

Phasenverhalten dipolarer Fluide in begrenzenden Geometrien

von

Diplom-Chemiker
Carsten Spöler

Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften -
Technische Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. R. Schomäcker
1. Berichterin:	Dr. S.H.L. Klapp
2. Bericht:	Prof. Dr. M. Schoen
Tag der mündlichen Prüfung:	15. April 2005

Berlin 2005
D 83

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Berlin, den 3. Mai 2005

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von räumlichen Begrenzungen auf das Phasenverhalten dipolarer Fluide untersucht. Die dipolaren Fluide werden mit Hilfe eines Stockmayermodells, dessen Wechselwirkungspotenzial sich aus einem Lennard-Jones Potenzial und einem Dipolpotenzial zusammensetzt, modelliert. Die Begrenzung erfolgt auf zwei unterschiedliche Weisen: zum einem durch eine ungeordnete, poröse Matrix (Teil I, der auch den Hauptteil darstellt), und zum anderen durch eine Schlitzpore nanoskopischer Dicke mit planparallelen, chemisch homogenen Wänden (Teil II).

Die Besonderheit bei der Beschreibung eines Fluids, das durch eine unregelmäßige Matrix eingeschlossen wird, ist, dass neben der thermischen Mittelung auch eine Unordnungsmittelung durchgeführt werden muss. Dies wird durch die Verwendung der *replica*-symmetrischen Ornstein-Zernike Gleichungen in Kombination mit einer geeigneten Abschlussbedingung gewährleistet. Man erhält die Korrelationsfunktionen sowie verschiedene thermodynamische Größen. Es wird der Einfluss nichtpolarer, rein repulsiver oder attraktiver Matrizen, sowie dipolarer Matrizen untersucht. Es zeigt sich, dass das Phasenverhalten des dipolaren Fluids stark von der Dichte der eingrenzenden Matrix sowie der Natur der auftretenden Matrix-Fluid-Wechselwirkungen abhängt: So wird die Ausbildung ferroelektrischer Ordnung im Bereich hoher Fluidichte und tiefer Temperaturen mit zunehmender (repulsiver) Matrixdichte unterstützt. Ist hingegen eine dipolare Matrix zugegen, so wird diese Ausbildung mit zunehmender dipolarer Matrix-Fluid-Wechselwirkung gestört. In dem Fluidichtebereich, in dem für das Volumenmodell die Kondensation auftritt, wird die entsprechende Stabilitätsgrenze der Hochtemperaturphase durch die repulsive Matrix zu tieferen Temperaturen und kleineren Dichten verschoben. Während für große Matrixdichten die Existenz des Kondensationsübergangs unklar ist, findet für kleine Matrixdichten unzweideutig ein Kondensationsübergang statt. Zusätzliche attraktive oder dipolare Matrix-Fluid-Wechselwirkungen wirken in gleicher Weise: weitere Verschiebung zu kleineren Temperaturen und zugleich zu größeren Dichten. In diesem Kontext wurde auch die Leistungsfähigkeit eines winkelgemittelten Potenzials untersucht. Das winkelgemittelte Potenzial kann das adsorbierte Stockmayerfluid gut beschreiben, solange die auftretenden Kopplungen nicht zu groß werden. Insgesamt zeigt sich, dass die Qualität der Ergebnisse stark von dem Grad der auftretenden Störungen abhängt.

Im zweiten Teil wird mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen im großkanonischen Ensemble ein Stockmayerfluid, das durch eine Schlitzpore mit variablen Wandabstand begrenzt wird, untersucht. Die zentrale Frage gilt wiederum der Leistungsfähigkeit des winkelgemittelten Potenzials. Auch in diesem Fall ermöglicht das winkelgemittelte Potenzial gute Vorhersagen, solange der Grad der Störung nicht zu groß, hier also der Wandabstand, nicht zu klein wird.

Publikationen von Teilen dieser Dissertation

- SPÖLER, C.; KLAPP, S. H. L.: Phase behavior of Stockmayer fluids confined to a nonpolar porous material. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 8, S. 3628–3638
- SPÖLER, C.; KLAPP, S. H. L.: Integral equation study of a Stockmayer fluid adsorbed in polar disordered matrices. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), Nr. 14, S. 6734–6743
- SPÖLER, C.; KLAPP, S. H. L.: Vapor-liquid transitions of dipolar fluids in disordered porous media: Performance of angle-averaged potentials. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), Nr. 19 S. 9623–9629

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Poröse Materialien	2
1.2	Untersuchung von Fluiden in porösen Materialien	5
1.3	Ziele und Aufbau dieser Arbeit	8
I	Unregelmäßige Begrenzung	11
2	Theorie	13
2.1	Die <i>Replica</i> -Methode	13
2.1.1	Die Freie Energie eines unregelmäßig begrenzten Systems	15
2.1.2	Der <i>replica</i> -Ansatz	16
2.1.3	Statistische Mechanik des adsorbierten Fluids	19
2.1.4	Korrelationsfunktionen für <i>quenched-annealed</i> Systeme	20
2.2	Integralgleichungsmethoden	23
2.2.1	<i>Replica</i> symmetrischen Ornstein-Zernike Gleichungen	25
2.2.2	Abschlussbedingungen	27
2.3	Wechselwirkungspotenziale	30
2.3.1	Potenzial des Stockmayerfluids	31
2.3.2	Wechselwirkungspotenzial der Matrixteilchen	32
2.3.3	Potenzial der Matrix-Fluid-Wechselwirkung	32
2.3.4	Behandlung des anisotropen Dipolpotenzials	34
2.3.5	Winkelgemitteltes Dipolpotenzial	34

2.4	Lösung der Integralgleichungen	36
2.4.1	Numerische Lösung der Integralgleichungen	39
2.5	Interpretation der wichtigsten Fluktuationen	42
2.5.1	Thermische Fluktuationen der Teilchenanzahl	43
2.5.2	Thermische Fluktuationen des Gesamtdipolmoments	44
2.5.3	Thermische Fluktuationen der Dipolachsen	46
2.5.4	Matrixinduzierte Fluktuationen	47
2.6	Chemisches Potenzial des adsorbierten Fluids	49
3	Ergebnisse (unregelmäßige Begrenzung)	53
3.1	Hintergrund: Das Volumenmodell	54
3.2	Harte-Kugel-Matrix	56
3.2.1	Kleinere bis mittlere Fluiddichte	56
3.2.2	Große Fluiddichte	62
3.2.3	Matrixinduzierte Korrelationen	65
3.2.4	Zusammenfassung: Einfluss der Harten-Kugel-Matrix	66
3.3	Dipolare Harte-Kugel-Matrizen	68
3.3.1	Kleinere bis mittlere Fluiddichten	69
3.3.2	Hohe Fluiddichte	71
3.3.3	Zusammenfassung: Einfluss der dipolaren Harten-Kugel-Matrix	82
3.4	Wie leistungsfähig ist das winkelgemittelte Dipolpotenzial?	84
3.4.1	Stabilitätsgrenzen verschiedener Stockmayerfluide (im Volumen)	84
3.4.2	Winkelgemittelte Beschreibung des adsorbierten Stockmayerfluids	89
3.4.3	Zusammenfassung der Leistungsfähigkeit der Beschreibung durch das winkelgemittelte Potenzial	97
II	Regelmäßige Begrenzung	99
4	Die Monte-Carlo Methode	101

5 Ergebnisse: Schlitzpore	105
5.1 Hintergrund: Das Volumenmodell	107
5.2 Das Stockmayerfluid in der Schlitzpore	111
5.2.1 Der Einfluss des Wandabstands auf den Stress	113
5.2.2 Der Einfluss des Wandabstands auf die Energie	119
5.3 Zusammenfassung: Begrenzung durch eine Schlitzpore	120
6 Zusammenfassung und Ausblick	125
Literatur	131

1. Einleitung

Der thermodynamische Zustand einer Substanz (für ein einkomponentiges Volumenmodell) lässt sich zum Beispiel durch die Größen Temperatur T und Dichte $\rho = N/V$ (N Teilchenanzahl, V Volumen) charakterisieren. Durch Ändern dieser thermodynamischen Größen sind verschiedene Zustände des Systems zugänglich und es werden verschiedene Phasenübergänge beobachtet.[1] Die Besonderheit dipolarer Substanzen, deren Teilchen ein permanentes Dipolmoment tragen, ist, dass neben Kondensations- und Kristallisationsübergänge auch Orientierungsübergänge auftreten können.[1, 2]

Doch bevor auf das Verhalten polarer Substanzen (zum Beispiel Amine, Ketone oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform) eingegangen wird, wird das Verhalten einer einfacheren Substanz (mit isotropen Wechselwirkungen) betrachtet. Untersucht man eine solche Substanz bei hohen Temperaturen (d.h. in der Hochtemperaturphase), so ist eine Unterscheidung der Gas- und Flüssigkeitsphase nicht mehr möglich. Man bezeichnet die Substanz in diesem Zustand als Fluid. Diese Hochtemperaturphase ist ungeordnet und das Fehlen struktureller Ordnungen charakterisiert somit selbige als homogen und isotrop. Wird das Fluid aus der Hochtemperaturphase heraus abgekühlt, findet sich der kritische Punkt, unterhalb dessen die Ununterscheidbarkeit der Gas- und Flüssigkeitsphase nicht mehr gegeben ist. Die entsprechende Temperatur wird als kritische Temperatur, die entsprechende Dichte als kritische Dichte bezeichnet. Im unterkritischen Bereich koexistieren Gas- und Flüssigkeitsphase. Während die Gasphase aus molekularer Sicht komplett ungeordnet ist, weist die Flüssigkeitsphase eine lokale, durch die Reichweite der intermolekularen Wechselwirkungen bestimmte Ordnung auf. Der auftretende Kondensationsübergang ist durch einen Sprung der (mittleren) Dichte gekennzeichnet.

Zusätzlich zu den oben genannten Größen wird der Zustand eines Fluids auch maßgeblich durch die Anwesenheit externer Felder bestimmt. Als externes Feld wirkt zum

Beispiel die Begrenzung eines Fluids durch (mikroskopisch) engen Poren. Bekannte Beispiele für begrenzungsinduzierte Zustandsänderungen eines Fluids sind die Kondensation eines Gases oder das Gefrieren von Flüssigkeiten in Poren, deren Weite einige molekulare Radii beträgt. Durch Einführung der Porenwände konkurrieren die intermolekularen Fluid-Fluid-Wechselwirkungen mit den Matrix-Fluid-Wechselwirkungen. Es werden zwei Effekte beobachtet: eine Verschiebung der Phasenübergänge, die aus dem Fluid im Volumen bekannt sind, sowie das Auftreten neuer Arten von Phasen (inklusive der damit verknüpften Übergänge) wie beispielsweise die Benetzung der Porenwand.[3]

Eine zentrale Frage ist nun, wie diese Phasenübergänge des adsorbierten Fluids durch die Porengeometrie und -weite, durch die molekulare Struktur der Porenoberfläche und den resultierenden Matrix-Fluid-Wechselwirkungen sowie der Verknüpfung der Poren beeinflusst werden.

Die Teilchen der bisher besprochenen molekularen Fluide wirken auf zwei Weisen untereinander: Neben der sterischen Wechselwirkung wirkt zwischen den Teilchen noch eine ungerichtete Attraktion, welche auf der Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen molekularen Teilchen beruht. Um diese Wechselwirkungen in einem theoretischen Modellsystem des molekularen Fluids zu erfassen, verwendet man häufig das sogenannte Lennard-Jones Potenzial.[1] Nun sind in der Natur polare Fluide allgegenwärtig[2] und von entscheidender Bedeutung. Folglich ist das Phasenverhalten dipolarer Fluide von großem Interesse. Ein Modell zur Beschreibung dipolarer Modellfluide ist das sogenannte Stockmayerfluid. Hierbei besitzt das Teilchen eines Lennard-Jones Fluids ein zusätzliches Punktdipolmoment in seinem Zentrum. Das entsprechende Stockmayerpotenzial setzt sich somit aus dem Lennard-Jones Potenzial und einem Dipolpotenzial zusammen. Eine Besonderheit des Dipolpotenzials ist dessen Abhängigkeit von der Ausrichtung der Dipolmomente der Teilchen. Im Gegensatz zum Lennard-Jones Fluid findet man für dipolare Fluide im Bereich großer Fluidichten und hinreichend kleinen Temperaturen eine Phase mit Orientierungsordnung, welche ferroelektrischer Natur ist.[4, 5] Neben einem ferroelektrischen, flüssigen Zustand werden auch ferroelektrische, feste Phasen beobachtet.[4, 5, 6, 7, 8] Der Übergang in eine ferroelektrische Phase ist durch die parallelen Ausrichtung der Fluidipolmomente charakterisiert.[9, 10, 11, 12, 13] Bei Annäherung an den ferroelektrischen Übergang beobachtet man ein sehr großes Anwachsen der dielektrischen Konstante.[14]

1.1 Poröse Materialien

Bei der Betrachtung von adsorbierten Fluiden ist zunächst eine fundamentale Unterscheidung bezüglich der Art der eingrenzenden Porengeometrie zu treffen: i) sehr regelmäßigen Begrenzungen oder ii) unregelmäßige Porenstrukturen.

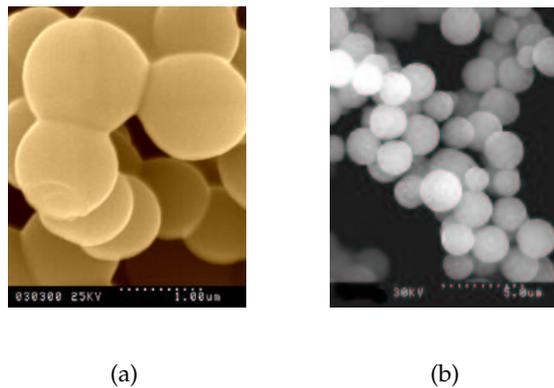


Abbildung 1.1: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von porösen Silica-Aerogelen. In beiden Abbildungen ist deutlich die kugelförmige Form der Silica-Partikel zu erkennen. Während aus Abbildung (a) die relativ einheitliche Größe der Teilchen ersichtlich ist, ist in Abbildung (b) deutlich eine netzartige Struktur der Matrix zu erkennen.[22]

Regelmäßige Strukturen finden sich zum Beispiel in MCM-41,¹ in dem durch Silica-Teilchen Kanäle mit hexagonaler Struktur[15] geformt werden. Weiterhin findet man regelmäßige Strukturen in zylindrischen Kohlenstoffnanoröhrchen und Schlitzporen, die durch die parallele Ausrichtung von Graphitflächen gebildet werden.[16] Komplexe, aber regelmäßige Strukturen sind zum Beispiel durch lithographische Prozesse[17, 18], wie sie auch zur Herstellung microelektronischer Chips verwendet werden, oder durch das sogenannte *microcontact printing* zugänglich.[19, 20] Da in dieser Arbeit in erster Linie der Einfluss unregelmäßiger Strukturen auf das Phasenverhalten adsorbierter Fluide untersucht wird, sei zur vertiefenden Beschreibung regelmäßiger Strukturen sowie zur Untersuchung des Verhaltens hierin adsorbierter Fluide auf die Literatur verwiesen.[16, 21]

Unregelmäßige Porenstrukturen² besitzen in der Regel Porenweiten von 2 bis 50 nm, wobei keine enge Porenweitenverteilung beobachtet wird.[16] Folglich werden unregelmäßige Strukturen häufig durch ihre Porosität beschrieben.³ Typische Vertreter sind Silica-Aerogele,[16, 23] welche durch eine sehr hohe Porosität (> 90%) charakterisiert sind. Wie aus der Abbildung 1.1 ersichtlich ist, stellt die Begrenzung durch Silica-Aerogele ein räumlich fixiertes, unregelmäßiges Netzwerk kugelförmiger Teilchen dar. Silica-Aerogele und andere poröse Oxide werden mittels des Sol-Gel-Prozesses hergestellt.[15, 16] Hierbei wird zunächst ein Silica-Gel im wässrigen Medium geformt, und anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Wenn das Lösungsmittel entfernt wird, kompri-

¹MCM = Mobile Crystalline Material

²im Folgenden auch als Matrizen bezeichnet.

³Porosität: Volumenverhältnis der Summe der Hohlräume in einem festen, porösen Körper bezogen auf dessen äußeres Volumen.

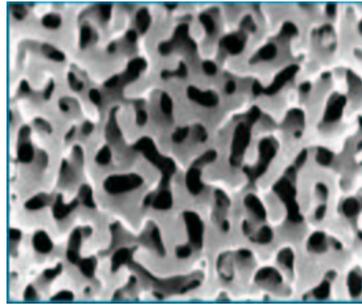


Abbildung 1.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von CPG-10 Gläsern.[27] Das typische Porennetzwerk dieser CPG-Gläser ist durch eine ausgeprägte schwammartige Struktur gekennzeichnet. Im Vergleich zu den Aerogelen (Abbildung 1.1) ist eine wesentlich deutlichere Porenstruktur ersichtlich, und eine kugelförmige Struktur der eingrenzenden Teilchen wie im Fall der Silica-Aerogelen ist nicht zu erkennen.

miert sich für die sogenannte *Xerogele* die Struktur aufgrund der auftretenden Oberflächenspannungen. In der Synthese der Aerogele wird ein Schrumpfungsprozess, wie er bei den Xerogelen auftritt, dadurch vermieden, dass das Wasser, welches bei der Formation des Silica-Gels zugegen ist, durch Alkohol ersetzt wird; anschließend wird die Mischung über den kritischen Punkt des Alkohols erhitzt, gefolgt von der Entfernung des Alkoholdampfes.[16]

Sind poröse Materialien mit kleiner Porosität ($< 60\%$) gewünscht, so wird zum Beispiel *controlled pore glass* (CPG-10) oder das verwandte *Vycor* verwendet.[16, 24] Die Präparation dieser Materialien erfolgt mittels spinodaler Entmischung: eine flüssige Mischung zweier verschiedener Oxide wird in die Zwei-Phasenregion abgekühlt. Dort tritt spinodale Entmischung auf, wobei die Porengröße und Struktur der Matrix durch die Verweilzeit in diesem Zustand bestimmt wird. Anschließend wird das System schockartig abgekühlt, eine der beiden Komponenten herausgelöst, und letztlich erhält man eine schwammartige Struktur mit vernetzten Poren (vergleiche Abbildung 1.2).[25, 26]

Poröse Materialien finden bereits in vielen industriellen Prozessen wie der Katalyse chemischer Reaktionen, der Extraktion von Flüssigkeiten aus porösem Material (wie zum Beispiel das Auswaschen von Erdöl aus porösem Sandstein) sowie der Trennung und Reinigung von Stoffen (zum Beispiel mittels Chromatographie oder Mikrofiltration) Anwendung.[16, 28, 29, 30] In der Flüssigkeitschromatographie werden insbesondere die Wechselwirkungen adsorbierter polarer Fluide mit (justierbaren) polaren Endgruppen des ungeordneten, porösen Materials ausgenutzt.[29, 31] Da das Design dieser Anwendungen zur Zeit zum großen Teil empirisch ist, sollte ein vertieftes Verständnis der Effekte, die durch die Begrenzung bedingt sind, zu verbesserten industriell genutzten Methoden und Prozessen führen.[16, 29]

1.2 Untersuchung von Fluiden in porösen Materialien

Folglich entwickelte sich sowohl für die experimentelle als auch für die theoretische Untersuchung von Fluiden, welche in porösen, ungeordneten Materialien adsorbiert sind, ein reges wissenschaftliches Interesse.[16, 24, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 37] Während das Interesse experimenteller Untersuchungen sich insbesondere dem Verhalten adsorbierter (binärer) Mischungen zugewendet hat,[38, 39, 40, 41, 42] ist in theoretischen Studien, neben der Untersuchung einfacher, adsorbierter (binärer) Mischungen (zum Beispiel via Dichtefunktionaltheorie),[43, 44, 45, 46, 47] die Modellierung komplexer, einkomponentiger Fluide (d.h. möglichst realistischer Fluide) von großem Interesse.

Wong *et al.* haben den Gas-Flüssig-Phasenübergang von ^4He und N_2 , welche in Silica-Aerogelen adsorbiert sind, experimentell untersucht.[48, 49] Es zeigte sich, dass der kritische Punkt, relativ zum Fluid im Volumen, zu tieferen Temperaturen und größeren Dichten verschoben wird. Weiterhin zeigt sich die Koexistenzkurve deutlich verengt. Eine analoge Beobachtung wurde auch von Findenegg und Thommes für ein reines Fluid (SF_6), adsorbiert in porösen, unregelmäßigen Materialien (*controlled pore glass*), gemacht.[50] Eine der Schwierigkeiten in den experimentellen Untersuchungen ist oftmals die Unkenntnis der genauen Matrixstruktur, welche deshalb aus einer Reihe von verschiedenen Methoden und Untersuchungstechniken abgeleitet werden muss.[51] Nichtsdestoweniger ist, mit Ausnahme von kristallinen Materialien, die Morphologie, d.h. die Größenverteilung und Form der Poren, deren Verknüpfungen und Oberflächenchemie relativ unbekannt. Die Interpretation experimenteller Daten ist deshalb mit größeren Ungenauigkeiten verbunden.[16] Weiterhin lässt sich gegebenenfalls nicht immer mit Bestimmtheit sagen, ob das thermodynamische Gleichgewicht auch erreicht wurde. Metastabile Zustände spielen für adsorbierte Fluide eine wesentlich größere Rolle als in der entsprechenden Volumensituation.[16, 52]

In Simulationsarbeiten stellt sich ebenfalls die Frage nach der Morphologie der ungeordneten Matrix. Um eine „realistische“ Matrix zu generieren, werden gegenwärtig zwei Wege beschritten: (i) ausgehend von elektromikroskopischen Studien realer, poröser Matrizen wird die Matrixstruktur möglichst genau imitiert;[16] (ii) alternativ wird der Prozess zur Präparation poröser Materialien simuliert, um schließlich die eigentliche Matrixstruktur zu erhalten.[26, 53, 54, 55] Die Vorteile der Simulation des Synthesemechanismus sind das Erzeugen genau definierter Matrixstrukturen und Einblicke in den Syntheseprozess. Allerdings sind diese Matrixstrukturen nicht auf andere, verwandte Beispiele übertragbar, so dass für jedes System die Struktur neu erzeugt werden muss. Die Rekonstruktion der Matrix anhand experimenteller Daten erlaubt hingegen einen weiteren Anwendungsbereich (unter Hinzunahme kleinerer Änderungen) der einmal ermittelten Struktur. Die so erhaltenen Matrixstrukturen werden in der anschließenden Simulation des adsorbierten Fluids als starr angenommen (*quenched*), so dass Effekte, die auf das

Anquellen der Matrix durch das adsorbierte Fluid zurückzuführen sind, vernachlässigt werden.

Bei der theoretischen Untersuchung von Fluiden, die in ungeordneten, porösen Medien adsorbiert sind, werden die Matrixteilchen häufig als harte Kugeln modelliert, um den numerischen Aufwand zu reduzieren. Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen Matrixteilchen als auch zwischen Matrix- und Fluidteilchen auf die reine sterische Abstoßung vereinfacht. Weiterhin werden für die harten Kugeln Effekte, die auf eine unregelmäßige Form der Teilchen und/oder eine Rauigkeit der Teilchenoberfläche zurückzuführen sind, vernachlässigt. Man spricht in diesem Fall von einer Harten-Kugel-Matrix.

Ein weit verbreitetes Modell zur Untersuchung von Fluiden in ungeordneten Matrizen ist das einer *quenched-annealed* Mischung.⁴ Hierbei wird wieder zunächst die Matrixkonfiguration, d.h. die *quenched*-Komponente, erzeugt. Dazu werden die Matrixteilchen (zum Beispiel die oben erwähnten harten Kugeln) aus einem Gleichgewichtszustand heraus ortsfest eingefroren. Es besteht also eine gewisse Ähnlichkeit mit dem zuvor für Computersimulationen vorgestellten Prozess, die Matrixsynthese zu simulieren. Für die hier (in erster Linie) untersuchten hochporösen Silica-Aerogele ist dieses Modell mit dem Verlust der in Abbildung 1.1 erkennbaren netzwerkartigen Bänderstruktur verknüpft. Man erhält, insbesondere für polare Matrixteilchen, eine zufällige aber nicht völlig unkorrelierte Matrixkonfiguration. Die Fluidteilchen können sich frei zwischen den Matrixteilchen bewegen. Sie werden als *annealed*-Komponente bezeichnet. Dieser Ansatz wird in einer modifizierten Form (d.h. für ein *replica*-System, siehe unten) in dieser Arbeit verwendet.

Eine Eigenheit all dieser Vorgehensweisen ist, dass im Gegensatz zum Experiment *a priori* nur ein Ausschnitt des Systems zugegen ist. Folglich wird die thermische Mittelung nur für eine spezielle Matrixkonfiguration durchgeführt. In einer experimentellen Messung wird aber implizit über verschiedene Matrixkonfigurationen gemittelt. In der Tat ist das experimentell betrachtete, makroskopische System so groß, dass innerhalb einer Messung ausreichend viele, verschiedene Matrixkonfigurationen erfasst werden. Somit ist in den Untersuchungen eine zusätzliche Mittelung über verschiedene Matrixkonfigurationen (Unordnungsmittelung) notwendig, um mit dem Experiment vergleichbare Aussagen zu erzielen. Diese Doppelmittelung erfordert einen recht hohen numerischen Aufwand. So ist zum Beispiel auch noch nicht klar, ob die Unordnungsmittelung einiger relativ großer Simulationboxen oder die Unordnungsmittelung über mehrere, eher kleinere Boxen zweckdienlicher ist.⁵ Typischerweise werden fünf bis zehn Matrixkonfigurationen für die Unordnungsmittelung herangezogen.[56] Eine Simulationsbox ist hierbei

⁴Eine adäquate deutsche Übersetzung des Fachterminus *quenched-annealed* ist nicht gegeben, so dass im Folgenden der englische Ausdruck verwendet wird.

⁵Private Mitteilung Prof. P. Monson.

beispielsweise $1000-3000\sigma^3$ (σ = Teilchendurchmesser) groß, enthält bis zu 2000 Matrix- und Fluidteilchen und die Unordnungsmittelung wird für sechs der genannten Simulationsboxen durchgeführt.[57] Daher sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt erst wenige Arbeiten in der Literatur bekannt, die mittels Computersimulationen das Verhalten eines Fluids (Lennard-Jones-Typ), adsorbiert in Harte-Kugel-Matrizen, untersuchen.[58, 59, 60] In einer Serie von Arbeiten[56, 61, 62, 63, 64, 65] haben sich Monson *et al.* insbesondere mit der Existenz und der Natur des Kondensationsübergangs dieser Systeme beschäftigt. Simulationsstudien, die komplexere Fluide und Matrizen (mit beispielsweise dipolaren Wechselwirkungen) betrachten, sind in der Literatur selten, sehr jungem Datums und sie fokussieren sich auf ausgewählte Zustände des Systems.[57, 66, 67]

Für die theoretische Beschreibung von komplexeren (d.h. dipolaren) Fluiden im Volumen erweisen sich die Integralgleichungen[1] als effiziente Methode.[13] Hierbei werden die sogenannten Ornstein-Zernike Gleichungen in Kombination mit einer geeigneten Abschlussbedingung verwendet, um letztendlich die Paarkorrelationsfunktion für das Fluid zu erhalten.[14] Während die Ornstein-Zernike Gleichungen selbst exakt sind, stellt die Abschlussbedingung eine Näherung dar. Im Vergleich zur Untersuchung komplexer, dipolarer Fluide mittels Computersimulationen, die aufgrund der Langreichweitigkeit und Richtungsabhängigkeit der Dipolpotenzials sehr aufwändig sind, ermöglichen es die Integralgleichungen, das Phasendiagramm des Fluids mit vertretbarem Aufwand zu untersuchen.

Ein dipolares Fluid, welches in einer unregelmäßigen Matrix adsorbiert ist, stellt ein noch deutlich komplizierteres System dar. Somit ermöglicht praktisch erst die Anwendung der Integralgleichungsmethode auf diese Systeme die Berechnung des Phasendiagramms. Modelliert man das adsorbierte Fluid und die Matrix als *quenched-annealed* System, so ist auch bei Anwendung der Integralgleichungsmethode *a priori* eine Unordnungsmittelung durchzuführen. Die Unordnungsmittelung kann aber elegant durch die Anwendung des *replica* Tricks[68] durchgeführt werden.[30, 32, 34, 69] Die Idee des *replica* Tricks ist es, die Integralgleichungen zunächst für eine $(n+1)$ -komponentige Mischung aufzustellen. Diese Mischung besteht aus n nicht wechselwirkenden *replica*-Kopien der Fluidteilchen und eine weiteren Sorte Teilchen, welche die ungeordnete Matrixteilchen repräsentieren. Die erhaltenen Integralgleichungen werden anschließend für nicht ganzzahlige Werte von n erweitert und letztlich wird eine Grenzwertbetrachtung für $n \rightarrow 0$ durchgeführt. Hierbei werden, wie von Given und Stell[70, 71] gezeigt wurde, die sogenannten *replica* symmetrischen Ornstein-Zernike Gleichungen erhalten. Es ist dabei zu beachten, dass in diesem Modell die Information über die räumliche Anordnung der Matrixteilchen in den einzelnen Konfigurationen verloren geht. Allerdings lässt sich die aufwändige Unordnungsmittelung vermeiden. Während erste Arbeiten unter Verwendung dieses Modells[72] sich auf einfache Fluide, bestehend aus harten Kugel oder

Lennard-Jones-Teilchen, in Harte-Kugel-Matrizen beschränkten, fokussieren sich neuere Arbeiten auf eine realistischere Beschreibung des Fluids sowie der Matrix. Eine realistischere Beschreibung der Matrix lässt sich zum Beispiel durch sogenannte *templated matrices* erreichen.[73, 74, 75, 76, 77] Weiterhin wurde das Verhalten von adsorbierten *associating fluids*[78], von adsorbierten Mischungen (Lennard-Jones-Typ)[79, 80, 81] sowie von Systemen mit ionischen Wechselwirkungen[82, 83, 84, 85, 86] untersucht.

Wie oben am Beispiel der Flüssigkeitschromatographie vorgestellt, ist insbesondere das Verhalten dipolarer Fluide in ungeordneten, porösen Materialien von Interesse. Doch nicht nur ein tieferes Verständnis der diesem System zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Prozesse und die Übertragung selbiger auf praktische Anwendungen begründet das Interesse. Auch die Leistungsfähigkeit der erwähnten *replica* Integralgleichungen zur Beschreibung komplexerer Systeme ist in der letzten Zeit in den wissenschaftlichen Fokus gerückt. Dipolare Fluide sind zur Beantwortung dieser Frage gut geeignet, da das richtungsabhängige und langreichweitige Dipolpotenzial ein reichhaltiges Phasenverhalten bedingt und umfangreiche Anforderungen an die theoretische Beschreibung stellt.[13]

1.3 Ziele und Aufbau dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit stellt sich nun in Teil I, welcher den Hauptteil darstellt, die Frage nach dem Phasenverhalten dipolarer Fluide in ungeordneten porösen Materialien.

