen Arbeiten erwähnt.

Carnie und Patey [4] benutzten eine selbstkonsistente MF-Theorie (SCMF), um die polarisierbaren harten Kugeln mit Dipolen und tetraedrischen Quadrupolen zu studieren und wandten diese in ihrer Forschung an flüssigem Wasser an. Später verglichen Caillo [5] und Patey [6] die SCMF-Theorie mit ihren MD-Simulationsergebnissen über die thermodynamischen und dielektrischen Eigenschaften einer polarisierbaren LJ-Flüssigkeit mit permanenten Dipol- und Quadrupolmomenten. Zur selben Zeit entwickelten Neumann und Steinhauser [7] eine Reihe Formeln, um die Abhängigkeit der Schwankungen des Dipolmoments von den Randbedingungen in den Computer-Simulationen für die isotropischen polarisierbaren polaren Systemen zu beschreiben. Mooil und seine Mitarbeiter [8,9] veröffentlichten ihre Ergebnisse aus den MD-Simulationen der Gemische aus den unpolarisierbaren ST- und polarisierbaren LJ-Teilchen mit Hilfe der Ewald-Summation für die Bewertung der dipolaren Wechselwirkungen. Sie präsentierten die thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften einschließlich der Dielektrizitätskonstanten der polarisierbaren polaren Flüssigkeiten aus den Polarisierungsschwankungen in der Simulationszelle. Ebenso wurden die thermodynamischen Eigenschaften der pST-Flüssigkeit durch die MD-Simulationen und durch die Störungstheorie von Kriebel und Winkelmann [11] untersucht.

Millot [10] führte umfangreiche MD-Studien für die statische Dielektrizitätskonstante in der pST-Flüssigkeit durch und verglich verschiedene Methoden für die Bewertung der langreichweitigen Wechselwirkungen. Valiskó [12] berichtete von seiner Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten in der pST-Flüssigkeit mit Hilfe von MC-Simulation in Verbindung mit der renormierten Störungstheorie. Vor kurzer Zeit entwickelte Moučka [13] ein MC-Schema für voreingenommene Vielteilchensysteme, um die Systeme mit nichtadditiver Wechselwirkungen zu studieren und testete das Schema in der pST-Flüssigkeit.

Allerdings gibt es bisher nur wenige Arbeiten, die sich auf die g-l-Phasenkoexistenzen der polarisierbaren polaren Flüssigkeiten konzentrieren. Kriebel und Winkelmann [14] studierten die g-l-Gleichgewichte der ST-Flüssigkeiten mit den polarisierbaren Dipolen anhand einer Störungstheorie. Sie folgerten daraus, dass die kritischen Dichten mit der erhöhten Polarisierbarkeit leicht erhöht wurden. Durch großkanonische MC-Simulationen untersuchte Kiyohara [15] die Eigenschaften der Phasenkoexistenz in den pST-Flüssigkeiten mit den Dipolmomenten  $\mu = 1, 2$  und den Punkt-Polarisierbarkeiten  $\alpha = 0.00, 0.03$  und  $0.06$  in Abwesenheit eines äußeren Felds. Die kritische Temperatur bzw. kritische Dichte aus seiner Untersuchung stiegen auch mit der zunehmenden Polarisierbarkeit an.

In diesem Kapitel konzentrieren wir uns auch auf die dielektrischen und thermodynamischen Eigenschaften bzw. die g-l-Phasenkoexistenz der pST-Flüssigkeiten. Zuerst untersuchen wir wieder die dielektrischen Eigenschaften der pST-Systeme, besonders in der Anwesenheit der äußeren elektrischen Felder. Das Punkt-Dipolmoment des pST-Teilchens wird wegen seiner Polarisierbarkeit durch das lokale elektrische Feld verändert. Im zweiten Teil dieses Kapitels wollen wir die Veränderungen des effektiven Dipolmoments in Abhängigkeit der Systemdichte, Temperatur und Feldstärke genau diskutieren. Danach beobachten wir die g-l-Phasenkoexistenzen der pST-Flüssigkeiten in Ab- und Anwesenheiten äußerer elektrischer Felder. Schließlich wird noch die isochore Wärmekapazität der pST-Flüssigkeit studiert.

## 5.1. Eigenschaften der Dielektrizitätskonstanten

Im Allgemeinen ist das Onsager-Modell (OE) eine gute Beschreibung für die dipolare Wechselwirkung in einfachen Systemen, wenn der Parameter  $T/(\rho\mu^2)$  etwa gleich oder größer als Eins [16] unter der Annahme  $\alpha = 0$  ist. Im Fall mit  $\alpha \neq 0$  muss man zuerst die Gültigkeit des Onsager-Modells überprüfen. Dazu braucht man eine Vergleichstheorie. Neben der OE ist die Debye-Theorie eine bei vielen Wissenschaftler beliebte Methode, mit der die dielektrische Struktur eines polaren Systems dargestellt werden kann. Im Debye-Modell enthält die Formel für das lokale Feld einen Term, der proportional zu  $\langle \vec{m} \rangle$  statt  $\vec{m}$  in der Gl. (A.0.1) ist. Der Unterschied zwischen den beiden Darstellungen ist schon in der Arbeit von Bartke und Hentschke [16] genau diskutiert worden. Die dem lokalen Feld

in der Mitte des Hohlraums zugrunde liegende Debye-Gleichung ist gegeben durch

$$\vec{E}_{loc}^{(D)} = \frac{2\epsilon^2 + 5\epsilon + 1}{3(2\epsilon + 1)} \vec{E}^{(\infty)}. \quad (5.1.1)$$

Damit erhalten wir die volle Debye-Gleichung (FDE):

$$\frac{3}{4\pi\rho} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \vec{E}_{loc}^{(D)} = \mathcal{L}(x) \mu \vec{e}_z + \alpha \vec{E}_{loc}^{(D)}, \quad (5.1.2)$$

wobei  $x = \mu E_{loc}^{(D)}/T$  gilt. Der Term  $\mathcal{L}(x)$  in Gl. 5.1.2 ist wieder die Langevin-Funktion und der Einheitsvektor  $\vec{e}_z$  ist parallel zum  $\vec{E}_{loc}^{(D)}$ -Feld. Im Grenzfall  $\vec{E}_{loc}^{(D)} \rightarrow 0$  oder  $\mu^2/T \rightarrow 0$ , erhalten wir die lineare Annäherung der Debye-Gleichung (LDE)

$$\frac{3}{4\pi\rho} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \approx \frac{1}{3T} \mu^2 + \mathcal{O}(T^{-3} \mu^4) \vec{E}_{loc}^{(D)^2} + \alpha \quad (5.1.3)$$

im Gegensatz zu FDE.

In der Abbildung 5.1 ist die inverse Suszeptibilität als Funktion von  $T_r$  aus den OE, LDE/FDE und den Simulationen aufgetragen. In der LDE wird die inverse Suszeptibilität durch  $\chi^{-1} = 3T_r/(1 + 3\alpha\rho T_r) - 4\pi/3$  bestimmt. Mit Hilfe der LDE beobachten wir im Fall ohne äußeres elektrisches Feld eine Divergenz der dielektrischen Konstanten. Bei Anwesenheit des äußeren Felds dürfen wir nur die FDE einstellen, um die Dielektrizitätskonstante aus der Gl. (5.1.2) numerisch zu erhalten. Wie wir in der Abbildung 5.1 sehen können, ist die OE für das pST-System bei Ab-/Anwesenheit des äußeren Felds immer noch eine gute Beschreibung der dipolaren Wechselwirkung, wenn die reduzierte Temperatur  $T_r$  größer als eins ist. Die konkaven Teile der Simulationskurven zwischen  $T_r = 0.1$  und 1.0 zeigen die Minima der inversen Suszeptibilität bei den anderen Phasentrennungspunkten aufgrund der großen Dichte in diesem Bereich. Solche Minima sollten eigentlich gar nicht existieren, weil die Suszeptibilität bei Phasentrennungspunkt divergent ist. Aber in einer Simulation liefert der Computer in diesem Fall einen ungleichgewichtigen Zustand als Ergebnis. Trotzdem dürfen wir es immer noch schlußfolgern, dass die OE sehr gut funktioniert, wenn die Temperatur  $T_r$  größer als Eins ist.

Wir tragen die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  der pST-Flüssigkeit in Abhängigkeit vom  $E^{ext}$ -Feld mit Hilfe der MF-Theorie in der Abbildung 5.2 auf und vergleichen mit den ST-Systemen. Die ganze Form der Kurve bleibt unverändert. Nur die absoluten Werte nehmen je nach Stärke der Punkt-Polarisierbarkeit etwas zu. Auf jeden Fall sind die Dielektrizitätskonstanten der pST-Flüssigkeiten aufgrund der zugenommenen effektiven Dipolmomente größer als die in den ST-Systemen mit denselben permanenten Dipolmomenten. Die Abbildung 5.3 präsentiert die Einflüsse der äußeren elektrischen Felder zur Dielektrizitätskonstanten der ST- und pST-Flüssigkeiten mit dem permanenten Dipolmoment  $\mu = 0.5$  aus den Simulationen und der MF-Theorie in der Nähe des kritischen Punkts des ST-Systems. Die beobachtete Temperatur und Dichte sind in der Nähe vom kritischen Punkt des ST-Systems in Abwesenheit des äußeren Felds. Die MF-Theorie ist eine gute Beschreibung

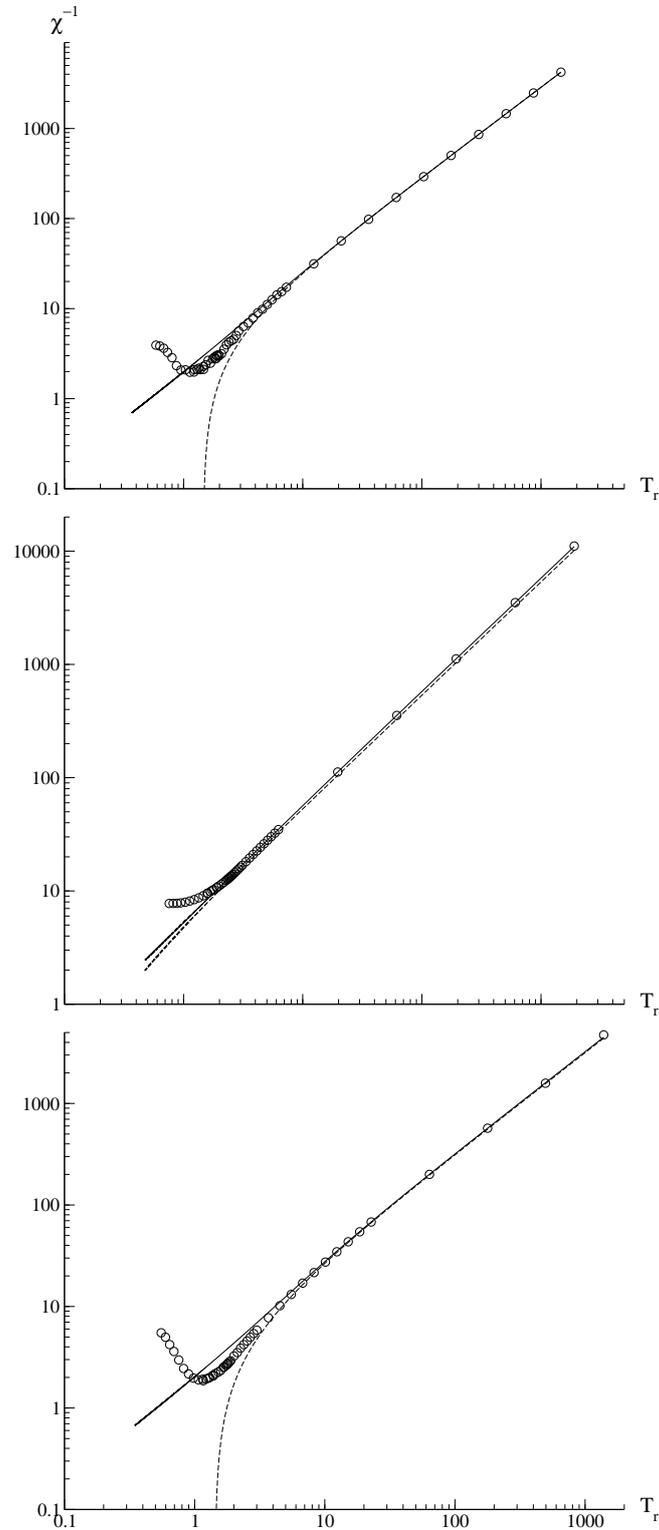


Abbildung 5.1.: Inverse Suszeptibilität  $\chi^{-1} = 4\pi/(\epsilon - 1)$  der pST-Flüssigkeiten als Funktion von der reduzierten Temperatur  $T_r = T/(\rho\mu^2)$  für das pST-System mit  $\mu = 1.0$  und  $\alpha = 0.01$ . Die Symbole entsprechen den Simulationsergebnissen. *Oberes Bild*: Bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Felds; *mittleres Bild*: im Feld mit  $E^{(\infty)} = 2.0$ ; *unteres Bild*: im Feld mit  $E^{ext} = 2.0$ . Durchgezogene Linien: aus OE; gestrichelte Linien: aus LDE (im oberen Bild) und FDE (im mittleren und unteren Bild).

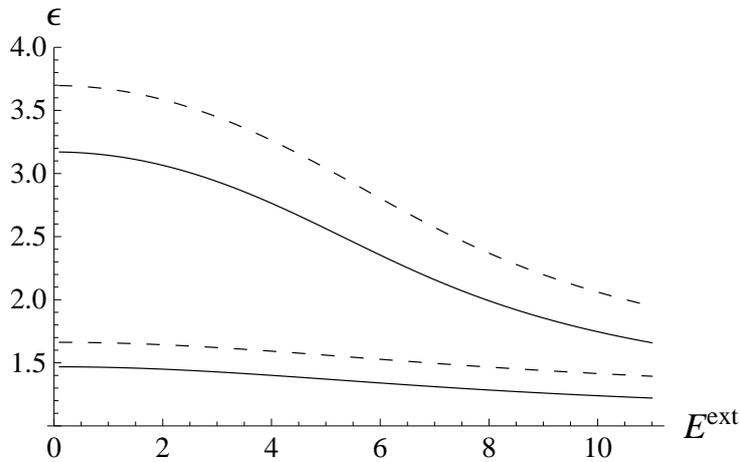


Abbildung 5.2.: Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  der pST-Systeme in Abhängigkeit des äußeren elektrischen Felds  $E^{ext}$  aus unserer Mean-Field-Theorie mit der Gl. (A.0.16) bei  $\rho = 0.2$  und  $T = 2.0$ . Durchgezogene Linien: Für die Systeme mit  $\alpha = 0$ ; gestrichelte Kurven: für die Systeme mit  $\alpha = 0.05$ ; untere Kurven: für  $\mu = 1$ ; obere Kurven: für  $\mu = 2$ . Der Radius des Hohlraums für ein einzelnes Teilchen wird hier als  $r_{cut} = 0.8$  eingestellt.

für die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in Abhängigkeit vom elektrischen Feld. Die deutlichen Abweichungen zwischen den Simulationen und der MF-Theorie treten nur bei großen Polarisierbarkeiten in starken äußeren Feldern auf, wo die strukturellen Korrelationen in der pST-Flüssigkeit sehr stark sind. Ein gutes Beispiel zur strukturellen Korrelation ist die Herausbildung der reversiblen Aggregate (z.B. die Kettenbildung [17]). Deswegen konzentrieren wir uns, um zusätzliche Komplexitäten in unseren Versuchen zu vermeiden, nur auf die pST-Flüssigkeiten mit großer Polarisierbarkeit (d.h.,  $\alpha = 0.08$ ) in schwachen Feldern.

In der Abbildung 5.4 wird ein Beispiel für die Abhängigkeit der statischen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  von den Dichten aus den Simulationen im Vergleich zu den entsprechenden Ergebnissen aus der MF-Theorie gezeigt. Wie erwartet erhöht sich die statische Dielektrizitätskonstante mit der erhöhten Punkt-Polarisierbarkeit des pST-Teilchens. Das induzierte Dipolmoment ist verantwortlich für die Zunahme der statischen Dielektrizitätskonstanten.

## 5.2. Effektives Dipolmoment

Der einzige Unterschied zwischen dem ST- und dem pST-Modell ist die Polarisierbarkeit oder mit anderen Worten gesagt, der Bestandteil des gesamten Dipolmoments des Teilchens  $\vec{\mu}_{ges}$ . Außerhalb des permanenten Dipolmoments, ähnlich wie beim ST-Teilchen, gibt es noch das induzierte Dipolmoment  $\vec{p}_i = \alpha \vec{E}_i$ . Hier nennen wir auch das mittlere ge-

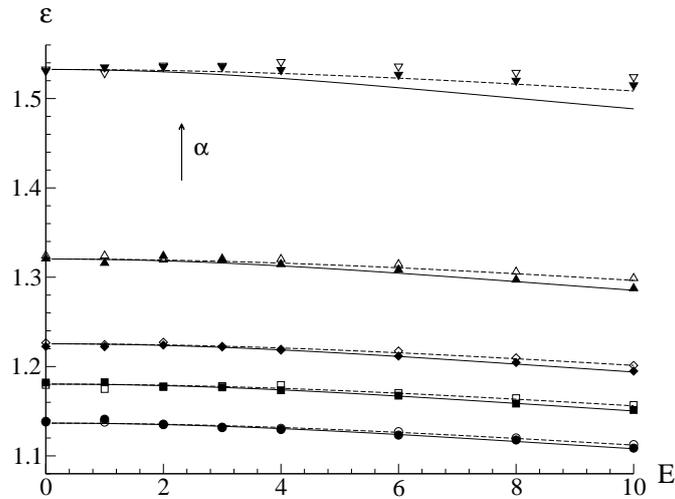


Abbildung 5.3.: Statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  der pST-Flüssigkeit mit  $\mu = 0.5$  als Funktion der äußeren Feldstärke bei  $T = 2.50$  und  $\rho = 0.313181$ . Die Symbole sind aus den Simulationen. Die  $\epsilon$  in  $E = 0$  wird in den Simulationen durch Gl. (A.0.17) bestimmt. Offene Symbole:  $E^{ext} = const.$ ; gefüllte Symbole:  $E^{(\infty)} = const.$ . Die Linien von unten nach oben werden durch die MF-Theorie mit jeweils  $\alpha = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$  aufgezeichnet. Durchgezogene Linien:  $E = E^{(\infty)}$ ; gestrichelte Linien:  $E = E^{ext}$ .

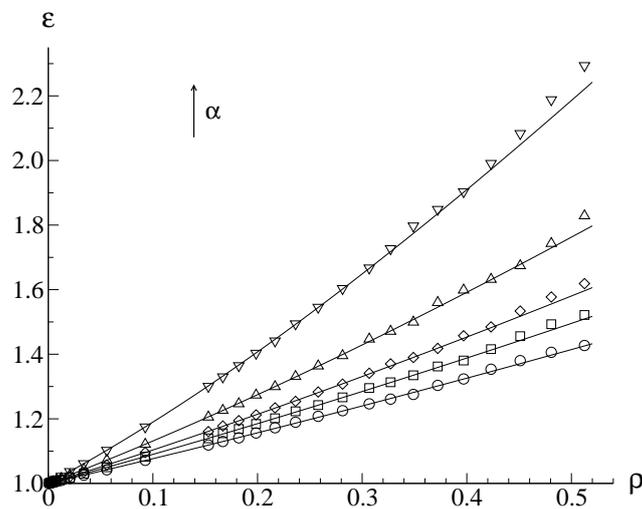


Abbildung 5.4.: Statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  der pST-Flüssigkeit mit  $\mu = 0.5$  als Funktion der Systemdichte  $\rho$  bei  $T = 1.40$  in Abwesenheit des äußeren elektrischen Felds. Die Symbole sind die Simulationsergebnisse. Kreise:  $\alpha = 0$ ; Quadrate:  $\alpha = 0.01$ ; Rauten:  $\alpha = 0.02$ ; Dreiecke:  $\alpha = 0.04$ ; umgekehrte Dreiecke:  $\alpha = 0.08$ ). Die Linien sind aus der MF-Theorie mit jeweils  $\alpha = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$  von unten nach oben.

samte Dipolmoment des pST-Teilchens das effektive Dipolmoment  $\mu_{eff} = \mu + \mu_{ind}$ , wobei  $\mu_{ind} = \langle p \rangle$  ist. Als Beispiel ist die Polarisierbarkeit des Wassers ungefähr  $1.45 \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$  im SI-Einheitssystem. Wir können diese Zahl durch Multiplikation mit  $\sigma^3$  auf die aktuellen LJ-Einheiten umrechnen, wobei  $\sigma$  der LJ-Parameter ist, der abhängig vom verwendeten Wasser-Modell ist. Das  $\sigma$  variiert von  $3.154 \text{Å}$  im Falle des SPC/E Wasser-Modells zu  $2.65 \text{Å}$  in einem relativ alten ST-Modell für Wasser. Je nachdem erhält man  $\alpha$  mit Werten von 0.046 oder 0.08, die gerade in unserem Beobachtungsbereich liegen. Dies gilt auch für andere kleine Moleküle. Wir können auch mit den Formeln in App. B das Dipolmoment und die Feldstärke, welche in SI-Einheit gegeben sind, in LJ-Einheit umrechnen. Dies geht natürlich auch umgekehrt.