Im Hinblick auf eine realistische Beschreibung der experimentiellen Situation wird das adsorbierte Fluid als Stockmayerfluid modelliert. Die ungeordneten Matrizen sind in Form von harten Kugeln, von harten Kugeln mit zusätzlicher isotropher Attraktion (Lennard-Jones-Typ) und von dipolaren harten Kugeln realisiert. Zur Untersuchung des Systems aus Fluid und Matrix werden die *replica* Integralgleichungen angewendet.

Teil I ist im Detail wie folgt aufgebaut: in Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen inklusive der verwendeten *replica* Integralgleichungen entwickelt. Anschließend werden in Kapitel 3 die Ergebnisse für das adsorbierte Stockmayerfluid in Gegenwart der Harten-Kugel-Matrix (Abschnitt 3.2, inklusive der attraktiven Harten-Kugel-Matrix) und der dipolaren Harten-Kugel-Matrix (Abschnitt 3.3) vorgestellt. Die Leistungsfähigkeit eines winkelgemittelten Dipolpotenzials in diesem Kontext wird hinterher präsentiert (Abschnitt 3.4). Dies ist von besonderem Interesse, da der numerische Aufwand zur Beschreibung des winkelgemittelten Systems wesentlich geringer ist.

Wie verhält sich das Stockmayerfluid innerhalb einer Pore? Teil II geht dieser Frage für Stockmayerfluid innerhalb einer geordneten Schlitzpore mit parallelen Porenwänden nach. Das System aus Fluid und geordneter Schlitzpore ist keine ideale Situation für die Anwendung der Integralgleichungsmethode. Die beiden (parallelen) Porenwände stören

die Translationssymmetrie in Richtung der Verbindungsachse der Porenwände. Dadurch werden die benötigten Integralgleichungen sehr kompliziert und der entsprechende numerische Aufwand sehr groß. Hier ist die Anwendung der Monte-Carlo Methode geschickt, um das Verhalten des Stockmayerfluids innerhalb einer Pore zu untersuchen. Hierbei ist die aufwendige Unordnungsmittelung über verschiedene Poren nicht nötig.

Da die Computersimulationen dipolarer Fluide aufgrund des anisotropen und langreichweitigen Charakters der dipolaren Wechselwirkungen sehr aufwändig sind, fokussiert sich Teil II insbesondere auf die Leistungsfähigkeit eines winkelmittelten Dipolpotenzials zur Beschreibung des begrenzten Stockmayerfluids.

Dazu wird zunächst in Kapitel 4 die benutzte Monte-Carlo Methode kurz vorgestellt. Es folgt in Kapitel 5 die Untersuchung des Verhaltens des adsorbierten (effektiven) Stockmayerfluids in Abhängigkeit des Wandabstands.

Abschließend werden die wichtigsten Erkenntnisse aus Teil I und II zusammengefasst (Kapitel 6).

Teil I

Unregelmäßige Begrenzung

2. Theorie

Bei der theoretischen Untersuchung von Fluiden, die räumlichen Beschränkungen unterliegen, muss, wie im Abschnitt 1.1 der Einleitung gezeigt wurde, nach der Art dieser räumlichen Beschränkungen unterschieden werden. Hierbei unterscheidet man prinzipiell zwei verschiedene Situationen: Eine Eingrenzung des Fluids durch geometrisch regelmäßige Beschränkungen (wie sie in einer Schlitzpore vorgefunden werden) und unregelmäßige räumliche Beschränkungen (welche durch Silica-Aerogele erzeugt werden können). Beiden Situationen gemeinsam ist, dass die Struktur des Fluids und auch die thermodynamischen Eigenschaften stark durch die räumliche Beschränkung beeinflusst werden. Die räumliche Beschränkung wirkt hierbei als externes Feld auf das Fluid.

2.1 Die *Replica*-Methode

Im Folgenden wird ein Fluid betrachtet, das einer unregelmäßigen, räumlichen Beschränkung unterliegt. Die explizite Form dieser räumlichen Beschränkung, d.h. die Gestalt der verschiedenen Poren, hängt von der Form der einzelnen Matrixpartikel, deren Größenverteilung und der Art der Packung oder Verknüpfung selbiger ab (d.h. von der Matrixkonfiguration).[31, 87] Betrachtet man zum Beispiel ein Silica-Aerogel (siehe Abbildung 1.1), so kann man die Matrixpartikel als kugelförmige Teilchen auffassen, die zudem eine ausgesprochen einheitliche Größe besitzen. Eine Matrixkonfiguration ist im Folgenden durch $\{\mathbf{R}\} = \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_{N_m}$ gegeben, wobei \mathbf{R}_i die Koordinaten des jeweiligen Matrixteilchens i bezeichnet. Die Poren, die durch die Matrixteilchen gebildet werden, sind sowohl in ihrer Form als auch in ihrer Größe sehr unterschiedlich. Sie wirken quasi als inhomogenes, externes Feld auf das Fluid ein. Für Längenskalen, die deutlich größer als die Dimensionen der beteiligten Teilchen bzw. Poren sind, kann die gesamte Matrixstruktur aber als statistisch homogen angesehen werden.

In einer experimentellen Messung wird die gesamte (homogene) Matrixstruktur erfasst und es wird somit implizit eine Mittelung über verschiedene Matrixkonfigurationen durchgeführt. Im Gegensatz hierzu ist die theoretische Beschreibung dieser Systeme auf einen Ausschnitt der Matrix begrenzt. Zudem stellt dieser Ausschnitt ein inhomogenes System dar, so dass die Methoden der statistischen Mechanik für Volumenmodelle nicht anwendbar sind. Von den in einer theoretischen Beschreibung erhaltenen Größen, wie zum Beispiel der Dichte des Fluids, der Freien Energie oder den Korrelationsfunktionen zur strukturellen Beschreibung, wird allerdings erwartet, dass sie im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ einen definierten Wert annehmen. Um dies zum Beispiel in Computersimulationen zu gewährleisten, ist es zunächst notwendig, die thermischen Mittelwerte für verschiedene Matrixkonfigurationen zu berechnen, und anschließend eine explizite Mittelung über die verschiedenen Matrixkonfigurationen durchzuführen.[56, 57, 60] Diese zweite Mittelung wird Unordnungsmittelung genannt.

Eine Modellvorstellung, die häufig in der theoretischen Beschreibung adsorbierter Fluide verwendet wird, ist das sogenannte *quenched-annealed* System (siehe auch Abschnitt 1.2). Die Idee hinter diesem Modell ist, dass die Matrixteilchen (die *quenched* Komponente) ortsfest aus einer Gleichgewichtskonfiguration heraus eingefroren werden, während zugleich die Fluidteilchen (die *annealed* Komponente) beweglich sind.

In dieser Arbeit wird die Integralgleichungsmethode verwendet, um via des *quenched-annealed* Modells ein adsorbiertes Stockmayerfluid zu beschreiben. Die auch hier *a priori* notwendige Unordnungsmittelung lässt sich geschickt durch die Anwendung des *replica*-Tricks[68] auf die Integralgleichungsmethode umgehen.[30, 32, 34, 71, 69]

Die Idee des *replica*-Tricks, welche im Folgenden ausführlich dargestellt wird, ist es, das *quenched-annealed* System in das System einer $(n+1)$ -komponentigen Mischung zu überführen. Diese $(n+1)$ -komponentige Mischung aus n identischen Kopien der Fluidteilchen und (nun ebenfalls mobilen) Matrixteilchen stellt eine voll equilibrierte Mischung dar. Auf derart replizierte System lassen sich nun zum Beispiel die klassischen Integralgleichungsmethoden anwenden. Der Bezug zum Originalsystem wird schließlich durch eine Grenzwertbetrachtung $n \rightarrow 0$ für das replizierte System hergestellt.

Die Anwendung des *replica*-Tricks hat einen weitreichenden Abstraktionsgrad hinsichtlich des Matrixmodells zur Folge. Wie aus der Abbildung 1.1 ersichtlich ist, besitzen die experimentell verwendeten Silica-Matrizen eine eher bänderartige Verknüpfung der Silica-Teilchen (Abschnitt 1.1). Bereits bei der Anwendung der *quenched-annealed* Modells geht diese Verknüpfung verloren, und die Matrixteilchen sind als einzelne Teilchen anzusehen (siehe auch Abbildung 2.2). Im „*replica*-Bild“ gehen zusätzlich die Charakteristika einer speziellen Matrixkonfiguration verloren. In der vorliegenden Untersuchung sind die Matrixteilchen als Kugeln realisiert, so dass Abweichungen von der kugelförmigen

Gestalt und Unregelmäßigkeiten der Oberfläche vernachlässigt werden. Weiterhin werden in dieser Arbeit gleiche Durchmesser σ für Matrix- und Fluidteilchen angenommen.

im Folgenden wird die Anwendung des *replica*-Tricks zunächst auf die Freie Energie des Systems gezeigt. Anschließend werden die benötigten Integralgleichungen unter Verwendung des *replica*-Tricks entwickelt. Man erhält die Korrelationsfunktionen des adsorbierten Fluids wodurch neben der strukturellen Beschreibung auch thermodynamische Größen des Systems zugänglich sind.[30, 69]

2.1.1 Die Freie Energie eines unregelmäßig begrenzten Systems

Wenn man zum Beispiel für das oben beschriebene *quenched-annealed* System die unordnungsgemittelte Freie Energie F betrachtet, so ist zu berücksichtigen, dass die Zustandssumme von der jeweiligen Matrixkonfiguration abhängig ist:

$$F = -k_B T \ln [Z_{\{\mathbf{R}\}}], \quad (2.1)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante bezeichnet und $Z_{\{\mathbf{R}\}}$ die matrixabhängige Zustandssumme ist [siehe Gleichung (2.6)]; $[\]$ kennzeichnet die zusätzlich notwendige Unordnungsmittelung. Mit Hilfe der Matrixverteilungsfunktion $P(\{\mathbf{R}\})$ lässt sich die Unordnungsmittelung einer Größe gemäß $[\dots] = \int d\{\mathbf{R}\} \dots P(\{\mathbf{R}\})$ durchführen.

Unter Annahme einer kanonischen Verteilung der Matrixteilchen ergibt sich die Matrixverteilungsfunktion $P(\{\mathbf{R}\})$ zu

$$P(\{\mathbf{R}\}) = \frac{1}{Z_m} e^{-\beta_m H_{mm}(\{\mathbf{R}\})}, \quad (2.2)$$

mit $\beta_m = 1/(k_B T_m)$ und T_m ist die Temperatur, bei der die Matrixteilchen eingefroren werden.¹ $H_{mm}(\{\mathbf{R}\})$ ist die Hamilton-Funktion zweier Matrixteilchen i und j mit dem Wechselwirkungspotenzial $u_{mm}(ij)$ (siehe Abschnitt 2.3):

$$H_{mm}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{j < i}^{N_m} u_{mm}(ij), \quad (2.3)$$

wobei $(ij) = (\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$. Die Zustandssumme Z_m für die Matrixteilchen lautet schließlich

$$Z_m = \int d\{\mathbf{R}\} e^{-\beta_m H_{mm}(\{\mathbf{R}\})}. \quad (2.4)$$

Mit der Kenntnis der Matrixverteilungsfunktion $P(\{\mathbf{R}\})$ kann man die Freie Energie [Gleichung (2.1)] durch

$$F = -k_B T \int d\{\mathbf{R}\} \ln Z_{\{\mathbf{R}\}} P(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.5a)$$

$$= -k_B T \frac{1}{Z_m} \int d\{\mathbf{R}\} \ln Z_{\{\mathbf{R}\}} e^{-\beta_m H_{mm}(\{\mathbf{R}\})} \quad (2.5b)$$

¹Der Index m kennzeichnet matrixabhängige Größen. Entsprechend markiert im Folgenden Text der Index f Größen, die sich auf Fluidteilchen beziehen.

ausdrücken. Die matrixabhängige Zustandssumme $Z_{\{\mathbf{R}\}}$ enthält sowohl die Hamilton-Funktion H_{ff} über die Fluid-Fluid (ff) Wechselwirkungen als auch die Hamilton-Funktion H_{mf} der Matrix-Fluid (mf) Wechselwirkungen:

$$Z_{\{\mathbf{R}\}} = \int d\{\Theta\} e^{-\beta(H_{\text{mf}}(\{\mathbf{R}\}, \{\Theta\}) + H_{\text{ff}}(\{\Theta\})}, \quad (2.6)$$

wobei $\beta = 1/(k_{\text{B}}T)$ mit T als Temperatur des Fluids, und $d\{\Theta\} = d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_{\text{f}}} d\omega_1 \dots d\omega_{N_{\text{f}}}$ die Integration über die Raum- und Orientierungsfreiheitsgrade der Teilchen umfasst. In dieser Darstellung der Zustandssumme wird nur der wechselwirkenden Anteil betrachtet. Dies geschieht, um Konsistenz mit der in der Literatur gebräuchlichen Darstellung zu gewährleisten. Mit den Wechselwirkungspotenzialen $u_{\text{mf}}(ij)$ und $u_{\text{ff}}(ij)$ (Abschnitt 2.3) ergeben sich die beiden Hamilton-Funktionen in der Gleichung (2.6) zu:

$$H_{\text{mf}}(\{\mathbf{R}\}, \{\Theta\}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{m}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{f}}} u_{\text{mf}}(ij), \quad (2.7)$$

$$H_{\text{ff}}(\{\Theta\}) = \sum_{i<j}^{N_{\text{f}}} u_{\text{ff}}(ij). \quad (2.8)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden die Argumente der Hamilton-Funktionen weggelassen.

2.1.2 Der replica-Ansatz

Die analytische Behandlung der Zustandssumme (2.5b) ist aufgrund des Logarithmus innerhalb des Integrals schwierig. Daher wird eine mathematische Identität, der sogenannte *replica*-Trick[68]

$$\ln z = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} z^n. \quad (2.9)$$

verwendet, um die Integration durchzuführen. Die Gültigkeit der Identität (2.9) wird nun kurz gezeigt.

Ausgangspunkt ist die Relation:

$$z^n = e^{\ln(z^n)}, \quad (2.10a)$$

$$= e^{n \ln z} \quad (2.10b)$$

Eine Taylorentwicklung der rechten Seite von Gleichung (2.10b) ergibt:

$$z^n = 1 + n \ln z + \frac{1}{2}(n \ln z)^2 + \frac{1}{6}(n \ln z)^3 + \dots \quad (2.11)$$

Die Differenzierung nach n führt zu:

$$\frac{d}{dn} z^n = \ln z + n \ln z + \frac{1}{2}(n \ln z)^2 + \dots \quad (2.12)$$

Im Grenzwert $n \rightarrow 0$ verschwindet schließlich der zweite und alle höheren Terme auf der rechten Seite von Gleichung (2.12):

$$\lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} z^n = \ln z, \quad (2.13)$$

womit Gleichung (2.9) bewiesen ist.

Wendet man den *replica*-Trick auf Gleichung (2.5b) an, folgt für die Freie Energie

$$F = -k_B T \frac{1}{Z_m} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} \int d\{\mathbf{R}\} (Z_{\{\mathbf{R}\}})^n e^{-\beta_m H_{mm}}. \quad (2.14)$$

Unter Verwendung der Gleichung (2.6) kann die freie Helmholtzenergie nun in der sogenannten *replizierten* Form ausgedrückt werden:

$$F = -k_B T \frac{1}{Z_m} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} \int d\{\mathbf{R}\} d\{\Theta\}^n \left(e^{-\beta(H_{mf} + H_{ff})} \right)^n e^{-\beta_m H_{mm}}. \quad (2.15)$$

Hierbei werden die Integrale, die mit den Fluidteilchen verknüpft sind, repliziert. Dies bedeutet, dass die Fluidteilchen in n *replica*-Kopien auftauchen. Durch $d\{\Theta\}^n$ wird angezeigt, dass die Integration über die Freiheitsgrade der n Sets der entsprechenden Teilchen erfolgt. Durch die Integration über $d\{\mathbf{R}\}$ werden die Positionen der Matrixteilchen erfasst.

Wird die Potenzierung innerhalb des Integrals in Gleichung (2.15) durchgeführt, dann etabliert dies zugleich einen neuen oberen Index $\alpha = 1, \dots, n$. Man erhält für den Exponentialterm in Gleichung (2.15)

$$\begin{aligned} & \int d\{\mathbf{R}\} d\{\Theta\}^{\alpha=1} e^{-\beta \left(\sum_i^{N_f} \sum_{j \neq i}^{N_m} u_{mf}^{\alpha=1}(ij) + \sum_i^{N_f} \sum_{j \neq i}^{N_f} u_{ff}^{\alpha=1, \alpha=1}(ij) \right)} \\ & \times d\{\Theta\}^{\alpha=2} e^{-\beta \left(\sum_i^{N_f} \sum_{j \neq i}^{N_m} u_{mf}^{\alpha=2}(ij) + \sum_i^{N_f} \sum_{j \neq i}^{N_f} u_{ff}^{\alpha=2, \alpha=2}(ij) \right)} \\ & \times \dots \\ & \times d\{\Theta\}^{\alpha=n} e^{-\beta \left(\sum_i^{N_f} \sum_{j \neq i}^{N_m} u_{mf}^{\alpha=n}(ij) + \sum_i^{N_f} \sum_{j \neq i}^{N_f} u_{ff}^{\alpha=n, \alpha=n}(ij) \right)} \\ & \times e^{-\beta_m H_{mm}}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Gleichung (2.16) lässt sich wie folgt zusammenfassen:

$$\begin{aligned} & \int d\{\mathbf{R}\} \prod_{\alpha=1}^n \int d\{\Theta\}^{\alpha} \\ & \times e^{-\beta \left(\sum_{\alpha=1}^n \sum_i^{N_f} \sum_{j \neq i}^{N_m} u_{mf}^{\alpha}(ij) + \sum_{\alpha=1}^n \sum_i^{N_f} \sum_{j \neq i}^{N_f} u_{ff}^{\alpha \alpha}(ij) \right)} e^{-\beta_m H_{mm}}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Hier dient der obere Index α als *replica*-Index.

Die gesamte Freie Energie für dieses nunmehr replizierte System kann nun durch

$$\begin{aligned} F & = -k_B T \frac{1}{Z_m} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} \\ & \int d\{\mathbf{R}\} \prod_{\alpha=1}^n \int d\{\Theta\}^{\alpha} e^{-\beta \left(\sum_{\alpha=1}^n H_{mf}^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^n H_{ff}^{\alpha \alpha} \right)} e^{-\beta_m H_{mm}} \end{aligned} \quad (2.18)$$

ausgedrückt werden.

Während die Freie Energie des Ursprungssystems [Gleichung (2.1)] von der jeweiligen Matrixkonfiguration abhängig ist, ist das Besondere in Gleichung (2.18), dass die Matrix nicht länger als externes Feld auf das Fluid einwirkt. Alle Komponenten des replizierte System können somit equilibrieren, d.h. die Inhomogenität des ursprünglichen Systems ist aufgehoben. Man kann das replizierte System schließlich als $(n+1)$ -komponentige, fluide Mischung betrachten, auf das die Methoden der statistischen Mechanik für Volumenmodelle anwendbar sind.

Die Gleichung (2.18) beinhaltet im Grenzwert $n \rightarrow 0$ die Zustandssumme des replizierten Systems mit einer Hamilton-Funktion H^{rep} .

$$H^{\text{rep}} = \sum_{\alpha=1}^n H_{\text{mf}}^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^n H_{\text{ff}}^{\alpha\alpha} + \frac{\beta_{\text{m}}}{\beta} H_{\text{mm}}. \quad (2.19)$$

Mit den Gleichungen (2.3), (2.7) und (2.8) folgt hieraus

$$H^{\text{rep}} = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{i=1}^{N_{\text{m}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{f}}} u_{\text{mf}}^{\alpha}(ij) + \sum_{\alpha=1}^n \sum_{j<i}^{N_{\text{f}}} u_{\text{ff}}^{\alpha\alpha}(ij) + \frac{\beta_{\text{m}}}{\beta} \sum_{j<i}^{N_{\text{m}}} u_{\text{mm}}(ij). \quad (2.20)$$

Für poröse Gläser erscheint die Annahme harter Kugeln für die Matrixteilchen vernünftig[34], so dass die Temperatur T_{m} in Gleichung (2.2) irrelevant wird. Sie wird durch die Temperatur, die das Fluid besitzt, ersetzt (d.h. $\beta_{\text{m}} = \beta$). Für die dipolare Matrix wird aus Gründen der Vereinfachung diese Annahme übernommen.

Es wird angenommen, dass bei der Einführung des replizierten Systems die Art der Wechselwirkung der Teilchen untereinander nicht verändert wird: Die *replica*-Teilchen wechselwirken in der gleichen Art und Weise mit einem Matrixteilchen wie zuvor die Fluidteilchen, d.h. $u_{\text{mf}}^{\alpha}(ij) \equiv u_{\text{mf}}(ij)$. Weiterhin wechselwirken die Teilchen einer *replica*-Serie untereinander wie im Originalsystem, doch haben die Teilchen unterschiedlicher Serien keine Wechselwirkung untereinander, d.h. $u_{\text{ff}}^{\alpha\alpha}(ij) \equiv u_{\text{ff}}(ij)$.

Die bei der Einführung von H^{rep} erwähnte Zustandssumme des replizierten Systems Z^{rep} nimmt die Form

$$Z^{\text{rep}} = \int d\{\mathbf{R}\} \prod_{\alpha=1}^n \int d\{\Theta\}^{\alpha} e^{-\beta H^{\text{rep}}} \quad (2.21)$$

an. Somit lässt sich schließlich die Freie Energie des replizierten Systems [Gleichung (2.18)] durch die kompakte Form

$$F = -k_{\text{B}}T \frac{1}{Z_{\text{m}}} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} Z^{\text{rep}} \quad (2.22)$$

ausdrücken. Dieser Ausdruck lässt folgendermaßen umschreiben:

$$F = -k_{\text{B}}T \frac{1}{Z_{\text{m}}} \lim_{n \rightarrow 0} \left(Z^{\text{rep}} \frac{d}{dn} \ln Z^{\text{rep}} \right), \quad (2.23a)$$

$$= -k_{\text{B}}T \frac{1}{Z_{\text{m}}} \lim_{n \rightarrow 0} \left(Z^{\text{rep}} \right) \left(\lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} \ln Z^{\text{rep}} \right). \quad (2.23b)$$

Beachtet man nun noch, dass $\lim_{n \rightarrow 0} Z^{\text{rep}} = Z_{\text{m}}$ ist, so kann Gleichung (2.22) in

$$F = -k_{\text{B}}T \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} \ln Z^{\text{rep}} \quad (2.24a)$$

$$= \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} F^{\text{rep}} \quad (2.24b)$$

umgeschrieben werden.[34, 69, 72] $F^{\text{rep}} = -k_{\text{B}}T \ln Z^{\text{rep}}$ ist die Freie Energie des replizierten Systems.

Zusammengefasst sei noch einmal festgehalten, dass das Ursprungssystem, welches explizit von dem externen Feld der Matrix (d.h. von der jeweiligen Matrixkonfiguration) abhängig ist, in ein repliziertes System überführt wird. Da dieses replizierte System frei von externen Feldern ist, können hierfür die Methoden der Flüssigkeitstheorie für homogene Fluidmischungen im Volumen angewendet werden. Nach der Erweiterung von n auf nichtganzzahlige Werte, verknüpft die Grenzwertbetrachtung $n \rightarrow 0$ schließlich das replizierte System mit dem ursprünglichen System. Allerdings ist es schwierig, eine explizite physikalische Vorstellung einer $(n+1)$ -komponentigen Mischung im Grenzwert $n \rightarrow 0$ zu entwickeln.

2.1.3 Statistische Mechanik des adsorbierten Fluids

Betrachtet man die Adsorption eines Fluids in ungeordneten Matrizen, so ist von Fluktuationen der Fluiddichte auszugehen. Das Fluid steht hierbei normalerweise in Kontakt mit einem Reservoir, wodurch das chemische Potenzial fixiert wird. Daher ist es nötig, eine dem obigen Ansatz analoge Entwicklung für das großkanonische Ensemble durchzuführen. Da aber die Matrixteilchen keinen Fluktuationen unterliegen, kann weiter eine kanonische Matrixverteilungsfunktion $P(\{\mathbf{R}\})$ gemäß Gleichung (2.5b) angenommen werden.

In Analogie zu Gleichung (2.1) ist das großkanonische Potenzial Ω durch

$$\Omega = -k_{\text{B}}T \int d\{\mathbf{R}\} P(\{\mathbf{R}\}) \ln \Xi(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.25)$$

gegeben, wobei $\Xi(\{\mathbf{R}\})$ die matrixabhängige, großkanonische Zustandssumme ist.[30, 69] Die matrixabhängige, großkanonische Zustandssumme $\Xi(\{\mathbf{R}\})$ ist durch

$$\Xi(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{N_{\text{f}}} \frac{z_{\text{f}}^{N_{\text{f}}}}{N_{\text{f}}!} \int d\{\Theta\} e^{-\beta(H_{\text{mf}} + H_{\text{ff}})}, \quad (2.26)$$

definiert. Hierbei ist $z_{\text{f}} = e^{\beta\mu_{\text{chem}}} / \Lambda^3$ die Aktivität des Fluids (Λ ist die thermische de Broglie Wellenlänge).

Wie zuvor in Abschnitt 2.1.2 wird wieder der *replica*-Trick angewendet, um die Mittelung über den Logarithmus durchzuführen:

$$\Omega = -k_{\text{B}}T \frac{1}{Z_{\text{m}}} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{d}{dn} \Xi^{\text{rep}}, \quad (2.27)$$

mit

$$\Xi^{\text{rep}} = \sum_{N_1, N_2, \dots, N_n} \frac{z_f^{N_1 + N_2 + \dots + N_n}}{N_1! N_2! \dots N_n!} \int d\{\mathbf{R}\} \prod_{\alpha=1}^n \int d\{\Theta\}^\alpha e^{-\beta H^{\text{rep}}}. \quad (2.28)$$

Wie zuvor für das kanonische Ensemble wird durch Gleichung (2.27) eine $(n+1)$ -komponentigen Mischung beschrieben. Damit sind wieder die Methoden der statistischen Mechanik für Volumenmodelle anwendbar. Weiterhin ist mit der Gleichung (2.27) die entsprechende Relation zum ursprünglichen *quenched-annealed* System gegeben.[69]

2.1.4 Korrelationsfunktionen für *quenched-annealed* Systeme

In den folgenden Betrachtungen wird aus Gründen der Übersichtlichkeit an dieser Stelle die Notation $\rho = \rho_f$ eingeführt. Ebenso wie in Abschnitt 2.1.2 bezeichnet $\Theta_i = \mathbf{r}_i, \omega_i$ wieder die Koordinaten des Fluidteilchens i (d.h. sowohl Raum- als auch Orientierungsfreiheitsgrade).

Für die *quenched-annealed* Systeme setzt sich eine physikalischen Größe aus einer thermischen und einer Unordnungsmittelung $[\langle A \rangle_{\{\mathbf{R}\}}]$ zusammen. Bevor auf die Unordnungsmittelung eingegangen wird, wird noch kurz die Ein- und Zweiteilchendichte für ein unbegrenztes Fluid vorgestellt.

Die Einteilchendichte ist durch

$$\rho(\Theta) = \left\langle \sum_i \delta(\Theta - \Theta_i) \right\rangle \quad (2.29a)$$

gegeben, wobei $\delta(\Theta - \Theta_i) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\omega - \omega_i)$. Für ein homogenes und isotropes System geht diese Einteilchendichte in $\rho(\Theta) = \rho/(4\pi)$ über und ist somit unabhängig von den Koordinaten Θ des Teilchens.

Die Zweiteilchendichte ist durch den oberen Index (2) gekennzeichnet und die Koordinaten des zweiten Teilchens sind durch Θ' gegeben.

$$\rho^{(2)}(\Theta, \Theta') = \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(\Theta - \Theta_i) \delta(\Theta' - \Theta_j) \right\rangle. \quad (2.30)$$

Ist nun das Fluid in einer ungeordneten Matrix adsorbiert, wird die Zweiteilchendichte, wie sie in Gleichung (2.30) gegeben ist, abhängig von der jeweilige Matrixkonfiguration, d.h. $\rho^{(2)}(\Theta, \Theta') \rightarrow \rho^{(2)}(\Theta, \Theta')_{\{\mathbf{R}\}}$. Die Berücksichtigung der notwendigen Unordnungsmittelung ergibt die Zweiteilchendichte $\rho_{\text{ff}}^{(2)}(\Theta, \Theta')$ des *quenched-annealed* Systems:

$$\rho_{\text{ff}}^{(2)}(\Theta, \Theta') = \left[\rho^{(2)}(\Theta, \Theta')_{\{\mathbf{R}\}} \right] \quad (2.31a)$$

$$= \left[\left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\Theta - \Theta_i) \delta(\Theta' - \Theta_j) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \right]. \quad (2.31b)$$

Die erneute Anwendung des *replica*-Tricks auf Gleichung (2.31b) ermöglicht wieder die Durchführung der Unordnungsmittelung. Aus Gründen der Vereinfachung wird die folgende Betrachtung wieder im kanonischen Ensemble durchgeführt. Zunächst wird die Matrixverteilungsfunktion $P(\{\mathbf{R}\})$ [Gleichung (2.2)] in die Gleichung (2.31b) eingeführt und anschließend die thermische Mittelung aufgelöst:

$$\rho_{\text{ff}}^{(2)}(\Theta, \Theta') = \int d\{\mathbf{R}\} P(\{\mathbf{R}\}) \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\Theta - \Theta_i) \delta(\Theta' - \Theta_j) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} &= \int d\{\mathbf{R}\} P(\{\mathbf{R}\}) \frac{1}{Z_{\{\mathbf{R}\}}} \int d\{\Theta\} e^{-\beta(H_{\text{mf}} + H_{\text{ff}})} \\ &\quad \times \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\Theta - \Theta_i) \delta(\Theta' - \Theta_j), \end{aligned} \quad (2.33)$$

wobei $Z_{\{\mathbf{R}\}}$ die in Gleichung (2.6) eingeführte Zustandssumme der Fluidteilchen ist.