Die Abbildung 6 in der Arbeit [11] präsentiert die effektiven Dipolmomente der verschiedenen pST-Flüssigkeiten als eine Funktion der Systemdichte. Wir führen auch eine ähnliche Forschung am Anfang aber bei relativ niedrigen Temperaturen durch. Zunächst wird die gute Konvergenz des effektiven Dipolmoments in unserer Simulation überprüft. In der Simulation berechnen wir das induzierte Dipolmoment jedes Teilchens durch das Schema  $\vec{p}_i^{(k+1)} = \alpha \vec{E}_i(\vec{p}_i^{(k)})$ . In der Abbildung 5.5 sieht man schon ab  $10^5$  MD-Schritten ein sehr gut konvergiertes effektives Dipolmoment des beobachteten pST-Systems. Beispielsweise werden in der Abbildung 5.6 unsere Simulationsergebnisse für die induzierten Dipolmomente in der pST-Flüssigkeit mit  $\mu = 1$ ,  $\alpha = 0.04$  bei Abwesenheit des äußeren Felds und bei Temperaturen in der Nähe der kritischen Temperatur des Systems aufgezeichnet. Die verstärkten Krümmungen der Kurven zwischen den Dichten 0.1 und 0.5 bei den Temperaturen, die unter der kritischen Temperatur liegen, kommen aufgrund der Schwierigkeit, die Zustände in den g-l-Koexistenzgebieten ins Gleichgewicht zu bringen, zustande. Die starken Krümmungen verschwinden allerdings bei hohen Temperaturen. Der Einfluß der Temperatur auf das induzierte Dipolmoment ist nicht sehr stark. Die Abhängigkeit des induzierten Dipolmoments von der Temperatur ist beispielsweise in der Abbildung 5.6 gezeigt. Das induzierte Dipolmoment sinkt mit der zunehmenden Temperatur bei einer bestimmter Dichte ab.

Nun untersuchen wir auch den Einfluss eines äußeren elektrischen Felds auf das induzierte Dipolmoment. Die Abbildung 5.7 zeigt die induzierten Dipolmomente der pST-Flüssigkeit mit  $\mu = 1$ ,  $\alpha = 0.04$  bei der Temperatur  $T = 1.6$ , die ein bisschen höher als die kritische Temperatur des beobachteten Systems in diesen Fällen ist, als Funktionen der Dichte bei Anwesenheit der unterschiedlichen äußeren elektrischen Felder. Wir vergleichen sie auch mit dem Fall ohne äußeres Feld in der Abbildung 5.7. Bei niedrigen Dichten machen die Einflüsse der  $E^{ext}$ - und  $E^{(\infty)}$ -Felder praktisch keinen Unterschied. Mit höheren Dichten fallen die Kurven von  $E^{ext} \neq 0$  mit der Kurve von  $E = 0$  wieder zusammen. Die Effekte der  $E^{(\infty)}$ -Felder zum induzierten Dipolmoment sind bei hohen Dichten deutlicher und stärker als in den anderen Fällen. Dieses Phänomen taucht auch in der MF-Theorie auf. Die Ergebnisse aus den Simulationen und der MF-Theorie sind im Einklang im dünnen Gas-Bereich. Bei hoher Dichte stimmen die Daten nur qualitativ überein. Wie in der Abbildung 5.8 gezeigt, bleibt das System in allen beobachteten Fällen nicht nur bei niedrigen Dichten

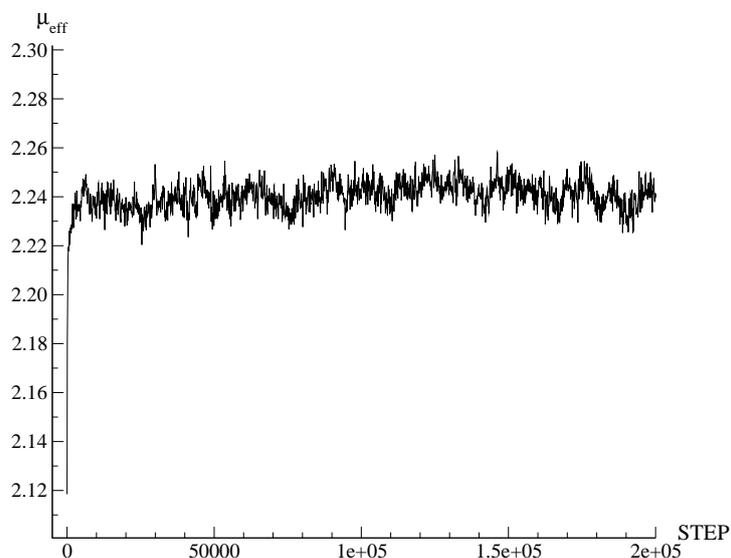


Abbildung 5.5.: Effektives Dipolmoment eines pST-Systems mit  $\mu = 2$  und  $\alpha = 0.04$  im Laufe der Simulation bei  $T = 2.0$  und  $\rho = 0.3$  bei Abwesenheit des äußeren Felds.

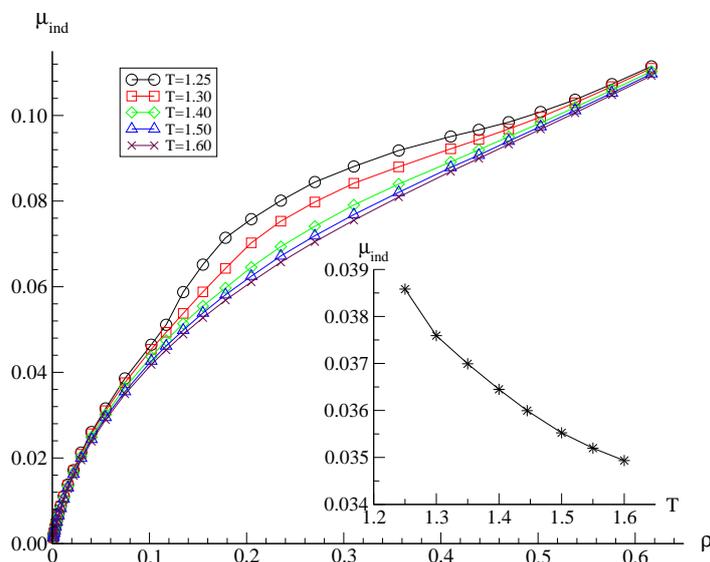


Abbildung 5.6.: Induzierte Dipolmomente einer pST-Flüssigkeit mit  $\mu = 1$ ,  $\alpha = 0.04$  und  $N = 900$  als Funktionen der Dichte und Temperatur bei Abwesenheit des äußeren Felds. Die Symbole sind aus den Simulationen mit jeweiligen Temperaturen. Die Sterne im Bild:  $\rho = 0.075$ .

sondern auch bei ziemlich hohen Dichten immer noch homogen. Die Ursache dafür können nur die unterschiedlichen Orientierungseffekte der  $E^{ext}$ - und  $E^{(\infty)}$ -Felder sein. Ähnlich wie wir im letzten Kapitel diskutiert haben, sind die Orientierungsveränderungen in Bezug auf die durchschnittliche Projektion von  $\vec{\mu}_{ges}/\mu_{ges}$  auf die Richtung des äußeren elektrischen Felds abhängig von der jeweiligen Art des äußeren Felds. Die Polarisierbarkeit des pST-Teilchens verändert den Zusammenhang, dass die Orientierung des Systems in einem  $E^{(\infty)}$ -Feld mit der Erhöhung der Dichte verstärkt wird, nicht und es tritt der umgekehrte Fall auf, wenn ein  $E^{ext}$ -Feld als Konstante im System eingebaut wird. Als ein Beispiel zeigen wir in der Abbildung 5.9 die mittleren Orientierungen der pST-Flüssigkeit mit  $\mu = 0.5$  und  $\alpha = 0.02$  jeweils in  $E^{ext} = 10$  und  $E^{(\infty)} = 10$ -Feldern bei  $T = 1.10$  als Funktion der Dichte. Die Vereinbarung zwischen der MF-Theorie und unseren Simulationen ist noch recht gut. Die verstärkte Orientierung kann natürlich das lokale Feld des Teilchens erhöhen. Deswegen fallen die Kurven mit  $E^{ext} = const.$  und  $E = 0$  bei hoher Dichte wieder zusammen.

### 5.3. g-l-Phasenkoexistenz ohne äußeres elektrisches Feld

Das induzierte Dipolmoment des pST-Teilchens kann natürlich die kritischen Parameter verschieben. Deswegen untersuchen wir zuerst allein den Effekt der Polarisierbarkeit auf die Verschiebung des kritischen Punkts. Die Abbildung 5.10 zeigt die Verhältnisse der kritischen Parameter  $T_c/T_c^{\alpha=0}$  und  $\rho_c/\rho_c^{\alpha=0}$  als Funktion der Polarisierbarkeit  $\alpha$  für die pST-Systeme mit verschiedenen permanenten Dipolmomenten bei Abwesenheit des äußeren Felds. Sowohl die steigenden  $\alpha$  als auch  $\mu$  verschieben die kritische Temperatur zu höheren Werten. Unsere Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit älteren Werten aus der Arbeit [15], wobei die Autoren die Histogramm-Neugewichtung-Methode verwenden, um die kritischen Parameter zu bestimmen. Die Sterne im oberen Bild der Abbildung 5.10 zeigen die Ergebnisse via renormierter Störungstheorie in der Quelle [14] für die pST-Flüssigkeit mit  $\mu = \sqrt{2}$ . Die Werte liegen zwischen unseren Ergebnissen für die pST-Systeme mit  $\mu = 1.0$  und  $2.0$ . Obwohl keine Simulationen mit diesem Dipolmoment in unserer Forschung durchgeführt wurden, erscheinen die Ergebnisse aus der Arbeit [14] zumindest im Einklang mit unseren Simulationen. Die Ergebnisse für  $T_c/T_c^{\alpha=0}$  gegen  $\alpha$  aus unserer eigenen MF-Theorie werden durch die durchgezogenen Linien im oberen Bild der Abbildung 5.10 dargestellt. Sie stimmen nur qualitativ mit den Simulationen überein.

Im Fall der kritischen Dichte sind die Verhältnisse  $\rho_c/\rho_c^{\alpha=0}$  weniger eindeutig. Wir tragen die Ergebnisse aus den Simulationen und der MF-Theorie im unteren Bild der Abbildung 5.10 auf. Dies liegt daran, dass die Rechenfehler sehr erheblich sind. Dennoch sind die kritischen Dichten für die Dipolmomente  $\mu = 1.0$  und  $2.0$  erhöht. Dies steht im Einklang mit den theoretischen Folgerung im Artikel [14]. Es scheint auch im Einklang mit den Simulationsergebnissen im Artikel [15] zu sein, obwohl die Fehler der kritischen Dichten in der

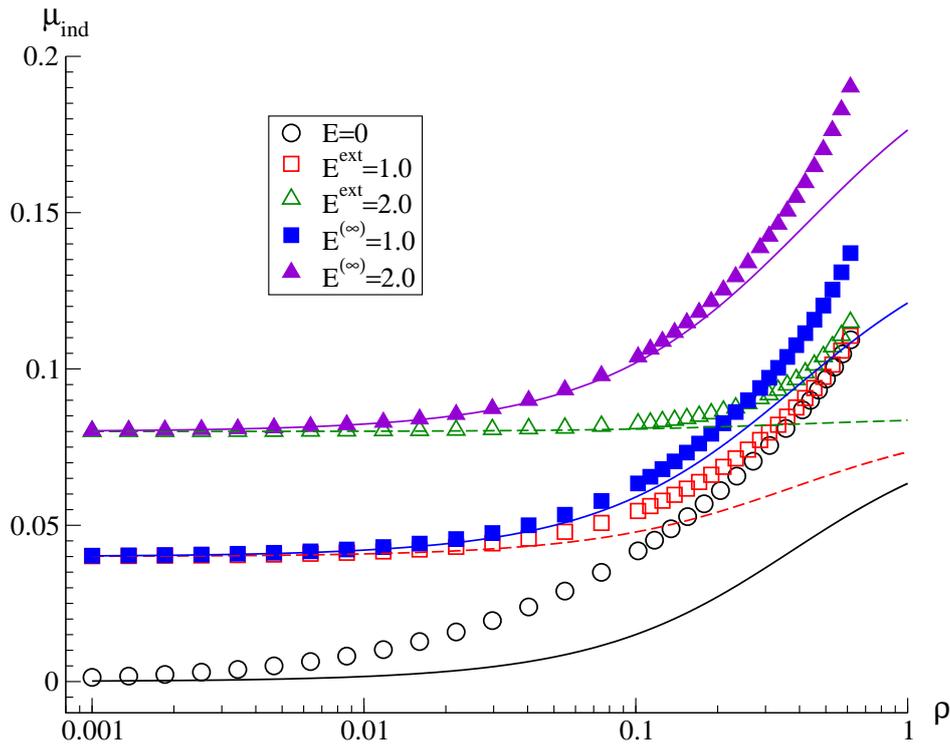


Abbildung 5.7.: Induzierte Dipolmomente eines pST-Systems mit  $\mu = 1.0$  und  $\alpha = 0.04$  als Funktionen der Dichte bei  $T = 1.6$  in verschiedenen äußeren elektrischen Feldern. Die Symbole sind aus den Simulationen. Offene Kreise: bei Abwesenheit des äußeren Felds; offene Quadrate:  $E^{\text{ext}} = 1.0$ ; offene Dreiecke:  $E^{\text{ext}} = 2.0$ ; gefüllte Quadrate:  $E^{(\infty)} = 1.0$ ; gefüllte Dreiecke:  $E^{(\infty)} = 2.0$ . Die Linien sind durch die MF-Theorie bestimmt worden. Die Feldstärken der dargestellten Linien sind durch die entsprechenden Farben der Symbole aus den Simulationen dargestellt worden.

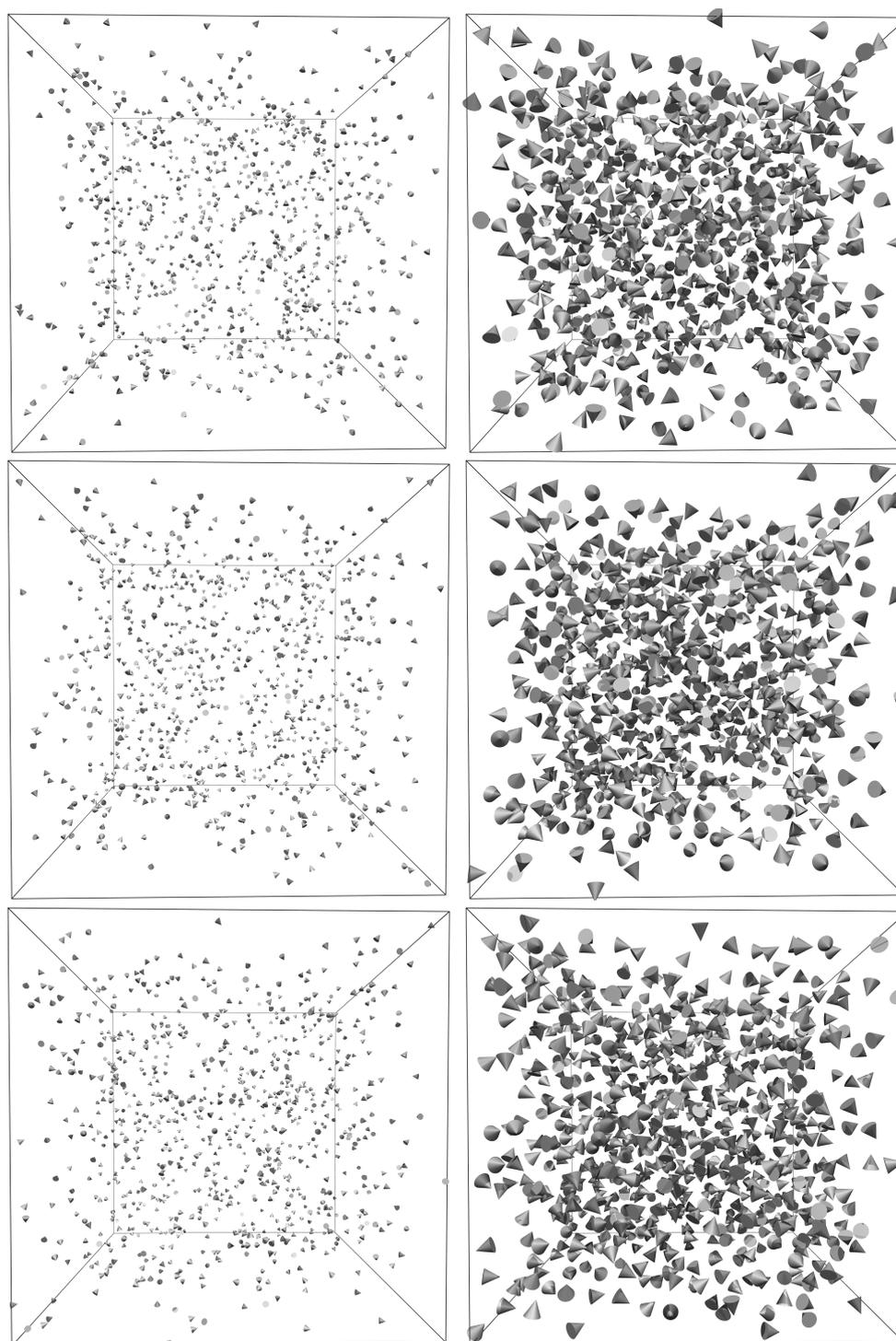


Abbildung 5.8.: Simulationsschnappschüsse des pST-Systems mit  $\mu = 1.0$  und  $\alpha = 0.04$  in den Fällen ohne bzw. mit äußeren elektrischen Feldern bei  $T = 1.6$ . Obere Bilder:  $E = 0$ ,  $\rho = 0.0047$  (links),  $\rho = 0.4101$  (rechts); mittlere Bilder:  $E^{ext} = 2.0$ ,  $\rho = 0.0047$  (links),  $\rho = 0.4101$  (rechts); untere Bilder:  $E^{(\infty)} = 2.0$ ,  $\rho = 0.0047$  (links),  $\rho = 0.3891$  (rechts).

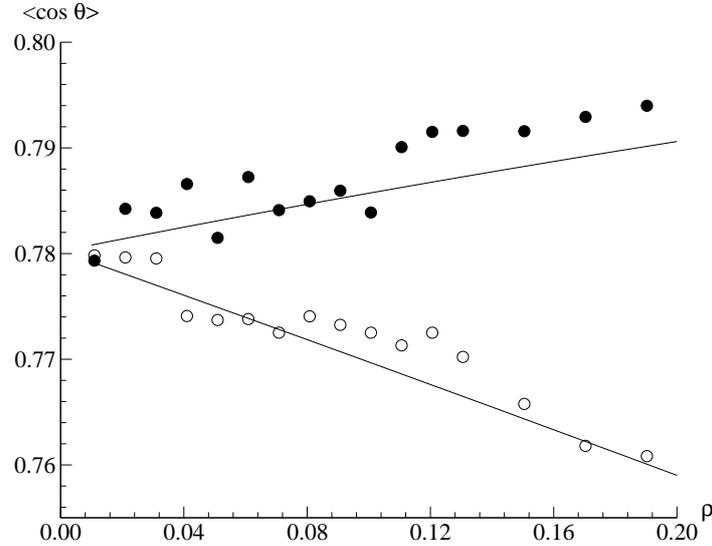


Abbildung 5.9.: Mittlere Orientierungen der pST-Teilchen mit  $\mu = 0.5$  und  $\alpha = 0.02$  in Bezug auf die durchschnittliche Projektion von  $\vec{\mu}_{ges}/\mu_{ges}$  auf die Richtung der äußeren elektrischen Felder als Funktionen der Dichte  $\rho$  bei  $T = 1.10$ . Durchgezogene Linien: MF-Theorie; gefüllte Kreise: Simulationsergebnisse für  $E^{(\infty)} = 10$ ; offene Kreise: Simulationsergebnisse für  $E^{ext} = 10$ .