Durch die Erweiterung werden die in Gleichung (2.33) auftauchenden Fluidvariablen repliziert. Im Folgenden werden diesen neuen *replica*-Kopien die Indizes $\alpha = 2, \dots, n$ zugewiesen, während das ursprüngliche System den Index $\alpha = 1$ erhält:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{ff}}^{(2)}(\Theta, \Theta') &= \int d\{\mathbf{R}\} P(\{\mathbf{R}\}) \frac{1}{(Z_{\{\mathbf{R}\}})^n} (Z_{\{\mathbf{R}\}})^{n-1} \\ &\quad \times \int d\{\Theta\} e^{-\beta(H_{\text{mf}} + H_{\text{ff}})} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\Theta - \Theta_i) \delta(\Theta' - \Theta_j). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Beim Zusammenfassen der Gleichung (2.34) gilt es zu beachten, dass $(Z_{\{\mathbf{R}\}})^{n-1}$ die oberen Indizes $\alpha = 2, \dots, n$ umfasst:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{ff}}^{(2)}(\Theta, \Theta') &= \frac{1}{Z_{\text{m}}} \int d\{\mathbf{R}\} e^{-\beta H_{\text{mm}}} \frac{1}{(Z_{\{\mathbf{R}\}})^n} \prod_{\alpha=2}^n \int d\{\Theta\}^\alpha e^{-\beta(\sum_{\alpha=2}^n H_{\text{mf}}^\alpha + \sum_{\alpha=2}^n H_{\text{ff}}^{\alpha})} \\ &\quad \times \int d\Theta^{\alpha=1} e^{-\beta(H_{\text{mf}}^{\alpha=1} + H_{\text{ff}}^{\alpha=1})} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\Theta - \Theta_i^{\alpha=1}) \delta(\Theta' - \Theta_j^{\alpha=1}) \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{Z_{\text{m}}} \int d\{\mathbf{R}\} \frac{1}{(Z_{\{\mathbf{R}\}})^n} \prod_{\alpha=1}^n \int d\{\Theta\}^\alpha e^{-\beta H^{\text{rep}}} \\ &\quad \times \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\Theta - \Theta_i^{\alpha=1}) \delta(\Theta' - \Theta_j^{\alpha=1}). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Gleichung (2.36) enthält die Hamilton-Funktion H^{rep} des replizierten Systems. Allgemein gilt für die entsprechende Zustandssumme Z^{rep} und den in Gleichung (2.36) auftauchenden Zustandssummen: $Z^{\text{rep}} \neq Z_{\text{m}}(Z_{\{\mathbf{R}\}})^n$, da $Z_{\{\mathbf{R}\}}$ immer noch von der Matrixkonfiguration abhängt. Im Grenzwertbetrachtung $n \rightarrow 0$ findet man allerdings, dass $\lim_{n \rightarrow 0} Z_{\text{m}}(Z_{\{\mathbf{R}\}})^n = Z_{\text{m}} = \lim_{n \rightarrow 0} Z^{\text{rep}}$. Dies führt wieder (analog zu Abschnitt 2.1.2)

zu der Verknüpfung zwischen dem ursprünglich, explizit matrixabhängigen und dem replizierten System

$$\begin{aligned} \rho_{\text{ff}}^{(2)}(\Theta, \Theta') &= \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{Z^{\text{rep}}} \int d\{\mathbf{R}\} \prod_{\alpha=1}^n \int d\{\Theta\}^\alpha e^{-\beta H^{\text{rep}}} \\ &\quad \times \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\Theta - \Theta_i^{\alpha=1}) \delta(\Theta' - \Theta_j^{\alpha=1}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$= \lim_{n \rightarrow 0} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\Theta - \Theta_i^\alpha) \delta(\Theta' - \Theta_j^\alpha) \right\rangle^{\text{rep}}, \quad (2.38)$$

$$= \lim_{n \rightarrow 0} \rho_{\text{ff}}^{(2)\alpha\alpha}(\Theta, \Theta') \quad (2.39)$$

wobei α ein beliebiger *replica*-Index ist. Auf die dadurch implizierten Symmetrieanahmen wird in Abschnitt 2.2.1 nochmal eingegangen.

Allgemein lässt sich durch die Einführung der Paarkorrelationsfunktion $g_{\text{ff}}(\Theta, \Theta')$ die Zweiteilchendichte $\rho_{\text{ff}}^{(2)}(\Theta, \Theta')$ für ein homogen und isotropes System (im Volumen) durch[1]

$$\rho^{(2)}(\Theta, \Theta') = \left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^2 g(\Theta, \Theta') \quad (2.40)$$

ausdrücken. Die Paarkorrelationsfunktion lässt sich wiederum mittels der sogenannten totalen Korrelationsfunktion zweier Fluidteilchen $h_{\text{ff}}(\Theta, \Theta')$ angeben[1]:

$$g_{\text{ff}}(\Theta, \Theta') = h_{\text{ff}}(\Theta, \Theta') + 1. \quad (2.41)$$

Die totale Korrelationsfunktion $h_{\text{ff}}(\Theta, \Theta')$ des adsorbierten Fluids (in der homogenen, isotropen Phase) ist durch[69]

$$\left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^2 h_{\text{ff}}(\Theta, \Theta') = \left[\rho^{(2)}(\Theta, \Theta')_{\{\mathbf{R}\}}\right] - \left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^2, \quad (2.42)$$

definiert.

Die Vergleich zwischen Gleichung (2.31b) und (2.42) ergibt die Verknüpfung zwischen dem ursprünglichen System und dem replizierten System für die totale Korrelationsfunktion:

$$h_{\text{ff}}(\Theta, \Theta') = \lim_{n \rightarrow 0} h^{\alpha\alpha}(\Theta, \Theta'). \quad (2.43)$$

Eine besondere Eigenschaft der totalen Korrelationsfunktion für die betrachteten *quenched-annealed* Systeme ist, dass sie sich in einen thermischen Anteil [*connected*, $h_c(\Theta, \Theta')$] und einen durch die Unregelmäßigkeit der Matrix erzeugten Anteil [*blocked*, $h_b(\Theta, \Theta')$] aufteilt.[69] Es gilt somit

$$h_{\text{ff}}(\Theta, \Theta') = h_c(\Theta, \Theta') + h_b(\Theta, \Theta'). \quad (2.44)$$

Die *connected* Korrelationsfunktion $h_c(\Theta, \Theta')$ ist dabei durch

$$\left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^2 h_c(\Theta, \Theta') = \left[\rho^{(2)}(\Theta, \Theta')_{\{\mathbf{R}\}} - \rho(\Theta)_{\{\mathbf{R}\}}\rho(\Theta')_{\{\mathbf{R}\}}\right], \quad (2.45)$$

definiert.[69] Sie lässt sich mit den thermischen Fluktuationen des Fluids innerhalb in ungeordneten Matrixstruktur assoziieren (siehe Abschnitt 2.5).

Die *blocked* Korrelationfunktion $h_b(\Theta, \Theta')$ ergibt sich folglich zu

$$\left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^2 h_b(\Theta, \Theta') = \left[\rho(\Theta)_{\{\mathbf{R}\}}\rho(\Theta')_{\{\mathbf{R}\}}\right] - \left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^2. \quad (2.46)$$

Sie ist mit matrixinduzierten Fluktuationen, wie sie in Abschnitt 2.5 vorgestellt werden, verknüpft. Die Verbindung zum replizierten System kann analog zu $h_{ff}(\Theta, \Theta)$ durchgeführt werden. Man erhält schließlich

$$h_b(\Theta, \Theta') = \lim_{n \rightarrow 0} h^{\alpha\beta}(\Theta, \Theta'), \quad \text{für } \alpha \neq \beta. \quad (2.47)$$

Eine theoretische Methode um die (totale) Korrelationfunktion eines Fluids im Volumen (zu einem gegebenen Wechselwirkungspotenzial) zu berechnen, ist die Integralgleichungsmethode. Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Integralgleichungsmethode für ein einkomponentiges Fluid im Volumen vorgestellt, um anschließend die Anwendung dieser Methode auf das *quenched-annealed* System zu erläutern.

2.2 Integralgleichungsmethoden

Bereits 1914 wurde durch Ornstein und Zernike, um Dichtefluktuationen nahe des kritischen Punkts zu beschreiben, die nach ihnen benannte Integralgleichung (2.48) aufgestellt.² Mittels dieser Gleichung wird für ein Fluid die direkte Korrelationsfunktion $c(12)$ zwischen zwei Teilchen 1 und 2 via

$$h(12) = c(12) + \rho \int d\mathbf{3} c(13)h(32) \quad (2.48)$$

definiert,[1, 88] wobei $\int d\mathbf{3} = \int d\Theta_3$ und $(12) = (\Theta_1, \Theta_2)$. Durch Gleichung (2.48) wird die totale Korrelationsfunktion $h(12) = g(12) - 1$ der beiden Teilchen 1 und 2 als Summe der direkten Korrelationen $c(12)$ selbiger und dem Term $\int d\mathbf{3} c(13)h(32)$, welcher sich aus der Wechselwirkung dritter Teilchen in der Nachbarschaft mit dem Teilchen 1 bzw. 2 ergibt, beschrieben. Durch die Integration über $d\Theta_3$ werden alle (dritten) Teilchen erfasst.

Für $r \rightarrow \infty$ findet man, dass sich die direkte Korrelationsfunktion gemäß $c(12) = -\beta u(12)$ verhält.[1, 89] Die Reichweite der direkten Korrelationsfunktion $c(12)$ ist also

²Originalzitat: Two functions are introduced, one relating to the direct interaction of molecules, the other to the mutual influence of two elements of volume. An integral equation gives the relation between the two functions. Leonard S. Ornstein und Fritz Zernike, *Proc. Akad. Sci.* 17 (1914) S. 793

vergleichbar mit der Reichweite der Wechselwirkung, während $h(12)$ aufgrund indirekter Korrelationseffekte im allgemeinen langreichweitiger ist. Die Motivation hinter $c(12)$ wird deutlicher, wenn man die Fouriertransformierte der Ornstein-Zernike betrachtet:

$$\tilde{h}(k) = \frac{\tilde{c}(k)}{1 + \rho\tilde{c}(k)}, \quad (2.49)$$

und diese in Beziehung zum Strukturfaktor $S(k) = 1 + \rho\tilde{h}(k)$ bringt:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho\tilde{c}(k)}. \quad (2.50)$$

Nähert man sich in einem System mit attraktiven Wechselwirkungen (zum Beispiel Argon oder Stickstoff) dem kritischen Punkt an, so findet man ausgeprägte Dichtefluktuationen des Fluids. Die totale Korrelationsfunktion $h(12)$ wird dann langreichweitig. Man beobachtet für den Strukturfaktor bei Annäherung an den kritischen Punkt:

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = 1 + \rho \int d^3 h(12) \quad (2.51a)$$

$$= \frac{1}{1 - \rho\tilde{c}(k \rightarrow 0)} \rightarrow \infty, \quad (2.51b)$$

für $T \rightarrow T_{\text{kritisch}}$. Somit divergiert das Raumintegral über die totale Korrelationsfunktion $h(12)$, während die direkte Korrelationsfunktion $c(12)$ aufgrund von

$$\tilde{c}(k \rightarrow 0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 c(r) \rightarrow \frac{1}{\rho} \quad (2.52)$$

kurzreichweitig bleibt.[1, 88]

Die Ornstein-Zernike Gleichung (2.48) ist in ihrer Formulierung zwar exakt, allerdings stellt sich kein geschlossenes Gleichungssystem dar. Daher bedarf es Abschlussbedingungen, wie sie im Unterkapitel 2.2.2 vorgestellt werden, um sie zu lösen.

Für ein *quenched-annealed* System ist der Strukturfaktor des adsorbierten Fluids durch

$$S(k) = 1 + \rho\tilde{h}_{\text{ff}}(k) \quad (2.53a)$$

$$= 1 + \rho(\tilde{h}_c(k) + \tilde{h}_b(k)) \quad (2.53b)$$

gegeben. Er setzt sich folglich aus einem Anteil $h_c(k)$, der mit thermischen Fluktuationen verknüpft ist, und einen Anteil $h_b(k)$, welcher mit matrixinduzierten Fluktuationen verbunden ist, zusammen. Wie sieht nun die Ornstein-Zernike Gleichung für ein *quenched-annealed* System explizit aus? Wie sehen zum Beispiel die in Gleichung (2.53) auftauchenden Korrelationsfunktionen aus? Zur Beantwortung dieser Frage, werden im nächsten Abschnitt die sogenannten *Replica* symmetrischen Ornstein-Zernike Gleichungen entwickelt.

2.2.1 Replica symmetrischen Ornstein-Zernike Gleichungen

Wie in Abschnitt 2.1.2 gezeigt wurde, kann das *quenched-annealed* System mit einer $(n+1)$ -komponentigen, fluiden Mischung in Verbindung gebracht werden. Die Idee ist nun, die $(n+1)$ -komponentige, fluide Mischung mittels einer Methode der statistischen Mechanik für Volumenmodelle, d.h. mittels der Ornstein-Zernike Gleichung für Mischungen, zu behandeln.

Ausgangspunkt ist die Ornstein-Zernike Gleichung (2.48) für eine mehrkomponentige Mischung:

$$h_{ij}(12) = c_{ij}(12) + \sum_k \rho_k \int d3 c_{ik}(13) h_{kj}(32), \quad (2.54)$$

wobei i, j und k alle involvierten Teilchen bezeichnet.

Zunächst stellt man die Gleichung (2.54) für alle Komponenten der $(n+1)$ -Mischung auf. Die Indizes $1, 2, 3, \dots, n$ kennzeichnen die einzelnen *replica*-Kopien. Da die *replica*-Kopien aus dem Fluidteilchen des ursprünglichen Systems hervorgehen, gilt für ihre Dichten:

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \dots = \rho_n = \rho. \quad (2.55)$$

Aus Gleichung (2.20) ist weiterhin ersichtlich, dass die Wechselwirkungen der *replica*-Teilchen mit den Matrixteilchen für alle *replica*-Serien gleich sind. Daher ergibt sich folgende Symmetrieeigenschaft der Korrelationsfunktion

$$h_{m1}(12) = h_{m2}(12) = h_{m3}(12) = \dots = h_{mn}(12) = h_{mf}(12), \quad (2.56)$$

zudem wird folgende Symmetrieannahme getroffen:

$$h_{mf}(12) = h_{fm}(21). \quad (2.57)$$

Da die *replica*-Teilchen nur innerhalb einer *replica*-Serie wechselwirken [Gleichung (2.20)] und alle *replica*-Kopien identisch sind, findet man zudem folgende Symmetrieannahme:

$$h_{11}(12) = h_{22}(12) = h_{33}(12) = \dots = h_{nn}(12) = h_{ff}(12). \quad (2.58)$$

Für die Kreuzkorrelationen $h_{\alpha\beta}(12)$ mit $\alpha \neq \beta$, denen kein Wechselwirkungspotenzial unterliegt (Abschnitt 2.3), wird schließlich folgende Symmetrieannahmen gemacht:

$$h_{\alpha\beta} = h_b(12), \quad \forall \alpha, \beta \text{ mit } \alpha \neq \beta. \quad (2.59)$$

Stellt man nun die totale Korrelation $h_{mm}(12)$ zwischen zwei Matrixteilchen der $(n+1)$ -komponentigen Mischung mit Hilfe der Gleichung (2.54) auf, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} h_{mm}(12) &= c_{mm}(12) + \frac{\rho_m}{4\pi} \int d3 c_{mm}(13) h_{mm}(32) \\ &+ \frac{\rho}{4\pi} \int d3 c_{mf}(13) h_{fm}(32) + \frac{\rho}{4\pi} \int d3 c_{m2}(13) h_{2m}(32) \\ &+ \dots + \frac{\rho}{4\pi} \int d3 c_{mn}(13) h_{nm}(32). \end{aligned} \quad (2.60)$$

Gleichung (2.60) lässt sich nun unter Beachtung der Symmetrieanahmen wie folgt zusammenfassen

$$\begin{aligned}
 h_{mm}(12) &= c_{mm}(12) + \frac{\rho_m}{4\pi} \int d^3 c_{mm}(13) h_{mm}(32) \\
 &\quad + n \frac{\rho}{4\pi} \int d^3 c_{mf}(13) h_{fm}(32). \tag{2.61a}
 \end{aligned}$$

In analoger Art und Weise lassen sich auch die totalen Korrelationsfunktionen h_{mf} , h_{ff} und h_b aufstellen:

$$\begin{aligned}
 h_{mf}(12) &= c_{mf}(12) + \frac{\rho_m}{4\pi} \int d^3 c_{mm}(13) h_{mf}(32) \\
 &\quad + \frac{\rho}{4\pi} \int d^3 c_{mf}(13) h_{ff}(32) + (n-1) \frac{\rho}{4\pi} \int d^3 c_{mf}(13) h_b(32), \tag{2.61b}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h_{ff}(12) &= c_{ff}(12) + \frac{\rho_m}{4\pi} \int d^3 c_{fm}(13) h_{mf}(32) \\
 &\quad + \frac{\rho}{4\pi} \int d^3 c_{ff}(13) h_{ff}(32) + (n-1) \frac{\rho}{4\pi} \int d^3 c_b(13) h_b(32), \tag{2.61c}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h_b(12) &= c_b(12) + \frac{\rho_m}{4\pi} \int d^3 c_{fm}(13) h_{mf}(32) \\
 &\quad + \frac{\rho}{4\pi} \int d^3 c_{ff}(13) h_b(32) \\
 &\quad + \frac{\rho}{4\pi} \int d^3 c_b(13) h_{ff}(32) + (n-2) \frac{\rho}{4\pi} \int d^3 c_b(13) h_b(32), \tag{2.61d}
 \end{aligned}$$

Für die Gleichungen (2.61) wird nun die Grenzwertbetrachtung für $n \rightarrow 0$ durchgeführt. Dies beinhaltet eine Erweiterung von n auf nicht ganzzahlige Werte und die Annahme, dass im Grenzwert keine Symmetriebrechung auftritt. Erst durch die Grenzwertbetrachtung ist die Verknüpfung zwischen dem replizierten System und dem ursprüng-

lichen System gegeben. Man erhält die exakten *replica* symmetrischen Ornstein-Zernike (RSOZ) Gleichungen:

$$h_{mm}(12) = c_{mm}(12) + \frac{\rho_m}{4\pi} \int d3 c_{mm}(13) h_{mm}(32), \quad (2.62a)$$

$$h_{mf}(12) = c_{mf}(12) + \frac{\rho_m}{4\pi} \int d3 c_{mm}(13) h_{mf}(32) + \frac{\rho}{4\pi} \int d3 c_{mf}(32) h_c(32), \quad (2.62b)$$

$$h_{ff}(12) = c_{ff}(12) + \frac{\rho_m}{4\pi} \int d3 c_{fm}(13) h_{mf}(32) + \frac{\rho}{4\pi} \int d3 [c_{ff}(13) h_{ff}(32) - c_b(13) h_b(32)], \quad (2.62c)$$

$$h_b(12) = c_b(12) + \frac{\rho_m}{4\pi} \int d3 c_{fm}(13) h_{mf}(32) + \frac{\rho}{4\pi} \int d3 c_{ff}(13) h_b(32) + \frac{\rho}{4\pi} \int d3 c_b(13) h_{ff}(32) - 2 \frac{\rho}{4\pi} \int d3 c_b(13) h_b(32), \quad (2.62d)$$

$$h_c(12) = c_c(12) + \frac{\rho}{4\pi} \int d3 c_c(13) h_c(32), \quad (2.62e)$$

wobei $h_c(12)$ [Gleichung (2.62e)] durch die Aufspaltung $h_c(12) = h_{ff}(12) - h_b(12)$ erhalten wird. Aus Gleichung (2.62a) ist ersichtlich, dass die Korrelationsfunktionen zwischen Matrixteilchen $h_{mm}(12)$ und $c_{mm}(12)$ von den übrigen RSOZ Gleichungen entkoppelt sind.

2.2.2 Abschlussbedingungen

Erst in Kombination mit Abschlussbedingungen führen die exakten RSOZ Gleichungen (2.62a) bis (2.62e) zu einem geschlossenem Gleichungssystem. Die Abschlussbedingungen verbinden die direkte Korrelationsfunktion $c_{mm(mf,ff,b)}(12)$ näherungsweise mit der totalen Korrelationsfunktion $h_{mm(mf,ff,b)}(12)$ und/oder dem Wechselwirkungspotenzial $u_{mm,mf,ff}(12)$.

Kernbedingungen

Die in dieser Arbeit untersuchten Fluid- und Matrixteilchen besitzen einen harten Kern in ihrem Wechselwirkungspotenzial (siehe Abschnitt 2.3), so dass sich die Teilchen für Abstände $r = |r_1 - r_2| < \sigma$ nicht durchdringen können.³ Jede Abschlussbedingung muss daher die exakte Bedingung

$$c_{mm(mf,ff)}(12) = -1 - \eta_{mm(mf,ff)}(12), \quad r < \sigma, \quad (2.63a)$$

mit

$$\eta_{mm(mf,ff)}(12) = h_{mm(mf,ff)}(12) - c_{mm(mf,ff)}(12), \quad (2.63b)$$

erfüllen. Folglich gilt für die totale Korrelationsfunktion $h_{mm(mf,ff)} = -1$ bzw. für die entsprechende Paarkorrelationsfunktion $g_{mm(mf,ff)} = 0$.

³Diese Formulierung enthält implizit die Annahme $\sigma_f = \sigma_m = \sigma$.

Matrix-Matrix-Korrelationen

Da die mm-Korrelationen [Gleichung (2.62a)] komplett von denen der übrigen RSOZ Korrelationsfunktionen [Gleichungen (2.62b) bis (2.62e)] entkoppeln, kann die Abschlussbedingung für $r > \sigma$ für die mm-Korrelationen separat betrachtet werden.

Als weitere Konsequenz aus der Entkopplung der mm-Korrelationen folgt der Umstand, dass die mm-Korrelationen denen eines Fluids im Volumen, das aus den gleichen Teilchen besteht, entsprechen. Besteht die Matrix aus harten Kugeln, so können die mm-Korrelationen durch die Verlet-Weis Parameterisierung [1, 90] der Harte-Kugel-Korrelationsfunktionen erhalten werden. Hierbei werden die analytischen Lösungen der Percus-Yevick Abschlussbedingung an Simulationsdaten angepasst. [91, 90, 92, 93] Die Percus-Yevick Abschlussbedingung ist durch

$$c^{\text{HS}}(12) = g^{\text{HS}}(12)(1 - e^{-\beta u^{\text{HS}}(12)}) \quad (2.64)$$

gegeben. [1] Die analytische Lösung für harte Kugeln ist beispielsweise in [1] demonstriert.

Besteht die Matrix aus dipolaren, harten Kugeln, so konnte für das entsprechende DHS Fluid im Volumen gezeigt werden, dass die Verwendung der *reference hypernetted chain closure* (RHNC) [1, 94] qualitativ und quantitativ gute Vorhersagen im Vergleich zu Computersimulationsergebnissen ermöglicht. [14, 94] Die RHNC Abschlussbedingung wird zunächst für ein Fluid im Volumen vorgestellt und anschließend auf die hier benötigten Korrelationen übertragen.

Die *reference hypernetted chain closure* Abschlussbedingung

Bevor die RHNC Abschlussbedingung erläutert wird, sei noch die *hypernetted chain closure* (HNC) [1] erwähnt. Diese ist durch

$$c(12) = -\beta u(12) + h(12) - \ln [h(12) + 1], \quad r > \sigma, \quad (2.65a)$$

definiert, [1] woraus für die Paarkorrelationsfunktion

$$g(12) = e^{-\beta u(12) + h(12) - c(12)}, \quad r > \sigma, \quad (2.65b)$$

folgt. Sie stellt eine nichtlineare Abschlussbedingung dar. [89] Fasst man in der Näherung (2.65a) die nichtberücksichtigten Anteile durch die sogenannte (unbekannte) *bridge function* $B(12)$ zusammen, so ergibt sich der exakte Ausdruck $c(12) = -\beta u(12) + h(12) - \ln [h(12) + 1] + B(12)$.

Bei der verwendeten RHNC Abschlussbedingung geht man davon aus, dass dem (kompletten) Wechselwirkungspotenzial $u(12)$ das eines Referenzsystems $u^{\text{ref}}(12)$ abgespalten werden kann. [95] Hierbei sind die Korrelationsfunktionen des Referenzsystems bekannt. Somit kann man die *bridge function* $B^{\text{ref}}(12)$ definieren:

$$B^{\text{ref}}(12) = \ln g^{\text{ref}}(12) + \beta u^{\text{ref}}(12) - h^{\text{ref}}(12) + c^{\text{ref}}(12), \quad r > \sigma. \quad (2.66)$$

Der Ansatz ist nun, die unbekannte *bridge function* $B(12)$ des vollwechselwirkenden Systems durch die *bridge function* des Referenzsystems zu ersetzen:

$$B(12) \rightarrow B^{\text{ref}}(12). \quad (2.67)$$

Diese *bridge function* $B^{\text{ref}}(12)$ ist beispielsweise durch die Verlet-Weis Korrelationsfunktion harter Kugeln (HS) [vergleiche Gleichung (2.64)] gegeben:

$$B^{\text{ref}}(12) \rightarrow B^{\text{HS}}(r_{12}) = \ln g^{\text{HS}}(r_{12}) - h^{\text{HS}}(r_{12}) + c^{\text{HS}}(r_{12}), \quad r > \sigma. \quad (2.68)$$

Für die RHNC Abschlussbedingung ergibt sich nun:

$$c(12) = -\beta u(12) - \ln [1 + h(12)] + h(12) + B^{\text{HS}}(r_{12}), \quad r > \sigma. \quad (2.69)$$

Somit wird zumindest der Beitrag zu den Korrelationsfunktionen, der durch das Referenzpotenzial $u^{\text{ref}}(12)$ erzeugt wird, richtig behandelt wird. So ergeben sich für $u(12) \rightarrow u^{\text{ref}}(12)$ exakt die Korrelationen des Referenzsystems.

Da die DHS Matrix aus einem DHS Fluid abgeleitet wird, wird diese Abschlussbedingung zur Berechnung der Korrelationsfunktionen $c_{\text{mm}}(12)$ und $h_{\text{mm}}(12)$ zwischen Matrixteilchen verwendet.

Für die Berechnung der Korrelationsfunktionen in den RSOZ Gleichungen (2.62b) und (2.62c), welche die Wechselwirkungen zwischen Fluidteilchen bzw. zwischen Matrix- und Fluidteilchen erfassen (außerhalb des Kerns), verwendet man ebenfalls die RHNC Abschlussbedingung.

Für die RHNC Abschlussbedingungen der direkten Korrelationfunktionen $c_{\text{mf}(\text{ff})}(12)$ folgt:

$$\begin{aligned} c_{\text{mf}(\text{ff})}(12) = & -\beta u_{\text{mf}(\text{ff})}(12) - \ln [1 + h_{\text{mf}(\text{ff})}(12)] \\ & + h_{\text{mf}(\text{ff})}(12) + B_{\text{mf}(\text{ff})}^{\text{HS}}(r_{12}), \quad r > \sigma, \end{aligned} \quad (2.70)$$

mit $u_{\text{mf}(\text{ff})}(12)$ als Wechselwirkungspotenzial zwischen den entsprechenden Fluid- und/oder Matrixteilchen. Die verwendeten *bridge functions* leiten sich aus dem Referenzsystem HS in einer HS Matrix ab.[96] Es werden die RSOZ-Gleichungen für ein HS/HS Matrix System in Kombination mit der Percus-Yevick Abschlussbedingung gelöst. Die erhaltenen Korrelationsfunktionen dienen nun als die entsprechenden *bridge functions* $B_{\text{mf}(\text{ff})}^{\text{HS}}(r_{12})$ [vergleiche Gleichung (2.68)] in der RHNC Abschlussbedingung.

Es konnte gezeigt werden, dass bereits für ein *quenched-annealed* System, bestehend aus HS in einer HS Matrix, eine deutliche Verbesserung gegenüber der einfacheren HNC Abschlussbedingung durch Anwendung der RHNC Abschlussbedingung erzielt wird.[96]

Die Teilchen wechselwirken untereinander in dem Sinne direkt, als das im Wechselwirkungspotenzial kein matrixinduzierter Anteil, d.h. es ist kein *blocked* Anteil im Potenzial definiert (siehe Abschnitt 2.3). Folglich ist für die *blocked* Korrelationsfunktion keine Sprungstelle für $r = \sigma$ (d.h. keine HS Abstoßung) gegeben und sie ist im gesamten Bereich von r stetig. Da für die Percus-Yevick Näherung $c_b^{\text{HS}}(r) = 0$ ist, wird die direkte *blocked* Korrelationsfunktion $c_b(12)$ in der reinen HNC Abschlussbedingung berechnet

$$c_b(12) = -\ln [1 + h_b(12)] + h_b(12), \quad (2.71)$$

für alle Abstände r .

Die mean spherical approximation Abschlussbedingung

Da die Abschlussbedingung im Gegensatz zu den RSOZ Gleichungen eine Näherung darstellt, ist es gegebenenfalls nötig, verschiedene Abschlussbedingungen zu verwenden. Hierdurch können Effekte, die für eine gewählte Abschlussbedingung typisch sind, eingegrenzt werden.

In dieser Arbeit wird neben der RHNC Abschlussbedingung auch die sogenannte *mean spherical approximation* (MSA) Abschlussbedingung angewendet.[1] Im Unterschied zur RHNC Abschlussbedingung stellt die MSA Abschlussbedingung eine lineare Abschlussbedingung dar. Sie ist durch

$$c_{\text{mf}(\text{ff})}(12) = -\beta u_{\text{mf}(\text{ff})}(12), \quad r > \sigma, \quad (2.72a)$$

$$c_b(12) = 0, \quad \forall r. \quad (2.72b)$$

definiert, d.h. es wird das asymptotische Verhalten für $r \rightarrow \infty$ der direkten Korrelationsfunktion $c_{\text{mf}(\text{ff},\text{b})}$ über den gesamten Bereich außerhalb des Kerns angenommen.

Eine interessante Eigenschaft der MSA Abschlussbedingung ist, dass sie sich für einige Fluide im Volumen analytisch lösen lässt. Zum Beispiel kann die Percus-Yevick Abschlussbedingung als Spezialfall der MSA Abschlussbedingung für ein harte-Kugel-Fluid angesehen werden. Weitere Fälle sind Fluide mit einem Yukawa-Potenzial oder Coulomb-Potenzial, und auch für DHS Fluide ist die MSA geeignet. Hierbei erweist sich die MSA Abschlussbedingung als sehr nützlich für größere Dichten, solange die Wechselwirkungen nicht zu stark sind. Bei kleineren Dichten hingegen ist die MSA Abschlussbedingung weniger nützlich.[89]

2.3 Wechselwirkungspotenziale

Die Eigenschaften der untersuchten Systeme sind wesentlich durch die Art der Wechselwirkungspotenziale zwischen den verschiedenen Teilchen bestimmt. Dabei wird zunächst zwischen dem Wechselwirkungspotenzial u_{ff} des Stockmayerfluids und dem Wechselwirkungspotenzial u_{mm} der Matrixteilchen unterschieden. Aus diesen beiden Wechselwirkungspotenzialen ergibt sich schließlich das Wechselwirkungspotenzial zwischen

Matrix und Fluid u_{mf} . Für alle Wechselwirkungspotenziale nimmt man gleiche Radii σ für die Matrixteilchen und Fluidteilchen an.

In diesem Abschnitt wird kurz das anisotrope Dipolpotenzial schematisch vorgestellt. Im anschließenden Abschnitt 2.4 betrachtet man explizit die numerische Behandlung der Winkelabhängigkeit innerhalb der verwendeten Integralgleichungsmethode.

Neben der explizit winkelabhängigen Beschreibung der dipolaren Wechselwirkungen können diese auch (näherungsweise) durch ein winkelgemitteltes Potenzial erfasst werden. Auf dieses winkelgemittelte, numerisch deutlich weniger aufwendigen Potenzial wird im Anschluss an die Vorstellung der Wechselwirkungspotenziale zwischen den verschiedenen Teilchen eingegangen.

2.3.1 Potenzial des Stockmayerfluids

Das Stockmayerfluidpotenzial wird in ein isotropes Lennard-Jones Potenzial und einem Dipolpotenzial aufgeteilt. Aus numerischen Gründen[14] enthält das ff-Wechselwirkungspotenzial einen harten Kern (d.h. kein Überlapp der Fluidteilchen). Somit ergibt sich das ff-Wechselwirkungspotenzial $u_{ff}(12)$ zu

$$u_{ff}(12) = \begin{cases} u_{LJ}(r) + u_{DD}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2), & r > \sigma, \\ \infty, & r < \sigma, \end{cases} \quad (2.73)$$

wobei $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $u_{LJ}(r) = 4\epsilon_0((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6)$ den (abstandsabhängigen) Lennard-Jones Beitrag kennzeichnet (ϵ_0 ist die Tiefe des Potenzialtopfs, d.h. die Stärke des Lennard-Jones Potenzials). $u_{DD}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2)$ erfasst das Dipolpotenzial zwischen zwei Fluidteilchen. Die Fluidteilchen i ($i = 1, \dots, N_f$) tragen ein (permanentes) Punktdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_i = \mu \hat{\boldsymbol{\mu}}_i$ und das Dipolpotenzial ist durch

$$u_{DD}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2) = \frac{\mu^2}{r^3} (\hat{\boldsymbol{\mu}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_2 - 3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\boldsymbol{\mu}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})) \quad (2.74)$$

gegeben. Für den betrachteten Fall eines global isotropen Stockmayerfluids (d.h. für die Hochtemperaturphase des Stockmayerfluids), welches durch ein ungeordnetes Medium begrenzt wird, ergibt sich $[\langle \sum_{i=1}^{N_f} \boldsymbol{\mu}_i / N_f \rangle] = 0$.

Die charakteristische Winkelabhängigkeit des Dipolpotenzials ist schematisch in Abbildung 2.1 wiedergegeben. Hierbei betrachtet man den energetischen Aufwand zur Ausrichtung der Dipolmomente zweier DHS Teilchen. Die günstigste Anordnung wird als „Kopf-Schwanz“ Konfiguration bezeichnet und sie ist charakterisiert durch eine parallele Ausrichtung der Dipolmomente übereinanderstehender dipolarer Teilchen (charakteristische Wechselwirkungsenergie bei Kontakt: $-2\frac{\mu^2}{\sigma^3}$). Die antiparallele Ausrichtung ist etwas günstiger ($-\frac{\mu^2}{\sigma^3}$) als die parallele Ausrichtung der Dipolmomente ($+\frac{\mu^2}{\sigma^3}$), wenn die Teilchen nebeneinander platziert sind. Die antiparallele Ausrichtung der Dipolmomente für übereinanderstehende Teilchen ist energetisch sehr ungünstig ($+2\frac{\mu^2}{\sigma^3}$).[97]

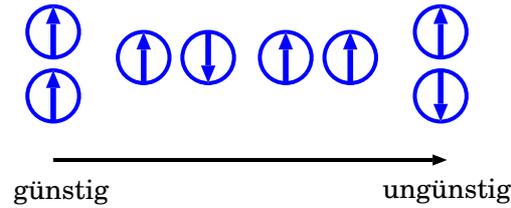


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der energetischen Abhängigkeit des Dipolpotenzials von der Ausrichtung des Dipolmoments zweier dipolarer, harter Kugeln.

2.3.2 Wechselwirkungspotenzial der Matrixteilchen

Das poröse Medium wird zunächst durch ein System nicht überlappender HS Teilchen dargestellt, welche aus einer Gleichgewichtskonfiguration (mit der Temperatur T_m) heraus schockgefroren werden,⁴ so dass sie ortsfest gemäß $P(\{\mathbf{R}\})$ [siehe Gleichung (2.5a)] verteilt sind. Das Wechselwirkungspotenzial ergibt sich zu[1]:

$$u_{mm}(12) = \begin{cases} 0, & r > \sigma, \\ \infty, & r < \sigma. \end{cases} \quad (2.75)$$

Neben dem reinen HS Matrixmodell wird auch ein Modell bestehend aus nicht überlappenden DHS Matrixteilchen verwendet. Die Matrixteilchen i ($i = 1, \dots, N_m$) tragen dabei ein Punktdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{m,i} = \mu_m \hat{\boldsymbol{\mu}}_{m,i}$ ($\hat{\boldsymbol{\mu}}_{m,i}$ sind die Einheitsvektoren). Somit ist das mm-Wechselwirkungspotenzials für die DHS Matrix durch

$$u_{mm}(12) = \begin{cases} u_{DD}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_{m,1}, \boldsymbol{\mu}_{m,2}), & r > \sigma, \\ \infty, & r < \sigma, \end{cases} \quad (2.76)$$

gegeben, wobei

$$u_{DD}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_{m,1}, \boldsymbol{\mu}_{m,2}) = \frac{\mu_m^2}{r^3} (\hat{\boldsymbol{\mu}}_{m,1} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{m,2} - 3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_{m,1} \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\boldsymbol{\mu}}_{m,2} \cdot \hat{\mathbf{r}})) \quad (2.77)$$

die Dipolwechselwirkung erfasst. Im Folgenden wird angenommen, dass die Temperatur $T_m = 1/(k_B \beta_m)$, bei der die Matrixteilchen eingefroren werden, solche Werte annimmt bei der die Matrix, gemittelt über die verschiedenen Matrixkonfigurationen, homogen und isotrop ist, d.h. $[\sum_{i=1}^{N_m} \boldsymbol{\mu}_{m,i}/N_m] = 0$.

2.3.3 Potenzial der Matrix-Fluid-Wechselwirkung

Für den einfachsten untersuchten Fall eines Stockmayerfluids in Gegenwart einer HS Matrix ergibt sich das mf-Wechselwirkungspotenzial als HS Potenzial [analog zu Glei-

⁴Für die reine HS Matrix ist der explizite Wert von β_m nicht von Bedeutung.

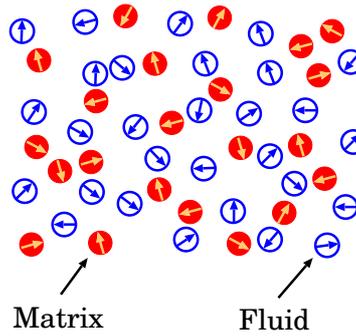


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Stockmayerfluids (blau), eingeschlossen in eine dipolare HS Matrix (rot). Zu Erkennen ist die isotrope und homogene Verteilung beider Teilchenarten. Die Pfeile kennzeichnen die Dipolmomente der verschiedenen Teilchen.

chung (2.75)] zwischen den beiden verschiedenen Teilchen. Dieses Modell einer HS Matrix lässt sich um eine isotrope Attraktion zwischen Matrix- und Fluidteilchen in Form eines Lennard-Jones Potentials u_{LJ} erweitern. Hierbei führt man einen Parameter y ein, der die Relation zwischen dem Lennard-Jones Anteil im Stockmayerfluid und der Attraktion zwischen Matrix- und Fluidteilchen angibt. Somit ergibt sich für dieses erweiterte Modell das mf-Wechselwirkungspotenzial zu

$$u_{\text{mf}}(r) = \begin{cases} y \cdot u_{\text{LJ}}(r), & r > \sigma, \\ \infty, & r < \sigma, \end{cases} \quad (2.78)$$

wobei $u_{\text{LJ}}(r)$ das Lennard-Jones Potenzial der ff-Wechselwirkungen aus Gleichung (2.73) ist.

Wenn die Matrix hingegen aus dipolaren harten Kugeln besteht, dann ergibt sich die mf-Wechselwirkung zu

$$u_{\text{mf}}^{(12)} = \begin{cases} u_{\text{DD}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_{\text{m},1}, \boldsymbol{\mu}_2), & r > \sigma, \\ \infty, & r < \sigma, \end{cases} \quad (2.79)$$

wobei $u_{\text{DD}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_{\text{m},1}, \boldsymbol{\mu}_2)$ sich analog zu Gleichung (2.74) und (2.77) ergibt.

Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 2.2 eine schematische Darstellung für das System aus DHS Matrix und Stockmayerfluid gegeben. Dargestellt ist die Hochtemperaturphase des Fluids, d.h. die homogene und isotrope Verteilung der Fluidteilchen (blau). Da die Matrix aus einer isotropen Phase heraus ortsfest eingefroren wird findet man auch für die Matrixteilchen (rot) keine Vorzugsrichtung sowohl bezüglich der Position als auch der Orientierung der Matrixdipolmomente.

2.3.4 Behandlung des anisotropen Dipolpotenzials

Da ein dipolares System mit den oben aufgeführten Wechselwirkungspotenzialen neben der reinen Abstandsabhängigkeit auch eine Abhängigkeit von der Orientierung der Dipolmomente der Teilchen zueinander bzw. in Bezug auf den Verbindungsvektor zwischen den zwei Teilchen besitzt, sind sowohl die RSOZ Gleichungen (2.62a)-(2.62e) als auch die entsprechenden Abschlussbedingungen (2.69)-(2.71) [bzw. Gleichung (2.72a)] multidimensional und einer unmittelbaren Lösung nicht zugänglich. Ein Ansatz zur Lösung dieser multidimensionalen Gleichungen besteht in der Entwicklung der Korrelationsfunktionen in sphärische Invarianten[2, 98] in Kombination mit der Verwendung von fouriertransformierten Korrelationsfunktionen. Im Abschnitt 2.4 wird diese Vorgehensweise dargestellt (unter der Annahme, dass die dipolaren Teilchen axialsymmetrisch sind).

Eine weitere (allerdings nicht gleichwertige) Möglichkeit ist die Verwendung eines effektiven Dipolpotenzials, in welchem winkelmittelte dipolare Wechselwirkungen benutzt werden. Dieses Modell wurde ursprünglich für Volumenmodelle entwickelt.[99] Die Anwendung dieses Ansatzes auf die untersuchten *quenched-annealed* Systeme wird im folgenden Abschnitt 2.3.5 vorgestellt.

2.3.5 Winkelgemitteltes Dipolpotenzial

In vielen molekularen Fluiden sind die Einflüsse der Dipolwechselwirkungen klein gegenüber anderen Effekten. So ist häufig die Stärke der Dipolwechselwirkungen klein gegenüber den übrigen molekularen Wechselwirkungen (zum Beispiel elektrostatische Wechselwirkungen).[97] Ein weiterer Fall sind Fluide bei hohen Temperaturen, so dass die Energie der Dipolwechselwirkung deutlich kleiner als die thermische Energie $k_B T$ ist. Hier sind die dipolaren Wechselwirkungen nicht mehr in der Lage, die Moleküle komplett auszurichten, so dass die Dipole der Teilchen nun mehr oder weniger frei rotieren können.[97]

Mittelt man die dipolare Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen über alle Winkel, so gilt $\int d\omega_1 \int d\omega_2 u_{DD}(12) = 0$. [2] Nun kann ein nichtverschwindendes, winkelmitteltes Potenzial $u_{ff}^{av}(r)$ folgendermaßen definiert werden[99]:

$$e^{-\beta u_{ff}^{av}(r)} = \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\omega_1 \int d\omega_2 e^{-\beta u_{DD}(12)}. \quad (2.80)$$

Durch den Boltzmannfaktor im Integral werden beim Mittelungsprozess die Konfigurationen der Dipolmomente, die mit einer niedrigen Energie verbunden sind (vergleiche Abbildung 2.1) und somit ein größeres statistisches Gewicht haben, stärker berücksichtigt.

Das Stockmayerpotenzial aus Gleichung (2.73) setzt sich bei Verwendung eines winkelgemittelten ff-Dipolpotenzials $u_{\text{ff}}^{\text{av}}$ wie folgt zusammen:

$$u_{\text{ff}}(12) = u_{\text{HS}}(r) + u_{\text{LJ}}(r) + u_{\text{ff}}^{\text{av}}(r), \quad (2.81)$$

mit dem winkelgemittelten Potenzial[99]

$$u_{\text{ff}}^{\text{av}}(r) = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\omega_1 \int d\omega_2 e^{-\beta u_{\text{DD}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2)}. \quad (2.82)$$

In Gleichung (2.82) kennzeichnet ω_i die Orientierung des Dipolmoments innerhalb eines raumfesten Koordinatensystems. Per Definition kann das winkelgemittelte Potenzial als r -abhängige Freie Energie zweier Dipole aufgefasst werden. Die analytische Behandlung [99] des rechten Ausdrucks in Gleichung (2.82) ergibt

$$u_{\text{ff}}^{\text{av}}(r) = -\frac{1}{\beta} \ln \int_0^1 dx j_0 \left(\mathcal{Z}_{\text{ff}} \sqrt{1 + 3x^2} \right), \quad (2.83)$$

wobei $j_0(y) = \sinh y / y$ eine sphärische Besselfunktion nullter Ordnung ist und $\mathcal{Z}_{\text{ff}} = \beta \mu^2 / r^3$.

Das erhaltene Integral kann mittels Standardtechniken der Numerik (wie der *Simpson* Integrationsmethode) ausgewertet werden.[100]

Über den gesamten Bereich von r ist das winkelgemittelte Potenzial attraktiv. Durch eine Entwicklung von Gleichung (2.83) nach \mathcal{Z}_{ff} wird das asymptotische Verhalten erhalten:[99]

$$u_{\text{ff}}^{\text{av}}(r) \rightarrow -\frac{1}{\beta} \frac{\mathcal{Z}_{\text{ff}}^2}{3} = -\beta \frac{\mu^4}{3 r^6}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (2.84)$$

Aus Gleichung (2.84) ist ersichtlich, dass $u_{\text{ff}}^{\text{av}}$ kurzreichweitig ist. Für große Abstände r verhält es sich wie das Lennard-Jones Potenzial. Der letzte Term in Gleichung (2.84), also die asymptotische Form des winkelgemittelten Potenzials, ist auch als *Keesom* Potenzial bekannt.[97]

In analoger Weise lässt sich für ein durch eine DHS Matrix begrenztes Stockmayerfluid das mf-Wechselwirkungspotenzial winkelgemittelt ausdrücken:

$$u_{\text{mf}}(12) = u_{\text{HS}}(r) + u_{\text{mf}}^{\text{av}}(r), \quad (2.85)$$

wobei $u_{\text{mf}}^{\text{av}}(r)$ die entsprechende Form des in Gleichung (2.83) beschriebenen Potenzials $u_{\text{ff}}^{\text{av}}(r)$ hat

$$u_{\text{mf}}^{\text{av}}(r) = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\omega_2 \int d\omega_1 e^{-\beta u_{\text{DD}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_{1,m}, \boldsymbol{\mu}_2)}, \quad (2.86)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \ln \int_0^1 dx j_0 \left(\mathcal{Z}_{\text{mf}} \sqrt{1 + 3x^2} \right), \quad (2.87)$$

mit $\mathcal{Z}_{mf} = \beta\mu_m\mu/r^3$. Durch die Integration über ω_i wird in der Näherung (2.87) ein Modell impliziert, bei dem die Matrixdipolmomente frei rotieren können. Dies steht im Widerspruch zu dem ursprünglichen Modell, in dem die Matrixdipolmomente (wie ihre Positionen) festgefroren sind. Es werden aber nur Matrizen betrachtet, die im Mittel über die verschiedenen Matrixkonfigurationen isotrop sind. Es stellt sich die Frage, ob die Näherung (2.87) gerechtfertigt bleibt?

2.4 Lösung der Integralgleichungen

Betrachtet man ein dipolares Fluid mit der vollen Winkelabhängigkeit des Wechselwirkungspotenzials, so ergeben sich die Besonderheiten im Phasenverhalten als auch die Schwierigkeiten in der numerischen Behandlung aus eben dieser Winkelabhängigkeit. Ein Ansatz zur Bewältigung dieser numerischen Schwierigkeit ist es, die Korrelationsfunktionen, wie sie in den RSOZ Gleichungen (2.62a) bis (2.62e) verwendet werden, in Rotationsinvarianten zu entwickeln.[2]

Diese Entwicklung der Korrelationsfunktion $f_\gamma(12) = h_\gamma(12)$ bzw. $c_\gamma(12)$ mit $\gamma = (\text{mm}, \text{mf}, \text{fm}, \text{ff}, \text{c}, \text{b})$ in rotationsinvariante Basissätze ist definiert durch[2]

$$f_\gamma(12) = \sum_{l_1 l_2 l} f_\gamma^{l_1 l_2 l}(r) \Phi^{l_1 l_2 l}(\omega_1, \omega_2, \omega_r), \quad (2.88)$$

wobei ω_1 und ω_2 die Orientierung des entsprechenden Teilchens, ω_r die Orientierung des Verbindungsvektors zwischen Teilchen 1 und 2 beinhaltet. Während die Entwicklungskoeffizienten $f_\gamma^{l_1 l_2 l}(r)$ rein abstandsabhängig sind, wird die gesamte Winkelabhängigkeit durch die sphärischen Invarianten $\Phi^{l_1 l_2 l}$ erfasst. Diese sind durch[2]

$$\begin{aligned} \Phi^{l_1 l_2 l} &= \frac{4\pi}{\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)}} \sum_{m_1 m_2 m} \mathcal{C}(l_1 l_2 l, m_1 m_2 m) \\ &\times Y_{l_1 m_1}(\omega_1) Y_{l_2 m_2}(\omega_2) Y_{l m}^*(\omega_r), \end{aligned} \quad (2.89)$$

gegeben, wobei $\mathcal{C}(l_1 l_2 l, m_1 m_2 m)$ Clebsch-Gordan Koeffizienten sind, und $Y_{lm}(\omega)$ die Kugelflächenfunktionen der Orientierung der Dipolmomente und des Verbindungsvektors bezeichnet. Alle Winkel beziehen sich auf ein raumfestes Koordinatensystem.⁵

Aus der Symmetrie des Dipolpotenzials (in der homogenen und isotropen Phase) ergeben sich verschiedene Symmetrierelationen zwischen den Korrelationsfunktionen. So reduziert sich die Expansion der verschiedenen Korrelationsfunktionen auf solche Terme mit geraden $(l_1 + l_2)$ (Invarianz gegenüber den gleichzeitigen Vertausch des Vorzeichens der Dipolmomente) und geraden l (Invarianz gegenüber der Transformation $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$). Die Austauschsymmetrie bedingt zudem

$$f_{\text{ff}(\text{c},\text{b})}^{l_1 l_2 l}(r) = f_{\text{ff}(\text{c},\text{b})}^{l_2 l_1 l}(r). \quad (2.90)$$

⁵engl.: space-fixed frame

Diese Symmetrierelation gilt auch für die Korrelationsfunktionen der HS Matrix $f_{\text{mm}}(r)$.

Besteht die Matrix aus dipolaren harten Kugeln, so gilt für die mf-Korrelationen folgende Vertauschungssymmetrie:

$$f_{\text{fm}}^{l_1 l_2 l}(r) = f_{\text{mf}}^{l_2 l_1 l}(r). \quad (2.91)$$

Für die HS Matrix sind die Koeffizienten der mf-Korrelationsfunktionen durch nur einen l_i ($i = 1, 2$) Wert ungleich Null charakterisiert. Im Hinblick auf die Erhaltung der Symmetrie bei Vertauschung der Teilchen findet man

$$f_{\text{fm}}^{l0l}(r) = f_{\text{mf}}^{0ll}(r). \quad (2.92)$$

Durch die Invarianz gegenüber der Inversion der Verbindungsvektors findet man zudem

$$f_{\text{fm}}(r) = \sum_l f_{\text{fm}}^{l0l}(r) \Phi^{l0l}, \quad (2.93a)$$

$$f_{\text{mf}}(r) = \sum_l f_{\text{mf}}^{0ll}(r) \Phi^{0ll}, \quad (2.93b)$$

mit l gerade.

Wendet man die Entwicklung (2.88) für den Bereich innerhalb des Kerns, d.h. auf Gleichung (2.63a) an, so findet man für $c_{\text{mf(ff)}}(12)$

$$c_{\text{mf(ff)}}^{l_1 l_2 l}(r) = -\delta_{l_1,0} \delta_{l_2,0} \delta_{l,0} \sqrt{4\pi} - \eta_{\text{mf(ff)}}^{l_1 l_2 l}(r), \quad r < \sigma. \quad (2.94)$$

Die (R)HNC Abschlussbedingungen für $c_{\text{mf(ff,b)}}(12)$ [Gleichungen (2.70) und (2.71)] können durch die Differenzierung nach einer der unabhängigen Variablen erhalten werden.[94, 101] Wählt man den Teilchenabstand r als diese Variable, so erhält man[94]

$$c_\gamma(r) = \varphi_\gamma(12) - \int_r^\infty dr' h_\gamma(12) \times \frac{\partial}{\partial r'} (\eta_\gamma(12) + \varphi_\gamma(12)), \quad (2.95)$$

mit $\gamma = (\text{mf,ff,b})$, $\varphi_{\text{mf(ff)}} = -\beta u_{\text{mf(ff)}} + B_{\text{mf(ff)}}^{\text{HS}}(r)$ und $\varphi_{\text{b}} = 0$. Die Kombination der Gleichung (2.95) mit der Entwicklung (2.88) ergibt

$$c_\gamma^{l_1 l_2 l}(r) = \varphi_\gamma^{l_1 l_2 l}(r) - \sum_{l'_1 l'_2 l'} \sum_{l''_1 l''_2 l''} Q \times \int_r^\infty dr' h_\gamma^{l'_1 l'_2 l'}(r') \frac{\partial}{\partial r'} \left(\eta_\gamma^{l''_1 l''_2 l''}(r') + \varphi_\gamma^{l''_1 l''_2 l''}(r') \right), \quad (2.96)$$

wobei der Faktor Q von allen neun l -Indizes abhängt. Die explizite Form von Q kann in [2] gefunden werden.

Die RSOZ Gleichungen (2.62a)-(2.62e) können durch die Einführung von Fourier-transformierten $\tilde{f}_\gamma(\mathbf{k}, \omega_1, \omega_2)$ der Korrelationsfunktionen vereinfachen werden. Es gilt dabei zunächst

$$\tilde{f}_\gamma(\mathbf{k}, \omega_1, \omega_2) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2). \quad (2.97)$$

Die Verwendung der sogenannten *k-frame* Entwicklung nutzt aus, dass im isotropen System sowohl im Ortsraum als auch im Fourierraum keine Richtung ausgezeichnet ist. Es geht somit keine Information verloren, wenn der Wellenvektor \mathbf{k} zur polaren Achse erklärt wird.⁶ Die *k-frame* Entwicklung gibt:

$$\tilde{f}_\gamma(k, \omega'_1, \omega'_2) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{\chi} \tilde{f}_{\chi, \gamma}^{l_1 l_2}(k) \Psi_{\chi}^{l_1 l_2}(\omega'_1, \omega'_2), \quad (2.98)$$

mit

$$\Psi_{\chi}^{l_1 l_2} = \frac{4\pi}{\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)}} Y_{l_1, \chi}(\omega'_1) Y_{l_2, -\chi}(\omega'_2) \quad (2.99)$$

und $|\chi| \leq \min(l_1, l_2)$. Die Dipolorientierungen ω'_1 und ω'_2 beziehen sich nun auf den Wellenvektor \mathbf{k} , was durch den Apostroph gekennzeichnet wird. Auch hier beziehen sich alle Winkel auf ein raumfestes Koordinatensystem. Die Koeffizienten des *k-frame* aus Gleichung (2.98) sind Linearkombinaten der Hankeltransformierten $\tilde{f}_{\gamma}^{l_1 l_2 l}(k)$ der Koeffizienten des ortsfesten Systems aus Gleichung (2.88)[2]:

$$\tilde{f}_{\chi, \gamma}^{l_1 l_2}(k) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \mathcal{C}(l_1 l_2 l, \chi, -\chi, 0) \tilde{f}_{\gamma}^{l_1 l_2 l}(k), \quad (2.100)$$

bzw. für die Rücktransformation

$$\tilde{f}_{\gamma}^{l_1 l_2}(k) = \sum_{\chi} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \mathcal{C}(l_1 l_2 l, \chi, -\chi, 0) \tilde{f}_{\chi, \gamma}^{l_1 l_2 l}(k), \quad (2.101)$$

wieder mit $|\chi| \leq \min(l_1, l_2)$.

Die Koeffizienten des *k-frame* haben die Eigenschaften[13, 2]

$$\tilde{f}_{\chi, \gamma}^{l_1 l_2}(k) = \tilde{f}_{-\chi, \gamma}^{l_1 l_2}(k), \quad (2.102)$$

$$\tilde{f}_{\chi, \text{ff}(c,b,\text{mm})}^{l_1 l_2}(k) = \tilde{f}_{\chi, \text{ff}(c,b,\text{mm})}^{l_2 l_1}(k). \quad (2.103)$$

Diese Relation gilt auch für die mf-Korrelationsfunktionen, sofern die Matrix aus (reinen) harten Kugeln konstituiert ist. Für die Wechselwirkungen zwischen (polaren) Matrix- und Fluidteilchen gilt

$$\tilde{f}_{\chi, \text{fm}}^{l_1 l_2}(k) = \tilde{f}_{\chi, \text{mf}}^{l_2 l_1}(k). \quad (2.104)$$

⁶Formal geschieht dies durch: $Y_{l_m}^*(\omega_k) \rightarrow \sqrt{2l+1}/\sqrt{4\pi} \delta_{m,0}$.

In Analogie zum Stockmayerfluid im Volumen[14] wird angenommen, dass die RSOZ Gleichungen (2.62a) bis (2.62e) durch die Einführung von Matrizen $\tilde{\mathbf{F}}_{\chi,\gamma}$, deren Elemente durch

$$\left[\tilde{\mathbf{F}}_{\chi,\gamma}(k) \right]_{l_1 l_2} = \frac{1}{\sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}} \tilde{f}_{\chi,\gamma}^{l_1 l_2}(k), \quad (2.105)$$

definiert sind, in eine kompaktere Schreibweise überführt werden können:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,mm}(k) &= \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,mm}(k) \\ &\quad + \rho_m (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,mm}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,mm}(k), \end{aligned} \quad (2.106a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,mf}(k) &= \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,mf}(k) + \rho_m (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,mm}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,mf}(k) \\ &\quad + \rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,mf}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,c}(k), \end{aligned} \quad (2.106b)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,ff}(k) &= \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,ff}(k) + \rho_m (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,fm}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,mf}(k) \\ &\quad + \rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,ff}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,ff}(k) \\ &\quad - \rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,b}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,b}(k), \end{aligned} \quad (2.106c)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,b}(k) &= \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,b}(k) + \rho_m (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,fm}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,mf}(k) \\ &\quad + \rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,ff}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,b}(k) + \rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,b}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,ff}(k) \\ &\quad - 2\rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,b}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,b}(k), \end{aligned} \quad (2.106d)$$

$$\tilde{\mathbf{H}}_{\chi,c}(k) = \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,c}(k) + \rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,c}(k) \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,c}(k). \quad (2.106e)$$

Es sei noch angemerkt, dass im Fall einer HS Matrix die mf-Korrelationen durch einem Koeffizienten $l_i = 0$ sowie $\chi = 0$ beschrieben werden, so dass die Matrix $\tilde{\mathbf{H}}_{\chi,fm}(k)$ in den Vektor $\tilde{\mathbf{f}}_{fm(mf)}(k)$ mit den Elementen

$$\left[\tilde{\mathbf{f}}_{fm(mf)}(k) \right]_{l_1} = \frac{1}{\sqrt{(2l_1 + 1)}} \tilde{f}_{0,fm(mf)}^{l_1 0(0l_1)}(k), \quad (2.107)$$

mit l_1 =gerade, übergeht. Der Vorteil dieser Darstellung liegt darin, dass die RSOZ Gleichungen bezüglich des Index χ entkoppeln.

2.4.1 Numerische Lösung der Integralgleichungen

Wie erfolgt nun die numerische Lösung der RSOZ Gleichungen für die oben gezeigte Entwicklung?

Für die Entwicklung der Korrelationsfunktionen in Rotationsinvarianten [raumfestes Koordinatensystem, Gleichung (2.88)] wird eine Kombination an Koeffizienten $(l_1, l_2, l)_{\max} = (224)$ ausgewählt, oberhalb derer die Entwicklung abgebrochen wird. Für diese Kombination der Koeffizienten konnte gezeigt werden, dass im Volumenmodell eine gute Übereinstimmung zwischen Simulationsdaten und Integralgleichungsmethoden in Kombination mit der RHNC Abschlussbedingung vorliegt.[14]

l_1	l_2	l	l_1	l_2	χ
0	0	0	0	0	0
0	2	2	0	2	0
1	1	0	1	1	0
1	1	2	1	1	1
2	0	2	2	0	0
2	2	0	2	2	0
2	2	2	2	2	1
2	2	4	2	2	2

Tabelle 2.1: Mögliche Kombinationen der Indizes, die sich für eine Entwicklung in Rotationsinvarianten des raumfesten Koordinatensystems bis $(l_1, l_2, l)_{\max} = (224)$ ergeben (linke Seite). Rechte Seite: mögliche Kombinationen der Indizes $(l_1 l_2, \chi)$ im \mathbf{k} -frame mit $\chi \geq 0$.

Durch die Entwicklung bis $(l_1, l_2, l)_{\max} = (224)$ ergeben sich für die RHNC Abschlussbedingung acht Koeffizienten pro Korrelationsfunktion (raumfeste Entwicklung). Die entsprechenden Indizes (l_1, l_2, l) sind in der Tabelle 2.1 aufgeführt. Aufgrund der Symmetrierelationen ergibt sich, dass die Kombination (022) der Kombination (202) entspricht und deshalb sieben verschiedene Koeffizienten vorliegen.