Arbeit [15] erheblich sind. Im Fall für das kleine Dipolmoment  $\mu = 0.5$  finden wir einen leichten Rückgang der kritischen Dichte mit zunehmender Polarisierbarkeit. Dies steht im Einklang mit unserer MF-Theorie, die in diesem Fall auch eine gute Vorhersage für die Verschiebung der kritischen Temperatur ergibt. Unsere MF-Theorie versagt jedoch bei der Beschreibung der zunehmenden kritischen Dichten  $\rho_c$  der pST-Systeme mit größeren Dipolmomenten. Wir finden hier in unserer Forschung, einschließlich der Untersuchung für  $\alpha = 0$ , die einzige qualitative Diskrepanz zwischen der Simulation und dieser einfachen MF-Theorie. Wir schließen daraus, dass die in der MF-Beschreibung fehlenden strukturellen Zusammenhänge wahrscheinlich eine Ursache für die unterschiedlichen Auffassungen sind. Die numerischen Daten der Abbildung 5.10 sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

## 5.4. Phasenverschiebungen aufgrund der äußeren elektrischen Felder

Wir interessieren uns eigentlich für die Einflüsse der äußeren elektrischen Felder auf die kritischen Parameter der pST-Flüssigkeiten. Die Abbildung 5.11 zeigt die ausgewählten g-l-Koexistenzkurven aus den MD-Simulationen für  $\mu = 0.5$ ,  $\alpha = 0.01$  und  $\mu = 1.0$ ,  $\alpha = 0.04$  in Verbindung mit der Maxwell-Konstruktion. Die vollständigen Tabellen un-

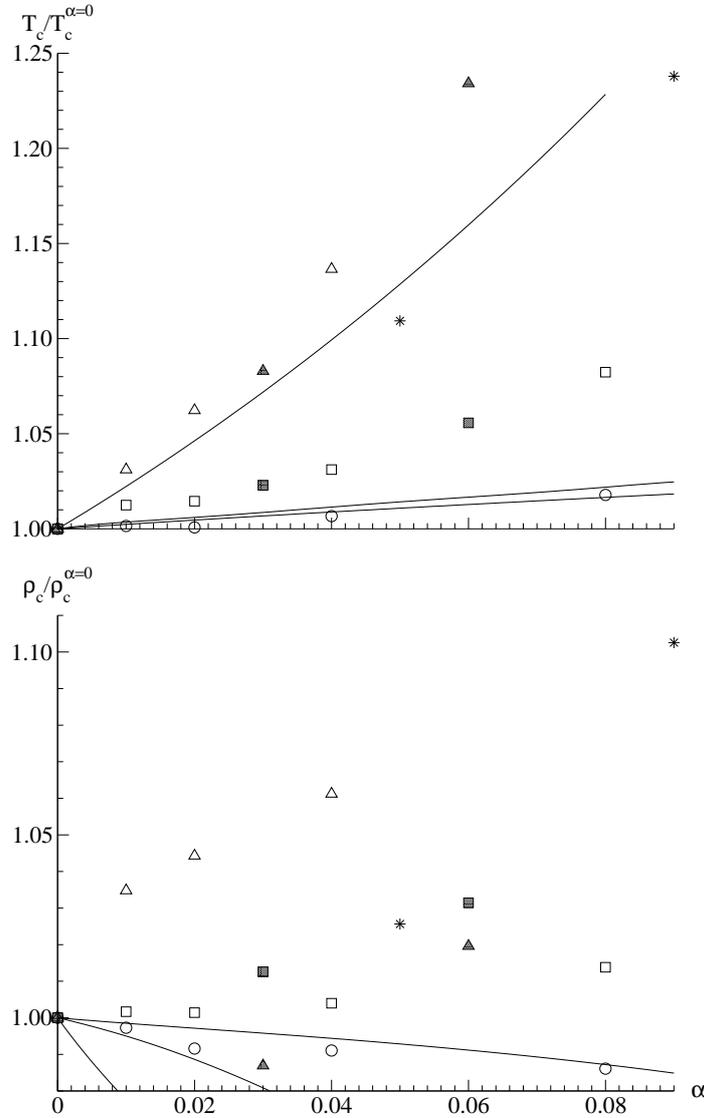


Abbildung 5.10.: Die Verhältnisse  $T_c/T_c^{\alpha=0}$  und  $\rho_c/\rho_c^{\alpha=0}$  der pST-Flüssigkeiten bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Felds als Funktion der Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Die kritischen Parameter der entsprechenden ST-Flüssigkeiten sind durch  $T_c^{\alpha=0}$  und  $\rho_c^{\alpha=0}$  gezeichnet worden. Die Symbole sind aus den Simulationen. Die durchgezogenen Linien werden durch unsere MF-Theorie berechnet. Offene Kreise:  $\mu = 0.5$ ; offene Quadrate:  $\mu = 1.0$ ; offene Dreiecke:  $\mu = 2.0$ ; gefüllte Quadrate:  $\mu = 1.0$  aus [15]; gefüllte Dreiecke:  $\mu = 2.0$  aus [15]; Sterne:  $\mu = \sqrt{2}$  aus [14].

$\alpha$		0	0.01	0.02	0.04	0.08
$\mu = 0.2$	$T_c$	1.313	1.318	1.320	1.321	1.322
	$\rho_c$	0.313	0.308	0.308	0.308	0.307
$\mu = 0.5$	$T_c$	1.346	1.348	1.347	1.355	1.370
	$\rho_c$	0.310	0.309	0.308	0.307	0.306
$\mu = 1.0$	$T_c$	1.445	1.463	1.466	1.490	1.564
	$\rho_c$	0.309	0.309	0.309	0.310	0.313
$\mu = 2.0$	$T_c$	2.087	2.152	2.217	2.372	-
	$\rho_c$	0.269	0.278	0.281	0.286	-

Tabelle 5.1.: Kritische Parameter der pST-Flüssigkeiten mit  $\mu = 0.2, 0.5, 1.0, 2.0$  und  $\alpha = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$  bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Felds.

serer Ergebnisse für  $\Delta T_c = T_c(\mu, E, \alpha) - T_c(\mu, 0, \alpha)$  und  $\Delta \rho_c = \rho_c(\mu, E, \alpha) - \rho_c(\mu, 0, \alpha)$ , wobei  $E = E^{(\infty)}$  oder  $E = E^{ext}$  ist, können in Tabelle 5.2 für  $\mu = 0.5$  und  $1.0$  gefunden werden. Wir können daran sehen, dass der allgemeine Vergleich der kritischen Temperaturverschiebungen zwischen den Simulationen und der MF-Theorie ziemlich gut ist.

Die Verschiebungen der kritischen Temperatur und Dichte der pST-Flüssigkeit mit  $\mu = 0.5$  und  $\alpha = 0.04$  sind als Beispiel in der Abbildung 5.12 zusammen mit den entsprechenden MF-Voraussagen dargestellt. Die Simulationsergebnisse für große  $E^{ext}$ -Feldstärken sind in der vorliegenden Arbeit nicht enthalten, da das System eher inhomogen erscheint und man in den Simulationsschnappschüssen leicht die großen reversiblen Aggregate und langen dicken Bündelstrukturen finden kann. Wir stellen fest, dass die Vorzeichen von  $\Delta T_c$  und  $\Delta \rho_c$  davon abhängen, welches Feld ( $E^{(\infty)}$  oder  $E^{ext}$ ) konstant gehalten wird. Diese Feldabhängigkeit ist schon im Detail im letzten Kapitel erklärt worden. Im konstanten  $E^{ext}$ -Feld hat der Orientierungsbeitrag zur freien Energie  $f_{orient}$  mit der steigenden Dichte zugenommen. Diese Zunahme wiederum verringert die vdW-Schleife im Vergleich zu dem Fall ohne äußeres Feld. Dies verursacht ein negatives  $\Delta T_c$ . Auf der anderen Seite, wenn  $E^{(\infty)}$  konstant gehalten wird, hat  $f_{orient}$  mit steigender Dichte abgenommen. Dadurch wird die vdW-Schleife im Vergleich zu dem Fall ohne äußeres Feld aber verstärkt, d.h. das  $\Delta T_c$  jetzt positiv ist. Die durchschnittliche Projektion von  $\vec{\mu}/\mu$  in die Richtung des elektrischen Felds für  $\mu = 0.5$  mit  $\alpha = 0.02$  bei  $T = 1.10$  wurde schon in der Abbildung 5.9 zusammen mit den Voraussagen der MF-Theorie aufgezeichnet.

## 5.5. Isochore Wärmekapazität in der Gas- und Flüssigkeitsregion

Durch den im letzten Kapitel vorgestellten Algorithmus bestimmen wir wieder die spezifischen isochoren Wärmekapazitäten einer pST-Flüssigkeit mit dem Dipolmoment  $\mu = 1.0$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha = 0.04$  einmal bei Abwesenheit des äußeren Feldes, dann in

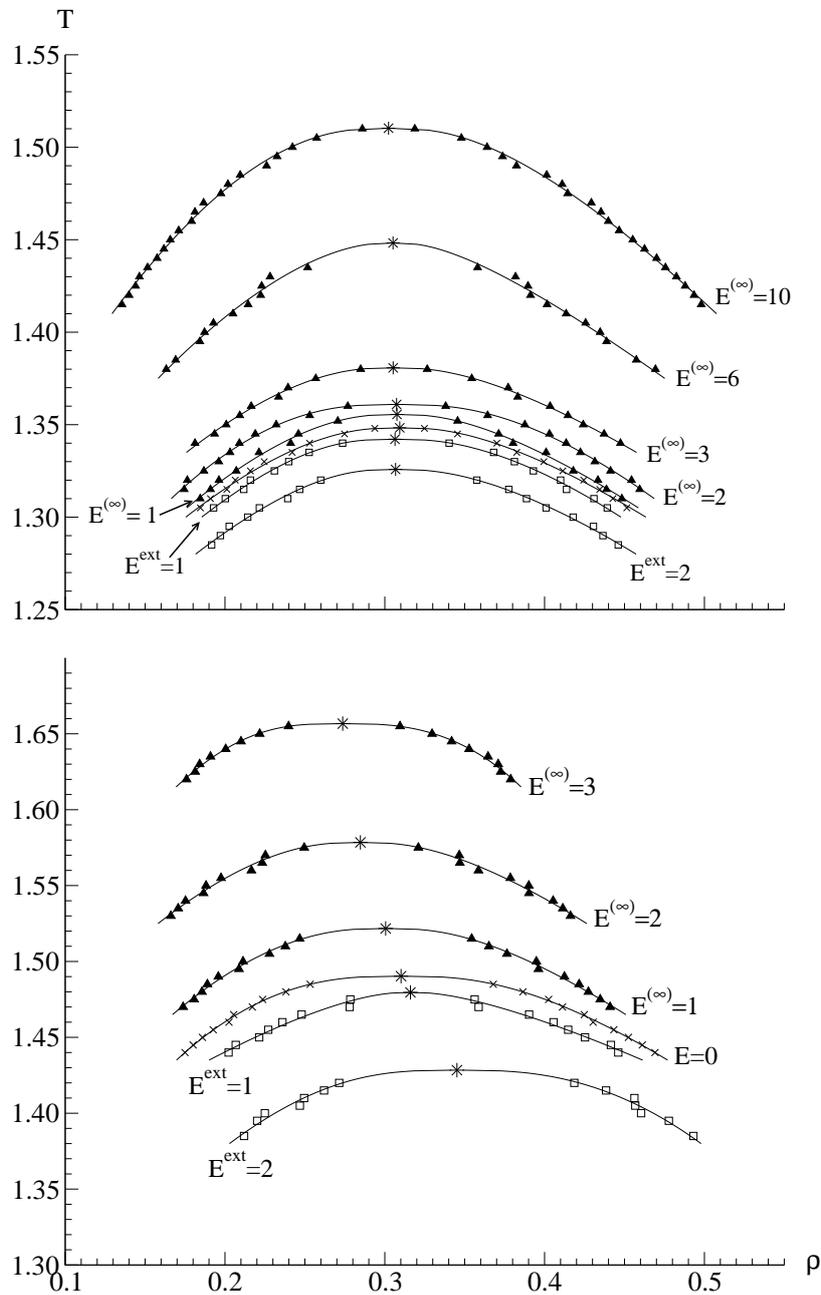


Abbildung 5.11.: Die g-l-Phasendiagramme der pST-Flüssigkeiten aus den Simulationen in der  $T - \rho$ -Ebene. *Oberes Bild:*  $\mu = 0.5, \alpha = 0.01$ ; *unteres Bild:*  $\mu = 1.0, \alpha = 0.04$ . Die Sterne bezeichnen die Positionen der kritischen Punkte. Kreise: ohne äußeres Feld; Dreiecke:  $E^\infty$  wird konstant gehalten; Quadrate:  $E^{ext}$  wird als konstant gehalten. Der statistische Fehler ist vergleichbar mit der Größe der Symbole.

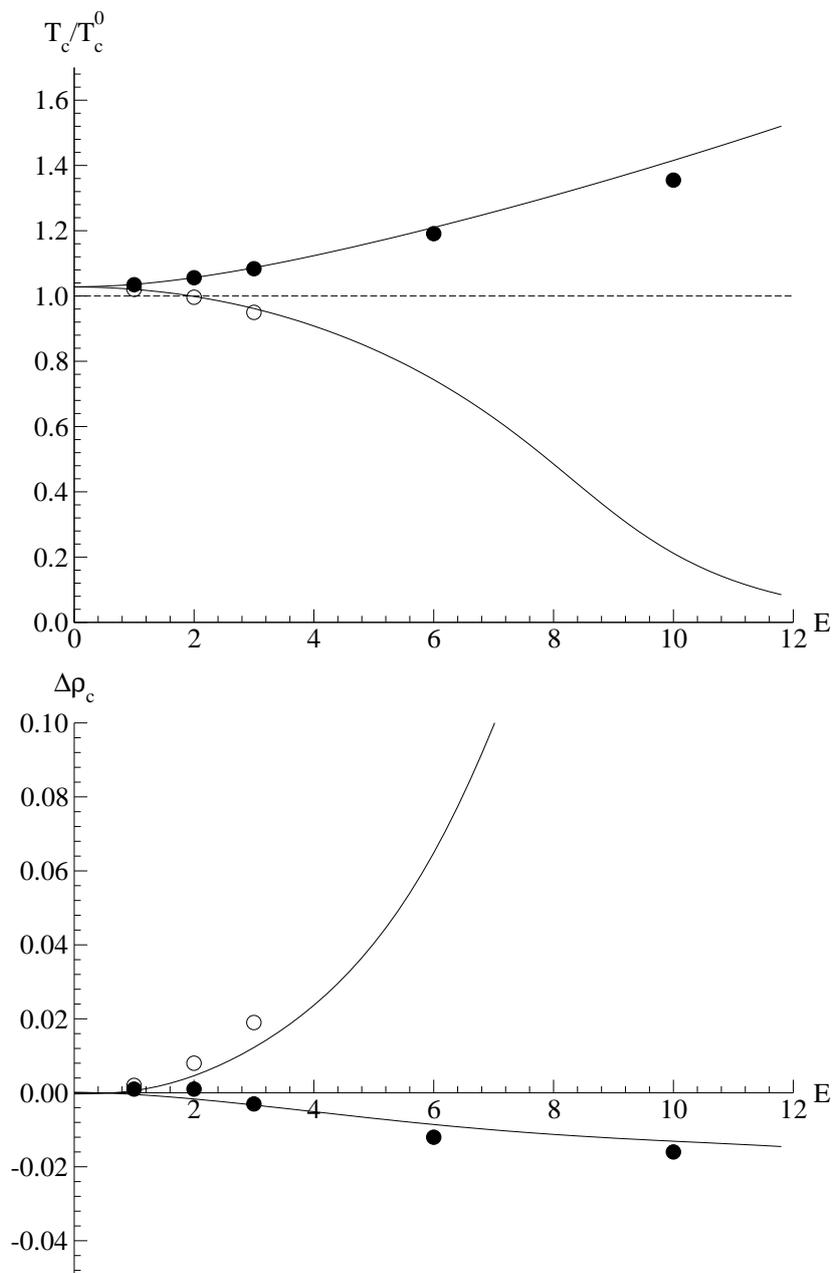


Abbildung 5.12.: *Oberes Bild:* die kritischen Temperaturen in der Einheit der LJ-kritischen Temperatur als Funktionen von den jeweiligen äußeren Feldern. *Unteres Bild:* die Veränderungen der kritischen Dichten als Funktionen von jeweiligen  $E$ -Feldern. Die beobachtete pST-Flüssigkeit ist mit  $\mu = 0.5$  und  $\alpha = 0.04$ . Die durchgezogenen Linien wurden durch die MF-Theorie mit  $r_{cut} = 0.8$  numerisch bestimmt. Die LJ-kritische Temperatur und die Dichte lauten  $T_c^0 = 1.32$  und  $\rho_c^0 = 0.3$ . Die Symbole sind die Simulationsergebnisse. Gefüllte Kreise:  $E = E^{(\infty)}$ ; offene Kreise:  $E = E^{ext}$ . Der statistische Fehler ist wieder vergleichbar mit der Größe der Symbole.

$\mu = 0.5$		$E = E^{(\infty)}$				$E = E^{ext}$			
$\alpha$	$E$	$\Delta T_c^{sim}$	$\Delta T_c^{MF}$	$\Delta \rho_c^{sim}$	$\Delta \rho_c^{MF}$	$\Delta T_c^{sim}$	$\Delta T_c^{MF}$	$\Delta \rho_c^{sim}$	$\Delta \rho_c^{MF}$
0.01	1.0	0.007	0.006	-0.002	-0.001	-0.006	-0.006	-0.003	0.001
	2.0	0.013	0.017	-0.002	-0.001	-0.023	-0.025	-0.003	0.003
	3.0	0.032	0.035	-0.004	-0.002	-0.051	-0.056	0.004	0.005
	6.0	0.100	0.099	-0.004	-0.004				
	10.0	0.162	0.181	-0.007	-0.005				
0.02	1.0	0.009	0.006	<0.001	0	<0.001	-0.007	0.001	0.001
	2.0	0.023	0.023	-0.002	-0.001	-0.025	-0.029	0.002	0.004
	3.0	0.049	0.047	-0.003	-0.002	-0.067	-0.067	0.010	0.007
	6.0	0.136	0.139	-0.005	-0.004				
	10.0	0.245	0.272	-0.010	-0.007				
0.04	1.0	0.010	0.010	0.001	-0.001	-0.008	-0.010	0.002	0.001
	2.0	0.039	0.037	<0.001	-0.002	-0.040	-0.038	0.008	0.005
	3.0	0.075	0.077	-0.003	-0.003	-0.102	-0.087	0.019	0.012
	6.0	0.217	0.240	-0.012	-0.009				
	10.0	0.433	0.511	-0.016	-0.013				
0.08	1.0	0.018	0.020	0.002	-0.002	-0.013	-0.013	0.005	0.003
	2.0	0.074	0.077	0.002	-0.005	-0.057	-0.052	0.017	0.011
	3.0	0.163	0.162	-0.006	-0.010				
	6.0	0.462	0.532	-0.015	-0.022				
	10.0	1.101	1.231	-0.027	-0.030				

$\mu = 1.0$		$E = E^{(\infty)}$				$E = E^{ext}$			
$\alpha$	$E$	$\Delta T_c^{sim}$	$\Delta T_c^{MF}$	$\Delta \rho_c^{sim}$	$\Delta \rho_c^{MF}$	$\Delta T_c^{sim}$	$\Delta T_c^{MF}$	$\Delta \rho_c^{sim}$	$\Delta \rho_c^{MF}$
0.01	1.0	0.022	0.025	-0.006	-0.001	-0.015	-0.014	0.010	0.004
	2.0	0.067	0.084	-0.017	-0.004	-0.078	-0.055	0.024	0.019
	3.0	0.106	0.153	-0.025	-0.006				
	6.0	0.248	0.344	-0.032	-0.006				
	10.0	0.428	0.548	-0.037	-0.004				
0.02	1.0	0.016	0.029	-0.010	-0.001	-0.016	-0.014	0.008	0.007
	2.0	0.070	0.097	-0.021	-0.006	-0.059	-0.056	0.028	0.022
	3.0	0.125	0.178	-0.031	-0.008				
	6.0	0.311	0.416	-0.039	-0.010				
	10.0	0.542	0.699	-0.043	-0.006				
0.04	1.0	0.031	0.037	-0.010	-0.004	-0.011	-0.015	0.006	0.002
	2.0	0.088	0.126	-0.025	-0.010	-0.062	-0.056	0.035	0.019
	3.0	0.166	0.234	-0.037	-0.013				
	6.0	0.440	0.581	-0.052	-0.016				
	10.0	0.855	1.056	-0.057	-0.014				
0.08	1.0	0.032	0.060	-0.018	-0.008	-0.017	-0.015	0.011	0.005
	2.0	0.135	0.202	-0.044	-0.016	-0.048	-0.056	0.034	0.025
	3.0	0.287	0.382	-0.059	-0.021				
	6.0	0.884	1.015	-0.076	-0.024				
	10.0	1.962	2.027	-0.074	-0.021				

Tabelle 5.2.: Verschiebungen der kritischen Parameter  $\Delta T_c$  und  $\Delta \rho_c$  der pST-Flüssigkeit mit den permanenten Dipolmomenten  $\mu = 0.5, 0.1$  und jeweiligen Polarisierbarkeiten im konstanten  $E^{(\infty)}$ - oder  $E^{ext}$ -Felde aus den Simulationen und der MF-Theorie.