Für die MSA Abschlussbedingung reduziert sich die Anzahl der Indizes auf drei: $(l_1, l_2, l) = (000), (110), (112)$. Dies ergibt sich auf Grund der Linearität des Wechselwirkungspotenzials [siehe Gleichung (2.72a)], welche in Kombination mit einer Entkoppeln der RSOZ Gleichungen bezüglich der Indizes mit geraden und ungeraden l_i bedingt, dass alle Koeffizienten mit $l_i = 2$ verschwinden.

Für die Wahl $(l_1, l_2, l)_{\max} = (224)$ sind im \mathbf{k} -frame eigentlich elf Koeffizienten gegeben, doch aufgrund der Relation (2.102) werden in Tabelle 2.1 nur die acht Kombinationen für $(l_1 l_2, \chi)$ mit $\chi \geq 0$ aufgeführt. Hierbei gilt es zu beachten, dass aufgrund von Gleichung (2.103) bzw. (2.104) die Kombinationen (020) und (200) gleich sind.

Die RSOZ Gleichungen können nun, da die Anzahl der benötigten Koeffizienten feststeht, iterativ für eine feste Temperatur und gegebene Dichte gelöst werden. Hier wird ausgenutzt, dass die mm-Korrelation [Gleichung (2.62a)] von den übrigen RSOZ Gleichungen unabhängig sind. Deshalb werden sie zuvor separat berechnet und anschließend in der Iterationroutine als „Eingabeparameter“ verwendet. Die numerische Lösung folgt einem Iterationszyklus, wie er auch von Klapp[14] verwendet wird. Die Besonderheit dieses Ansatzes gegenüber einem konventionellen Iterationszyklus[94, 101] ist die Implementierung eines von Ng[102] vorgeschlagenen Schemas, in dem zur Beschleunigung des Verfahrens die Eingangsfunktion $c_{\text{in}}(r)$ aus Eingangs- und Ausgangsfunktion

$c_{\text{out}}(r)$ der vorherigen und vorvorherigen Iterationsschleife linear extrapoliert wird. Dies hat zur Folge, dass eine (für das Volumenmodell) um den Faktor 10 geringere Zahl an Iterationen notwendig wird.[13]

Die räumlichen Korrelationsfunktionen werden auf einem Gitter aus 1024 Punkten mit einem Gitterabstand von 0.02σ bestimmt.

Aus numerischen Gründen[103] ist es nützlich, die Relation $\tilde{\mathbf{E}}_{\chi,\gamma}(k) = \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\gamma}(k) - \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\gamma}(k)$ auf die Gleichungen (2.106b) bis (2.106e) anzuwenden:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{E}}_{\chi,\text{mf}}(k) &= (-1)^\chi \left(\rho_{\text{m}} \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{mm}}(k) \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{mf}}(k) \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{mf}}(k) \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{c}}(k) \right) \\ &\quad \left(\hat{\mathbf{1}} - \rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{c}}(k) \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (2.108a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{E}}_{\chi,\text{ff}}(k) &= (-1)^\chi \left(\rho_{\text{m}} (-1)^\chi \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{mf}}(k) \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{mf}}(k) + \rho \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{ff}}(k) \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{c}}(k) \right. \\ &\quad \left. + \rho \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{c}}(k) \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{b}}(k) \right) \left(\hat{\mathbf{1}} - \rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{c}}(k) \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (2.108b)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{E}}_{\chi,\text{b}}(k) &= (-1)^\chi \left(\rho_{\text{m}} (-1)^\chi \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{mf}}(k) \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{mf}}(k) + \rho \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{b}}(k) \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{c}}(k) \right. \\ &\quad \left. + \rho \tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{c}}(k) \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{b}}(k) \right) \left(\hat{\mathbf{1}} - \rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{c}}(k) \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (2.108c)$$

$$\tilde{\mathbf{E}}_{\chi,\text{c}}(k) = (-1)^\chi \rho \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{c}}(k) \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{c}}(k) \left(\hat{\mathbf{1}} - \rho (-1)^\chi \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{c}}(k) \right)^{-1}, \quad (2.108d)$$

wobei $\hat{\mathbf{1}}$ die Einheitsmatrix ist. Hierbei gilt es zu beachten, dass aufgrund der Aufspaltung $h_{\text{b}}(12) = h_{\text{ff}}(12) - h_{\text{c}}(12)$ die ausführliche Berechnung von $h_{\text{b}}(12)$ [Gleichung (2.108c)] nicht notwendig ist. Die Korrelationen $\tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{mm}}(k)$ werden, wie oben dargestellt, separat berechnet und gehen nur als „Eingabeparameter“ ein. Nach der Berechnung von $\tilde{\mathbf{E}}_{\chi,\text{c}}(k)$ und $\tilde{\mathbf{E}}_{\chi,\text{mf}}(k)$ können die Terme $\tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{mf}}(k)$ und $\tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{c}}(k)$ in Gleichung (2.108b) zur Berechnung von $\tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{ff}}(k)$ durch die Relation $\tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{mf(c)}}(k) = \tilde{\mathbf{E}}_{\chi,\text{mf(c)}}(k) - \tilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{mf(c)}}(k)$ erhalten werden.

Der Iterationszyklus stellt sich dann wie folgt dar $[\tilde{\eta}_{\text{mf(ff,c)}}^{l_1 l_2 l} (k)$ bzw. $\tilde{h}_{\text{mf(ff,c)}}^{l_1 l_2 l} (k)$ sind die Elemente der Matrix $\tilde{\mathbf{E}}_{\chi,\text{mf(ff,c)}}(k)$ bzw. $\tilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{mf(ff,c)}}(k)$]:

$$\begin{array}{l}
c_{\text{mf}(\text{ff},c),\text{in}}^{l_1 l_2 l}(r) \\
\downarrow \\
\tilde{c}_{\text{mf}(\text{ff},c)}^{l_1 l_2 l}(k) \\
\downarrow \quad \text{Transformation gemäß Gleichung 2.100} \\
\tilde{c}_{\chi,\text{mf}(\text{ff},c)}^{l_1 l_2}(k) \\
\downarrow \quad \text{RSOZ Gleichungen} \\
\tilde{\eta}_{\chi,\text{mf}(\text{ff},c)}^{l_1 l_2}(k), \tilde{h}_{\chi,\text{mf}(\text{ff},c)}^{l_1 l_2}(k) \\
\downarrow \quad \text{Rücktransformation gemäß Gleichung 2.101} \\
\tilde{\eta}_{\text{mf}(\text{ff},c)}^{l_1 l_2 l}(k) \\
\downarrow \\
\eta_{\text{mf}(\text{ff},c)}^{l_1 l_2 l}(r) \\
\downarrow \quad \text{RHNC (MSA) Abschlussbedingungen} \\
c_{\text{mf}(\text{ff},c),\text{out}}^{l_1 l_2 l}(r)
\end{array}$$

2.5 Interpretation der wichtigsten Fluktuationen

Betrachtet man ein Fluid im Volumen, so ist der Kondensationsübergang mit einer Divergenz der homogenen Dichtefluktuationen (der Kompressibilität) verknüpft.[1] Besitzt nun das Fluid neben sphärischen (Lennard-Jones-) Wechselwirkungen auch die anisotropen Wechselwirkungen eines Dipolpotenzials (d.h. der Fokus liegt auf einem Stockmayerfluid), so können zusätzlich auch noch Orientierungsfluktuationen auftreten. Das Stockmayerfluid besitzt somit, verglichen mit einem reinen Lennard-Jones Fluid, eine erhöhte Anzahl an Freiheitsgraden.[9, 14]

An den Stabilitätsgrenzen der homogenen und isotropen Phase des Stockmayerfluids werden verschiedene Fluktuationen instabil. Mit Kenntnis der Art der Instabilität lässt sich auf die Natur des auftretenden Phasenübergangs schließen. Wie können diese Instabilitäten identifiziert werden? Im Rahmen der Integralgleichungsmethode hat sich hierzu die von Chen *et al.* vorgeschlagene Stabilitätsanalyse[104, 105] bei der Untersuchung dipolarer Fluide im Volumen als leistungsfähig erwiesen.[14, 106] Die Idee der Stabilitätsanalyse ist die Untersuchung wellenzahlabhängiger Eigenwerte bzw. dazu inverser Fluktuationen.[13, 104, 105]

Erfährt das (Stockmayer-) Fluid eine Begrenzung durch eine ungeordnete Matrix, so ergeben sich neben den thermischen Fluktuationen (wie zum Beispiel die Divergenz der isothermen Kompressibilität) für eine gegebene Matrixkonfiguration auch Fluktuationen, die durch die Matrix hervorgerufen werden. Letztere werden im Folgenden als Unordnungsfluktuationen bezeichnet.

Aufbauend auf den Erfahrungen für das Stockmayerfluid im Volumen, werden hier nur die wichtigsten Fluktuationen der begrenzten Fluids betrachtet.

Die thermischen, räumlichen Fluktuationen einer Größe um ihren Mittelwert herum können mittels der Funktion G erfasst werden. Für ein *quenched-annealed* System nimmt die Funktion G folgende Form an[69]

$$G(\Theta, \Theta') \equiv \left[\left\langle \sum_i \sum_j \delta(\Theta - \Theta_i) \delta(\Theta' - \Theta_j) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \right] - \left[\left\langle \sum_i \delta(\Theta - \Theta_i) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \left\langle \sum_j \delta(\Theta' - \Theta_j) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \right] \quad (2.109)$$

wobei $\delta(\Theta - \Theta_i) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\omega - \omega_i)$.

Unter Verwendung der Definitionen von $h_{\text{ff}}(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega')$ [Gleichung (2.42)], $h_{\text{c}}(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega')$ [Gleichung (2.45)] und $h_{\text{b}}(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega')$ [Gleichung (2.46)] folgt:

$$G(\Theta, \Theta') = \frac{\rho}{4\pi} \delta(\bar{\mathbf{r}}) \delta(\omega - \omega') + \left(\frac{\rho}{4\pi} \right)^2 (h_{\text{ff}}(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega') - h_{\text{b}}(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega')), \quad (2.110)$$

$$= \frac{\rho}{4\pi} \delta(\bar{\mathbf{r}}) \delta(\omega - \omega') + \left(\frac{\rho}{4\pi} \right)^2 h_{\text{c}}(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega'), \quad (2.111)$$

wobei $\bar{\mathbf{r}} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$.

2.5.1 Thermische Fluktuationen der Teilchenanzahl

Die Fluktuationen der Teilchenanzahl werden durch die (reduzierte) isotherme Kompressibilität (χ_{T}) erfasst, welche für ein *quenched-annealed* System durch[69]:

$$\frac{\rho}{\beta} \chi_{\text{T}} = \frac{[\langle N_{\text{f}}^2 \rangle_{\{\mathbf{R}\}} - \langle N_{\text{f}} \rangle_{\{\mathbf{R}\}}^2]}{[\langle N_{\text{f}} \rangle_{\{\mathbf{R}\}}]} \quad (2.112)$$

definiert ist. Unter Verwendung von

$$[\langle N_{\text{f}} \rangle] = \int d\mathbf{r} d\omega \left[\left\langle \sum_i \delta(\Theta - \Theta_i) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \right], \quad (2.113a)$$

$$= V \rho, \quad (2.113b)$$

sowie

$$[\langle N_{\text{f}}^2 \rangle - \langle N_{\text{f}} \rangle^2] = \int d\mathbf{r} d\omega \int d\mathbf{r}' d\omega' \left[\left\langle \sum_i \sum_j \delta(\Theta - \Theta_i) \delta(\Theta' - \Theta_j) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \right] - \left[\left\langle \sum_i \delta(\Theta - \Theta_i) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \left\langle \sum_j \delta(\Theta' - \Theta_j) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \right], \quad (2.114a)$$

$$= \int d\mathbf{r} d\omega \int d\mathbf{r}' d\omega' G(\mathbf{r}, \omega, \mathbf{r}', \omega') \quad (2.114b)$$

lässt sich die isotherme Kompressibilität mit Hilfe der Gleichung (2.111) schließlich durch

$$\frac{\rho}{\beta} \chi_T = \frac{1}{V\rho} \int d\mathbf{r} d\omega d\mathbf{r}' d\omega' G(\mathbf{r}, \omega, \mathbf{r}', \omega') \quad (2.115a)$$

$$= 1 + \frac{\rho}{\sqrt{4\pi}} \tilde{h}_c^{000}(0) \quad (2.115b)$$

$$= [1 - \rho \tilde{c}_{0,c}^{00}(0)]^{-1} \quad (2.115c)$$

ausdrücken. Die letzte Gleichung folgt aus Gleichung (2.101) und der RSOZ Gleichung (2.106e). Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Matrizen $\tilde{\mathbf{H}}_{\chi=0,c}(0)$ und $\tilde{\mathbf{C}}_{\chi=0,c}(0)$ diagonal sind, da die Außerdiagonalelemente für $k \rightarrow 0$ aufgrund der Eigenschaften der Hankeltransformation verschwinden.

2.5.2 Thermische Fluktuationen des Gesamtdipolmoments

Durch die dielektrische Konstante ϵ werden Fluktuationen des Gesamtdipolmoments $\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$ (und somit die Fähigkeit des Fluids, auf ein externes Feld zu reagieren) erfasst. Für eine isotrope Phase des adsorbierten Fluids erwartet man, dass der Unordnungsmittelwert verschwindet, d.h. $[\langle \mathbf{M} \rangle_{\{\mathbf{R}\}}] = 0$. Zugleich ist es aber möglich, dass der thermische Mittelwert innerhalb einer Konfiguration nicht verschwindet: $\langle \mathbf{M} \rangle_{\{\mathbf{R}\}} \neq 0$. Für ein ungeordnetes System ist die dielektrische Konstante durch

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{4\pi\rho\beta}{9N_f} [\langle \mathbf{M} \cdot \mathbf{M} \rangle_{\{\mathbf{R}\}} - \langle \mathbf{M} \rangle_{\{\mathbf{R}\}} \cdot \langle \mathbf{M} \rangle_{\{\mathbf{R}\}}] \quad (2.116)$$

definiert[107], wobei $\mathbf{M} = \int d\mathbf{r} d\omega \sum_i \delta(\Theta - \Theta_i) \boldsymbol{\mu}(\omega)$ gilt. Der Vergleich mit den Gleichungen (2.109) und (2.111) führt zu

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{4\pi\rho\beta}{9N_f} \int d\mathbf{r} d\omega d\omega' \boldsymbol{\mu}(\omega_1) \cdot \boldsymbol{\mu}(\omega_2) G(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) \quad (2.117a)$$

$$= \frac{4\pi\rho\beta}{9N_f} \left[\left(\frac{\rho}{4\pi} \right)^2 \int d\mathbf{r} d\omega d\mathbf{r}' d\omega' h_c(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega') \boldsymbol{\mu}(\omega) \cdot \boldsymbol{\mu}(\omega') + \frac{\rho}{4\pi} \int d\mathbf{r} d\omega \boldsymbol{\mu}(\omega) \cdot \boldsymbol{\mu}(\omega) \right], \quad (2.117b)$$

$$= \frac{4\pi\rho\beta}{9N_f} \left[\left(\frac{\rho}{4\pi} \right)^2 V \int d\bar{\mathbf{r}} d\omega d\omega' h_c(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega') \boldsymbol{\mu}(\omega) \cdot \boldsymbol{\mu}(\omega') + \rho V \mu^2 \right]. \quad (2.117c)$$

Für die Entwicklung in Invarianten gilt allgemein $h_\gamma^{l_1 l_2 l}(r) = \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)} \int d\omega \int d\omega' h_\gamma(\mathbf{r}, \omega, \omega')$ mit $\gamma = \text{mm, mf, ff, c}$ und b.[2] Für die Untersuchung der thermischen Fluktuationen des Dipolmoments werden die Koeffizienten $l_1 = l_2 = 1, l = 0$ und $\gamma = \text{c}$ benötigt:[2]

$$h_c^{110}(r) = \frac{9\mu^2}{4\pi} \int d\omega \int d\omega' h_c(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega') \Phi^{110}, \quad (2.118)$$

mit

$$\Phi^{110} = -\sqrt{\frac{1}{12\pi}} \mathcal{P}_1(\cos(\omega, \omega')), \quad (2.119a)$$

$$= -\sqrt{\frac{1}{12\pi}} \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega) \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega'), \quad (2.119b)$$

wobei \mathcal{P}_1 ein Legendre-Polynom ist.[2] Eingesetzt in Gleichung (2.117c) ergibt sich schließlich

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{4\pi\beta\rho\mu^2}{9} \left(\frac{\rho}{(4\pi)^2} \int d\bar{\mathbf{r}} \frac{4\pi}{9} h_c^{110}(r) \mu^2 \left(-\sqrt{12\pi} \right) + 1 \right). \quad (2.120)$$

Mit $\tilde{h}_c^{110}(0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 h_c^{110}(r) = \int d\bar{\mathbf{r}} h_c^{110}(r)$ findet man für die dielektrischen Konstante schließlich:

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{4\pi\beta\rho\mu^2}{9} \left[1 - \frac{\rho}{3\sqrt{12\pi}} \tilde{h}_c^{110}(0) \right]. \quad (2.121)$$

An dieser Stelle sei auch noch die explizite Form von $h_c^{110}(r)$ gegeben, da sie später (Kapitel 3) wichtig zur Interpretation der gefundenen Beobachtungen ist:

$$h_c^{110}(r) = -3\sqrt{12\pi} \frac{1}{\rho^2} \left(\left[\left\langle \sum_i \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega_i) \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega_j) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \right] - \left[\left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega_i) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \left\langle \sum_j \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega_j) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \right] \right). \quad (2.122)$$

Gleichung 2.122 kann auch als „Messvorschrift“ zur Berechnung von $h_c^{110}(r)$ in Computersimulationen dienen.

Basierend auf Gleichung (2.121) und unter Verwendung der Gleichung (2.101) sowie der RSOZ Gleichung (2.106e) ist es möglich, die dielektrische Konstante auch mittels der direkten Korrelationsfunktion ausdrücken (siehe auch die entsprechende Herleitung für das Volumenmodell [14]):

$$\epsilon = \frac{1 - \rho/3 \tilde{c}_{0,c}^{11}(0)}{1 + \rho/3 \tilde{c}_{1,c}^{11}(0)}. \quad (2.123)$$

Beide Beschreibungen der dielektrischen Konstante des adsorbierten Stockmayerfluids [Gleichungen (2.121) und (2.123)] sind formal sowohl für polare als auch für nicht polare Matrizen gültig. Allerdings ist im letztgenannten Fall einer nicht polaren Matrix der Anteil der *connected* Korrelationsfunktion, der die dielektrische Konstante bestimmt, gleich dem entsprechenden Anteil der ff-Korrelationsfunktion, während im Fall einer polaren Matrix der entsprechende Anteil der *blocked* Korrelationsfunktion ungleich Null ist (vergleiche Abschnitt 2.5.4).

2.5.3 Thermische Fluktuationen der Dipolachsen

Das Ausmaß, in dem sich die Dipolachsen lokal ausrichten kann, durch die Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ beschrieben werden.[14, 107] $\chi^{(2)}$ ist durch matrixgemittelte, thermische Fluktuationen des Gesamtquadrupoltensors $\mathbf{Q} = \sum_i \mathbf{Q}_i$ definiert. Hierbei beschreibt

$$\mathbf{Q}_i = \frac{1}{2} (3 \hat{\boldsymbol{\mu}}_i \hat{\boldsymbol{\mu}}_i - \mathbf{1}) \quad (2.124)$$

die Orientierung der individuellen Dipolachsen im raumfesten Koordinatensystem. Die kartesischen Komponenten von \mathbf{Q}_i sind durch

$$(\mathbf{Q}_i)_{kl} = \frac{3}{2} \hat{\mu}_{i,k} \hat{\mu}_{i,l} - \frac{1}{2} \delta_{kl} \quad (2.125)$$

gegeben, d.h. \mathbf{Q}_i ist ein symmetrischer Tensor. Wie beim Gesamtdipoloment erwartet man für die isotrope Phase des *quenched-annealed* Systems, dass der Unordnungsmittelwert über die thermischen Fluktuationen des Gesamtquadrupoltensors verschwindet, d.h. $[\langle \sum_i \mathbf{Q}_i \rangle_{\{\mathbf{R}\}}] = 0$. Zugleich kann es aber sein, dass für der thermische Mittelwert $\langle \sum_i \mathbf{Q}_i \rangle_{\{\mathbf{R}\}}$ in bestimmten Konfigurationen nicht verschwindet.

Die Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ ist durch (Sp=Spur)

$$\chi^{(2)} = \frac{1}{N_f} \frac{2}{3} \sum_i \sum_j [\langle \text{Sp } \mathbf{Q}_i \mathbf{Q}_j \rangle_{\{\mathbf{R}\}} - \text{Sp } \langle \mathbf{Q}_i \rangle_{\{\mathbf{R}\}} \langle \mathbf{Q}_j \rangle_{\{\mathbf{R}\}}] \quad (2.126)$$

definiert. Um $\chi^{(2)}$ durch die Korrelationsfunktionen auszudrücken, werden die zwei folgenden Relationen verwendet:

$$\sum_i \mathbf{Q}_i = \int d\mathbf{r} d\omega \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\omega - \omega_i) \mathbf{Q}(\omega), \quad (2.127a)$$

$$\begin{aligned} \text{Sp} \sum_i \sum_j \mathbf{Q}_i \mathbf{Q}_j &= \int d\mathbf{r} d\omega d\mathbf{r}' d\omega' \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\omega - \omega_i) \\ &\quad \times \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \delta(\omega' - \omega_j) \text{Sp } \mathbf{Q}(\omega) \mathbf{Q}(\omega'). \end{aligned} \quad (2.127b)$$

Gleichung (2.126) nimmt somit die Form

$$\chi^{(2)} = \frac{1}{N_f} \frac{2}{3} \int d\mathbf{r} d\omega d\mathbf{r}' d\omega' G(\mathbf{r}, \omega, \mathbf{r}', \omega') \text{Sp } \mathbf{Q}(\omega) \mathbf{Q}(\omega') \quad (2.128)$$

an. Hierbei gilt, dass $\text{Sp } \mathbf{Q}_i \mathbf{Q}_j = 3/2 \mathcal{P}_2(\cos \gamma) = \sqrt{20\pi} \Phi^{220}(\omega_i, \omega_j)$, wobei γ der Winkel zwischen den Dipolausrichtungen ist, und dass \mathcal{P}_2 ein Legendre-Polynom ist.[2] Die Entwicklung in sphärische Invarianten ergibt schließlich

$$\begin{aligned} \chi^{(2)} &= \frac{1}{N_f} \frac{2}{3} \left(\left(\frac{\rho}{4\pi} \right)^2 V \int d\bar{\mathbf{r}} d\omega d\omega' h_c(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega') \sqrt{20\pi} \Phi^{220}(\omega_i, \omega_j) \right. \\ &\quad \left. + \rho V \frac{3}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.129a)$$

$$= 1 + \frac{\rho}{5\sqrt{20\pi}} \tilde{h}_c^{220}(0), \quad (2.129b)$$

wobei $\tilde{h}_c^{220}(0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 h_c^{220}(r)$. Die letzte Zeile lässt sich auch via der direkten Korrelationsfunktion ausdrücken. Hierbei gilt für die Relation zwischen raumfesten und *k*-frame Koeffizienten die Beziehung $1/(5\sqrt{20\pi}) \tilde{h}_c^{220}(0) = 1/5 \tilde{h}_{c,0}^{22}(0)$. Durch die RSOZ Gleichung (2.62e) gilt zudem $1 + \rho/5 \tilde{h}_{c,0}^{22}(0) = 1/(1 - \rho/5 \tilde{c}_{c,0}^{22}(0))$, so dass man schließlich

$$\chi^{(2)} = \left[1 - \frac{\rho}{5} \tilde{c}_{c,0}^{22}(0)\right]^{-1} \quad (2.130)$$

erhält.

In allen Ausdrücken für die thermischen Fluktuationen (2.115b), (2.121) und (2.129b) ist die Größe $\tilde{h}_c^{ll0}(0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 h_c^{ll0}(r)$ ($l = 0, 1, 2$) enthalten. Eine Divergenz der thermischen Fluktuationen impliziert somit die Entwicklung eines langreichweitigen Anteils der entsprechenden Korrelationsfunktion im Ortsraum.

2.5.4 Matrixinduzierte Fluktuationen

Matrixinduzierte Fluktuationen werden durch die *blocked* Korrelationsfunktion erfasst. Die Kombination aus Gleichung (2.46) und (2.111) ergibt folgende statistische Definition für das homogene und isotrope System[69]

$$\left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^2 h_b(\mathbf{r}, \omega, \omega') = \left[\left\langle \sum_i \delta(\Theta - \Theta_i) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \left\langle \sum_j \delta(\Theta' - \Theta_j) \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}} \right] - \left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^2, \quad (2.131)$$

Bei der Entwicklung der Gleichung (2.131) in sphärische Invarianten ist zu unterscheiden, ob eine HS Matrix oder eine DHS Matrix vorliegt. Untersucht man den Einfluss des DHS Matrix, so ergibt sich, analog zu Gleichung (2.118), $h_b^{110}(r)$ zu:

$$h_b^{110}(r) = -\frac{9}{4\pi} \sqrt{\frac{1}{12\pi}} \int d\omega \int d\omega' h_b(\bar{\mathbf{r}}, \omega, \omega') \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega) \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega'). \quad (2.132)$$

Mit Gleichung (2.131) und der Überlegung, dass im isotropen Fall $\int d\omega \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega) \int d\omega' \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega') = 0$ gilt

$$h_b^{110}(r) = -3\sqrt{12\pi} \frac{1}{\rho^2} \left[\left\langle \int d\omega \sum_i \delta(\Theta - \Theta_i) \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega) \right\rangle \left\langle \int d\omega' \sum_j \delta(\Theta' - \Theta_j) \hat{\boldsymbol{\mu}}(\omega') \right\rangle \right]. \quad (2.133)$$

Mit $\int dx \delta(x - a) f(x) = f(a)$ folgt schließlich

$$h_b^{110}(r) = -3\sqrt{12\pi} \frac{1}{\rho^2} \left[\left\langle \sum_i \hat{\boldsymbol{\mu}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \left\langle \sum_j \hat{\boldsymbol{\mu}}_j \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \right]. \quad (2.134)$$

Hieraus folgt, dass $h_b^{110}(r)$ Korrelationen zwischen lokalen Fluiddipolmomenten $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \langle \sum_i \hat{\boldsymbol{\mu}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rangle$, welche durch die Dipolfelder der Matrixteilchen induziert werden, misst. Zu beachten ist dabei, dass diese (lokalen) Dipolmomente nur innerhalb einer speziellen Matrixkonfiguration existieren. Die Unordnungsmittelung $[\mathbf{M}(\mathbf{r})]$ muss Null sein im global isotropen Zustand. Für das absorbierte Fluid werden die Größe und Reichweite der Korrelationen zwischen diesen induzierten Dipolmomente durch die Größe $\sigma_d^{(1)}$ gemessen:

$$\sigma_d^{(1)} = \frac{1}{N_f} [\langle \mathbf{M} \rangle_{\{\mathbf{R}\}} \cdot \langle \mathbf{M} \rangle_{\{\mathbf{R}\}}] \quad (2.135a)$$

$$= -\frac{\rho}{3\sqrt{12}\pi} \tilde{h}_b^{110}(0), \quad (2.135b)$$

wobei $\tilde{h}_b^{110}(0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 h_b^{110}(r)$.

Betrachtet man eine HS Matrix, so erwartet man, obwohl das mf-Wechselwirkungspotenzial selbst rein repulsiv ist, dass die *blocked* Korrelationsfunktion aufgrund der Aufspaltung $h_b(12) = h_{ff}(12) - h_c(12)$ auch eine Winkelabhängigkeit besitzt. Als Folge treten matrixinduzierter Orientierungsfluktuationen auf. Aus den Gleichungen (2.106c) und (2.106e) lässt sich ableiten, dass die mf-Koeffizienten (mit $\chi = 0$ und einem geraden Wert für l_i , der ungleich Null ist) *blocked* Koeffizienten $h_{b,\chi}^{l_1 l_2}(k)$ mit $\chi = 0$ und geraden $(l_1 l_2)$ erzeugen. Die anderen Koeffizienten mit $\chi \neq 0$ und ungeraden $(l_1 l_2)$ entkoppeln und sie sind daher nur dann ungleich Null, wenn die entsprechenden c_b -Koeffizienten ebenfalls ungleich Null sind. Doch dies im für die gegebene HS Matrix nicht der Fall. Überträgt man diese Überlegungen auf den Ortsraum, so findet man, dass die Orientierungsabhängigkeit von $h_b(\mathbf{r}, \omega, \omega')$ durch die Koeffizienten $h_b^{202}(r)$, $h_b^{022}(r)$ und $h_b^{22l}(r)$ ($l = 0, 2, 4$) gegeben ist.⁷

Betrachtet man die Koeffizienten $(l_1 l_2 l) = (220)$, so ergibt sich für $h_b^{220}(r)$ unter Verwendung der Gleichung (2.131) mit der entsprechenden Entwicklung in Invarianten:

$$h_b^{220}(r) = \left(\frac{5}{4\pi} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \left[\text{Sp} \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{Q}_i \right\rangle \left\langle \sum_j \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \mathbf{Q}_j \right\rangle \right]. \quad (2.136)$$

Durch $h_b^{220}(r)$ werden nun (thermische gemittelte) Korrelationen zwischen den lokalen Tensoren $\bar{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}) \equiv \langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{Q}_i \rangle$ gemessen, wobei wiederum für den global isotropen Zustand $[\bar{\mathbf{Q}}(\mathbf{r})] = 0$ gilt. Das Erscheinen von $\bar{\mathbf{Q}}(\mathbf{r})$ mit Werten ungleich Null innerhalb einer speziellen Matrixkonfiguration kann als Konsequenz der anisotropen Natur des Dipolpotenzials (mit der Bevorzugung der „Kopf-Schwanz“ Konfiguration) verstanden werden. Cluster von eingefrorenen HS Matrixteilchen können lokal eine Achse ausbilden, an der sich dann benachbarte dipolare (Fluid-) Teilchen ausrichten können, d.h. eine

⁷Der rein repulsive und nicht winkelabhängige Einfluss wird durch den Koeffizienten $h_b^{000}(r)$ erfasst. Dieser wird aber nicht weitergehend betrachtet.

parallele oder antiparallele Anordnung annehmen. Darüber hinaus wird eine, an einer bestimmten Position bevorzugte Achse, die Ausrichtung weiterer Dipolachsen beeinflussen. Die Größe $\sigma_d^{(2)}$ misst die Größe und Reichweite dieser Korrelationen:

$$\sigma_d^{(2)} = \frac{1}{N_f} \frac{2}{3} \left[\text{Sp} \left\langle \sum_i \mathbf{Q}_i \right\rangle \left\langle \sum_j \mathbf{Q}_j \right\rangle \right] \quad (2.137a)$$

$$= \frac{\rho}{5\sqrt{20\pi}} \tilde{h}_b^{220}(0), \quad (2.137b)$$

wobei $\tilde{h}_b^{220}(0) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 h_b^{220}(r)$.

2.6 Chemisches Potenzial des adsorbierten Fluids

Das (reduzierte) chemische Potenzial eines *quenched-annealed* Systems lässt sich folgendermaßen aufteilen:

$$\beta\mu_{\text{chem}} = \beta\mu_{\text{chem}}^{\text{id}} + \beta\mu_{\text{chem,HS}}^{\text{ex}} + \Delta\beta\mu_{\text{chem}}^{\text{ex}}, \quad (2.138)$$

mit $\beta\mu_{\text{chem}}^{\text{id}} = \ln \frac{\rho}{4\pi}$ als Anteil des Idealen Gases (wobei Beiträge der thermischen de Broglie Wellenlänge vernachlässigt werden), $\beta\mu_{\text{chem,HS}}^{\text{ex}}$ ist der Wechselwirkungsbeitrag eines HS Referenzsystems. Dieser Wechselwirkungsbeitrag eines HS Referenzsystems ist durch numerische Integration der entsprechenden Kompressibilitätsgleichung[69, 108] zugänglich:

$$\beta\mu_{\text{chem,HS}}^{\text{ex}}(\rho) = \beta\mu_{\text{chem,HS}}^{\text{ex}}(\rho = 0) - \int_0^\rho d\rho' \tilde{c}_c^{\text{HS}}(k = 0; \rho'). \quad (2.139)$$

Hierbei ist die Integrationskonstante gleich dem Carnahan-Starling Ausdruck für den Wechselwirkungsbeitrag des chemischen Potentials harter Kugeln[109] bei einer Packungsdichte von $\eta_m = (\pi/6)\rho_m\sigma^3$, d.h.

$$\beta\mu_{\text{chem,HS}}^{\text{ex}}(\rho = 0) = \frac{8\eta_m - 9\eta_m^2 + 3\eta_m^3}{(1 - \eta_m)^3}. \quad (2.140)$$

$\Delta\beta\mu_{\text{chem}}^{\text{ex}}$ beinhaltet die Beträge sowohl von Fluid-Fluid als auch von Matrix-Fluid Wechselwirkungen. Basierend auf der Relation[69] $\beta\mu_{\text{chem}} = \lim_{n \rightarrow 0} \beta\mu_{\text{chem}}^{\text{rep}}$ kann $\Delta\beta\mu_{\text{chem}}^{\text{ex}}$ evaluiert werden, indem zunächst der entsprechende Beitrag zum chemischen Potenzial $\beta\mu_\zeta^{\text{rep}}$ einer *replica* Komponente ($\zeta = 1, \dots, n$) im replizierten System betrachtet und anschließend die Grenzwertbetrachtung $n \rightarrow 0$ durchgeführt wird. Gemäß Chen *et al.*[110] ergibt sich der RHNC Ausdruck für den Wechselwirkungsbeitrag des chemischen Potentials (ohne den Referenzanteil) der Komponente ζ zu:

$$\begin{aligned} \Delta\beta\mu_{\zeta,\text{chem}}^{\text{ex}} &= \sum_\alpha \frac{\rho_\alpha}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r} d\omega_1 d\omega_2 F_{\alpha\zeta} \\ &\quad - \sum_\alpha \sum_\beta \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r} d\omega_1 d\omega_2 D_{\alpha\beta\zeta}, \end{aligned} \quad (2.141)$$

wobei \sum_α und \sum_β die Summen über alle Komponenten der Mischung sind. Die Funktionen $F_{\alpha\zeta}$ und $D_{\alpha\beta\zeta}$ sind definiert als

$$F_{\alpha\zeta} = \frac{1}{2} \left((h_{\alpha\zeta})^2 - (h_{\alpha\zeta}^{\text{HS}})^2 - h_{\alpha\zeta} c_{\alpha\zeta} + h_{\alpha\zeta}^{\text{HS}} c_{\alpha\zeta}^{\text{HS}} \right) - c_{\alpha\zeta} + c_{\alpha\zeta}^{\text{HS}}, \quad (2.142a)$$

$$D_{\alpha\beta\zeta} = (h_{\alpha\beta} - h_{\alpha\beta}^{\text{HS}}) \frac{\partial B_{\alpha\beta}^{\text{HS}}}{\partial \rho_\zeta}. \quad (2.142b)$$

Die Anwendung von Gleichung (2.141) auf das *quenched-annealed* System liefert nun $\Delta\beta\mu_{\zeta,\text{chem}}^{\text{ex,rep}}$ für eine Kopie eines Fluidteilchens innerhalb des replizierten Systems (vergleiche Abschnitt 2.2.1). Unter der Annahme, dass keine *replica*-Symmetriebrechung auftritt, erhält man schließlich für den gesamten Ausdruck von $\Delta\beta\mu_{\zeta,\text{chem}}^{\text{ex,rep}}$:

$$\begin{aligned} \Delta\beta\mu_{\zeta,\text{chem}}^{\text{ex,rep}} &= \frac{\rho_m}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r} d\omega_1 d\omega_2 F_{\text{mf}} \\ &+ \frac{\rho}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r} d\omega_1 d\omega_2 F_{\text{ff}} \\ &+ (n-1) \frac{\rho}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r} d\omega_1 d\omega_2 F_{\text{b}} \\ &- \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_m}{4\pi} \right)^2 \int d\mathbf{r} d\omega_1 d\omega_2 (h_{\text{mm}} - h_{\text{mm}}^{\text{HS}}) \frac{\partial B_{\text{mm}}^{\text{HS}}}{\partial \rho_m} \\ &- n \frac{\rho_m \rho}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r} d\omega_1 d\omega_2 (h_{\text{mf}} - h_{\text{mf}}^{\text{HS}}) \frac{\partial B_{\text{mf}}^{\text{HS}}}{\partial \rho} \\ &- \frac{1}{2} n \left(\frac{\rho}{4\pi} \right)^2 \int d\mathbf{r} d\omega_1 d\omega_2 (h_{\text{ff}} - h_{\text{ff}}^{\text{HS}}) \frac{\partial B_{\text{ff}}^{\text{HS}}}{\partial \rho} \\ &- n(n-1) \left(\frac{\rho}{4\pi} \right)^2 \int d\mathbf{r} d\omega_1 d\omega_2 (h_{\text{b}} - h_{\text{b}}^{\text{HS}}) \frac{\partial B_{\text{b}}^{\text{HS}}}{\partial \rho}. \end{aligned} \quad (2.143)$$

Im Grenzwert $n \rightarrow 0$ (für den gilt $h_{\text{mm}} - h_{\text{mm}}^{\text{HS}} = 0$) fallen die letzten drei Terme weg. Schließlich geht im Grenzwert $\Delta\beta\mu_{\zeta,\text{chem}}^{\text{ex,rep}}$ in $\Delta\beta\mu_{\text{chem}}^{\text{ex}}$ über:

$$\Delta\beta\mu_{\text{chem}}^{\text{ex}} = \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} d\omega_1 d\omega_2 (\rho_m F_{\text{mf}} + \rho F_{\text{ff}} - \rho F_{\text{b}}), \quad (2.144)$$

mit

$$F_{\text{mf}} = \frac{1}{2} \left((h_{\text{mf}})^2 - h_{\text{mf}} c_{\text{mf}} - (h_{\text{mf}}^{\text{HS}})^2 - h_{\text{mf}}^{\text{HS}} c_{\text{mf}}^{\text{HS}} \right) - c_{\text{mf}} + c_{\text{mf}}^{\text{HS}}, \quad (2.145)$$

$$F_{\text{ff}} = \frac{1}{2} \left((h_{\text{ff}})^2 - h_{\text{ff}} c_{\text{ff}} - (h_{\text{ff}}^{\text{HS}})^2 - h_{\text{ff}}^{\text{HS}} c_{\text{ff}}^{\text{HS}} \right) - c_{\text{ff}} + c_{\text{ff}}^{\text{HS}}. \quad (2.146)$$

Zur Definition von F_{b} wird ausgenutzt, dass *blocked* Korrelationen in der reinen HNC Abschlussbedingung berechnet werden, womit für F_{b} folgt [Gleichung (2.71)]:

$$F_{\text{b}} = \frac{1}{2} \left((h_{\text{b}})^2 - h_{\text{b}} c_{\text{b}} \right) - c_{\text{b}}. \quad (2.147)$$

Eine numerisch Behandlung des Ausdrucks für $\Delta\beta\mu_{\text{chem}}^{\text{ex}}$ ergibt sich aus der Entwicklung aller Korrelationsfunktionen in sphärische Invarianten. Unter Benutzung des Parseval Theorems⁸ wird der Integrand vom Ortsraum in den \mathbf{k} -frame transferiert. Man erhält schließlich

$$\begin{aligned} \Delta\beta\mu_{\text{chem}}^{\text{ex}} = & \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \left\{ \rho_m \sum_{\chi} \text{Sp} \left[\widetilde{\mathbf{H}}_{\text{mf}}(k) \left(\widetilde{\mathbf{H}}_{\text{mf}}(k) \right. \right. \right. \\ & \left. \left. - \widetilde{\mathbf{C}}_{\text{mf}}(k) \right) \right] - \rho_m \left[\left(\tilde{h}_{\text{mf}}^{\text{HS}}(k) \right)^2 - \tilde{h}_{\text{mf}}^{\text{HS}}(k) \tilde{c}_{\text{mf}}^{\text{HS}}(k) \right] \\ & + \rho \sum_{\chi} \text{Sp} \left[\widetilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{ff}}(k) \left(\widetilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{ff}}(k) - \widetilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{ff}}(k) \right) \right] \\ & - \rho \sum_{\chi} \text{Sp} \left[\widetilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{b}}(k) \left(\widetilde{\mathbf{H}}_{\chi,\text{b}}(k) - \widetilde{\mathbf{C}}_{\chi,\text{b}}(k) \right) \right] \\ & \left. - \rho \left[\left(\tilde{h}_{\text{ff}}^{\text{HS}}(k) \right)^2 - \tilde{h}_{\text{ff}}^{\text{HS}}(k) \tilde{c}_{\text{ff}}^{\text{HS}}(k) \right] \right\} \\ & - \rho \left(\tilde{c}_{0,\text{c}}^{00}(0) - \tilde{c}_{\text{ff}}^{\text{HS}}(0) \right) - \rho_m \left(\tilde{c}_{0,\text{mf}}^{00}(0) - \tilde{c}_{\text{mf}}^{\text{HS}}(0) \right), \quad (2.148) \end{aligned}$$

wobei $\text{Sp}[\dots]$ die Spur der Matrizen (bzw. des Produkts selbiger) aus den Gleichungen (2.106a) bis (2.106e) ist und $\tilde{c}_{0,\text{c}(\text{mf})}^{00}(0) = \tilde{c}_{\text{c}(\text{mf})}^{000}(0)/\sqrt{4\pi} = \sqrt{4\pi} \int_0^\infty dr r^2 c_{\text{c}(\text{mf})}^{000}(r)$. Besteht die Matrix aus nichtpolaren harten Kugeln, dann geht der erste Integrand in Gleichung (2.148) in den Vektor $\tilde{\mathbf{h}}_{\text{mf}}(k)$ über [Gleichung (2.107)].

⁸Parseval Theorem: $\int d\mathbf{r} f(\mathbf{r})g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \tilde{f}(\mathbf{k})\tilde{g}(\mathbf{k})$.

3. Ergebnisse (unregelmäßige Begrenzung)

Im Folgenden wird ein Stockmayerfluid in Anwesenheit einer unregelmäßige, räumlichen Begrenzung betrachtet. Dies ist einer experimentellen Situation, in der ein molekulares, polares Fluid in einer Silica-Matrix adsorbiert ist, nachempfunden.

Bereits für einfache molekulare Fluide wie Helium oder Stickstoff, die in einer Silica-Matrix adsorbiert sind, wird experimentell eine interessante Verschiebung des kritischen Punkts des Kondensationsübergangs zu kleineren Temperaturen relativ zum Fluid im Volumen gefunden.[48, 49, 111] Diese Absenkung der kritischen Temperatur geht einher mit einer Verschiebung der kritischen Dichte hin zu größeren Werten sowie einer Einengung der gesamten Koexistenzkurve.[48, 49, 111] Neben den einfachen molekularen Fluiden sind komplexere Wechselwirkungen, wie sie insbesondere durch die in der Natur häufig vorkommenden dipolaren Wechselwirkungen erzeugt werden, von Interesse.

Bereits für ein dipolares Fluid im Volumen findet man ein umfangreiches Phasenverhalten. Wie wird nun das Verhalten eines dipolaren Fluids (welches in dieser Arbeit als Stockmayerfluid modelliert wird) nun durch eine unregelmäßige Begrenzung beeinflusst? Zur Beantwortung dieser Frage werden die RSOZ Gleichungen (2.62a) bis (2.62e) in Kombination mit der RHNC-Abschlussbedingung (2.70)] gelöst.

Im Folgenden werden verschiedene Modelle für das unregelmäßige Material angenommen: In Abschnitt 3.2 betrachtet man eine Harte-Kugel-Matrix (HS Matrix) sowie eine Harte-Kugel-Matrix mit zusätzlicher isotroper Matrix-Fluid (mf) Wechselwirkung. siehe Gleichung (2.78). Anschließend wird in Abschnitt 3.3 der Einfluss einer dipolaren Harte-Kugel-Matrix (DHS Matrix) auf das Phasenverhalten des Stockmayerfluids untersucht. Abschließend (Abschnitt 3.4) wird der Frage nachgegangen, wie leistungsfähig ist, in diesem Kontext, ein winkelmitteltes Dipolpotenzial? Die Motivation in der letztgenannten Untersuchung liegt darin, dass der numerische Aufwand für das winkelmittel-

telte Potenzial deutlich geringer als für das volle Dipolpotenzial ist. Bei gleichem Aufwand kann also ein größerer Satz an Parametern für das winkelgemittelte Potenzial berechnet werden.

Doch zunächst wird als Referenz das Phasenverhalten des Volumenmodells vorgestellt, um hinterher den Einfluss der verschiedenen Matrizen zu untersuchen. Die reduzierte Temperatur ist durch $T^* = k_B T \sigma^3 / \mu^2$ definiert; k_B ist die Boltzmannkonstante, σ entspricht dem Teilchendurchmesser und μ ist das Dipolmoment der Teilchen. Die in dieser Arbeit verwendeten Stockmayerfluide sind durch die reduzierte Dichte $\rho^* = \rho \sigma^3$ und den Parameter $m^{*2} = \mu^2 / (\epsilon_0 \sigma^3)$ spezifiziert. m^{*2} kontrolliert dabei das Verhältnis der dipolaren zur attraktiven Fluid-Fluid (ff) Wechselwirkungen. Für polare, molekulare Fluide werden m^{*2} -Werte bzw. m^* -Werte¹ bis ≈ 2 gefunden:[112] Größere m^* -Werte weisen insbesondere Verbindungen auf, die eine stickstoffhaltige Funktionalität besitzen wie z.B. Nitrile (Acrylnitril CH_2CHCN , $m^* = 2.132$) oder Nitroverbindungen (Nitromethan CH_3NO_2 , $m^* = 1.967$), während, zum Beispiel, Chloroform (CHCl_3 , $m^* = 1.19$) dem kleineren m^* -Wert des im späteren Teil dieser Arbeit (Abschnitt 3.4) untersuchten Fluids nahe kommt.

Für die untersuchten Stockmayerfluide wird $m^{*2} = 4.0$ gesetzt. Dieser Wert von m^{*2} impliziert, dass die Dipol-Dipol-Attraktion (in einer antiparallelen seitlichen Anordnung sich berührender Kugeln) viermal größer als die Lennard-Jones Attraktion ist.

3.1 Hintergrund: Das Volumenmodell

Für das Volumenmodell eines Stockmayerfluids liegen bereits Erkenntnisse über dessen Phasenverhalten sowohl aus Simulationen[114, 115, 116, 117] und Dichtefunktionalrechnungen[9] als auch aus Untersuchungen via Integralgleichungsmethoden (RHNC) vor. [14, 13] Die Ergebnisse und Vorhersagen der verschiedenen Methoden sind in (sehr) guter Übereinstimmung. Die Integralgleichungsmethode, wie sie in Abschnitt 2.2 eingeführt wurde, beschreibt die homogene, isotrope Hochtemperaturphase. Die numerische Lösung der Integralgleichungen bricht bei niedrigen Temperaturen $T_n^*(\rho^*)$ zusammen. Wird nun der gesamte Dichtebereich von $\rho^* = 0.01$ bis $\rho^* = 0.7$ untersucht, so ergibt sich im T^* - ρ^* -Diagramm (Abbildung 3.1) eine Stabilitätslinie, die im Bereich kleinerer bis mittlerer Dichte ($\rho^* \leq 0.6$) einen „Hügel“ aufweist. Via einer Analyse der auftretenden Fluktuationen kann gezeigt werden, dass der Hügel der Stabilitätslinie der Spinodale des Kondensationsübergangs vom isotropen Fluid zur isotropen Flüssigkeit entspricht:[14] Bei der Annäherung an die Spinodale aus der Hochtemperaturphase heraus (d.h. in der Nähe von T_n^*), zeigt sich eine charakterische Divergenz der isothermen

¹Für die hier zitierten Beispiele sei auf die in der Originalarbeit[112] verwendeten m^* -Werte und nicht deren quadratische Form zurückgegriffen.

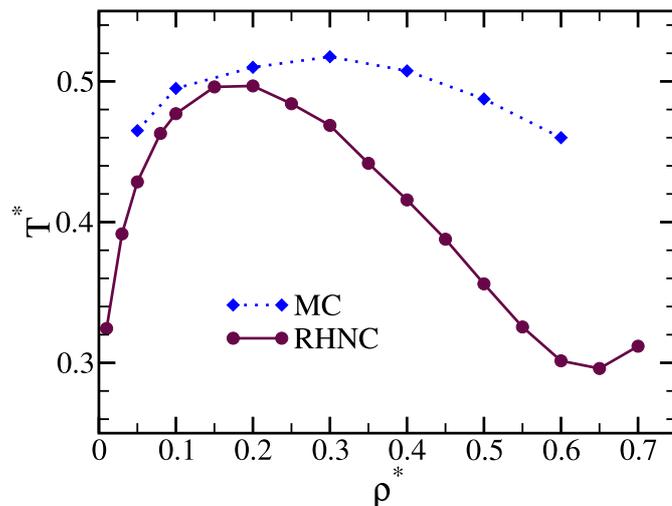


Abbildung 3.1: Stabilitätsgrenze der homogenen, isotropen Phase des Stockmayerfluids (Volumenmodell) mit $m^{*2} = 4.0$, wie sie sich durch Integralgleichungsansatzes (RHNC)[14] ergeben. Weiterhin ist die Koexistenzkurve, wie sie sich aus Monte-Carlo Simulationen (MC) ergibt[113], gezeigt. Zur Verdeutlichung sind die einzelnen Datenpunkte mittels einer Kurve verbunden.

Kompressibilität χ_T^* [vergleiche Gleichung (2.115)]. Die Ausbildung kettenartiger Strukturen, wie sie für reine DHS Fluide im Bereich tiefer Temperaturen und kleiner bis mittlerer Dichten beobachtet wird[118, 119, 120, 121, 122], wird durch die isotrope Lennard-Jones Attraktion im Stockmayerpotenzial unterdrückt.[14] Somit kann im Folgenden davon ausgegangen werden, dass auch für die unregelmäßig begrenzten Stockmayerfluide diese Kettenbildung nicht auftritt. Die RHNC Vorhersage für den kritischen Punkt, welcher im Maximum der Stabilitätskurve platziert ist, zeigt gute Übereinstimmung mit Simulationsergebnissen[113], wobei die vorhergesagten kritischen Temperaturen in besserer Übereinstimmung als die vorhergesagten kritischen Dichten sind. Die Ergebnisse beider Methoden sind in Abbildung 3.1 eingezeichnet.

Im Bereich größerer Fluidichte ($\rho^* > 0.65$) ersieht man aus Abbildung 3.1 einen starken Anstieg der Stabilitätslinie (für die Integralgleichungstheorie in Kombination mit der RHNC Abschlussbedingung), d.h. mit steigender Fluidichte finden sich wieder höhere Temperaturen für den Phasenübergang. Bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze durch Absenken der Temperatur beobachtet man ein Divergenz der dielektrischen Konstante [vergleiche Gleichung (2.116)], was charakteristisch für den Übergang in eine ferroelektrische (Flüssigkeits-) Phase ist.[9, 10, 11, 12, 13] Bezüglich des Auftretens ei-

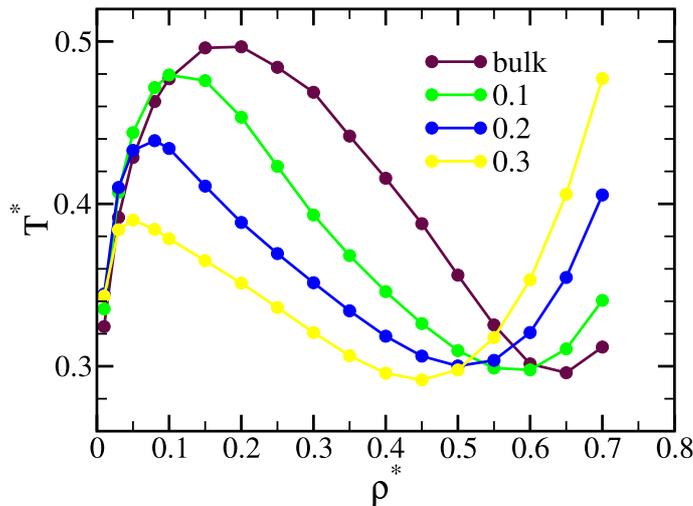


Abbildung 3.2: Stabilitätsgrenzen der homogenen, isotropen Phase des Stockmayerfluids in Gegenwart verschieden dichter HS Matrizen (die Kurven sind entsprechend der Matrixdichte gekennzeichnet). Als Referenz ist auch die Volumenkurve, welche als *bulk* bezeichnet wird, aus Abbildung 3.1 eingetragen.

nes ferroelektrischen Übergangs zeigen sich qualitativ gute Übereinstimmungen zwischen Simulationsdaten[114] und den Daten der Integralgleichungstheorie.[14]

3.2 Harte-Kugel-Matrix

Wenn das Stockmayerfluid durch eine poröse HS Matrix begrenzt wird, entsteht eine mf-Wechselwirkung entsprechend der Gleichung (2.75). Abbildung 3.2 zeigt die Stabilitätsgrenzen des Stockmayerfluids, das in verschieden dichten HS Matrizen ($\rho_m^* = 0.1, 0.2$ und 0.3) absorbiert ist. Man findet, dass die Form der Stabilitätsgrenzen relativ zur Volumenkurve unverändert erhalten bleibt, wenn die Matrizen eingeführt werden. Dies suggeriert, dass sowohl der Kondensationsübergang als auch der ferroelektrische Übergang in Gegenwart der HS Matrix weiter existieren. Im Folgenden wird zunächst der Bereich kleinerer bis mittlerer Fluiddichte, also der Bereich des Kondensationsübergangs, untersucht, bevor das Verhalten eines adsorbierten Fluids mit hoher Dichte diskutiert wird.

3.2.1 Kleinere bis mittlere Fluiddichte

Der Kondensationsübergang des Stockmayerfluids im Volumen ist gekennzeichnet durch eine Divergenz der isothermen Kompressibilität χ_T^* (bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze). Bleibt die Divergenz der isothermen Kompressibilität auch erhalten, wenn

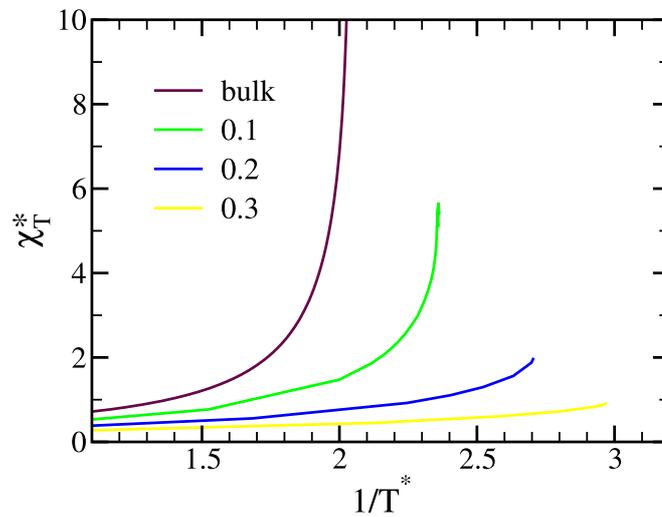


Abbildung 3.3: Verhalten der isothermen Kompressibilität χ_T^* bei Annäherung an die Stabilitätsgrenzen der homogenen, isotropen Phase des Stockmayerfluids mit $m^{*2} = 4.0$ bei einer Fluidichte von $\rho^* = 0.25$. Die Dichte der jeweilig eingrenzenden HS Matrix ist in der Legende verzeichnet.

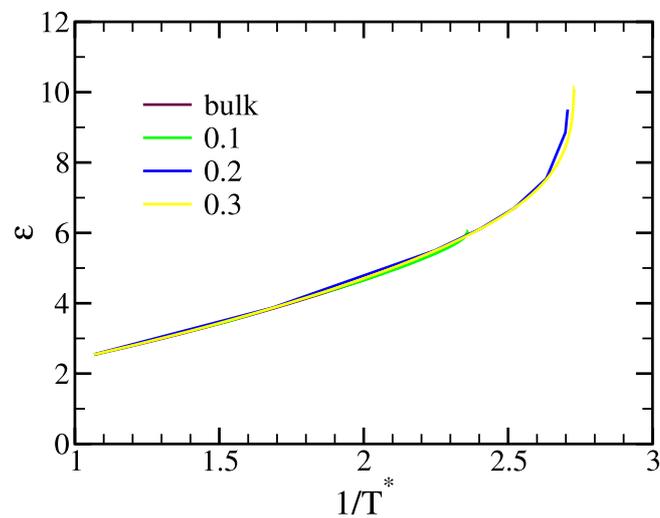


Abbildung 3.4: Verhalten der dielektrischen Konstante ϵ bei Annäherung an die Stabilitätsgrenzen der homogenen, isotropen Phase des Stockmayerfluids mit $m^{*2} = 4.0$ bei einer (geringen) Fluidichte von $\rho^* = 0.25$. Die Legende entspricht der aus Abbildung 3.3.

eine HS Matrix das Fluid begrenzt? In Abbildung 3.3 ist das Verhalten der isothermen Kompressibilität für das Volumenmodell und für die adsorbierten Stockmayerfluide bei einer festen Fluidichte von $\rho^* = 0.25$ gezeigt. Diese Fluidichte liegt für alle Systeme auf der Flüssigkeitsseite der Stabilitätsgrenze. Aus der Abbildung 3.3 ist die starke Abhängigkeit der isothermen Kompressibilität von der Matrixdichte ersichtlich. Für die kleinste untersuchte Matrixdichte $\rho_m^* = 0.1$ zeigt die isotherme Kompressibilität, analog dem Volumenmodell, eine deutliche Divergenz, wodurch der auftretenden Übergang als Kondensationsübergang gekennzeichnet wird. Für $\rho_m^* = 0.2$ sind die Ergebnisse weniger eindeutig und für $\rho_m^* = 0.3$ ist der Anstieg der isothermen Kompressibilität so schwach ausgebildet, dass die Existenz eines Kondensationsübergangs sehr fragwürdig erscheint.

Neben der thermischen Fluktuation der Teilchenanzahl sind für das Stockmayerfluid thermische Fluktuationen des Gesamtdipolmoments, welche durch die dielektrische Konstante erfasst werden (siehe Abschnitt 2.5.2), von Bedeutung. Um zu überprüfen, ob auch diese Orientierungsfluktuationen auftreten, wird das Verhalten der dielektrischen Konstante ϵ bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze untersucht. Wie Abbildung 3.4 zeigt, findet man nur ein sehr schwaches Anwachsen der dielektrischen Konstante ϵ auf relativ kleine Werte beim Abkühlen des adsorbierten Stockmayerfluids sowie des entsprechenden Volumenmodells ($\rho^* = 0.25$). Somit können Orientierungsfluktuationen in diesem Bereich der Fluidichte vernachlässigt werden.

Adsorptionsisotherme

Es bleibt die Frage bestehen, ob für die dichteren Matrizen ein Kondensationsübergang auftritt? Um zusätzliche Informationen zu gewinnen, werden die Adsorptionsisothermen des Stockmayerfluids untersucht. Eine charakterische Isotherme für jede Matrixdichte ist in Abbildung 3.5 gezeigt, wobei jeweils unterkritischen Temperaturen gewählt werden (d.h. Temperaturen unter dem Maximum der jeweiligen Stabilitätslinie in Abbildung 3.2). Die Aussparung in den Kurven resultiert aus dem Dichtebereich innerhalb der Spinodalen, wo die RHNC Gleichungen nicht konvergieren. Werden die Gas- und Flüssigkeitszweige betrachtet, so fällt auf, dass für $\rho_m^* = 0.1$ diese beiden Zweige nahezu überlappen. Die berechnete Isotherme für $\rho_m^* = 0.1$ korrespondiert somit mit der gefundenen Divergenz der isothermen Kompressibilität (siehe Abbildung 3.3) derart, dass beide Beobachtungen einen Kondensationsübergang indizieren. Für die Isothermen der beiden dichteren Matrizen beobachtet man, dass mit zunehmender Matrixdichte die Endpunkte der Gaszweige und die Anfangspunkte der Flüssigkeitszweige bei immer unterschiedlicheren chemischen Potenzialen liegen (d.h. sie entfernen sich immer weiter voneinander). Diese Beobachtung für die beiden dichteren Matrizen stimmt mit dem schwach ausgeprägten Anstieg der Kompressibilität (bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze) darin überein, dass die Natur der auftretenden Instabilität der Hochtemperaturphase des Stockmayerfluids unklar bleibt. Allerdings bleibt auch unklar, welchen

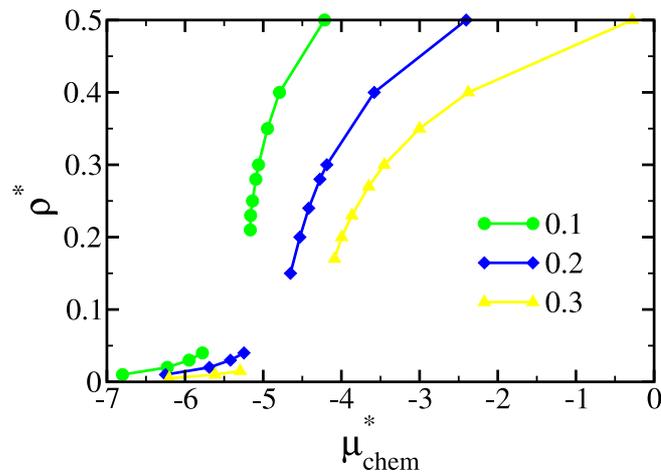


Abbildung 3.5: Unterkritische Adsorptionsisotherme für die Parameterkombinationen $(\rho_m^*, T^*) = (0.1, 0.45)$, $(0.2, 0.43)$ und $(0.3, 0.36)$.