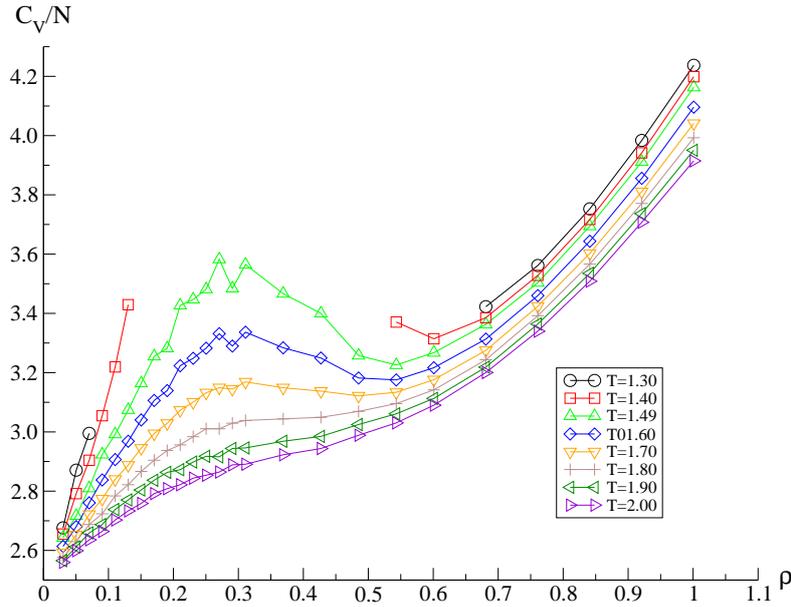


Abbildung 5.13.: Die spezifische Wärmekapazität  $C_V/N$  als Funktion der Dichte  $\rho$  für pST-System mit  $\mu = 1.0$  und  $\alpha = 0.04$  bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Felds durch die Simulationen der Isothermen bei gegebenen Temperaturen mit  $r_{cut} = 4.0$ .

den Felder mit  $E^{ext} = 2.0$  und  $E^{(\infty)} = 2.0$ . Wie in Abb. 5.13 gezeigt, ist die gesamte Form der spezifischen Wärmekapazität  $C_V/N$  als Funktion der Teilchendichte im pST-System ähnlich wie in der ST-Flüssigkeit. Aber die Skalierungsexponenten  $\alpha/(3\nu)$  weichen von den Ergebnissen der ST-Flüssigkeit im letzten Kapitel relativ stark ab. Auf den kritischen Punkten sind die Exponenten  $\alpha/(3\nu)$  in allen Fällen kleiner als den in 3D-Ising Modell. Im Fall ohne äußeres Feld lautet dieser Exponent  $\alpha/(3\nu) \approx 0.044$ . Es entspricht nur knapp 76% demjenigen des 3D-Ising Modells. Im Feld  $E^{(\infty)} = 2.0$  ist der Wert noch schwächer, und liegt bei ungefähr 0.031. Im Feld  $E^{ext} = 2.0$  erhalten wir dieses Mal einen sehr schwachen Skalierungsexponenten, also  $\alpha/(3\nu) \approx 0.020$ . Die Skalierungen sind in der Abbildung 5.14 dargestellt. Im pST-System sind die durchschnittlichen Kettenlängen dreimal größer als die im ST-System. Wir müssen hier nochmal betonen, dass die Abschneideradien in allen Berechnungen von  $C_V$  als  $r_{cut} = 4.0$  eingestellt worden sind. Die langen Ketten in dipolaren Flüssigkeiten können die Reichweite der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen beeinflussen. Die äußeren elektrischen Felder verkleinern die Skalierungsexponenten weiterhin, da ihre anisotropischen Eigenschaften zu einer effektiven Verringerung der Dimension des Systems führen sollen. Auf der anderen Seite beeinflussen die nicht konvergierten Werte von  $C_V$  bei niedrigen Temperaturen (also  $T < T_c$ ) im g-l-Koexistenzgebiet durch unser Bestimmungsverfahren die spezifischen Wärmekapazitäten auf den kritischen Punkten sehr stark.

Bei der Temperatur  $T = 2.0$ , die schon weit von den kritischen Temperaturen in allen

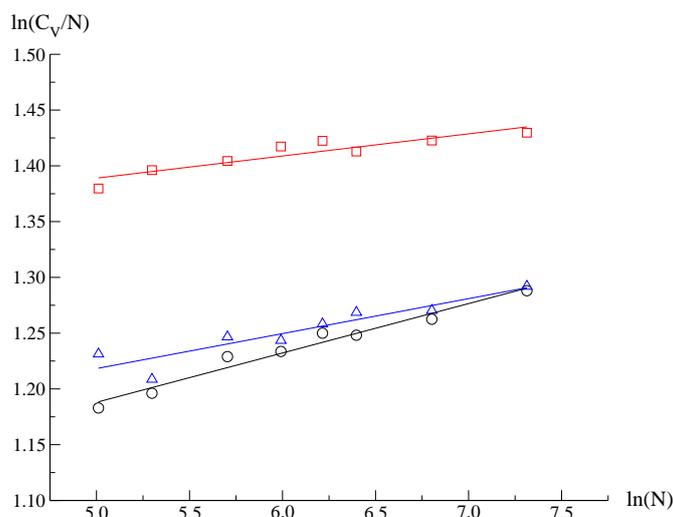


Abbildung 5.14.: Finite-Size Skalierung der spezifischen Wärmekapazitäten für das pST-System mit  $\mu = 1.0$  und  $\alpha = 0.04$  bei jeweiligen kritischen Punkten. Die Symbole bezeichnen die Simulationsergebnisse. Die geraden Linien sind die Anpassungen und ihre Neigungen sind die gewünschten Skalierungsexponenten  $\alpha/3\nu$ . Kreise: in Abwesenheit des äußeren Felds; Quadrate:  $E^{(\infty)} = 2$ ; Dreiecke:  $E^{ext} = 2$ .

Fällen entfernt ist, werden die Skalierungsexponenten stark zur Null hin reduziert. In Abb. 5.15 tragen wir die Simulationsergebnisse von  $C_V/N$  als eine Funktion von  $1/N$  ein. Durch Extrapolation unserer Ergebnisse erhalten wir im Granzfall (ein unendlich großes System) die spezifischen isochoren Wärmekapazitäten  $c_V = 2.89, 3.36$  und  $2.92$  für jeweils  $E = 0, E^{(\infty)} = 2.0$  und  $E^{ext} = 2.0$  bei  $T = 2.0$ .

## 5.6. Diskussion der Fehlerbetrachtung

Bisher haben wir die systematischen Fehler der Simulationsergebnisse noch nicht genau diskutiert. Im Prozess der Bestimmung der kritischen Parameter durch die Simulationen verursachen die folgenden Schritte unterschiedliche Beiträge zu dem gesamten systematischen Fehler: (i). Bestimmung der Isothermen durch die grundlegenden NVT-MD-Simulationen (Die Simulationsergebnisse werden durch die Systemgröße und den Interaktionsabschneideradius beeinflusst.); (ii). Anpassung der Simualtionsdaten für die Isothermen mit einer phänomenologischen Zustandsgleichung, um das Koexistenzgebiet in der VdW-Schleife zu erhalten; (iii). Anpassung der Koexistenzdaten durch das Skalierungsgesetz mit den Exponenten der Ising-Universalitätsklasse. Vor allem führen die intermittierenden Anpassungen insofern zu großen Schwierigkeiten bei der Betrachtung eines Standardfehlers, als der wahre Wert durch die Fehlerbalken innerhalb einer bestimmten

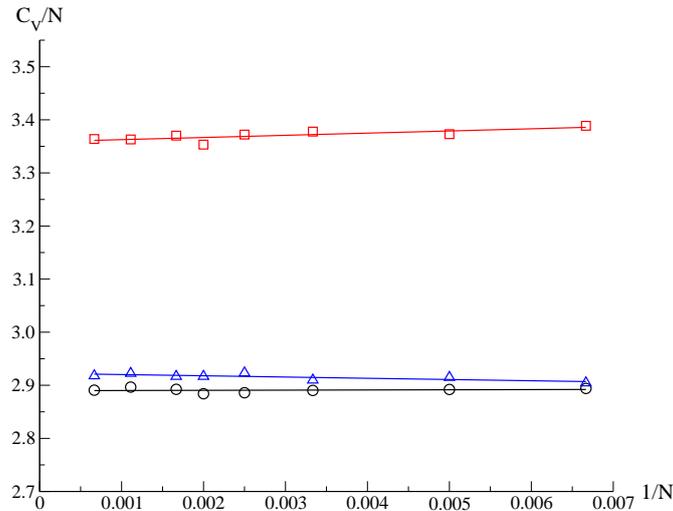


Abbildung 5.15.: Die spezifische Wärmekapazität gegen  $N^{-1}$  für das ST-System mit  $\mu = 1.0$  und  $\alpha = 0.04$  bei  $T = 2.0$  und der selben kritischen Dichte. Die Symbole und Linien haben dieselben Bedeutungen wie in der Abbildung 5.14.

Wahrscheinlichkeit gehalten wird.

Eine Alternative ist die explizite Überprüfung der Streuung der Koexistenzdaten bei unabhängigen Bedingungen und/oder unterschiedlichen Parametern (z.B. unterschiedlichen Feldstärken und/oder Polarisierbarkeiten), wie Abbildung 5.11 zeigt. Diese Streuung liefert ein Maß für die Auflösung unserer Methode im Hinblick auf die Feldstärke und Polarisation. Auf dem Niveau der Koexistenzkurven ist der Fehler vergleichbar mit der Größe der Symbole in den Abbildungen, also rund 0.3% im Falle der kritischen Temperatur. Der entsprechende Fehler für die kritische Dichte ist wegen der Flachheit der Koexistenzkurve größer (etwa 1% bis 2%) . Allerdings zeigt das obere Bild der Abbildung 5.10, dass die kritischen Temperaturen von völlig unabhängigen Simulationen für unterschiedliche Polarisierungen mit jeweiligem permanenten Dipolmoment nur wenig Streuung zeigen und in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus anderen Gruppen mit verschiedenen Berechnungsmethoden und Systemgrößen sind. Die entsprechenden kritischen Dichten (im unteren Bild der Abbildung 5.10) sind weniger sicher, aber unsere eigenen unabhängigen Ergebnisse für feste permanente Dipolmomente mit variierten Polarisierbarkeiten können noch durch eine glatte Kurve innerhalb der Symbolbreite dargestellt werden. Hier könnte die Abweichung von den Literaturwerten, die selbst auch nicht vollständig übereinstimmend sind, auf den systematischen Fehler, entweder in unserer eigenen Analyse oder den Literaturdaten, zurückgeführt werden.

Die Analyse der Finite-Size-Skalierung für die Wärmekapazität in der Abbildung 5.15 <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nicht mit der Wirkung durch die Abschneide der kritischen Fluktuationen in der Abbildung 5.14

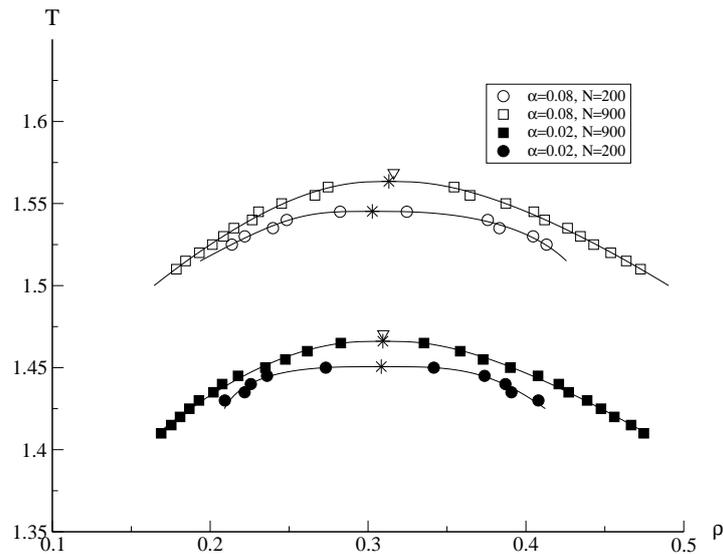


Abbildung 5.16.: Finite-Size-Effekt bei der Bestimmung des g-l-Phasendiagramms und der kritischen Parameter für die pST-Systeme mit  $\mu = 1.0$  und verschiedenen Polarisierbarkeiten. Offene Symbole:  $\alpha = 0.08$ ; gefüllte Symbole:  $\alpha = 0.02$ ; Kreise:  $N = 200$ ; Quadrate:  $N = 900$ ; Sterne: kritische Punkte der Systeme mit endlichen Teilchenzahlen; Dreiecke: kritische Punkte der unendlich großen Systeme aus den Extrapolationen.

zeigt, dass sich das Ergebnis für  $N = 900$  (unsere standard Systemgröße) im schlimmsten Fall um nur etwa 0.5% von der Extrapolation auf die unendlichen Systemgröße unterscheidet. Falls wir diese Betrachtung auf die kritischen Parameter übertragen, sollten sie sich ähnlich verhalten. Somit sollte ein mit den obigen Prozentwerten vergleichbarer Wert erhalten werden. Um diese Annahme zu untermauern, haben wir die Koexistenzkurven für zwei Polarisierungen in den Systemen mit 200 und 900 Teilchen berechnet. Durch die Extrapolation auf unendlich große Teilchenzahlen mit einer etwas groben Schätzung in diesem Fall von nur zwei Systemgrößen, ergeben sich die Dreiecke in Abbildung 5.16.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. Jia, R. Hentschke. Dipolar particles in an external field: Molecular dynamics simulation and mean field theory. *Physical Review E*, 80, 051502 (2009)
- [2] F. J. Vesely. N-particle Dynamics of Polarizable Stockmayer-type Molecules. *Journal of Computational Physics*, 24, 361 (1977)
- [3] F. J. Vesely. N-particle Dynamics of Polarizable Stockmayer-type Molecules. *Chemical Physics Letters*, 56, 390 (1978)
- [4] S. L. Carnie, G. N. Patey. Fluids of polarizable hard spheres with dipoles and tetrahedral quadrupoles Integral equation results with application to liquid water. *Molecular Physics*, 47, 1129 (1982)
- [5] J. M. Caillol, D. Levesque, J. J. Weis, P. G. Kusalik, G. N. Patey. Computer simulation and theoretical results for a polar-polarizable fluid. *Molecular Physics*, 55, 65 (1985)
- [6] G. N. Patey, D. Levesque, J. J. Weis. On the self-consistent mean field theory for polar-polarizable fluids. *Molecular Physics*, 57, 337 (1986)
- [7] M. Neumann, O. Steinhauser. Computer simulation and the dielectric constant of polarizable polar systems *Chemical Physics Letters*, 106, 563 (1984)
- [8] G. C. A. M. Mooij, S. W. de Leeuw, C. P. Williams, B. Smit. Free-energy computations for mixtures of Stockmayer and polarizable Lennard-Jones fluids. *Molecular Physics*, 71, 909 (1990)
- [9] G. C. A. M. Mooij, S. W. de Leeuw, B. Smit, C. P. Williams. Molecular dynamics studies of polar/nonpolar fluid mixtures. II. Mixtures of Stockmayer and polarizable Lennard-Jones fluids. *Journal of Chemical Physics*, 97, 5113 (1992)
- [10] C. Millot, J. C. Soetens, M. T. C. Martins Costa. Static dielectric constant of the Polarizable Stockmayer Fluid. Comparison of the lattice summation and reaction field methods. *Molecular Simulation* 18, 367 (1997)

- 
- [11] C. Kriebel, J. Winkelmann. Thermodynamic properties of polarizable Stockmayer fluids: perturbation theory and simulation. *Molecular Physics*, 88, 559 (1996)
- [12] M. Valiskó, D. Boda, J. Liszi, I. Szalai. A systematic Monte Carlo simulation and re-normalized perturbation theoretical study of the dielectric constant of the polarizable Stockmayer fluid. *Molecular Physics*, 101, 2309 (2003)
- [13] F. Moučka, M. Rouha, I. Nezbeda. Efficient multiparticle sampling in Monte Carlo simulations on fluids: Application to polarizable models. *Journal of Chemical Physics*, 126, 224106 (2007)
- [14] C. Kriebel, J. Winkelmann. Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids with rigid and polarizable dipoles. *Molecular Physics*, 90, 297 (1997)
- [15] K. Kiyohara, K. E. Gubbins, A. Z. Panagiotopoulos. Phase coexistence properties of polarizable Stockmayer fluids. *Journal of Chemical Physics*, 106, 3338 (1997)
- [16] J. Bartke and R. Hentschke. Dielectric properties and the ferroelectric transition of the Stockmayer-fluid via computer simulation. *Molecular Physics*, 104, 3057 (2006)
- [17] R. Hentschke, J. Bartke and F. Pesth. Equilibrium polymerization and gas-liquid critical behavior in the Stockmayer fluid. *Physical Review E*, 75, 011506 (2007)

## 6. Das Dipol-weiche-Kugel-System im elektrischen Feld

Kann allein die reine DD-Wechselwirkung, ohne weiteren Beitrag zur Anziehungskraft zwischen den Teilchen, zur g-l-Koexistenz führen? Diese Frage wird schon seit langer Zeit in wissenschaftlichen Arbeiten diskutiert. Aber bis heute gibt es immer noch keinen Konsens. In den letzten zwanzig Jahren wurde die Abwesenheit eines g-l-kritischen Punkts in Systemen, bestehend aus Teilchen mit DD-Wechselwirkung ohne weiteres Anziehungspotential, in einer Reihe theoretischer Arbeiten behauptet [1–4]. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit Ergebnissen aus einigen Computer-Simulationen für dipolare Systeme. Bei der Forschung mit Hilfe der NPT- und Gibbs-Ensemble-MC [5] hatte Caillol keinen Erfolg einen g-l-Übergang in den DHS-Systemen zu finden. Diese Arbeit wurde durch eine frühe MC-Arbeit [6] für ein DHS-System mit insgesamt 32 Teilchen motiviert, da die Autoren in ihrer Arbeit behaupteten, dass eine g-l-Phasentrennung in diesem System existiere. Van Leeuwen und Smit [7] untersuchten ein Modell mit dem modifizierten ST-Potenzial. In ihrem Modell wurde der Anziehungsterm des SPs mit einem Vorfaktor  $\lambda$  multipliziert. Im Grenzfall  $\lambda \rightarrow 0$  reduziert sich das Modell auf das DSS-Potenzial. Die Autoren glaubten, dass es eine bestimmte Schwelle gebe und die g-l-Phasenseparation aufgrund der Kettenbildung verschwinde, wenn  $\lambda$  kleiner als diese Schwelle sei. Gleichzeitig untersuchen Stevens und Grest [8] das DSS-System in einem angelegten äußeren Feld. Obwohl sie die g-l-Phasenkoexistenz für die Fälle mit den äußeren Felder beobachteten, folgerten sie, dass die Koexistenz in Abwesenheit des Felds wahrscheinlich nicht auftrete. Szalai und seine Mitarbeiter [9] verwendeten Computer-Simulationen, um die Thermodynamik und strukturellen Eigenschaften der dipolaren Yukawa-harte-Kugel (DYHS)-Flüssigkeit zu untersuchen. Sie fanden heraus, dass die g-l-Koexistenz bei hohen Dipolmomenten verschwand und die Kettenstrukturen in der flüssigen Phase mit einer geringen Dichte auftraten.

Auf der anderen Seite erhielten andere Forscher, durch genaue Untersuchungen neben der Forschung von Ng und seinen Mitarbeitern [6], ein gegenteiliges Resultat. McGrother und Jackson [10] induzierten eine g-l-Koexistenz in einem harten-Kern-dipolaren System, indem sie die Moleküle nicht mehr sphärisch ließen, sondern harte sphärozyklrische Moleküle mit zentralen longitudinalen Punktdipolen betrachteten. DHS sind wiederum durch MC-Simulation in der Arbeit [11] von Camp und seinen Mitarbeitern untersucht worden. Auf der Grundlage ihrer Berechnung für die Zustandsgleichung und die freie Energie fan-

den die Autoren Hinweise für einen Phasenübergang von einem isotropischen Fluid in ein anderes isotropisches Fluid. Pshenichnikov und Mechnoschin verwendeten MC in ihrer Arbeit [12], um das DHS-System mit offenen Randbedingungen zu simulieren. Sie beschränkten die Teilchen durch die Anwendung eines zusätzlichen Felds auf ein sphärisches Gebiet und beobachteten, je nach Stärke der dipolaren Wechselwirkung, entweder eine gasförmige Verteilung innerhalb dieser Region oder eindeutige Cluster. Sie interpretierten dies als Hinweis auf eine Phasentrennung in dem DHS-System. Ganzenmüller und Camp [13] verfolgten die g-l-Koexistenz, wenn die geladenen harten Hanteln (CHD) in dem beobachteten System durch die Verkürzung ihrer Hantellänge nach DHS-Modell reduziert sind. Durch die Einschnürung der Ergebnisse aus den MC-Simulationen mit endlichen Hantellängen erhielten sie in der Grenze zum DHS-Modell einen g-l-kritischen Punkt. Vergleichbare Ergebnisse für ein ähnliches Modell mit einem weichen Anziehungspotential werden in der Arbeit [15] präsentiert. Almarza und seine Mitarbeiter [14] verwendeten die MC-Methode, um eine Mischung aus harten Kugeln und DHS-Teilchen zu untersuchen. Sie fanden die kritischen Parameter für das g-l-Gleichgewicht ebenfalls durch die Einschnürung ihrer Mischung bis zur Grenze, bei der die neutralen harten Kugeln verschwinden. Diese erhaltenen kritischen Parameter sind im Einklang mit der Berechnung in der Arbeit [13]. Kalyuzhnyi und seine Mitarbeiter [16] verwendeten auch MC-Methoden, um die g-l-Koexistenz in der DYHS-Flüssigkeit zu untersuchen. Der kritische Punkt der DHS-Flüssigkeit kann auch in dem Grenzfall verfolgt werden, dass die Stärke des attraktiven Yukawa-Potentials verringert wird. Die Autoren definierten einen Steuerparameter, mit dem der Unterschied zwischen dem beobachteten DYHS-Modell und dem DHS-Modell dargestellt werden konnte. Der kritische Punkt wurde weit unterhalb des in der früheren Arbeit [9] gefundenen Grenzwerts beobachtet. Die Fortsetzung [17] der obigen Arbeit führte jedoch zu dem Schluss, dass die Phasentrennung über einen kritischen Wert der vorher genannten Parameter nicht beobachtet werden konnte.