Einfluss die Anwendung der (genäherten) RHNC-Abschlussbedingung auf diese Beobachtung hat.

Diese Ergebnisse gehen einher mit aktuellen (*lattice-gas*) Studien über die Kondensation von (einfacherer) Fluiden, die in ungeordneten, porösen Materialien[56, 61, 63, 123, 124, 125] eingeschlossener sind. Diese Untersuchungen zeigen, dass in dichten porösen Materialien Hysterese selbst bei Abwesenheit eines darunterliegenden Gleichgewichtsphasenübergang auftreten kann. Eine eingehende Untersuchung dieses Phänomens mittels des *replica* Ansatzes ist nicht möglich, da die essentielle Information über das Phasenverhalten in einer speziellen Matrixkonfiguration durch die Unordnungsmittelung verloren geht.[124]

Der Fokus liegt nun bei einer Begrenzung durch eine HS Matrix mit der Dichte $\rho_m^* = 0.1$, da für diese HS Matrixdichte unseren Ergebnissen zufolge die Existenz des Kondensationsübergangs unzweideutig ist. Das Maximum der Spinodale repräsentiert den kritischen Punkt (Abbildung 3.2). Der Vergleich mit dem Volumenmodell zeigt eine simultane Verschiebung des kritischen Punkts hin zu kleineren Temperaturen und kleineren Dichten durch die Anwesenheit der Matrix. Diese Verschiebung ist in Übereinstimmung mit früheren Integralgleichungsstudien[72, 126, 127] und Simulationsergebnissen [60] von einfachen Fluiden mit Lennard-Jones Wechselwirkungen in rein repulsiven Matrizen.

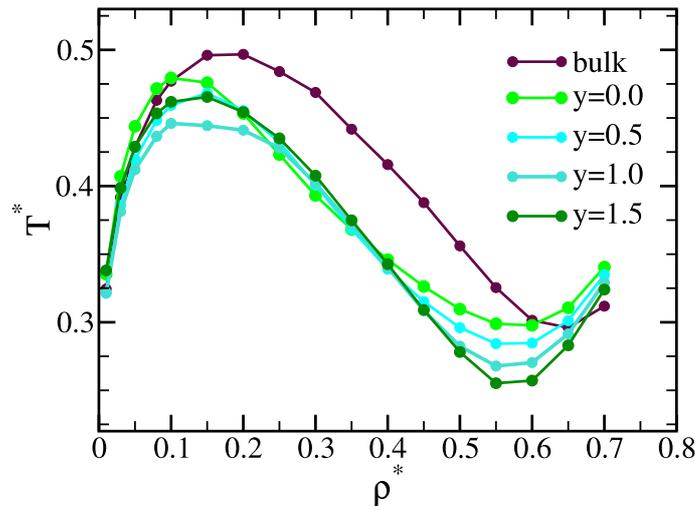


Abbildung 3.6: Stabilitätsgrenzen des Stockmayerfluids ($m^{*2} = 4.0$) für eine Matrixdichte von $\rho_m^* = 0.1$ in Abhängigkeit des Parameters y , welcher gemäß Gleichung (2.78) die Stärke der attraktiven mf-Wechselwirkung kontrolliert.

Einfluss einer isotrop attraktiven Matrix-Fluid-Wechselwirkung

Die früheren Integralgleichungsstudien[72, 126, 127] einfacherer Fluide (mit Lennard-Jones Wechselwirkungen) zeigten, dass, neben der Verschiebung der kritischen Punkte durch die rein repulsive Matrix, zusätzliche attraktive mf-Wechselwirkungen eine weitere Verschiebung des kritischen Punkts zu noch kleineren Temperaturen bedingt. Zugleich wird diese Verschiebung von einer Erhöhung der kritischen Dichte begleitet. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtung für Stickstoff oder SF_6 in ungeordneten, porösen Materialien.[48, 49, 50]

Motiviert durch diese Beobachtungen, wird die Harte-Kugel-Matrix um eine zusätzliche attraktive mf-Wechselwirkung gemäß Gleichung (2.78) erweitert. Es wird hierbei ein Parameter y eingeführt, der das Verhältnis zwischen isotroper mf- und isotroper ff-Wechselwirkung kontrolliert. Für $\rho_m^* = 0.1$ sind die erhaltenen Spinodalen in Abbildung 3.6 wiedergegeben, wobei dort y -Werte zwischen Null (entspricht reiner HS Matrix) und Eins (gleichstarke mf- und ff-Wechselwirkungen) sowie $y = 1.5$ betrachtet werden. Ausgehend von der HS Matrix mit $y = 0$ verschiebt ein Einschalten der attraktiven mf-Wechselwirkung ($y = 0.5$ und $y = 1.0$) den kritischen Punkt wie erwartet zu kleineren Temperaturen, zugleich findet man eine Erhöhung der kritischen Dichte. Wird allerdings die mf-Attraktion stärker als die entsprechende zwischen Fluidteilchen (zusätzliche Kurve für $y = 1.5$), erfährt der kritische Punkt eine entgegengesetzte Verschiebung hin zu höheren Temperaturen. Diese Tendenz bleibt erhalten, wenn y noch größere

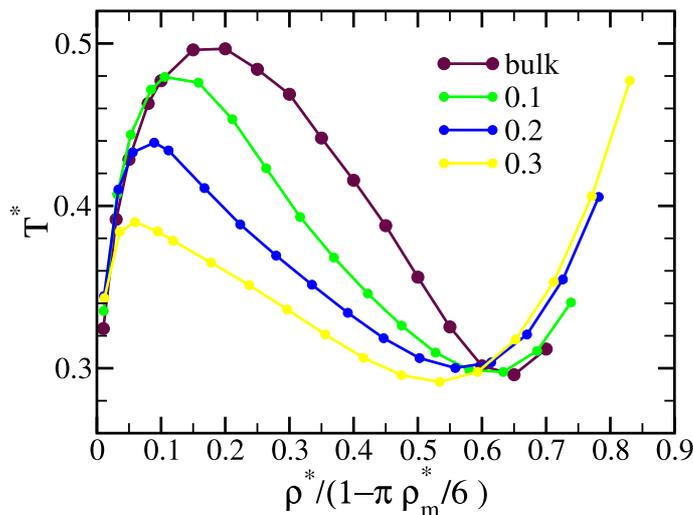


Abbildung 3.7: Stabilitätsgrenzen wie in Abbildung 3.2, allerdings ist die Abszissenachse durch die auf die Matrixdichte normalisierte Fluidichte ersetzt worden.

re Werte annimmt. Abbildung 3.6 enthält diese Werte aber nicht, da (insbesondere sehr starke) attraktive mf-Wechselwirkungen ein Szenario, d.h. die Benetzung des eingrenzenden Materials, herbeiführen, dass nicht vom Integralgleichungsansatz erfasst werden kann.[124, 125] Somit kann keine genaue Aussage über das physikalische Verhalten des Fluids für große y -Werte getroffen werden. Ob dies auf ein Versagen der RHNC-Näherung oder des *replica* Ansatzes zurückzuführen ist, ist ohne weitere Vergleichsuntersuchungen (die zur Zeit nicht vorliegen) mit Computersimulationen in denen stärkere mf-Wechselwirkungen zugegen sind, nicht möglich.

Einfluss des Eigenvolumens der Matrix

Häufig wird in experimentellen und theoretischen Untersuchungen von adsorbierten Fluiden die Matrix mittels ihrer Porosität, welche durch $1 - \frac{\pi}{6}\rho_m^*$ gegeben ist, charakterisiert. Es ergibt sich für $\rho_m^* = 0.1$ eine Porosität von ca. 95% (dies entspricht dem typischen Wert eines Silica-Aerogels[49, 31]), für $\rho_m^* = 0.2$ von 90% und für $\rho_m^* = 0.3$ von 84%. Das Eigenvolumen der Matrixteilchen schränkt das Volumen, das den Fluidteilchen zur Verfügung steht, ein. Um diesen Effekt zu erfassen, trägt man in Abbildung 3.7 die Temperaturen T_n^* gegen die durch die Matrixporosität normierte Fluidichte auf. Man erhält ein Phasendiagramm ähnlich der Abbildung 3.2, nur das jetzt das Eigenvolumen der Matrix berücksichtigt wird. Generell bleibt durch diese Auftragung die Form der Stabilitätsgrenzen unverändert. Im Bereich kleinerer bis mittlerer Dichte findet keine erkennbare Verschiebung der Stabilitätsgrenzen (d.h. der Spinodale des Kondensationsübergang für

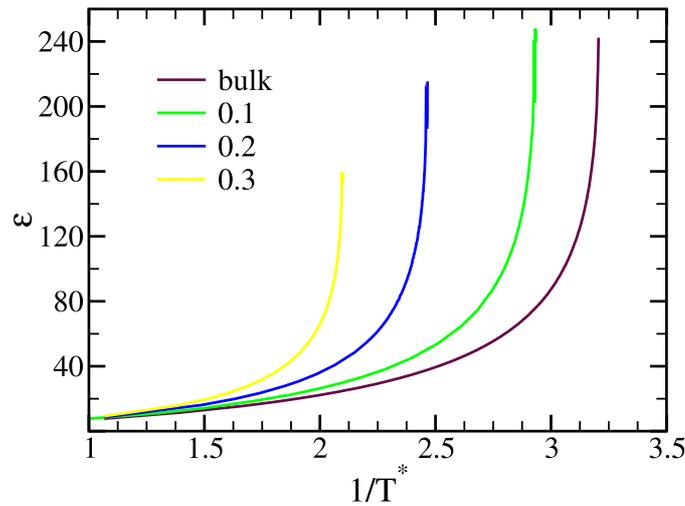


Abbildung 3.8: Verhalten der dielektrische Konstante ϵ für ein Stockmayerfluid mit $m^{*2} = 4.0$, begrenzt durch verschiedene HS Matrizen (siehe Legende), bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze.

kleine Matrixdichten) statt. Für hohe Fluidichten ist allerdings auffällig, dass die Stabilitätsgrenzen deutlich zusammenrücken. Die Untersuchung der physikalischen Vorgänge in diesem Bereich hoher Fluidichten folgt im anschließenden Abschnitt.

3.2.2 Große Fluidichte

Im Volumen weist ein Stockmayerfluid für hohe Fluidichten einen ferroelektrischen Übergang auf. Dass dies auch in Anwesenheit einer HS Matrix der Fall ist, ist aus Abbildung 3.8 ersichtlich, in welcher die dielektrische Konstante ϵ für eine Fluidichte von $\rho^* = 0.7$ und verschiedenen Matrixdichten gegen die inverse Temperatur aufgetragen wird. Bei Annäherung an die Spinodalen (also bei einer Erhöhung von $1/T^*$) wird eine deutliche Divergenz der dielektrischen Konstante für alle betrachteten Matrixdichten gefunden. Ein ähnliches Verhalten wird für die Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ [siehe Gleichung (2.126)] gefunden (nicht extra gezeigt). Dieses Verhalten ist plausibel, da die globale Polarisierung, die einen ferroelektrischen Zustand charakterisiert, einen Ordnungsparameter zweiter Ordnung (d.h. einen nematischen) ungleich Null impliziert.

Dichtefunktionalstudien[7, 14] und Simulationsrechnungen[6, 115] von Volumenmodellen dipolarer Fluide zeigten, dass der Übergang in eine ferroelektrische Flüssigkeit bezüglich der Dichte und auch der Polarisierung schwach erster Ordnung ist. Hierdurch wird impliziert, dass die Spinodaltemperaturen sehr dicht bei denen des tatsächlichen Übergangs liegen. Im folgenden wird davon ausgegangen, dass dies auch für die begrenzten Stockmayerfluide gilt.

Die Ergebnisse aus Abbildung 3.2 bzw. Abbildung 3.8 legen nahe, dass die Temperaturen des ferroelektrischen Übergangs umso mehr ansteigen, je dichte die Matrixdichte ist. Dieses Verhalten ist etwas überraschend da die treibende Kraft für den ferroelektrischen Übergang die Energieabsenkung ist, die sich durch die Ausbildung der langreichweitigen Orientierungsordnung ergibt. Diese Energieabsenkung ist durch $\Delta U^{\text{MF}}/N_f = -2\pi\rho\beta\mu^2 P_1^2/3$ gegeben ($P_1 = 1/N_f \langle \sum_{i=1}^{N_f} \hat{\mu}_i \hat{d} \rangle$ ist der ferroelektrische Ordnungsparameter, \hat{d} ist der globale Direktor).[128] Man erkennt, dass die Ausbildung der langreichweitigen Orientierungsordnung unabhängig von der Matrixdichte ist.[128] Allerdings unterschlägt diese Überlegung die Tatsache, dass mit zunehmender Matrixdichte das verfügbare Volumen abnimmt. Somit ist es möglich, dass die tatsächliche Fluiddichte in manchen matrixfreien Regionen substantiell größer als vorgegeben Fluiddichte ist. Die Konsequenz ist, dass die Fähigkeit des Fluids zur Ausbildung ferroelektrischer Cluster deutlich ausgeprägter sein wird. Aus dieser Überlegung heraus ist erklärbar, warum die Temperaturen des ferroelektrischen Übergangs (nahezu) zusammenfallen, wenn, wie Abbildung 3.7 gezeigt, anstatt der Fluiddichte die renormalisierte Dichte $\rho^*/(1 - \frac{\pi}{6}\rho_m^*)$ in Betracht gezogen wird.

Eine weitere interessante Frage gilt der Tatsache, dass die Matrixteilchen nicht nur Raum einnehmen, sondern zusätzlich ortsfest eingefroren sind. Wo findet der Phasenübergang statt, wenn die harten Kugeln der Matrix sich ebenfalls frei im Raum bewegen könnten? Leider liefert die numerische Untersuchung einer *annealed* Stockmayer/HS Mischung nicht die gewünschte Information, da dieses System deutlich oberhalb der gesuchten Temperaturen entmischt. Aus diesem Grund untersucht man ein System, das aus dipolaren harten Kugeln (d.h. der Lennard-Jones Anteil des Stockmayerpotenzials [Gleichung (2.73)] ist gleich Null) und harten Kugeln besteht. Abbildung 3.9 zeigt die beiden Stabilitätsgrenzen (d.h. für das Stockmayerfluid und ein Fluid aus dipolaren, harten Kugeln) in Gegenwart einer HS Matrix mit der Dichte $\rho_m^* = 0.2$. Man beobachtet für die beiden Systeme, dass im Bereich kleiner bis mittlere Fluiddichten eine deutliche Differenz für die Temperaturen T_n^* auftritt. Im hier wichtigen Bereich hoher Fluiddichten sind sich allerdings die beiden Kurven wieder sehr ähnlich. So liegen die Übergangstemperaturen für den Hochdichtebereich sehr nah beieinander. Man kann hieraus schließen, dass der zusätzliche Lennard-Jones Anteil im Stockmayerpotenzial eine weniger wichtige Rolle spielt, solange der ferroelektrische Übergang betrachtet wird. Ein Vorteil bei der Untersuchung des DHS/HS Systems ist, dass die *annealed* Mischung nicht entmischt bevor der ferroelektrische Übergang auftritt. Hierdurch erhält man Abbildung 3.10, in der das Verhalten der dielektrischen Konstante ϵ gegen die inverse Temperatur für die *annealed* Mischung aus DHS und HS, die *quenched-annealed* Mischung selbiger und dem reinen DHS Fluid im Volumen aufgetragen ist ($\rho^* = 0.7, \rho_m^* = 0.2$). Die voll equilibrierte Mischung bildet die ferroelektrische Ordnung bei nur geringfügig höheren Temperatu-

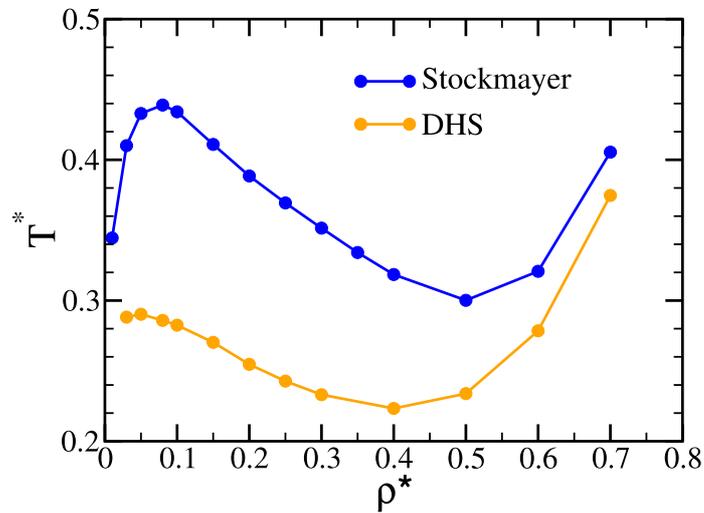


Abbildung 3.9: Stabilitätsgrenzen des Stockmayerfluid und des DHS Fluids in Gegenwart HS Matrix mit $\rho_m^* = 0.2$.

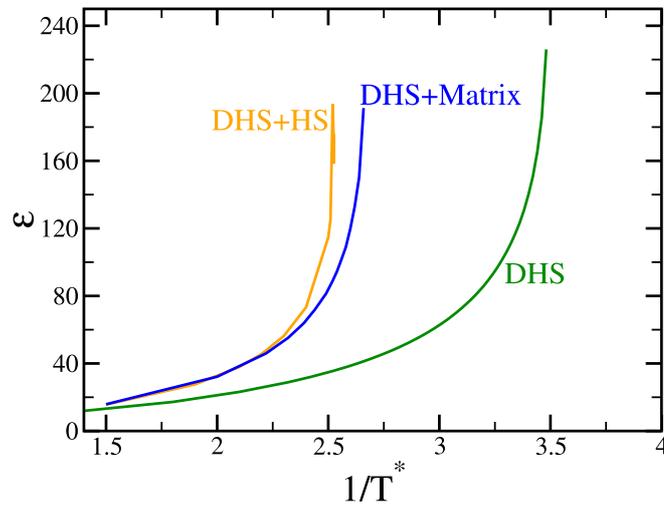


Abbildung 3.10: Verhalten der dielektrische Konstante ϵ bei Annäherung an die Stabilitätsgrenzen eines DHS/HS Systems mit einer Fluidichte von $\rho^* = 0.7$ und einer Matrixdichte von $\rho_m^* = 0.2$. Von links nach rechts sind aufgetragen: *annealed* Mischung (DHS+HS), *quenched-annealed* System (DHS+Matrix) und dem Volumenmodell des reinen DHS Fluids (DHS).

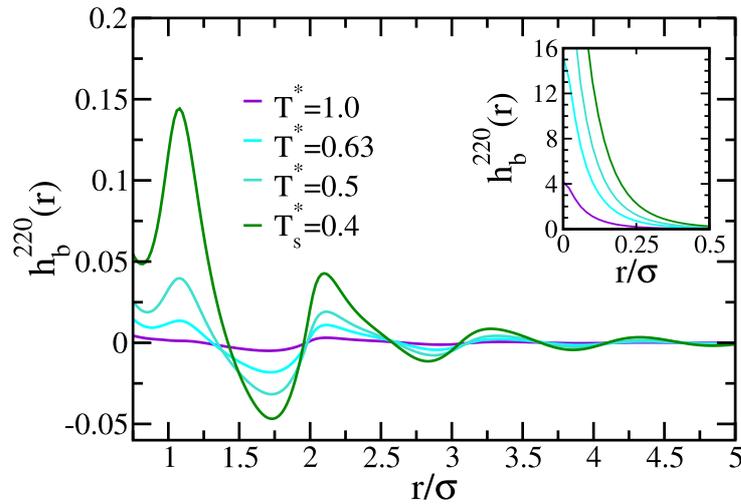


Abbildung 3.11: Matrixinduzierte Korrelationen der Dipolachsen, erfasst via $h_b^{220}(r)$ für vier verschiedene Temperaturen und $\rho^* = 0.7$ sowie $\rho_m^* = 0.2$.

ren als das *quenched-annealed* System aus. Im Vergleich hierzu, bildet das Stockmayerfluid im Volumen die ferroelektrische Ordnung bei merklich tieferen Temperaturen aus. Dies suggeriert, dass allein die Gegenwart von harten Kugeln, unabhängig davon, ob ortsfest eingefroren oder nicht, die Übergangstemperaturen gegenüber dem Volumenmodell deutlich anhebt. Diese Abhängigkeit der ferroelektrischen Übergangstemperatur von der HS Matrixdichte wird im Folgenden als *excluded volume effect* bezeichnet.

3.2.3 Matrixinduzierte Korrelationen

Ein eher indirekter Einfluss der Matrix auf das Verhalten des adsorbierten Stockmayerfluids wird durch die *blocked* Korrelationsfunktionen erfasst (siehe Abschnitt 2.5). Im hier untersuchten Modell gibt es keine direkte Wechselwirkungen zwischen den Dipolmoment der Fluidteilchen und der Matrix, so dass die Matrix nur via der sphärischen Abstoßung auf die Fluidteilchen einwirkt. Die Fluidteilchen besitzen aber wiederum eine orientierungsabhängige Wechselwirkung untereinander, so dass hierdurch der indirekte, matrixgenerierte Einfluss entsteht. Für die HS Matrix untersucht man, wie in Abschnitt 2.5.4 gezeigt, die matrixinduzierten, räumlichen Korrelationen für die lokale Ausrichtung der Dipolachsen, d.h. man betrachtet $h_b^{220}(r)$ [Gleichung (2.136)]. In Abbildung 3.11 ist die Entwicklung von $h_b^{220}(r)$ für ein Stockmayerfluid mit $\rho^* = 0.7$ in Gegenwart einer $\rho_m^* = 0.2$ HS Matrix bei Absenkung der Temperatur in Richtung der Spinodalen gezeigt. Man findet, dass diese Korrelationen in der unmittelbaren Nachbarschaft des ferroelektrischen Übergangs bedeutend werden, während sie im übrigen

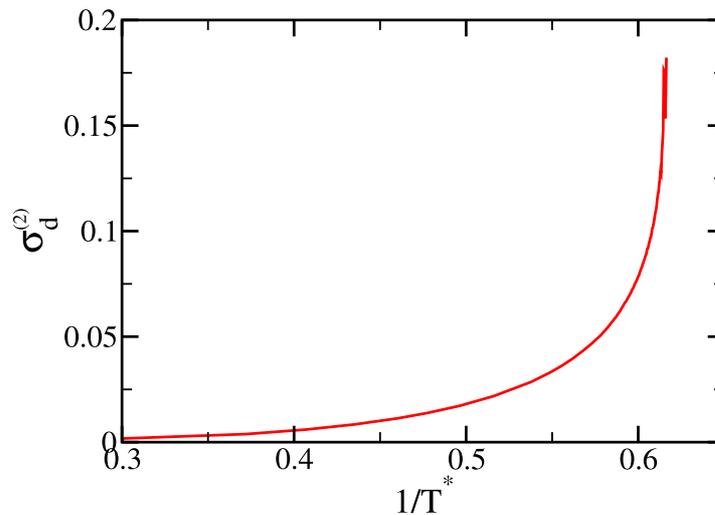


Abbildung 3.12: Die Größe $\sigma_d^{(2)}$ als Funktion der inversen Temperatur für $\rho^* = 0.7$ und $\rho_m^* = 0.2$.

Bereich der Hochtemperaturphase vernachlässigt werden können. Das Anwachsen der Maxima für $h_b^{220}(r)$ bei den ausgewählten vier Temperaturen kennzeichnet ein Einfrieren der Dipolachsen in paralleler Ausrichtung. Hierdurch erklärt sich, warum das Einfrieren nicht die Ausbildung des ferroelektrischen Übergangs stört, wie es für eine völlig zufällige Ausrichtung der eingefrorenen Teilchen erwartet wird. Die Temperaturabhängigkeit von $h_b^{220}(r)$ spiegelt sich auch in der Größe $\sigma_d^{(2)}$, welche die Größe und Reichweite der Korrelationen von $h_b^{220}(r)$ misst [siehe Gleichung (2.137)], wieder. Das Verhalten von $\sigma_d^{(2)}$ in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 3.12 gezeigt. Man beobachtet, dass für hohe Temperaturen $\sigma_d^{(2)}$ vernachlässigt werden kann. Doch mit Annäherung an die Spinodale steigt $\sigma_d^{(2)}$ signifikant an. Allerdings bleibt der numerische Wert von $\sigma_d^{(2)}$ selbst in der Nähe der Spinodalen klein. Dies bedeutet, dass $h_b^{220}(r)$ kurzreichweitig bleibt (siehe auch Abbildung 3.11).

3.2.4 Zusammenfassung: Einfluss der Harten-Kugel-Matrix

Die untersuchten Stockmayerfluide besitzen alle ein reduziertes Dipolmoment von $m^{*2} = 4.0$. Bei diesem Wert weist das Volumenmodell sowohl einen Kondensationsübergang als auch (für hohe Fluidichten) einen ferroelektrischen Übergang auf.[14, 116, 114, 115] Die untersuchten HS Matrizen sind durch Matrixdichten von $\rho_m^* = 0.1, 0.2$ und 0.3 charakterisiert. Im Bereich kleiner bis mittlere Dichten des absorbierten Fluids wird nur für den Fall $\rho_m^* = 0.1$ ein klares Indiz für einen Kondensationsübergang, d.h. eine Divergenz der isothermen Kompressibilität, gefunden. Verglichen mit dem Volu-

menmodell ist der kritische Punkt des adsorbierten Stockmayerfluids zu kleineren Temperaturen und auch kleineren Dichten verschoben. Sind allerdings moderate, attraktive mf-Wechselwirkung präsent, so beobachtet man neben der Verschiebung des kritischen Punkts zu kleineren Temperaturen eine Verschiebung zur größeren Dichten. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit denen für einfachere, kugelsymmetrische Fluide.[59, 72, 126, 127] Bis zu einem gewissen Grad wird dies auch erwartet, da der Kondensationsübergang in erste Linie durch die isotropen Lennard-Jones Wechselwirkungen getrieben wird. Tatsächlich verschwindet der Kondensationsübergang, wenn die Lennard-Jones Attraktion ausgeschaltet wird.[113] Sind die attraktiven mf-Wechselwirkungen groß im Verhältnis zu den entsprechenden ff-Wechselwirkungen, so wird eine Verschiebung hin zu höheren Temperaturen beobachtet, und die gewählte Integralgleichungsmethode ist nicht mehr in der Lage, neu auftretende Effekte (wie die Benetzung der Matrix) zu erfassen. Für die größeren Matrixdichten verschwindet die Divergenz der isothermen Kompressibilität bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze und die Natur der Phaseninstabilität bleibt unklar. In dieses Bild fügen sich auch die berechneten Adsorptionsisothermen, welche für $\rho_m^* = 0.1$ einen Kondensationsübergang anzeigen, während für die größeren Matrixdichten diese Eindeutigkeit verloren geht.

Im Bereich hoher Fluidichten zeigen die Rechnungen aufgrund der Divergenz der dielektrischen Konstante einen Übergang in einen ferroelektrischen Zustand für alle betrachteten Matrixdichten an. Etwas überraschend erhöhen sich die zugehörigen Übergangstemperaturen (bei fester Fluidichte) mit zunehmender Matrixdichte. Es stellt sich heraus, dass diese Verschiebung größtenteils auf die Beschränkung des verfügbaren Volumens, d.h. den *excluded volume effect* zurückzuführen ist. Das adsorbierte Stockmayerfluid besitzt somit eine größere Fähigkeit, ferroelektrische Cluster in den matrixfreien Regionen auszubilden. Abgeleitet aus dem Verhalten eines verwandten Systems, das aus adsorbierten dipolaren, harten Kugeln besteht, kann man schließen, dass die Temperaturen des ferroelektrischen Übergangs nicht dafür sensibel sind, ob sie die Matrix ortsfest eingefroren ist oder nicht.

Es gibt allerdings einen interessanten Aspekt des adsorbierten, dichten Fluids, der nur auf die Präsenz der Unordnung der Matrixteilchen zurückzuführen ist. So findet man ein schwaches lokales „Einfrieren“ der Dipolachsen kurz oberhalb des Phasenübergangs. Ein ähnlicher Effekt wird auch für ein System bestehend aus dipolaren harten Kugeln mit eingefroren, zufälligen Positionen gefunden („eingefrorenes Ferrofluid“).[107] In beiden Fällen ist der physikalische Ursprung nahezu der gleiche: Aufgrund der Richtungsabhängigkeit der dipolaren Wechselwirkung (siehe Abbildung 2.1) können räumliche Inhomogenitäten der umgebenden Matrix (bzw. der Struktur der eingefrorenen Positionen[107]) „lokale Felder“ generieren. An diesem orientieren sich dann die Achsen der Fluiddipolmomente. Für die hier betrachteten adsorbierten Stockmayerfluide lässt

sich erkennen, dass die Achsen benachbarter Regionen in paralleler Ausrichtung einfrieren und somit die Ausbildung ferroelektrischer Ordnung in Ansatz nicht behindert ist.

3.3 Dipolare Harte-Kugel-Matrizen

Neben der HS Matrix mit repulsiven Wechselwirkung sowie einer zusätzlichen isotropen Attraktion, wurde in dieser Arbeit auch der Einfluss dipolarer Matrizen auf das Verhalten des Stockmayerfluids untersucht. Im Experiment ist durch die Verwendung verschiedener polarer Endgruppen die Stärke der polaren mf-Wechselwirkung kontrollierbar. An dieser Stelle sei auf die in [31, 87] vorgestellten Methoden zur Präparation diverser Silica-Matrizen sowie auf die Vielfalt kommerziell erhältlicher Säulen zur *High Pressure Liquid Chromatography* mit abgestufter Polarität verwiesen. Interessant an dieser Begrenzung ist die Tatsache, dass die mf-Wechselwirkung nun dipolare Beträge enthält, und somit koppelt die Matrix nicht mehr nur mit den Translations- sondern auch mit den Orientierungsfreiheitsgraden des adsorbierten Stockmayerfluids.