In diesem Kapitel versuchen wir mit den MD-Simulationen, diese Frage in einem DSS-System zu diskutieren. Aufgrund der eindeutigen Kettenbildung im DSS-System untersuchen wir zuerst die Beziehungen zwischen den Aggregationen und je nach Fall Feldstärken oder Systemdichten. Danach präsentieren wir unsere Ergebnisse für die g-l-Koexistenz in der DSS-Flüssigkeit mit den unterschiedlichen äußeren Feldern. Die aus der Literatur stammenden, auf das DSS-System skalierten, g-l-kritischen Parameter werden im nächsten Abschnitt mit unseren Ergebnissen verglichen und diskutiert. Schließlich präsentieren wir die spezifische Wärmekapazität bei konstanten Volumen als einen zusätzlichen Hinweis für die g-l-Phasenkoexistenz in der DSS-Flüssigkeit.

## 6.1. Ketten und Ringe im DSS-System

Wegen der Abwesenheit des attraktiven Terms im SP ist das DSS-System bei niedriger Dichte schon in der flüssigen Phase. Deswegen stellen wir in diesem Kapitel für alle Simulationen  $r_{cut} = 9.5$  ein. Aber die Teilchenzahl  $N = 900$  bleibt immer noch bestehen. Wir finden in dem DSS-System nicht nur Ketten sondern auch Ringe. Die Abbildung 6.1 besteht aus einer Reihe von Simulationsschnappschüssen, die die Konfigurationen mit den niedrigen und hohen Dichten auf den Phasentrennungslinien in der Nähe von  $T_c$  zeigen. Die beiden unteren Schnappschüsse sind für den Fall im Feld mit  $E^{(\infty)} = 0.5$ . Die Strukturen sind ähnlich zu den entsprechenden Darstellungen von Stevens und Grest [8] für  $H^* = 1.0$ , oder  $E^{(\infty)} \approx 0.22$ , wenn die Feldstärke auf unser System übertragen wird. Die Umrechnung wird im folgenden Abschnitt 6.3 genau erklärt. Wenn die Feldstärke verringert wird, kann man die Abnahme des Orientierungsgrades beobachten. Auf der Seite mit geringer Dichte erscheinen die kürzeren Ketten oder linearen Aggregate. Wird die Feldstärke weiter reduziert, bis nahe an den Grenzfall mit  $E = 0$ , so erhält man aus den Monomeren des pST-Teilchens kleine Ringe oder Schleifen in der Umgebung. Da die Koexistenzkurven der DSS-Flüssigkeit im schwachen äußeren Feld sogar ohne Feld in der Nähe von  $T_c$  sehr flach sind, wie später in der Abbildung 6.6 gezeigt ist, stellen wir fest, dass man bei etwas höherer Temperatur in einem von den Monomeren dominierten Hintergrund mehr und größere Schleifen beobachten kann. Anstatt linearer Aggregate treten die Schleifen bei kleinen Feldstärken und niedrigen Aggregatzahlen in Erscheinung, weil der Energiegewinn einer zusätzlichen reversiblen Bindung den Entropieverlust überwiegt (vgl. Ref. [20]).

Die Abbildung 6.2 zeigt die Werte der durchschnittlichen Aggregatgröße  $\langle L \rangle$  als Funktion vom  $E^{(\infty)}$ -Feld bei der jeweiligen kritischen Dichte und Temperatur der DSS-Flüssigkeit. Es gibt eine ausgeprägte und erwartete Steigerung von  $\langle L \rangle$ , wenn die  $E^{(\infty)}$ -Feldstärke vermindert wird. Die durchschnittliche Aggregatgröße erhöht sich, aber anscheinend ist sie im Grenzfall mit  $E^{(\infty)} \rightarrow 0$  nicht divergent. Wir entscheiden, ob zwei Teilchen miteinander Nachbarn im gleichen Aggregat sind, mit Hilfe eines Distanzkriteriums. Zwei Dipole sind Nachbarn, genau dann wenn ihr Abstand kleiner als  $r_o$  ist. Obwohl sich der Wert des Abstands  $r_o$  auf das Ergebnis von  $\langle L \rangle$  auswirkt, wie das Beispiel in der Abbildung 6.2 zeigt, hängen die allgemeinen Schlussfolgerungen, innerhalb eines angemessenen Bereiches, nicht von  $r_o$  ab. Wenn  $r_o$  zu klein ist, werden keine benachbarten Teilchen gefunden. Für ein zu großes  $r_o$ , besonders im Fall nah bei  $\rho^{-1/3}$ , geht die Unterscheidung zwischen den Aggregaten verloren. Hier verwenden wir  $r_o = 2.0$ . Wir müssen noch betonen, dass  $\langle L \rangle$  die Monomere umschließt, d.h.,  $\langle L \rangle = 1$ . Wir stellen auch fest, dass die Anzahlen der Ringe und der Ketten in der Nähe von  $E^{(\infty)} = 0$  vergleichbar sind. In der Abbildung 6.3 sind die mittleren Anzahlen  $\langle n \rangle$  der Monomere, Ketten und Ringe als Funktionen vom  $E^{(\infty)}$ -Feld aufgetragen. Die mittleren Anzahlen der Monomere und Ketten sind fast überall gleich. Sie nehmen bei schwacher Feldstärke sehr schnell zu und konvergieren bei einem starken Feld langsam gegen eine Konstante. Umgekehrt sinkt

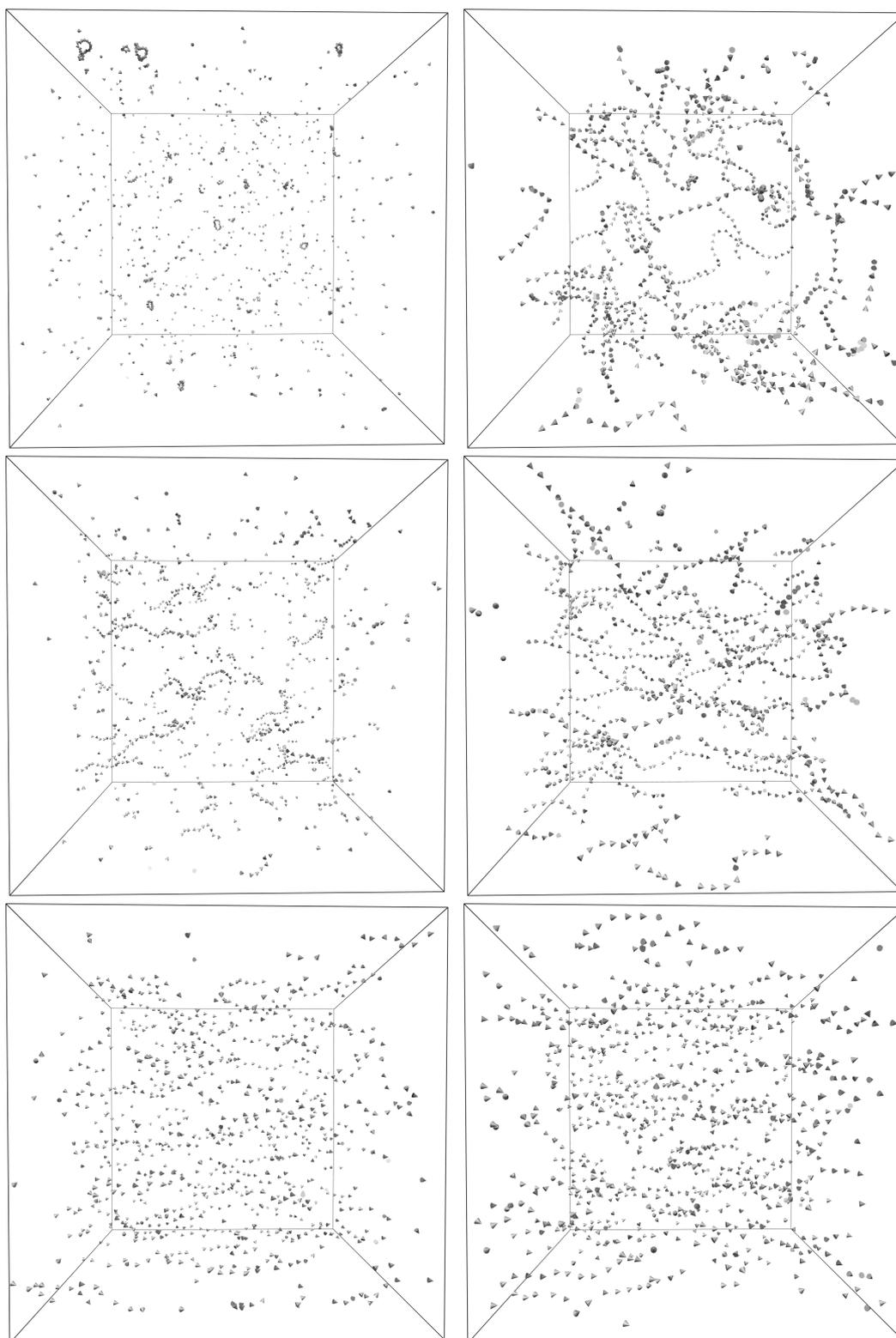


Abbildung 6.1.: Simulationsschnappschüsse entlang der Koexistenzkurven der DSS-Flüssigkeit in der Nähe der jeweiligen kritischen Temperaturen. Obere Bilder:  $E^{(\infty)} = 0.005$ ,  $T = 0.064$ ,  $\rho = 0.0001219$  (links),  $\rho = 0.01218$  (rechts); mittlere Bilder:  $E^{(\infty)} = 0.05$ ,  $T = 0.076$ ,  $\rho = 0.00157$  (links),  $\rho = 0.00954$  (rechts); untere Bilder:  $E^{(\infty)} = 0.5$ ,  $T = 0.114$ ,  $\rho = 0.0129$  (links),  $\rho = 0.0202$  (rechts).

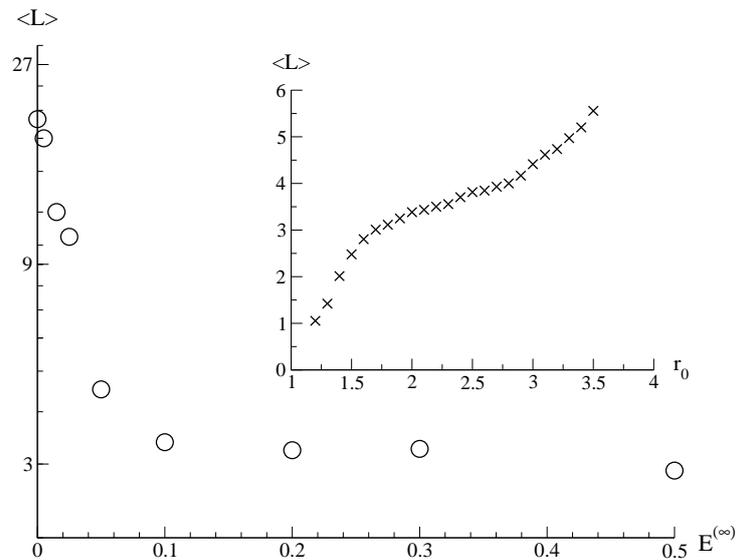


Abbildung 6.2.: Durchschnittliche Aggregatgrößen  $\langle L \rangle$  der DSS-Flüssigkeit als Funktion vom  $E^{(\infty)}$ -Feld an den kritischen Punkten. Einschubsbild:  $\langle L \rangle$  gegen  $r_0$  im Feld  $E^{(\infty)} = 0.1$ .

die mittlere Anzahl der Ringe zuerst ab und konvergiert anscheinend ebenfalls gegen eine niedrigere Konstante.

## 6.2. g-l-Phasenkoexistenz in der DSS-Flüssigkeit

Wir verwenden wieder das NVT-Ensemble und benutzen die Maxwell-Konstruktion, um die kritischen Parameter des DSS-Systems mit  $\mu = 1.0$  zu bestimmen. In der Arbeit von Stevens und Grest [8] wird die g-l-Phasenkoexistenz der DSS-Flüssigkeit in einem äußeren magnetischen Feld vorgestellt. Deswegen ist es wahrscheinlich besser, von diesem Punkt auszugehen. Die Isothermen der DSS-Flüssigkeit in den Feldern  $E^{(\infty)} = 0.5$  und  $0.05$  werden in der Abbildung 6.4 gezeigt. Man kann hier bei tiefen Temperaturen sehr deutlich die vdW-Schleifen sehen. Die Schleifen verschwinden wieder bei hohen Temperaturen, wie wir gehofft hatten. Das niedrigste magnetische Feld in der Arbeit von Stevens und Grest [8] ist  $H = 0.25$ , das in unserer Forschung  $E^{(\infty)} \approx 0.0543$  entspricht. Weiterhin versuchen wir das System ohne äußeres Feld zu simulieren. Das linke Bild in der Abbildung 6.5 zeigt die Isothermen der DSS-Flüssigkeit bei Abwesenheit des äußeren Felds. Trotz relativ großer Streuung sind die vdW-Schleifen bei niedrigen Temperaturen immer noch erkennbar, d.h., es gibt tatsächlich die g-l-Phasenkoexistenz im DSS-System ohne äußeres Feld. Und wie in diesem Bild gezeigt ist, verschwindet die Schleife bei  $T = 0.064$ . Mit Hilfe der Maxwell-Konstruktion bestimmen wir im rechten Bild der Abbildung 6.5 das Phasen-Diagramm

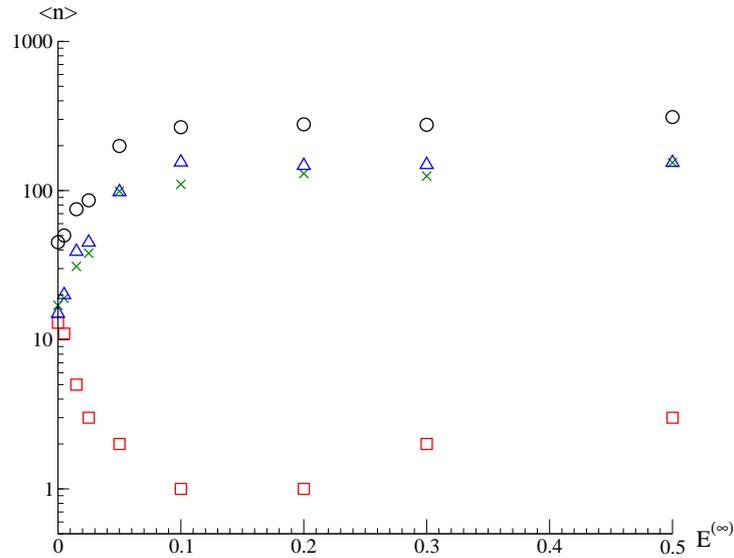


Abbildung 6.3.: Durchschnittliche Anzahl der verschiedenen Aggregate  $\langle n \rangle$  im DSS-System als Funktion vom  $E^{(\infty)}$ -Feld an den kritischen Punkten. Kreise: Gesamte Anzahl aller Aggregate; Quadrate: Anzahl der Ringe; Dreiecke: Anzahl der Ketten; Kreuze: Anzahl der Monomere.

der DSS-Flüssigkeit bei Abwesenheit des äußeren Felds. Die Hutform ist nicht wie bei den ST-Flüssigkeiten. Das Gebiet für die Gas-Phase ist ziemlich schmal. Deswegen ist die Phasenkoexistenz in diesem Fall sehr schwer zu entdecken. Die kritische Temperatur und Dichte lauten  $T_c = 0.0631$  und  $\rho_c = 0.0033$ . Mit der erweiterten  $E^{(\infty)}$ -Feldstärke verändert sich die Hutform des Phasendiagramms der DSS-Flüssigkeit allmählich zu der Form des ST-Systems und zwar ist das Gebiet der reinen Gasphase immer größer. Wir zeigen diesen Veränderungsprozess in der Abbildung 6.6.

Wie in den letzten beiden Kapitel diskutiert, verschiebt das äußere elektrische Feld die kritischen Parameter je nach Verwendung des Felds in verschiedene Richtungen. In Tabelle 6.1 listen wir die kritischen Parameter aus unseren Simulationen auf. Die Abbildung 6.7 präsentiert die kritische Temperatur  $T_c$  und die kritische Dichte  $\rho_c$  als Funktionen der äußeren Feldstärke. Im Fall für  $E = E^{(\infty)}$  erhalten wir eine monoton abnehmende Funktion für  $T_c$ . Dies ist qualitativ identisch mit den entsprechenden Ergebnissen für die ST- und pST-Systeme, die in den letzten zwei Kapiteln schon erklärt wurden. Allerdings besteht der Unterschied, des viel niedrigeren Werts von  $T_c$ , aufgrund der teilweise fehlenden Attraktionskraft zwischen den Teilchen. Zusätzlich ist die quadratische Regel für den Anstieg von  $T_c$ , welcher sich aus der LL-Theorie [18] ergibt, bei kleineren Feldstärken als im ST-System nicht mehr gültig. Die eingesetzten Bilder in der Abbildung 6.7 enthalten die Veränderungen der kritischen Parameter  $\Delta T_c$  und  $\Delta \rho_c$  nach den  $E^{(\infty)}$ -Feldstärken. In der Abbildung 4.20 sieht man die gute Übereinstimmung zwischen den LL- und MF-Theorien für das ST-System. Leider gilt die MF-Theorie hier nicht mehr.

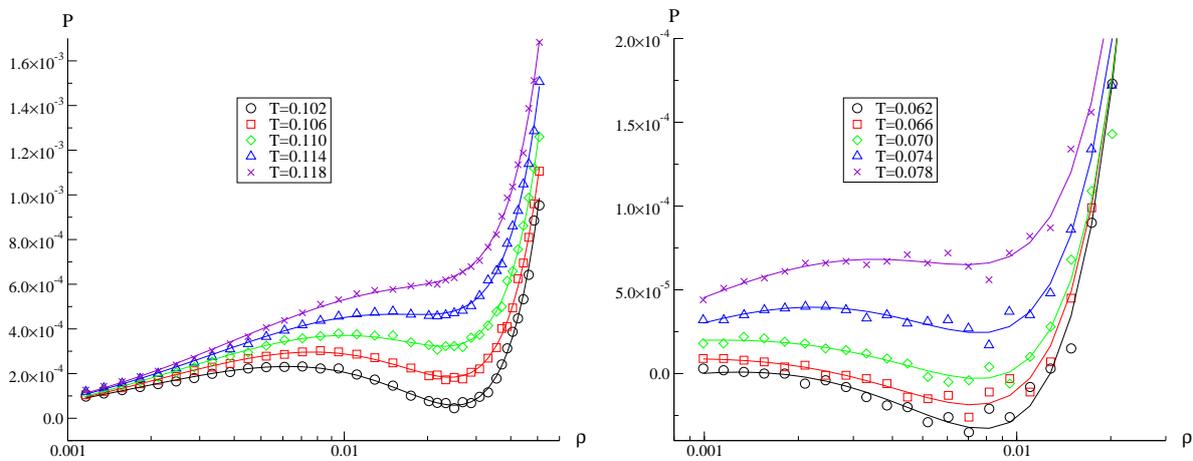


Abbildung 6.4.: Isotherme der DSS-Flüssigkeit mit  $\mu = 1.0$  in unterschiedlichen  $E^{(\infty)}$ -Feldern. Links:  $E^{(\infty)} = 0.5$ ; rechts:  $E^{(\infty)} = 0.05$ . Die Symbole sind die Ergebnisse aus den Simulationen. Die Linien sind die Anpassungslinien mit Hilfe der modifizierten vdW-Zustandsgleichung 4.5.8.

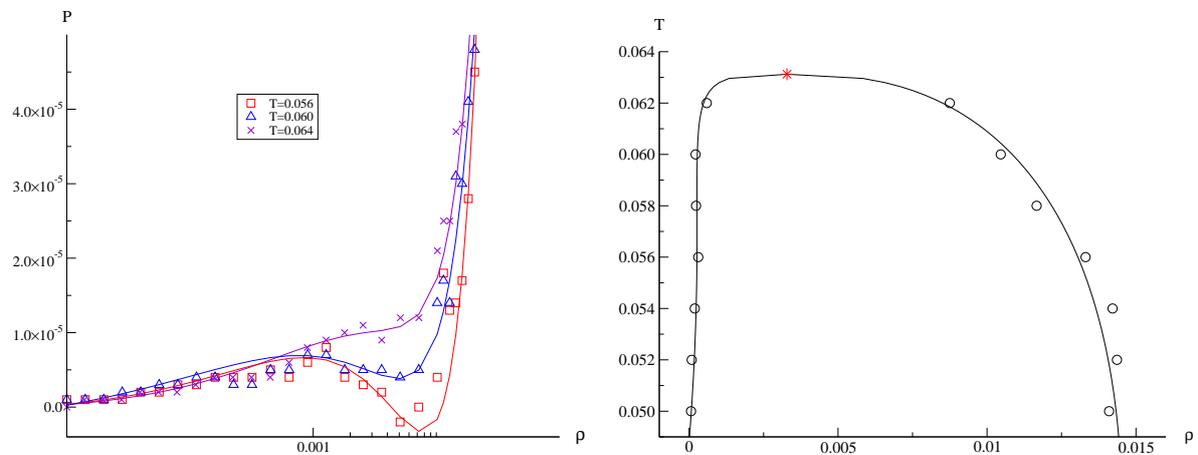


Abbildung 6.5.: Isotherme und Phasendiagramm der DSS-Flüssigkeit mit  $\mu = 1.0$  bei Abwesenheit des äußeren Felds. *Links*: Isotherme. Die Symbole sind die Simulationsergebnisse. Die Linien sind die Anpassungslinien mit Hilfe der modifizierten vdW-Zustandsgleichung (4.5.8). *Rechts*: Phasendiagramm. Die Kreise sind durch die Maxwell-Konstruktion an den Isothermen bestimmt worden. Der rote Stein zeigt die Position des kritischen Punkts der DSS-Flüssigkeit bei Abwesenheit des äußeren Felds. Die Linien sind die Anpassungslinien mit Hilfe der Gln. (4.5.16) und (4.5.17).

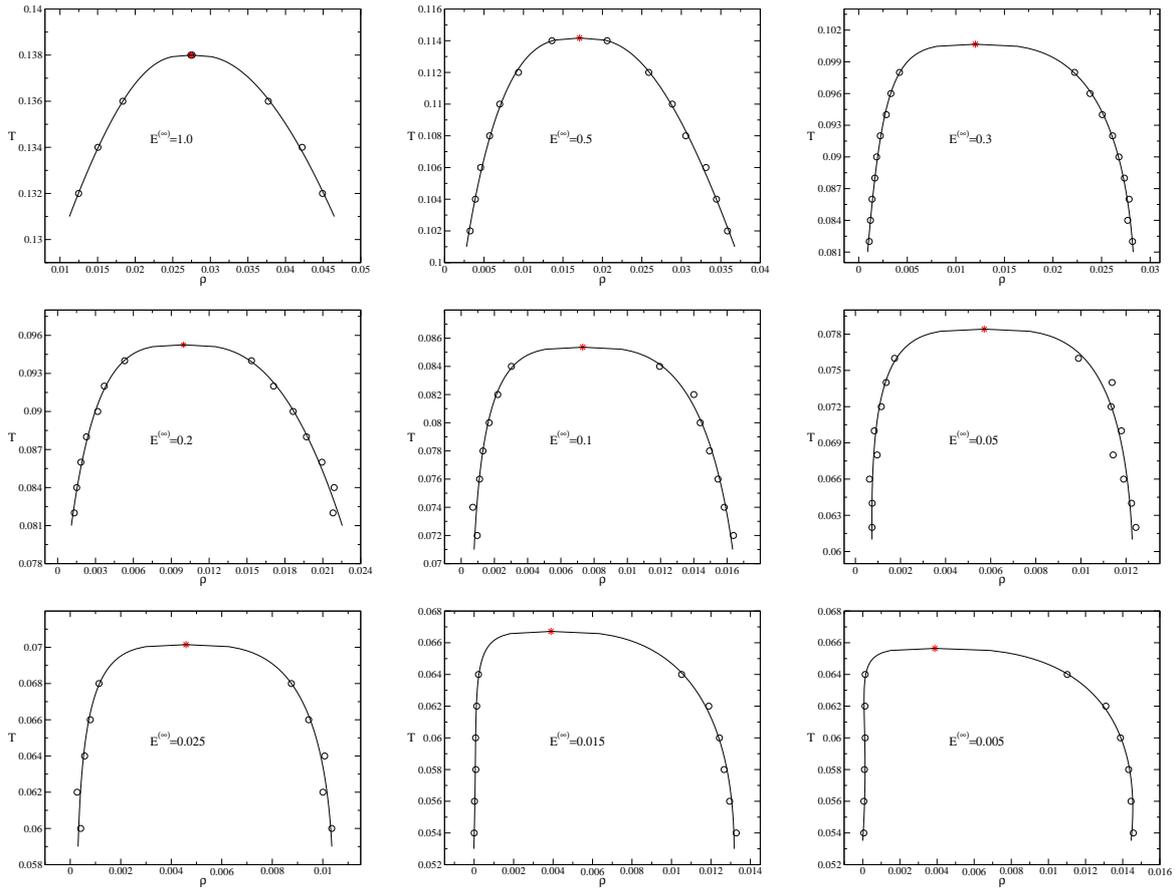


Abbildung 6.6.: Phasendiagramme der DSS-Flüssigkeit mit  $\mu = 1.0$  in den  $E^{(\infty)}$ -Feldern mit verschiedenen Feldstärken wie in den Bildern markiert. Alle Kreise sind durch die Maxwell-Konstruktion mit der vdW-Zustandsgleichung (4.5.8) festgelegt worden. Die Sterne bezeichnen die kritischen Punkte für die jeweilige Feldstärke. Die Linien sind die Anpassungen mit Hilfe der Formeln (4.5.16) und (4.5.17).

$E^{(\infty)}$	$T_c$	$\rho_c$	$E^{ext}$	$T_c$
0	0.0631	0.0033	0.01	$0.06 \pm 0.005$
0.005	0.0642	0.0034	0.025	$0.05 \pm 0.005$
0.015	0.0667	0.0039	0.05	$0.04 \pm 0.005$
0.025	0.0701	0.0046		
0.05	0.0784	0.0057		
0.1	0.0854	0.0073		
0.2	0.0953	0.0100		
0.3	0.1007	0.0120		
0.5	0.1142	0.0171		

Tabelle 6.1.: Die kritischen Parameter der DSS-Flüssigkeit mit  $\mu = 1.0$  bei Abwesenheit und Anwesenheit der äußeren elektrischen Feldern aus den MD-Simulationen.

Der Faktor für die kritische Kompressibilität des ST-Systems liegt ungefähr bei 0.35. Dieser Wert gibt das Verhalten einer einfachen Flüssigkeit an. Im Vergleich zum ST-System ist der Kompressibilitätsfaktor des DSS-Systems viel kleiner ( $\approx 0.04$ ). Dies kann durch die Flory-Zustandsformel für die reversiblen Dipolketten [19] erklärt werden. Durch diese Theorie erhält man die Abhängigkeit des Kompressibilitätsfaktors von der Kettenlänge  $n$  für die reversiblen langen Ketten. Allerdings berücksichtigt die Onsager-Theorie keine Kettenbildung der Dipole. Deswegen sind die MF-Theorie hier nicht im Einklang mit der LL-Theorie für die DSS-Flüssigkeit.

Die Abbildung 6.7 enthält auch die kritischen Temperaturen für die Fälle mit festgehaltenem  $E^{ext}$ -Feld. Wir haben im vorherigen Kapitel für die ST-Flüssigkeit schon gezeigt, dass ein von Null verschiedenes  $E^{ext}$  zu einer kleineren kritischen Temperatur führt. Hier kann dieses Phänomen im Prinzip an der Einschnürung der kritischen Temperatur der DSS-Flüssigkeit verwendet werden. Es ist jedoch numerisch unmöglich die vdW-Schleifen bei konstantem  $E^{ext}$ -Feld zu erhalten, damit sowohl die kritische Temperatur als auch die kritische Dichte bestimmt werden können. Allerdings ist es immer noch möglich, einen Druckabfall bei den Isothermen in der Nähe der kritischen Temperatur zu beobachten, so dass man zumindest  $T_c$  abschätzen kann. Die Abschätzungen der kritischen Temperaturen der DSS-Flüssigkeit in einem konstanten  $E^{ext}$ -Feld werden als Kreuze in der Abbildung 6.7 dargestellt.

### 6.3. Skalierte kritische Parameter aus der Literatur

In der Abbildung 6.7 werden die Simulationsergebnisse aus der Arbeit von Stevens und Grest [8] aufgetragen. Die beiden Autoren untersuchten die g-l-Phasenkoexistenz der DSS-Flüssigkeit mit  $\mu = 2.5$  in den bestimmten äußeren magnetischen Feldern. Um ihre Er-

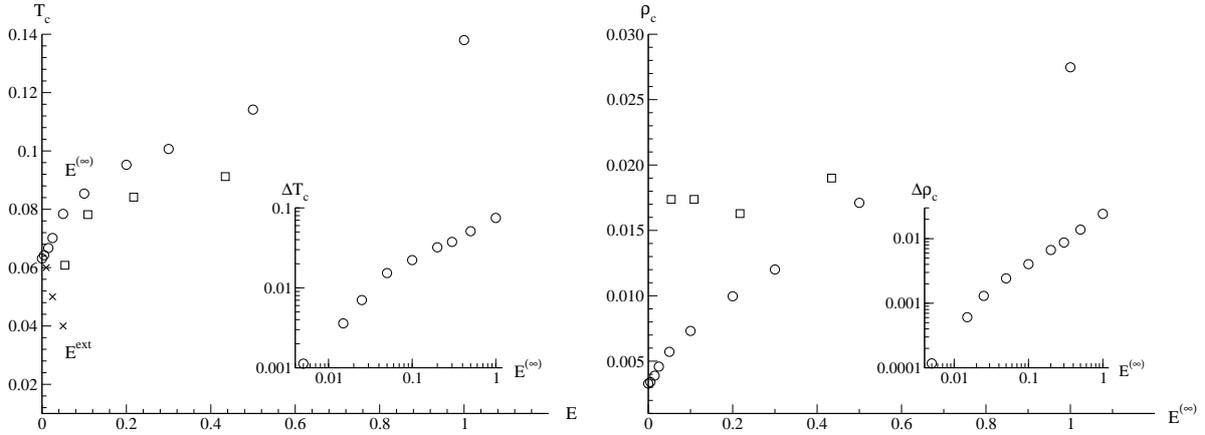


Abbildung 6.7.: Kritische Parameter der DSS-Flüssigkeit als Funktion des äußeren elektrischen Feldes. *Linkes Bild:* ; *rechtes Bild:* ; *eingesetzte Bilder:* . Offene Kreise: die kritische Temperatur und Dichte bzw. ihre Verschiebungen im  $E^{(\infty)}$ -Feld; offene Quadrate: die kritischen Parameter aus der Arbeit [8]; Kreuze: die geschätzten kritischen Temperaturen im  $E^{ext}$ -Feld.

gebnisse mit unseren Daten zu vergleichen, müssen wir sie nach unserem hier diskutierten System ausrichten, d.h., die Daten für das DSS-System mit  $\mu_l = 2.5$  werden nach  $\mu = 1.0$  umgerechnet. Hier werden alle Daten aus der Literatur mit dem Index “1” gekennzeichnet. Die Umrechnung von einem DSS-System in ein anderes DSS-System erfordert die Invarianz des NVT-Boltzmann-Faktors. Deswegen definieren wir einen Parameter  $\lambda = \mu_l/\mu$ . In diesem Fall gilt  $\lambda = 2.5$ . Die wichtigen Daten können jetzt nach folgenden Formeln bestimmt werden:  $T = \lambda^{-8/3}T_l$ ,  $E^{(\infty)} = \lambda^{-5/3}H_l$  und  $\rho = \lambda^{-2/3}\rho_l$ . Die Abhängigkeit der umgerechneten kritischen Temperaturen von den äußeren Feldern sind in einer angemessenen Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Jedoch gibt es, wenn die Feldstärke klein ist, erhebliche Abweichungen im Fall der kritischen Dichte. Dies kann durch das Problem der Stichprobe im MC-Algorithmus für das Gibbs-Ensemble verursacht werden. Die MC-Simulationen im Gibbs-Ensemble und auch im jetzt sehr häufig verwendeten großkanonischen Ensemble haben immer das Problem, ein Teilchen mit geringer Wahrscheinlichkeit in/aus dem großen Cluster einzufügen oder zu löschen. Das Problem kann durch die voreingenommene Orientierung des Teilchens reduziert werden. Dies ist aber nicht einfach, da kein systematisches Schema zur Verfügung steht. Die hier benutzte MD-Simulation kann allerdings das obige Problem vermeiden. Darüber hinaus sind, um mögliche Abweichungen zu erkennen, alle Isotherme entlang beider Richtungen simuliert, d.h., von niedriger Dichte zu hoher Dichte und umgekehrt. Es gibt aber keinen ultimativen Beweis, dass lange Relaxationszeiten mit erweiterten Aggregaten das Ergebnis nicht beeinflussen.

In Tabelle 6.2 fassen wir die g-l-kritischen Daten der dipolaren Systeme aus den kugelförmigen Teilchen in den früheren Versuchen einschließlich unserer gegenwärtigen Ergebnisse zusammen. Die Autoren der Arbeiten [6, 13–15] behaupteten, dass ein kritischer Punkt

im DSS/DHS-System gefunden wurde. Die anderen Autoren fanden auch einen kritischen Punkt, aber sie forschten nicht direkt mit dem DSS- oder DHS-Potential. Die entsprechenden Modelle enthalten einen Kontrollparameter und nur für einen bestimmten Grenzwert dieses Parameters reduzieren sich die jeweiligen Modelle auf das DSS- oder DHS-Potential. In diesen Fällen stehen in Tabelle 6.2 die kritischen Punkte, welche sich direkt aus den Simulationen mit entsprechenden Werten der Parameter in der Nähe den Grenzfällen zum DSS oder DHS ergeben, auch wenn die endlichen kritischen Parameter durch die Extrapolation auf die jeweilige DSS- oder DHS-System nicht erhalten werden können. Die Daten aus der Arbeit [6] sollten hier ausgeschlossen werden, weil die Autoren zu wenige Teilchen im System (32 Teilchen) berücksichtigt haben. Die Ergebnisse von Ganzenmüller und seinen Mitarbeiter [13, 17] wurden durch zwei unterschiedliche Modelle gewonnen. Es ist möglich, die kritischen Parameter im Grenzfall zum DHS durch die Extrapolation der CHD [13] zu erhalten. Aber es ist unmöglich, die Werte mit der gleichen Methode zur DYHS [17] zu erhalten. Trotzdem liegen die Werte aus der Arbeit [13] auch in der Nähe vom DHS-System.

Wir haben alle möglichen Daten dem DHS-System zugeordnet, um die Ergebnisse einfacher miteinander vergleichen zu können. Dazu brauchen wir einen effektiven Durchmesser des harten Kerns  $\sigma_{eff}(T)$ . Wir lassen  $B_2^{SS}(T) \approx B_2^{HS}$  in der Umrechnung sein, wobei  $B_2^{HS}$  der zweite Virial-Koeffizient für das harte-Kugel (HS)-System ist und  $B_2^{SS}(T)$  der zweite Virial-Koeffizient für das weiche-Kugel (SS)-System bei der bestimmten Temperatur  $T$  ist. Ähnlich wie in Gl. (4.2.3) dargestellt, können wir den zweiten Virial-Koeffizienten für das SS-System nach folgender Formel berechnen:

$$B_2^{SS} = -2\pi \int_0^\infty r^2 \left( \exp \left[ -\frac{4}{T} r^{-12} \right] - 1 \right) dr \quad (6.3.1)$$

$$= \frac{2\pi}{3} \left( \frac{4}{T} \right)^{1/4} \Gamma(3/4). \quad (6.3.2)$$

Das Potenzial zwischen den HS-Teilchen kann durch

$$u_{HS}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & \text{für } r_{ij} < \sigma \\ 0, & \text{für } r_{ij} \geq \sigma \end{cases}$$

beschrieben werden. Es folgt sofort der benötigte Boltzmann-Faktor:

$$\exp \left[ -\frac{1}{T} u_{HS}(r_{ij}) \right] - 1 = \begin{cases} -1, & \text{für } r_{ij} < \sigma \\ 0, & \text{für } r_{ij} \geq \sigma. \end{cases}$$

Damit erhält man den zweiten Virial-Koeffizient für ein HS-System:

$$B_2^{HS} = \frac{2\pi}{3} \sigma^3. \quad (6.3.3)$$

Durch Kombination von (6.3.2) und (6.3.3) erhält man  $B_2^{SS}(T) \approx B_2^{HS} = 2\pi/3 \sigma_{eff}^3(T)$  und  $\sigma_{eff}(T) = [\Gamma(3/4)]^{1/3} (4/T)^{1/12}$  mit  $[\Gamma(3/4)]^{1/3} \approx 1.07011$ . Deswegen funktioniert die angenommene Umwandlung mit

Quelle	beobachtetes System	original		skaliert	
		$T_c$	$\rho_c$	$T_c$	$\rho_c$
diese Arbeit	DSS mit $\mu = 1.0$	0.0631	0.0033	0.2182	0.0114
[15]	CSD mit $\mu = 1.0$ bei $d \rightarrow 0$	0.052	0.004~0.08	0.18	0.014~0.028
[13]	CHD bei $d/\sigma \rightarrow 0$	0.153	0.1	0.153	0.1
[14]	HS+DHS bei $n_{HS} \rightarrow 0$	0.153	0.06	0.153	0.06
[6]	32 DHS-Teilchen	0.25	0.27	0.25	0.27
[8]	DSS mit $\mu = 2.5$ in $H = 0.25$	0.0179	0.032	0.2122	0.061
[17]	DYHS bei $\varepsilon_Y^* = 0.0125$	0.16660	0.0907	0.16660	0.0907
[9]	DYHS mit $\mu = 3.0$	2.97	0.175	0.33	0.175
[7]	vLS mit $\mu = 2.0$ und $\lambda = 0.35$	0.18	0.12	0.48	0.32

Tabelle 6.2.: Übersicht der kritischen Parameter aus dieser Arbeit und den Quellen, die dem DHS-System zugeordnet worden sind.

$$T_c^{DHS} \approx \sigma_{eff}^3(T_c^{DSS})T_c^{DSS} \quad (6.3.4)$$

$$\rho_c^{DHS} \approx \sigma_{eff}^3(T_c^{DSS})\rho_c^{DSS}. \quad (6.3.5)$$

Zum Vergleich tragen wir die skalierten Daten aus Tabelle 6.2 wieder in der Abbildung 6.8 auf. Die schwarz gefüllten Symbole sind die Daten direkt aus den Arbeiten mit dem DHS/DSS-Modell oder die Grenzwerte durch die Extrapolation. Die anderen sind die Ergebnisse für die jeweiligen Modelle mit Kontrollparametern, mit denen aber kein Grenzwert durch Extrapolation erhalten werden kann. Die horizontalen Linien stellen Isotherme mit  $T = 0.222$  und  $0.08 \leq \rho \leq 0.38$  bzw.  $T = 0.18$  und  $0.1 \leq \rho \leq 0.4$  für die DHS-Flüssigkeit dar, auf denen keine g-l-Phasentrennung beobachtet wird. Dies ist entnommen aus der Arbeit [5].

## 6.4. Isochore Wärmekapazität der DSS-Flüssigkeit

Die Form der spezifischen isochoren Wärmekapazität kann auch die Information über die g-l-Phasentransformation beinhalten. Wir stellen die Wärmekapazitäten einer DSS-Flüssigkeit mit dem Dipolmoment  $\mu = 1.0$  in den Feldern  $E^{(\infty)} = 0.1$  und  $E^{(\infty)} = 0.5$  als Funktion der Systemdichte  $\rho$  in Abb. 6.9 dar. Die Formen sind denen der anderen

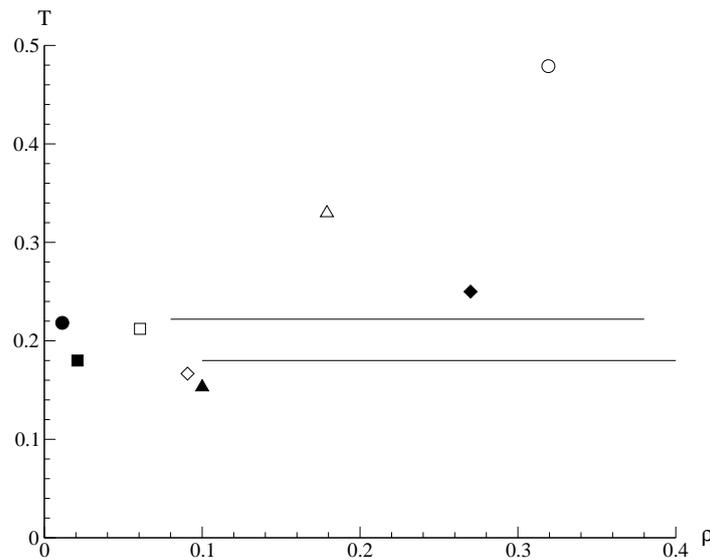


Abbildung 6.8.: Graphische Übersicht der kritischen Punkte der dipolaren-Kugel-Systeme aus den Quellen und dieser Arbeit. Horizontale Linien [5]; offener Kreis [7]; offenes Quadrat [8]; offenes Dreieck [9]; offener Diamant [17]; gefüllter Diamant [6]; gefülltes Quadrat [15]; gefülltes Dreieck [13]; gefüllter Kreis: diese Arbeit.

dipolaren Flüssigkeiten ähnlich, aber die absoluten Werte von  $C_V/N$  sind offensichtlich viel größer als die vorher diskutierten Ergebnisse wegen der sehr niedrigen Temperaturen und der langen Ketten (oder großen Aggregate) im DSS-System. Da die Untersuchungen im Gebiet mit sehr niedrigen Dichten und Temperaturen durchgeführt worden sind, sind die Ergebnisse aus unserem Bestimmungsverfahren sehr sensitiv gegenüber den thermischen Parametern. Die Maxima der Kurven zeigen nur ganz grob die Positionen der kritischen Dichten in denselben elektrischen Feldern. Die Reihenfolge der Kurven nach den Temperaturen bleibt immer noch gleich denjenigen bei ST- und pST-Flüssigkeiten.

Mit einem großen Unterschied zu den vorherigen Ergebnissen werden die spezifischen isochoren Wärmekapazitäten der DSS-Flüssigkeit bei Abwesenheit des äußeren elektrischen Feldes in der Abbildung 6.10 dargestellt. Die Reihenfolge der Kurven bei relativ niedrigen Temperaturen ist ganz umgekehrt. Es gibt auch keine deutliche Krümmung auf den Kurven bei niedrigen Temperaturen. Bis  $T \geq 0.086$ , die weit höher als die von uns bestimmte kritische Temperatur ist, erscheinen die gewünschten Krümmungen wieder in den Kurven. Und bei hohen Dichten fallen die Kurven bei diesen Temperaturen wieder zusammen. Bei einem DSS-System mit langen reversiblen Ketten ist es sehr schwer in den Simulationen, zum geeigneten Gleichgewicht zu gelangen. Bei relativ höheren Temperaturen sind die Aggregate auch relativ kleiner. Deswegen erreicht die Simulation für die DSS-Flüssigkeit auch einfach und schnell das Äquilibrium. Wir finden, dass den Ergebnissen bei  $T = 0.086$  und  $0.090$  in der Abbildung 6.10 noch vertraut werden können. Die Krümmungen auf den

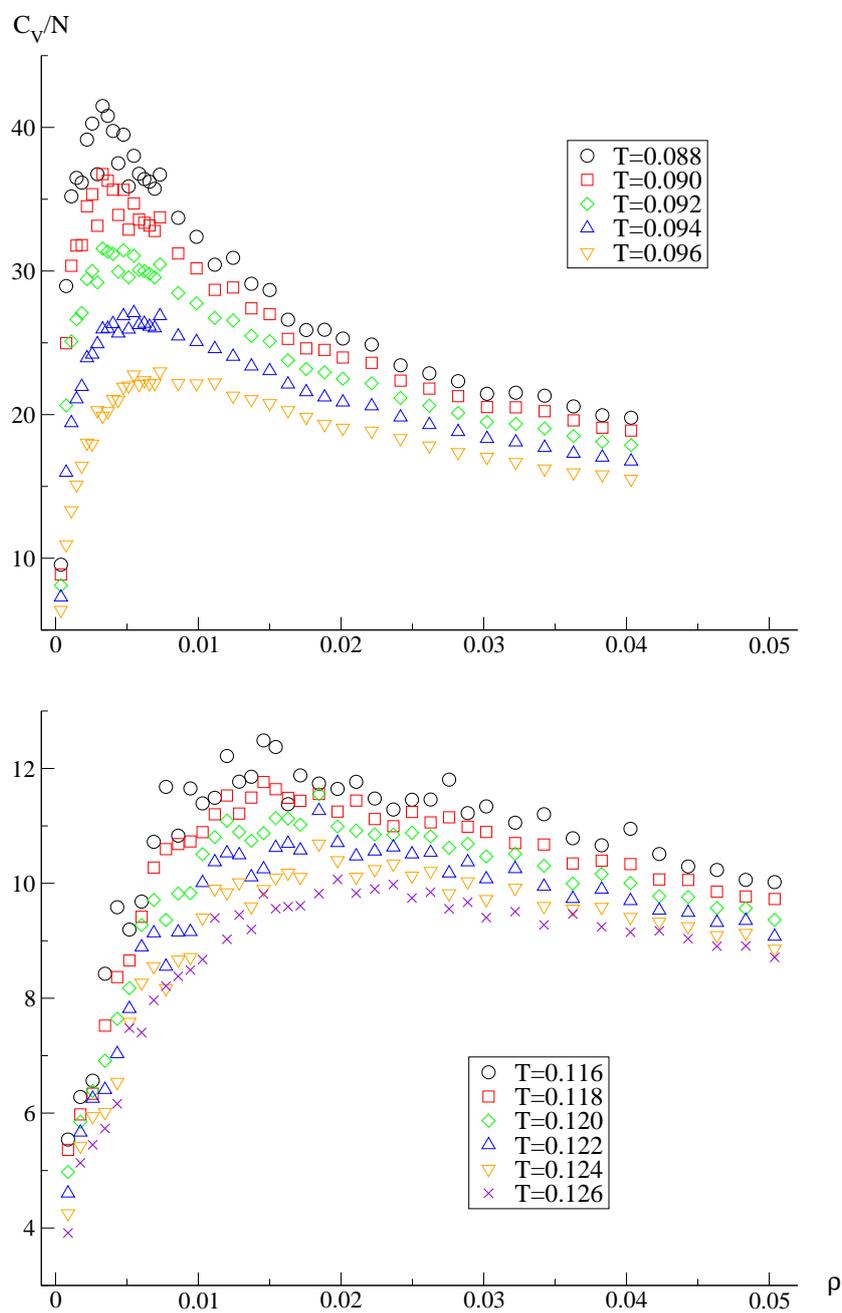


Abbildung 6.9.: Die spezifischen isochoren Wärmekapazität  $C_V/N$  der DSS-Flüssigkeit mit dem Dipolmoment  $\mu = 1.0$  in den äußeren elektrischen Felder als Funktion der Systemdichte  $\rho$  aus unseren Computer-Simulationen. *Oberes Bild:*  $E^{(\infty)} = 0.1$ ; *unteres Bild:*  $E^{(\infty)} = 0.5$ .

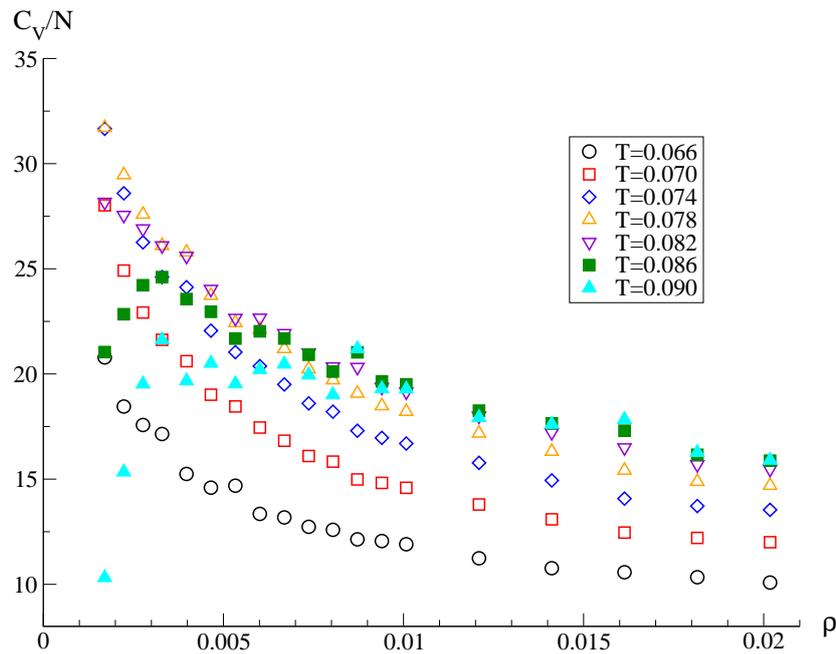


Abbildung 6.10.: Die spezifischen isochoren Wärmekapazität  $C_V/N$  der DSS-Flüssigkeit mit dem Dipolmoment  $\mu = 1.0$  bei der Abwesenheit des äußeren elektrischen Feldes als Funktion der Systemdichte  $\rho$  aus unseren Computersimulationen.

beiden Kurven vermitteln die Information der g-l-Phasenkoexistenz bei niedrigen Temperaturen. Und die Maxima liegen auch gerade in der Nähe der von uns bestimmten kritischen Dichte.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Sear. Low-Density Fluid Phase of Dipolar Hard Spheres. *Physical Review Letter*, 76, 2310 (1996)
- [2] R. van Roij. Theory of Chain Association versus Liquid Condensation. *Physical Review Letter*, 76, 3348 (1996)
- [3] J. M. Tavares, M. M. Telo da Gama and M. A. Osipov. Criticality of dipolar fluids: Liquid-vapor condensation versus phase separation in systems of living polymers. *Physical Review E*, 56, R6252 (1997)
- [4] Y. Levin. What Happened to the Gas-Liquid Transition in the System of Dipolar Hard Spheres? *Physical Review Letter*, 83, 1159 (1999)
- [5] J.-M. Caillol. Search of the gas-liquid transition of dipolar hard spheres. *Journal of Chemical Physics*, 98, 9835 (1993)
- [6] K.-C. Ng, J. P. Valteau, G. M. Torrie and G. N. Patey. Liquid-vapour co-existence of dipolar hard spheres. *Molecular Physics*, 38, 781 (1979)
- [7] M. E. van Leeuwen and B. Smit. What makes a polar liquid a liquid? *Physical Review Letter*, 71, 3991(1993)
- [8] M. J. Stevens and G. S. Grest. Coexistence in dipolar fluids in a field. *Physical Review Letter*, 72, 3686 (1994)
- [9] I. Szalai, D. Henderson, D. Boda and K.-Y. Chan. Thermodynamics and structural properties of the dipolar Yukawa fluid. *Journal of Chemical Physics*, 111, 337 (1999)
- [10] S. C. McGrother and G. Jackson. Island of Vapor-Liquid Coexistence in Dipolar Hard-Core Systems. *Physical Review Letter*, 76, 4183 (1996)
- [11] P. J. Camp, J. C. Shelley and G. N. Patey. Isotropic Fluid Phases of Dipolar Hard Spheres. *Physical Review Letter*, 84, 115 (2000)

- 
- [12] A. F. Pshenichnikov and V. V. Mekhonoshin. Cluster structure and the first-order phase transition in dipolar systems. *The European Physical Journal E*, 6, 399 (2001)
- [13] G. Ganzenmüller and P. J. Camp. Vapor-liquid coexistence in fluids of charged hard dumbbells. *Journal of Chemical Physics*, 126, 191104 (2007)
- [14] N. G. Almarza, E. Lomba, C. Martin and A. Gallardo. Demixing in binary mixtures of apolar and dipolar hard spheres. *Journal of Chemical Physics*, 129, 234504 (2008)
- [15] H. Braun and R. Hentschke. Tracking gas-liquid coexistence in fluids of charged soft dumbbells. *Physical Review E*, 80 041501 (2009)
- [16] Yu. V. Kalyuzhnyi, I. A. Protsykevych, G. Ganzenmüller and P. J. Camp. Liquid-vapour coexistence in the dipolar Yukawa hard-sphere fluid. *Europhysics Letters*, 84, 26001 (2008)
- [17] G. Ganzenmüller, G. N. Patey and P. J. Camp. Vapour-Cliiquid phase transition of dipolar particles. *Molecular Physics*, 107, 403 (2009)
- [18] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Electrodynamics of Continuous Media*, Vol. 8 (Pergamon Press, 1984)
- [19] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. (Cornell University Press, Ithaca, 1953)
- [20] J. Bartke and R. Hentschke. Phase behavior of the Stockmayer fluid via molecular dynamics simulation. *Physical Review E*, 75, 061503 (2007)

## 7. Zusammenfassung

Das ST-Potential [1] ist eines von mehreren frühen Modell-Potentialen für kleine polare Moleküle. Die anschließenden zahlreichen Computersimulationen haben das unerwartet komplexe Phasenverhalten des ST-Modells enthüllt. Das ST-Modell kann reale Flüssigkeiten mit kleinen polaren Molekülen nicht gut beschreiben, z.B. gibt es anscheinend für den Übergang zur ferroelektrischen Ordnung in der realen Welt keine ähnliche Flüssigkeit mit niedriger Molekülmasse [2]. Jedoch ist es immer noch nützlich, weil seine Einfachheit einen Einblick in die dipolaren Wechselwirkungen in Flüssigkeiten ermöglicht und so viele strukturelle, dynamische und thermodynamische Eigenschaften der Flüssigkeiten untersucht werden können [3,4]. Hier möchten wir die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammenfassen und einen Ausblick auf anstehende Probleme und Aufgaben geben.

In dieser Arbeit konzentrierten wir uns auf die Wirkung von äußeren elektrischen Feldern auf polare Flüssigkeiten. Zwei unterschiedliche äußere elektrische Felder, u.z.  $E^{ext}$  und  $E^{(\infty)}$ , wurden genau untersucht. Um den Unterschied zwischen den beiden Feldern klar darzustellen, führten wir einen sehr wichtigen, aber schon seit langer Zeit vernachlässigt Term (3.10.17), der den Systemdruck korrigiert, in unseren Forschungen ein. Als sehr wichtige Eigenschaften haben wir zuerst die dielektrischen Eigenschaften der ST-Flüssigkeiten und ihrer Varianten, u.a. pST-Flüssigkeiten, bei Ab- oder Anwesenheit der äußeren Felder untersucht. Bei unseren Forschungen fanden wir ein lineares Verhältnis zwischen den dielektrischen Konstanten und der Dichte. Dies gilt für die ST- und pST-Flüssigkeiten nicht nur ohne Feld sondern auch in einem Feld. In beiden Flüssigkeiten mit einem bestimmten permanenten Dipolmoment können die Feldstärken ihre dielektrische Konstante verringern. Nur die Verringerung im  $E^{ext}$ - und  $E^{(\infty)}$ -Feld mit gleicher Feldstärke sind unterschiedlich. Mit der erhöhten Feldstärke fallen die dielektrischen Konstanten in beiden Fällen langsam wieder zusammen. Wir benutzten auch eine einfache MF-Theorie, um unsere Simulationsergebnisse zu überprüfen. Die Ergebnisse sind sehr gut miteinander im Einklang.

Aufgrund des neuen Druckterms bestimmten wir mit Hilfe der sogenannten Maxwell-Konstruktion nochmal die kritischen Punkte der ST-Flüssigkeit mit Dipolmomenten von  $\mu = 0$  bis 4.0. Aber sie lagen in der Nähe der alten Resultate von Bartke [5] und anderen Arbeiten [6–10]. Die Wichtigkeit dieses Terms wurde deutlich, als ein äußeres Feld im Simulationssystem eingerichtet wurde oder sich das System in einer ferroelektrischen Phase befand. Ein durch eine konstante Ladungsdichte erzeugtes  $E^{(\infty)}$ -Feld kann die kritische

Temperatur der ST-Flüssigkeit verringern und die kritische Dichte erhöhen. Der Einfluss eines durch ein konstantes Skalarpotential erhaltenes  $E^{ext}$ -Feld auf den kritischen Punkt der ST-Flüssigkeit ist wegen der unterschiedlichen mittleren Orientierungen der Dipole bei bestimmten Temperaturen und Dichten gerade umgekehrt zum  $E^{(\infty)}$ -Feld. Durch die Untersuchung mit Hilfe der MF-Theorie verstanden wir, dass der Orientierungsbeitrag zur freien Energie  $f_{orient}$  die vdW-Schleife veränderte und dadurch den kritischen Punkt verschob. Die MF-Theorie bestätigte unsere Simulationsergebnisse für die Verschiebungen der kritischen Punkte. Bei niedriger Dichte stimmten die LL-Theorie und die MF-Theorie überein. Die Gültigkeit der Onsager-Theorie im pST-System wurde überprüft. Die dielektrischen Eigenschaften in den pST-Flüssigkeiten waren ähnlich wie in den ST-Systemen. Nur die Skala wurde mit zunehmenden  $\alpha$  erhöht. Die induzierten Dipolmomente  $\mu_{ind}$  fallen in verschiedenen  $E^{ext}$ -Feldern bei hohen Dichten aufgrund der abnehmenden mittleren Orientierungen wieder mit dem Fall ohne äußerem Feld zusammen. In den Fällen mit  $E^{(\infty)}$ -Feldern sind die  $\mu_{ind}$  bei hoher Dichte deutlich unterscheidbar. Im Fall mit  $E = 0$  wurden die kritischen Punkte der pST-Flüssigkeiten mit  $\mu = 0.2, 0.5, 1.0, 2.0$  bestimmt. Große Abweichungen der kritischen Punkte traten zwischen den Simulationsergebnissen und der MF-Theorie auf. Aber unsere Simulationsergebnisse waren im Einklang mit den Resultaten der anderen Gruppen [11, 12]. Die Trends der Verschiebungen aller kritischen Parameter der pST-Flüssigkeiten in  $E^{ext}$ - und  $E^{(\infty)}$ -Felder sind auch ähnlich wie in ST-Flüssigkeiten und stimmen auch sehr gut mit der MF-Theorie überein. Außerdem haben wir die spezifischen Wärmekapazitäten der ST- und pST-Flüssigkeiten in der Nähe der kritischen Punkte mit Hilfe der Finite-Size-Skalierung untersucht.

Eine genaue Untersuchung der g-l-Phasenkoexistenz in der DSS-Flüssigkeit mit  $\mu = 1.0$  wurde auch in dieser Arbeit durchgeführt. Wir beobachteten zuerst die Aggregatenstrukturen im DSS-System bei verschiedenen Temperaturen und Dichten. In den  $E^{(\infty)}$ -Feldern haben wir deutliche Phasenkoexistenzen gefunden und die kritischen Parameter festgestellt. Im Grenzfall ohne äußerem elektrischen Feld fanden wir tatsächlich die vdW-Schleifen in den Isothermkurven. Dadurch haben wir den kritischen Punkt der DSS-Flüssigkeit bei Abwesenheit des äußeren Felds bestimmt. Die kritische Temperatur und Dichte lauten jeweils 0.0631 und 0.0033 und sind damit viel kleiner als im ST-System sind.

Es gibt natürlich noch viele offene Fragen im Forschungsbereich der polaren Flüssigkeiten. Die in dieser Arbeit diskutierten spezifischen Wärmekapazitäten wurden im mikrokanonischen Ensemble bestimmt. Man kann diese Quantität noch im kanonischen Ensemble durch die Nosé-Hoover-Methode [13–16] bestimmen und die Einflüsse des äußeren Felds feststellen. Die Bestimmung der kritischen Punkte einer polaren Flüssigkeit kann man noch durch die Messung der Oberflächenspannung erreichen. Dadurch kann man den Einfluss des äußeren Felds auf die kritischen Parameter untersuchen und unsere Resultate dieser Arbeit überprüfen. Wir haben bisher nur Systeme mit Dipolmomenten untersucht. Man kann diese Forschung noch mit Multipolmomenten erweitern. Außerdem kann man die Verschiebungen der Trippelpunkte der dipolaren Flüssigkeiten in äußeren Feldern stu-

dieren. Im dipolaren System entdeckten die Wissenschaftler eine Kristallstruktur [17–19]. Es ist auch eine sehr interessante Frage, wie das äußere Feld die Kristallstruktur beeinflussen kann. Alles in allem gibt es noch viele wichtige und interessante Arbeiten in diesem Gebiet, mit welchen man sich weiter beschäftigen kann.



# Literaturverzeichnis

- [1] W. H. Stockmayer. Second Virial Coefficients of Polar Gases. *Journal of Chemical Physics*, 9, 398 (1941)
- [2] M. A. Pounds and P. A. Madden. Are dipolar liquids ferroelectric? Simulation studies *Journal of Chemical Physics*, 126, 104506 (2007)
- [3] J.-J. Weis, D. Levesque. in *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences II*, C. Holm and K. Kremer(Eds.), *Advances in Polymer Science*, Vol. 185, Springer, New York (2005)
- [4] S. H. L. Klapp. Dipolar fluids under external perturbations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17, R525 (2005)
- [5] J. Bartke. *Computer Simulation of the Stockmayer Fluid* (Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Germany, 2008)
- [6] M. E. van Leeuwen and B. Smit. What makes a polar liquid a liquid? *Physical Review Letter*, 71, 3991 (1993)
- [7] M. J. Stevens and G. S. Grest. Phase coexistence of a Stockmayer fluid in an applied field. *Physical Review E*, 51, 5976 (1995)
- [8] B. Smit. *Simulation of Phase coexistence: from atoms to surfactants* (PhD thesis, Rijksuniversiteit Utrecht, The Netherlands, 1990)
- [9] B. Smit, C. P. Williams, E. Hendriks and S. W. de Leeuw. Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids. *Molecular Simulation*, 68, 765 (1989)
- [10] J. G. Powles. The Liquid-vapour Coexistence Line for Lennard-Jones-type Fluids. *Physica A*, 126, 289 (1984)
- [11] C. Kriebel, J. Winkelmann. Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids with rigid and polarizable dipoles. *Molecular Physics*, 90, 297 (1997)

- 
- [12] K. Kiyohara, K. E. Gubbins, A. Z. Panagiotopoulos. Phase coexistence properties of polarizable Stockmayer fluids. *Journal of Chemical Physics*, 106, 3338 (1997)
- [13] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52, 255 (1984)
- [14] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distribution. *Physical Review A*, 31, 1695 (1985)
- [15] D. M. Heyes. The Liquid State: Applications of Molecular Simulations. *Wiley Series in Theoretical Chemistry* Wiley, New York (1998)
- [16] W. G. Hoover. *Computational Statistical Mechanics*. Elsevier, Amsterdam (1991)
- [17] D. Wei and G. N. Patey. Ferroelectric liquid-crystal and solid phases formed by strongly interacting dipolar soft spheres. *Physical Review A*, 46, 7783 (1992)
- [18] C. M. Care and D. J. Cleaver. Computer simulation of liquid crystals. *Reports on Progress in Physics*, 68, 2665 (2005)
- [19] R. A. Trasca and S. H. L. Klapp. Structure formation in layered ferrofluid nanofilms. *Journal of Chemical Physics*, 129, 084702 (2008)

# A. Eine einfache Mean-Field-Theorie

Im vorliegenden Fall wird das Reaktionsfeld als langreichweitige Wechselwirkung behandelt. Wir gehen davon aus, dass jedes Dipolmoment explizit mit allen anderen Dipolmomenten innerhalb einer Kugelschale mit Radius  $r_{cut}$  wechselwirkt. Außerhalb von  $r_{cut}$  gibt es ein durch eine dielektrische Konstante  $\epsilon$  gekennzeichnetes dielektrisches Kontinuum. Eine vereinfachte Darstellung dieses Problems ist von Onsager in seinem berühmten Artikel [1] über die elektrischen Momente der Moleküle in der Flüssigkeitsphase untersucht worden. Es ist aufschlussreich, die Formulierungen seines Konzeptes mit den analogen Ausdrücken in der Simulation zu vergleichen.

Onsager betrachtet ein einziges Dipolmoment  $\vec{m}$  analog zu  $\vec{m}_i$  in der Gl. (2.1.5). Das Feld, welches das Dipolmoment im Hohlraum spürt, wird durch

$$\vec{E}_{in} = g\vec{m} + \vec{E}_{cav} \quad (\text{A.0.1})$$

dargestellt. Der erste Term der Gl. (A.0.1) ist das Reaktionsfeld. Der Faktor  $g$  ist nach Formel (2.1.12) definiert. Beim Konzept von Onsager bezeichnet  $r_{cut}$  den Radius des Hohlraums, in welchem sich nur ein Dipol  $\vec{m}$  befindet. Dieser Radius kann durch  $r_{cut}^{-3} = (4\pi/3)\rho$  bestimmt werden. Der zweite Term ist das sogenannte Hohlraumfeld (*engl.*: cavity field) gegeben durch

$$\vec{E}_{cav} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E}^{(\infty)}, \quad (\text{A.0.2})$$

wobei  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Kontinuums ist und  $\vec{E}^{(\infty)}$  ein vom Hohlraum weit entferntes homogenes elektrisches Feld bezeichnet, welches durch äußere Quellen erzeugt wird<sup>1</sup>.

Die potentielle Energie des Dipols kann durch Summation der Wechselwirkungen zwischen den festen Dipolen, der Wechselwirkung zwischen dem Hohlraumfeld  $\vec{E}_{cav}$  und den festen Dipolen und dem Anteil des induzierten Dipolmoments  $\vec{p}$ , d.h.,

$$u_{DD} = -\frac{1}{2}\vec{\mu} \cdot g\vec{\mu} - \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{cav} - \frac{1}{2}\vec{p} \cdot (g\vec{\mu} + \vec{E}_{cav}). \quad (\text{A.0.3})$$

berechnet werden. Der letzte Term in Gl. (A.0.3) beschreibt die Abnahme der Gesamtenergie, wenn ein polarisierbares Medium in ein elektrisches Feld mit festen Quellen gebracht

---

<sup>1</sup>Für das andere äußere elektrische Feld braucht man nur  $\vec{E}^{ext} = \epsilon\vec{E}^{(\infty)}$ , statt  $\vec{E}^{(\infty)}$  in die Formel (A.0.2) einsetzen.

wird. Die genaue Herleitung dieses Terms kann in Abschnitt 4.7 des Lehrbuchs [2] gefunden werden. Mit Hilfe der Definition des induzierten Dipolmoments  $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{in}$  lässt sich Gl. (A.0.3) umschreiben zu:

$$u_{DD} = -\frac{1}{2} \vec{m} \cdot g \vec{m} + \frac{1}{2} \frac{\vec{p}^2}{\alpha} - \vec{m} \cdot \vec{E}_{cav} \quad (\text{A.0.4})$$

Setzen wir jetzt Gl. (A.0.1) in Gl. (2.1.5) ein und lösen nach  $\vec{m}$  auf, so erhalten wir

$$\vec{m} = \frac{1}{1 - \alpha g} \vec{\mu} + \frac{\alpha}{1 - \alpha g} \vec{E}_{cav}. \quad (\text{A.0.5})$$

Durch die Kombination der Gln. (A.0.4) und (A.0.5) erhält man die potentielle Energie

$$u_{DD} = -\frac{1}{2} \frac{g}{1 - \alpha g} \mu^2 - \frac{1}{1 - \alpha g} \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{cav} - \frac{1}{2} \frac{\alpha}{1 - \alpha g} \vec{E}_{cav}^2. \quad (\text{A.0.6})$$

Die freie Energie kann durch  $F = -T \ln Q$  bestimmt werden, wobei  $Q$  die Zustandssumme ist. Die Orientierungszustandssumme inklusive aller Wechselwirkungen der Dipole wird durch

$$Q_D \propto \frac{N!}{\prod_{\nu} N_{\nu}!} \left( \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \right)^N \exp \left[ -T^{-1} \sum_{\nu} N_{\nu} u_{DD}(\cos \theta_{\nu}) \right] \quad (\text{A.0.7})$$

dargestellt. Hier betrachten wir die einzelnen Teilchen nicht separat, sondern sortieren diese gemäß ihrer Orientierung in die Raumwinkelemente  $\Delta\Omega$  und markieren sie mit dem Index  $\nu$ .  $N_{\nu}$  ist die Zahl der Teilchen im  $\nu$ -ten Raumwinkelement. Zwei Teilchen mit identischer Orientierung bzw. im gleichen Raumwinkelemente sind ununterscheidbar. Die potentielle Energie  $u_D(\cos \theta_{\nu})$  in dieser Formel kann durch Gl. (A.0.6) mit  $\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{cav} = \mu E_{cav} \cos \theta$  bestimmt werden. Nach Anwendung der Stirlingschen Formel<sup>2</sup> lautet die entsprechende freie Energie der Dipole

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_D}{T} &= \sum_{\nu} \left[ N_{\nu} \ln \left( \frac{4\pi}{\Delta\Omega} N_{\nu} \right) - N_{\nu} - K \cos \theta_{\nu} N_{\nu} \right] - N \ln N + N \\ &\quad - \frac{N}{2(1 - \alpha g)T} (g\mu^2 + \alpha E_{cav}^2), \end{aligned} \quad (\text{A.0.8})$$

wobei  $K = \frac{1}{1 - \alpha g} \frac{\mu E_{cav}}{T}$  ist. Die Verteilungsgleichung der Orientierung kann durch

$$f(\theta) = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \frac{N_{\nu}}{N} \quad (\text{A.0.9})$$

$$= \frac{\exp [K \cos \theta]}{\int \frac{d\Omega}{4\pi} \exp [K \cos \theta]} \quad (\text{A.0.10})$$

<sup>2</sup>Die Stirling-Formel:  $\ln N! \approx N \ln N - N$  für  $N$  gegen unendlich.

definiert werden. Da  $N \ln N = \sum_{\nu} N_{\nu} \ln N$  gilt, kann man zwei Terme in Gl. (A.0.8) als  $\sum_{\nu} N_{\nu} \ln \left( \frac{4\pi}{\Delta\Omega} N_{\nu} \right) - N \ln N = \sum_{\nu} N_{\nu} \ln \left( \frac{4\pi}{\Delta\Omega} \frac{N_{\nu}}{N} \right)$  zusammenziehen. Aus der Kombination der Definition (A.0.9) und Gl. (A.0.8) erhält man die gewünschte freie Energieänderung der Dipole

$$\frac{\Delta F_D}{NT} = \int \frac{d\Omega}{4\pi} f(\theta) [\ln f(\theta) - K \cos \theta] - \frac{1}{2(1-\alpha g)T} (g\mu^2 + \alpha E_{cav}^2) \quad (\text{A.0.11})$$

$$= -\ln \left( \frac{\sinh[K]}{K} \right) - \frac{1}{2(1-\alpha g)T} (g\mu^2 + \alpha E_{cav}^2). \quad (\text{A.0.12})$$

Mit dem ersten Term der Gl. (A.0.12) kann der Entropieverlust aufgrund der Orientierung im elektrischen Feld berechnet werden.

Um  $\Delta F_D/NT$  zu bestimmen, fehlt immer noch die Lösung für  $\epsilon$ . Wir können die lokale und makroskopische Polarisierungen mit der Formel

$$\rho \langle \vec{m} \rangle = \vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}^{(\infty)} \quad (\text{A.0.13})$$

durch die Berechnung des thermischen Mittelwerts  $\langle \vec{m} \rangle$  verbinden. Die Formel (A.0.6) für die potentielle Energie  $u_D$  ist besonders geeignet, um  $\langle \vec{m} \rangle$  zu berechnen, weil wir nur

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \mu \langle \cos \theta \rangle \vec{e}_z = \mu \mathcal{L}(x) \vec{e}_z \quad (\text{A.0.14})$$

mit Hilfe der Gibbs-Boltzmann-Verteilung  $\exp[(1-\alpha g)^{-1} \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{cav}/T]$  berechnen müssen. Es gilt  $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - x^{-1}$ , wobei  $x = (1-\alpha g)^{-1} \mu E_{cav}/T$  ist.  $\vec{e}_z$  bezeichnet hier einen Einheitsvektor, der parallel zum Hohlraumfeld  $\vec{E}_{cav}$  ist. Durch Einsetzen der Formel (A.0.14) in Gl. (A.0.5) erhalten wir

$$\langle \vec{m} \rangle = \mathcal{L}(x) \frac{\mu}{1-\alpha g} \vec{e}_z + \frac{\alpha}{1-\alpha g} \vec{E}_{cav}. \quad (\text{A.0.15})$$

Jetzt benutzen wir die Gln. (A.0.13) und (A.0.15) und erhalten die Formel für  $\epsilon$ :

$$\frac{1}{4\pi\rho} \frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{3\epsilon} \vec{E}_{cav} = \mathcal{L}(x) \frac{\mu}{1-\alpha g} \vec{e}_z + \frac{\alpha}{1-\alpha g} \vec{E}_{cav}. \quad (\text{A.0.16})$$

In dem Fall  $\vec{E}^{(\infty)} \rightarrow 0$  kann man die Formel für  $\epsilon$  wie folgt vereinfachen:

$$\frac{1}{4\pi\rho} \frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{3\epsilon} = \frac{1}{3T} \left( \frac{\mu}{1-\alpha g} \right)^2 + \frac{\alpha}{1-\alpha g}. \quad (\text{A.0.17})$$

In dieser vereinfachten Formel von Onsager beziehen sich das mikroskopische Dipolmoment  $\mu$  und die Polarisierbarkeit  $\alpha$  auf die makroskopische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ . Mit der numerischen Lösung der Gl. (A.0.16) oder (A.0.17)<sup>3</sup> für unterschiedliche Situationen

<sup>3</sup>Die Gln. (A.0.16) und (A.0.17) sind nicht analytisch lösbar.

des elektrischen Felds  $\vec{E}^{(\infty)}$  kann man jetzt die freie Energie des Dipols mit Gl. (A.0.12) bestimmen.

Die gesamte freie Energie beinhaltet noch die vdW-Wechselwirkung  $\Delta F_{vdw}$ . Mit Hilfe der vdW-Zustandsgleichung (4.5.1) und der Gln. (4.5.4) bis (4.5.6) können wir mit dem folgenden Verfahren:

$$\Delta F_{vdw} = - \int P_{vdw} dV \quad (\text{A.0.18})$$

$$= - \int \frac{NT}{V - \frac{N}{3\rho_c^0}} - \frac{9 N^2 T_c^0}{8 V^2 \rho_c^0} dV \quad (\text{A.0.19})$$

$$= -NT \int \frac{3\rho_c^0/N}{3V\rho_c^0/N - 1} dV - \frac{9 NT_c^0}{8 \rho_c^0/\rho} \quad (\text{A.0.20})$$

$$= -\frac{3}{8} NT_c^0 \left( 3 \frac{\rho}{\rho_c^0} + \frac{8 T}{3 T_c^0} \ln \left( 3 \frac{\rho_c^0}{\rho} - 1 \right) \right) \quad (\text{A.0.21})$$

die freie Energie des vdW-Anteils herleiten, wobei  $\rho_c^0$  und  $T_c^0$  die kritischen Parameter des reinen LJ-Systems bezeichnen. Die Gl. (A.0.22) ist die sortierte Formel für die vdW-freie Energie pro Teilchen:

$$\frac{\Delta F_{vdw}}{NT} = \ln \left( \frac{\rho/(3\rho_c^0)}{1 - \rho/(3\rho_c^0)} \right) - \frac{9}{8} \frac{\rho/(3\rho_c^0)}{T/(3T_c^0)}. \quad (\text{A.0.22})$$

Jetzt können wir mit dieser einfachen MF-Formulierung der freien Energie das g-l-Phasenverhalten eines polaren Systems theoretisch untersuchen, da die freie Energie  $\Delta F = \Delta F_D + \Delta F_{vdw}$  die g-l-Phasentrennung beherrscht.

Ein ähnlicher Ansatz wurde von Zhang und Widom [3] verwendet, um das gesamte Phasenverhalten der Dipolflüssigkeiten darzustellen. Ihre Formel für die vdW-freie Energie ist der Gl. (A.0.22) dieser Arbeit ähnlich. Aber es gab in ihrer Arbeit vielleicht einen Tippfehler in dem Logarithmsterm auf der rechten Seite der Formel, da dieser Term nach der Dimensionsanalyse nicht wie die anderen Terme einheitenfrei ist. Zum Dipolanteil beschreiben sie die Wechselwirkungen in Bezug auf das Debye-Modell statt des Onsager-Modells. Wir bevorzugen den Ansatz von Onsager wegen seiner eindeutig identifizierbaren Näherungen. Im Debye-Modell enthält die Formel für das lokale Feld einen Term, der proportional zu  $\langle \vec{m} \rangle$  statt  $\vec{m}$  in der Gl. (A.0.1) ist. Der Unterschied zwischen den beiden Darstellungen ist schon in der Arbeit von Bartke und Hentschke [4] genau diskutiert worden. Der Term von  $\langle \vec{m} \rangle$  im Debye-Modell führt insbesondere zu einem isotropischen Flüssigkeit(IL)-ferroelektrischen Flüssigkeit(FL)-Übergang, der im Onsager-Modell nicht auftaucht. Allerdings sind wir in dieser Arbeit nur an dem Effekt eines elektrischen Felds auf den g-l-Phasenübergang unter verschiedenen Bedingungen interessiert. Es soll keine IL-FL-Phasentrennung, keine reversible Aggregate der Dipole (z.B. Kettenbildung) und keine Inhomogenität im Simulationssystem geben. Die Auswirkungen der Kettenbildung auf den g-l-Phasenübergang wurden in den Arbeiten [5, 6] diskutiert.

# Literaturverzeichnis

- [1] L. Onsager. Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 58, 1486 (1936)
- [2] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*, 4. Auflage (Walter de Gruyter, 2006)
- [3] H. Zhang and M. Widom. Global phase diagrams for dipolar fluids. *Physical Review E*, 49, R3591 (1994)
- [4] J. Bartke and R. Hentschke. Dielectric properties and the ferroelectric transition of the Stockmayer-fluid via computer simulation. *Molecular Physics* 104, 3057 (2006)
- [5] R. Hentschke, J. Bartke and F. Pesth. Equilibrium polymerization and gas-liquid critical behavior in the Stockmayer fluid. *Physical Review E*, 75, 011506 (2007)
- [6] J. Bartke and R. Hentschke. Phase behavior of the Stockmayer fluid via molecular dynamics simulation. *Physical Review E*, 75, 061503 (2007)



## B. Lennard-Jones-Einheitssystem

Länge	$l^* = l/\sigma$
Zeit	$t^* = t\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2}$
Dichte	$\rho^* = \sigma^3 N/V$
Energie	$E^* = E/\varepsilon$
Temperatur	$T^* = k_B T/\varepsilon$
Druck	$P^* = P\sigma^3/\varepsilon$
Dipolmoment	$\mu^* = \mu/\sqrt{4\pi\epsilon_0\sigma^3\varepsilon}$
Kraft	$\vec{F}^* = \vec{F}\sigma/\varepsilon$
Drehmoment	$\vec{N}^* = \vec{N}/\varepsilon$
elektrisches Feld	$\vec{E}^* = \vec{E}\sqrt{\varepsilon/(4\pi\epsilon_0\sigma^3)}$
	$4\pi\epsilon_0 = 1$
	$\varepsilon = \sigma = m = 1$



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die mich während der Zeit der Promotion begleitet und unterstützt haben, bedanken.

Ganz besonders danke ich

meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Reinhard Hentschke für die Überlassung des Themas, für seine Unterstützung, wertvolle Hinweise sowie zahlreiche Anregungen bei der Erforschung und der Bearbeitung dieser Arbeit,

allen früheren und derzeitigen Kollegen der Arbeitsgruppe, Dr. Jörg Bartke, Dr. Wenzel Ouyang, Dr. Henning Hörstermann, Dr. Enno Oyen, Dr. Christa Guse, Heiko Braun, Nils Hojdis, Xi He, Mingming Zeng, Fan Zhang, Jonathan Hager, Sebastian Schreiber, Alina Istrate und Paul Minddendorf für ihre Hilfs- und Gesprächsbereitschaft und die stets angenehme Arbeitsatmosphäre,

Frau Susanne Christ für ihre Unterstützung nicht nur bei Bürokratismen sondern auch bei Beseitigungen meiner alltäglichen Schwierigkeiten in Deutschland.

Abschließend möchte ich noch meinen Eltern und meinen Freunden An Lin, Dr. Huahai Tan, Dr. Hongting Shi, Dr. Zhijun Yi, Dr. Roberts Eglitis, Lun Yue, Dong Wu, Yuqian Guo und Prof. Dr. Yuchen Ma für ihre immerwährende Unterstützung und Geduld danken.



# Index

- äuseres Feld, 40, 65
- 3D-Ising-Exponenten, 89
- Abschneide
  - radius, 45, 56, 89, 91, 138, 147
- Aggregat
  - anzahl, 150
  - größen, 149
- Berendsen
  - Barostat, 52
  - Thermostat, 50, 51
- Bessel-Funktion, 78
- chemisches Potential, 84
- DD
  - Korrelation, 56
  - Wechselwirkung, 30, 63, 80, 82, 169, 170
- Debye-Gleichung
  - lineare Annäherung, 123
  - volle, 123
- Dielektrizitätskonstante, 63, 72, 122, 171
- Dipol-weiße-Kugel, 145
- Dipolmoment
  - effektives, 125
  - festes, 28
  - gesamtes, 28, 77
  - induziertes, 28, 127, 130
- Dipoltensor, 28
- Drehmoment, 29, 40
- Druck, 52, 53, 63
  - Korrektur, 64, 65
- Druckkorrektur, 65
- DSS-Modell, 27
- elektrisches Feld, 31
  - äuseres, 30
  - am Ort, 28, 62
  - gesamtes, 29
- elektrostatisches Potential, 28
- Ensemble, 66, 111, 149
- Ergodizität, 38
- Ewald-Summation, 26
- Finite-Size
  - Effekt, 110
  - Skalierung, 111
- Flory-Huggins-Theorie, 94
- freie Energie, 88, 103, 170, 172
- g-l-Phasenkoexistenz, 89, 129, 149
- generalisierte
  - Impulse, 49
  - Koordinaten, 48
- Gleichverteilungssatz, 50, 52
- Hamiltonfunktion, 49
- Hohlraumfeld, 169
- inverse Suszeptibilität, 123
- Isotherme, 87, 91, 151
- kanonische Gleichungen, 49
- Ketten, 147
- kinetische Energie, 49
- konstante Ladungsdichte, 31
- konstantes Skalarpotential, 31
- Kraft, 39
- kritische Exponenten, 110

- kritische Parameter, 92, 97, 137, 153, 154, 156  
skalierte, 153  
Verschiebungen, 101, 107, 136
- Lagrange, 48
- Landau-Lifschits-Theorie, 105
- Langreichweitige Korrekturen, 58  
LJ-Potential, 59  
Reaktionsfeld, 60, 62  
Selbstfeld, 62  
SS-Potential, 59
- Lennard-Jones, 27
- Maxwell-Konstruktion, 86
- Mean-Field-Theorie, 169
- minimale Bild-Konvention, 46
- Molekulardynamik, 37
- Nachbarschaftslisten, 46
- Onsager, 29, 72, 73, 122, 153, 171, 172
- Ordnungsparameter, 55, 58
- Orientierung, 104, 132, 170
- Paar-Korrelationen, 55  
longitudinale, 56  
transversale, 58
- Periodische Randbedingungen, 43
- Phasendiagramm, 90, 94, 98, 135, 151, 152
- Phasenverschiebungen, 96, 132
- Polarisationsenergie, 30
- polarisierbares Stockmayer, 121
- Reaktionsfeld, 29
- Relaxationszeit  
Druckkontrolle, 54  
Temperaturkontrollen, 51
- Ringe, 147
- Rotation, 41
- Skalierungsexponent, 111, 138
- Temperatur, 50
- van der Waals  
-Zustandsgleichung, 86, 88  
van-der-Waals, 26  
velocity-Verlet-Algorithmus, 42  
Verlet-Algorithmus, 41  
Virial, 59  
Virialentwicklung, 76  
Virialsatz, 52
- Wärmekapazität, 106, 134, 156  
zweiter Virial-Koeffizient, 110
- Wechselwirkungen  
elektrische, 28  
radialsymmetrische, 26, 27
- Widom-Methode, 84
- Winkelbeschleunigung, 41
- Zellenlisten, 46
- Zustandssumme, 38, 94, 170  
zweiter Virial-Koeffizient, 76–79, 155