Wie im Abschnitt zuvor werden wieder Stockmayerfluide mit einem m^{*2} -Wert von 4.0 betrachtet. Alle Untersuchungen der dipolaren Matrizen werden für eine fixierte Matrixdichte $\rho_m^* = \rho_m \sigma^3 = 0.1$ (d.h. die Porosität beträgt ca. 95%) durchgeführt. Weiterhin werden die jeweiligen Matrizen durch das reduzierte, quadratische Matrixdipolmoment $\mu_m^{*2} = \mu_m^2 / (k_B T_m \sigma^3)$, welches die dipolaren Wechselwirkung zwischen Matrixteilchen bei der Einfriertemperatur T_m misst, charakterisiert. Die dipolaren Matrizen werden als verdünntes DHS Fluid modelliert ($\mu_m^{*2} \leq 2.0$), das in einem isotropen Hochtemperaturzustand schockgefroren wird. Die so erhaltene Matrixkonfiguration ist durch eine nahezu zufällige Ausrichtung der Matrixdipolmomente gekennzeichnet. Die Dipolfelder, die so erzeugt werden, sind folglich zufällig, aber nicht völlig unkorreliert ausgerichtet. Das Wechselwirkungspotenzial zwischen den Matrixteilchen ist via Gleichung (2.76) gegeben. Unter Kombination der oben definierten Größen und Gleichung (2.79) ergibt sich die dipolare Wechselwirkung zwischen Matrix- und Fluidteilchen zu

$$\mu_{mf}^{*2} = \frac{\mu \mu_m}{k_B T \sigma^3} \quad (3.1a)$$

$$= \sqrt{\frac{\mu_m^{*2}}{T^*}} \sqrt{\frac{T_m}{T}}. \quad (3.1b)$$

Wie in Abschnitt 2.1.2 gezeigt, wird aus Gründen der Vereinfachung $T_m = T$ gesetzt, woraus schließlich

$$\mu_{mf}^{*2} = \sqrt{\frac{\mu_m^{*2}}{T^*}} \quad (3.1c)$$

folgt.

Beim Abkühlen aus der isotropen und homogenen Hochtemperaturphase findet man analog zu Abschnitt 3.2 die Stabilitätsgrenzen der Hochtemperaturphase des Stockmayerfluids. Abbildung 3.13 zeigt diese Stabilitätsgrenzen in Gegenwart von DHS Matrizen mit einem Matrixdipolmoment $\mu_m^{*2} = 1.0$ und 2.0 . Weiterhin sind in Abbildung 3.13 die Stabilitätsgrenzen des Volumenmodells und des korrespondierenden HS Matrixsystems aus den vorherigen Abschnitten 3.1 und 3.2 als Referenzen mit aufgenommen. Für eine Matrixdichte von $\rho_m^* = 0.1$ ist die Existenz eines Kondensationsübergang zumindest für die beiden Referenzsysteme (wie aus den Ergebnissen des Abschnitt 3.2 folgend) gesichert. Bei der Untersuchung des in DHS Matrizen adsorbierten Stockmayerfluids sind zwei Fragen von besonderem Interesse: Wie beeinflusst die Anwesenheit der matrixgenerierten (ungeordneten) Dipolfelder den Kondensationsübergang, wobei dieser doch in erster Linie von den Lennard-Jones Wechselwirkungen getrieben wird? Welche Effekte werden im Bereich des ferroelektrischen Übergangs beobachtet, da ein Fluidteilchen nicht mehr nur noch das dipolare Feld seiner benachbarten Fluidteilchen erfährt, sondern zusätzlich dem konkurrierenden, quasi externen Feld der Matrixdipolmomente ausgesetzt ist.

Analog zu Abschnitt 3.2 betrachtet man zunächst der Bereich kleinerer bis mittlerer Fluiddichte. Anschließend wird das Phasenverhalten des Stockmayerfluids in Gegenwart dipolarer Matrizen für hohe Fluidichten untersucht.

3.3.1 Kleinere bis mittlere Fluidichten

Die beiden Referenzsysteme (Volumenmodell und Stockmayerfluid innerhalb einer HS Matrix) weisen für den Fluidichtebereich $\rho^* < 0.6$ einen Kondensationsübergang auf, dessen kritischer Punkt sich im Maximum der Kurve wiederfindet. In Abbildung 3.13 sieht man, dass die Form der Stabilitätsgrenzen nicht durch die DHS Matrix beeinflusst wird. Hieraus leitet sich die Vermutung ab, dass der Kondensationsübergang nicht substantiell durch den dipolaren Charakter der Matrix gestört wird. Um diese Überlegung zu untermauern, wird, wie in Abbildung 3.14 gezeigt, das Temperaturverhalten der isothermen Kompressibilität χ_T^* (d.h. des Indikators eines Kondensationsübergangs) bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze betrachtet. Die Fluidichte ist für alle untersuchten System $\rho^* = 0.25$. Alle Systeme zeigen eine deutliche Divergenz der isothermen Kompressibilität, d.h. die Stockmayerfluide besitzen in der Tat in allen untersuchten polaren Matrizen ($\mu_m^{*2} \leq 2.0$) einen Kondensationsübergang. Weiterhin beobachtet man, dass die Temperaturen, die mit der Divergenz verknüpft sind, nahezu unabhängig vom Matrixdipolmoment sind. Dies ist konsistent mit der Tatsache, dass die Stabilitätsgrenzen dieser Systeme auf der Flüssigkeitsseite fast aufeinanderliegen (Abbildung 3.13). Die Veränderungen auf der Gasseite sind deutlich ausgeprägter. Der kritische Punkt selbst reagiert recht sensibel auf die Größe des Matrixdipolmoments. Relativ zum Wert des Volumenmodells und der rein repulsiven Matrix verschiebt sich mit zunehmenden Matrixdipol-

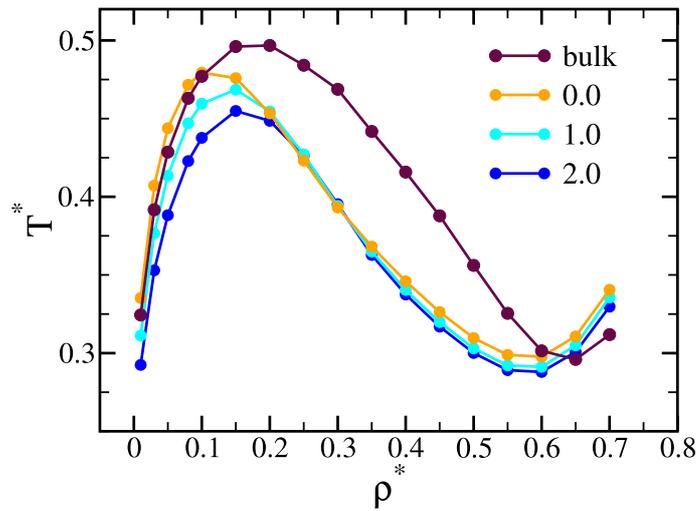


Abbildung 3.13: Stabilitätsgrenzen der Stockmayerfluids ($m^{*2} = 4.0$) in Gegenwart dipolarer Matrizen mit $\rho_m^* = 0.1$ und $\mu_m^{*2} = 0.0$ (d.h. HS Matrix), 1.0 sowie 2.0. Als Referenz ist die Kurve des Volumenmodells (*bulk*) ebenfalls eingetragen.

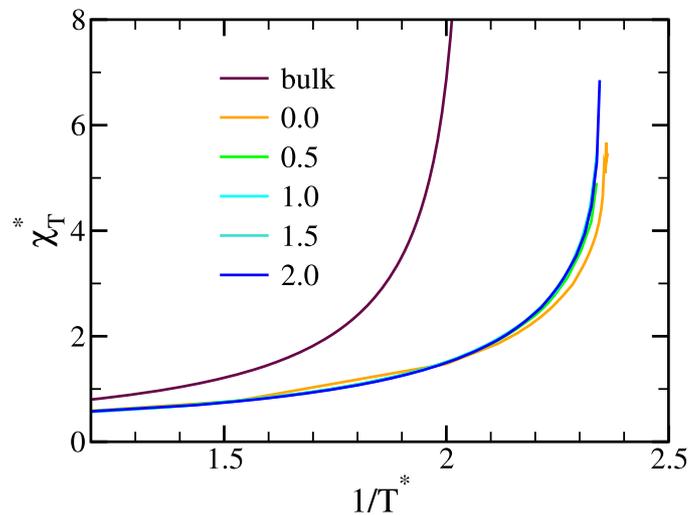


Abbildung 3.14: Verhalten der isothermen Kompressibilität χ_T^* bei Annäherung an die Stabilitätsgrenzen der homogenen, isotropen Phase des Stockmayerfluids mit $m^{*2} = 4.0$ bei einer Fluidichte von $\rho^* = 0.25$. Die Kurven sind entsprechend des Wertes des Matrixdipolmoments μ_m^{*2} gekennzeichnet. Hierbei markiert der Zusatz *bulk* die Kurve des Volumenmodells.

moment die kritische Temperatur zu immer kleineren Werten, während zugleich die kritische Dichte immer größer wird. Interessanterweise ist diese Verschiebung sehr ähnlich zu der Verschiebung, die aus der rein isotropen Lennard-Jones Attraktion zwischen Matrix und Fluid (siehe Abbildung 3.6) resultiert. Der Vergleich der Abbildungen 3.6 und 3.13 lässt den Schluss zu, dass dipolare und isotrop attraktive mf-Wechselwirkungen den gleichen Effekt haben: Verkleinerung der kritischen Temperatur bei gleichzeitiger Vergrößerung der kritischen Dichte. In diesem Sinne können, zumindest für die betrachteten Matrixdipolmomente, die polaren mf-Wechselwirkungen als effektive Attraktion angesehen werden.

Adsorptionsisotherme

In dieses Bild fügen sich die berechneten Adsorptionsisothermen, wie sie in Abbildung 3.15 für verschiedene Werte von μ_m^{*2} wiedergegeben sind. Es wird eine fixierte, überkritische Temperatur von $T^* = 0.53$ gewählt. Zu einem gegebenen chemischen Potenzial erhöht sich die adsorbierte Fluidichte, wenn das Matrixdipolmoment anwächst. Dies entspricht genau der Erwartung für effektiv attraktive mf-Wechselwirkungen. Dieser Effekt ist besonders deutlich in dem Fluidichtebereich, in dem der Kondensationsübergang stattfindet, ausgeprägt. Im Bereich hoher Fluidichte nivellieren sich die Unterschiede der Isothermen für die verschiedenen Matrixdipolmomente. Statt dessen dominieren andere Effekte, wie sie im nächsten Abschnitt beschrieben werden, das Phasenverhalten.

3.3.2 Hohe Fluidichte

Für Fluidichten jenseits des Kondensationsübergangs nimmt die dielektrische Konstante des Stockmayerfluid sowohl im Volumenmodell als auch in Gegenwart einer HS Matrix sehr große Werte an, wenn das System abgekühlt wird. Bei hinreichend kleinen Temperaturen erfolgt ein ferroelektrischer Übergang in einen Zustand mit Orientierungsordnung (siehe Abschnitt 3.2.2). Um das dielektrische Verhalten des in einer DHS Matrix adsorbierten Stockmayerfluids zu untersuchen, betrachtet man zunächst das Verhalten des Stockmayerfluids für eine fixierte Temperatur deutlich oberhalb der Stabilitätsgrenze. Daran anschließend werden die Eigenschaften des Fluids beim Annäherung (d.h. Abkühlung) an die Stabilitätsgrenze diskutiert.

Dielektrisches Verhalten bei fixierter Temperatur

Die RHNC Ergebnisse für die dielektrische Konstante ϵ als Funktion des Matrixdipolmoments μ_m^{*2} bei einer Fluidichte von $\rho^* = 0.7$ sind in Abbildung 3.16 wiedergegeben. Die Temperatur ist bei $T^* = 0.5$ fixiert, so dass die Stärke der dipolaren mf-Wechselwirkungen mit $\mu_{mf}^{*2} = \sqrt{2\mu_m^{*2}}$ variiert [Gleichung (3.1c)]. Für $\mu_m^{*2} \rightarrow 0$ nähert

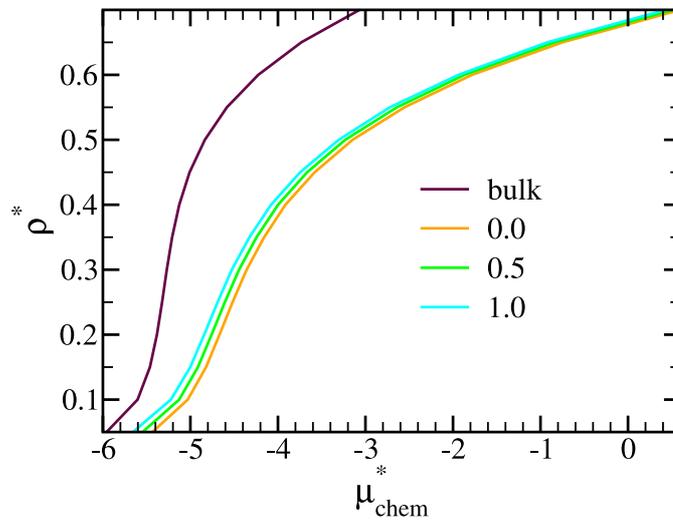


Abbildung 3.15: Überkritische Adsorptionsisothermen bei verschiedenen, in der Legende verzeichneten Werten von μ_m^{*2} und einer reduzierten Temperatur von $T^* = 0.53$.

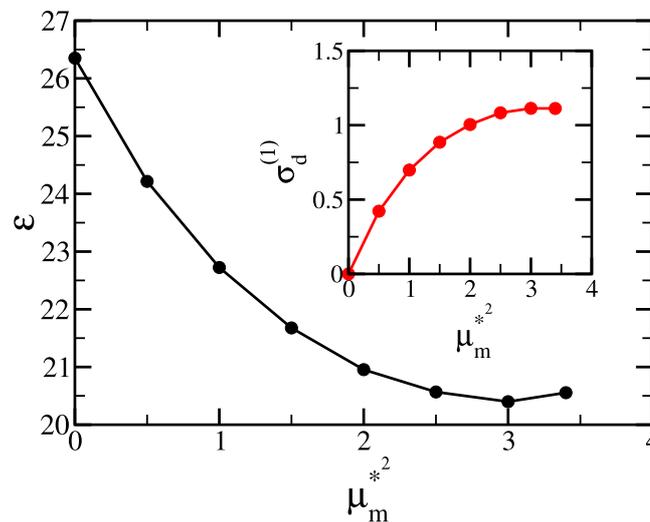


Abbildung 3.16: Die dielektrische Konstante ϵ als Funktion des Matrixdipolmoments μ_m^{*2} für $T^* = 0.5$ und $\rho^* = 0.7$ im Rahmen der RHNC Theorie. Das innere Bild zeigt das entsprechende Verhalten für die Größe $\sigma_d^{(1)}$ [siehe Gleichung (2.135b)].

sich die dielektrische Konstante dem Wert $\epsilon^{\text{HS}} \approx 26.3$ des innerhalb der HS Matrix adsorbierten Stockmayerfluids an. Dieser Wert ist aufgrund des *excluded volume effect* (Abschnitt 3.2.2) etwas größer als der des Volumenmodells ($\epsilon^{\text{bulk}} \approx 22.3$ [14]). Wird, ausgehend vom Referenzwert des HS Matrixsystems, das Matrixdipolmoment eingeschaltet, verkleinert sich die dielektrische Konstante (Abbildung 3.16) anfangs signifikant. Dieses Verhalten ist verständlich, wenn für die untersuchten Matrixzustände in Betracht gezogen wird, dass die eingefrorenen lokalen Dipolfelder zufällige Ausrichtungen einnehmen. Diese zufälligen, matrixgenerierten Dipolfelder konkurrieren mit den Feldern, die jedes Fluidteilchen von seinen Fluidnachbarteilchen erfährt. Diese Konkurrenzsituation vermindert die Fähigkeit des Fluids, auf ein externes Feld zu reagieren und muss somit zu einer Verringerung der dielektrischen Konstante führen. Eine Diskrepanz zu diesem Bild ergibt sich aber für sehr große Matrixdipolmomente $\mu_m^{*2} \approx 3.0$, da ab dort die dielektrische Konstante mit größer werdenden Matrixdipolmoment wieder ansteigt. Leider war es nicht möglich, noch größere Matrixdipolmomente als die in Abbildung 3.16 gezeigten zu berechnen, da das RHNC Lösungsschema für die DHS Matrix bei $\mu_m^{*2} \approx 3.4$ zusammenbricht.

Das Verhalten der Größe $\sigma_d^{(1)}$ ist im inneren Bild der Abbildung 3.16 gezeigt. $\sigma_d^{(1)}$ misst die Größe und Reichweite von $h_c^{110}(r)$, siehe Gleichung (2.135b). Folglich ist $\sigma_d^{(1)}$ mit dem Ausmaß, in welchem die Felder der Matrixteilchen lokale Ausrichtungen der Fluidteilchen induzieren (siehe Abschnitt 2.5), verknüpft. Somit wird ein Anwachsen von $\sigma_d^{(1)}$ für größer werdende Matrixdipolmomente erwartet. Dies findet sich auch im inneren Bild der Abbildung 3.16 für $\mu_m^{*2} \leq 3.0$ wieder. Allerdings beobachtet man ein kleiner werdendes $\sigma_d^{(1)}$ exakt ab dem Matrixdipolmoment, ab dem auch die dielektrische Konstante das unerwartete Verhalten zeigt.

Es ist wichtig zu realisieren, dass der Bereich, in dem sich die dielektrische Konstante und die Größe $\sigma_d^{(1)}$ entgegengesetzt zur Intuition verhalten ($\mu_m^{*2} \geq 3.0$), einer Situation entsprechen, in der die Stärke der resultierenden dipolaren mf-Wechselwirkungen signifikant größer als die entsprechenden ff-Wechselwirkungen zwischen den Fluidteilchen ist. Bei solch ausgeprägten Störungen ist die Anwendung der RSOZ Gleichungen in Kombination mit der RHNC Näherung prinzipiell in Frage zu stellen. Um den Einfluss der Näherung zu erfassen, wurden auch einige Rechnungen mit der einfacheren MSA Abschlussbedingung [Gleichung (2.72)] durchgeführt. Abbildung 3.17 gibt die Vorhersagen der MSA Abschlussbedingung für das Verhalten der dielektrischen Konstante und der Größe $\sigma_d^{(1)}$ in Abhängigkeit des Matrixdipolmoments wieder (analog zur Abbildung 3.16). Aus Abbildung 3.17 ist ersichtlich, dass auch die MSA Rechnungen ein Abflachen der beiden Funktionen für die dielektrische Konstante und die Größe $\sigma_d^{(1)}$ in den oben identifizierten Bereich des Matrixdipolmoments ergeben. Dieses Abflachen ist wieder im Gegensatz zur physikalischen Intuition, welche eine kontinuierliche Verklei-

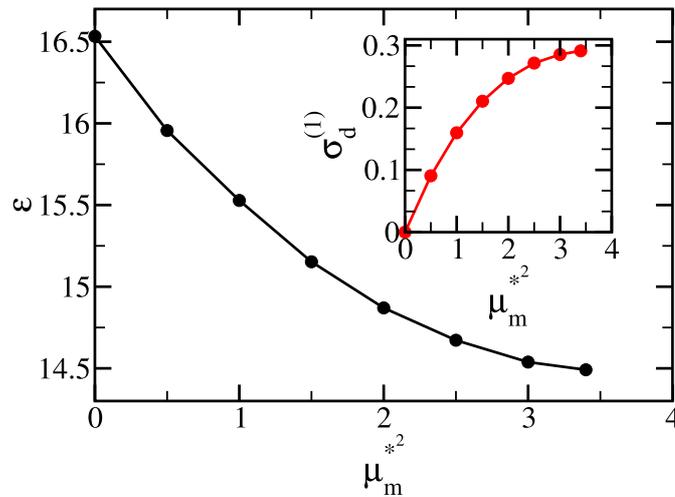


Abbildung 3.17: Die dielektrische Konstante ϵ als Funktion des Matrixdipolmoments μ_m^{*2} für $T^* = 0.5$ und $\rho^* = 0.7$ im Rahmen der MSA Theorie. Das innere Bild zeigt das entsprechende Verhalten für die Größe $\sigma_d^{(1)}$ [siehe Gleichung (2.135b)].

nerung (Vergrößerung) der dielektrische Konstante (der Größe $\sigma_d^{(1)}$) für steigendes Matrixdipolmoment erwarten lässt. Im Grenzwert sehr großer Matrixdipolmomente sollten sich die Fluidipolmomente sogar komplett an den lokalen Dipolfelder der Matrixteilchen ausrichten. Man erwartet ein Verschwinden der Fähigkeit des Fluids, auf ein externes Feld zu reagieren (d.h. $\epsilon \rightarrow 0$). Diese Beobachtung geht einher mit den Resultaten für sehr starke isotrope mf-Wechselwirkungen (Abschnitt 3.2.1). Daher erscheinen die *replica* Integralgleichungen generell problematisch, wenn in dem System sehr starke mf-Wechselwirkungen zugegen sind. Um dieses Problem zu umgehen, fokussieren sich die folgenden Untersuchungen auf Matrixdipolmomente $\mu_m^{*2} \leq 2.0$, so dass die resultierenden mf-Wechselwirkungen relativ klein sind.

Einfluss der DHS Matrix auf die räumliche Struktur des Fluids

Über das Verhalten der dielektrischen Konstante ϵ und $\sigma_d^{(1)}$ hinaus, ist der Einfluss der dipolaren mf-Wechselwirkungen auf die lokale Struktur von besonderem Interesse. In Abbildung 3.18 ist die Dipol-Dipol Korrelationsfunktion $h_{mf}^{110}(r)$ zwischen Matrix- und Fluidteilchen für verschiedenen Werte des Matrixdipolmoments μ_m^{*2} bei einer Fluidichte von $\rho^* = 0.7$ und einer Temperatur $T^* = 0.5$ gezeigt. Negative Werte von $h_{mf}^{110}(r)$ reflektieren eine bevorzugte parallele lokale Ausrichtung des Fluids relativ zu festgefrorenen Matrix, während positive Werte einer antiparallelen Ausrichtung entsprechen. Somit impliziert Abbildung 3.18, dass mit zunehmender mf-Wechselwirkung die Fluidteilchen

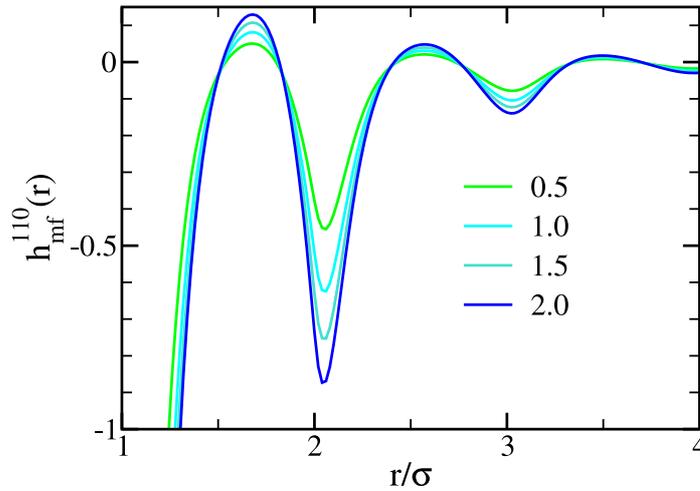


Abbildung 3.18: Die Dipol-Dipol Korrelationsfunktion $h_{\text{mf}}^{110}(r)$ in Abhängigkeit des Matrixdipolmoments μ_{m}^{*2} für $T^* = 0.5$ und $\rho^* = 0.7$. Die Kurven sind entsprechend dem Wert von μ_{m}^{*2} bezeichnet.

immer mehr dem lokalen Feld der Matrixteilchen folgen (zunehmender Peak) und zugleich der Einfluss des Feldes der umgebenden Fluidteilchen immer kleiner wird. Ein mehr indirekter Indikator für den zunehmend störenden Einfluss der DHS Matrix ist die *blocked* Korrelationsfunktion $h_{\text{b}}^{110}(r)$. Sie ist in Abbildung 3.19 wiedergeben. Die Funktion $h_{\text{b}}^{110}(r)$ ist negativ über den gesamten Bereich und die matrixinduzierten lokalen Momente des Fluids zeigen im Durchschnitt in eine parallele Richtung. Die matrixinduzierten Korrelationen $h_{\text{b}}^{110}(r)$ besitzen, verglichen mit ihren Gegenstück der *connected* Korrelationsfunktion $h_{\text{c}}^{110}(r)$ (siehe Abbildung 3.20), nur eine geringe räumliche Struktur. Die Verschiebung der Peaks von $h_{\text{c}}^{110}(r)$ in Abbildung 3.20 in Richtung weniger negativer Werte ist in Übereinstimmung mit der Verkleinerung der dielektrischen Konstante, wenn das Matrixdipolmoment größer wird (vergleiche Abbildung 3.16 für $\mu_{\text{m}}^{*2} \leq 2.0$).

Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verhaltens

Der Übergang in einen ferroelektrischen Zustand ist für das Volumenmodell sowie für das in einer HS Matrix adsorbierte Stockmayerfluid durch eine Divergenz der dielektrischen Konstante (vergleiche Abbildung 3.8) gekennzeichnet. Um den Einfluss der dipolaren Matrix auf dieses Verhalten zu untersuchen, betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante für verschiedene (fixierte) Matrixdipolmomente. Aus den im vorherigen Abschnitt dargelegten Gründen sind die Matrixdipolmomente so gewählt, dass für alle betrachteten Temperaturen $\mu_{\text{mf}}^{*2} < \mu_{\text{ff}}^{*2}$ gilt. Abbildung 3.21 zeigt die Beobachtungen für die dielektrische Konstante in Abhängigkeit der inversen,

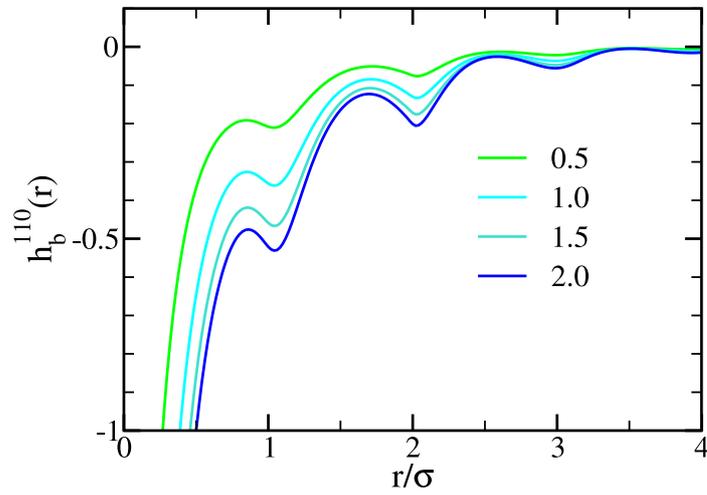


Abbildung 3.19: Die Korrelationsfunktion $h_b^{110}(r)$ für verschiedene Werte von μ_m^{*2} bei den gleichen Parametern wie in Abbildung 3.18.

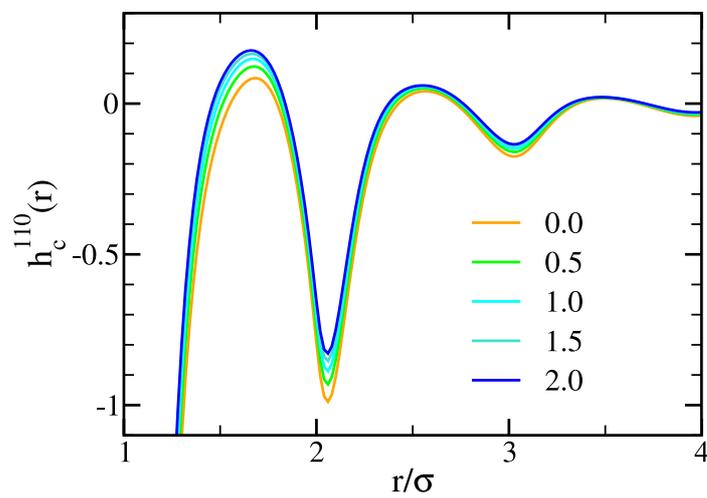


Abbildung 3.20: Analog zur Abbildung 3.18, nur für die *connected* Korrelationsfunktion $h_c^{110}(r)$.

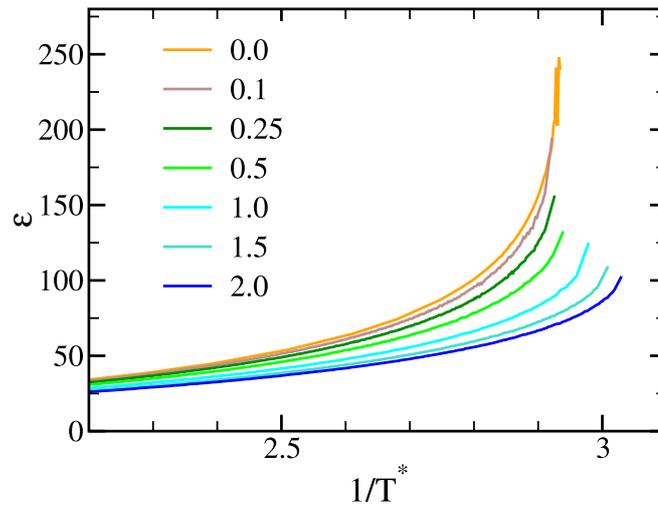


Abbildung 3.21: Die dielektrische Konstante ϵ versus der inversen, reduzierten Temperatur für ein Stockmayerfluid mit $\rho^* = 0.7$ ($\rho_m^* = 0.1$). Die Kurven sind entsprechend den Werten von μ_m^{*2} bezeichnet.

reduzierten Temperatur (d.h. bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze) für eine Fluidichte von $\rho^* = 0.7$ ($\rho_m^* = 0.1$). Wie erwartet ist das Verhalten der dielektrischen Konstante stark vom Matrixdipolmoment abhängig, insbesondere bei Temperaturen T_n^* in der Nähe der Stabilitätsgrenzen. Für kleine Matrixdipolmomente ($\mu_m^{*2} \leq 0.25$) divergiert die dielektrische Konstante weiterhin (analog zu den Referenzsystemen Volumenmodell und HS Matrixsystem) und suggeriert somit, dass das adsorbierte Fluid tatsächlich einen Zustand mit ferroelektrischer Ordnung übergeht. Es ist allerdings vorstellbar, dass anstatt einer „wahren“ langreichweitigen Ordnung ein Zustand mit quasi-langreichweitiger Ordnung, charakterisiert durch einen exponentiellen Abfall der Korrelationsfunktionen, ausgebildet wird. Solche Zustände wurden in verwandten Systemen beobachtet. Beispiele für diese verwandten Systeme sind (nematische) Flüssigkeitskristalle in ungeordneten, porösen Matrizen[129, 130, 131, 132], oder Heisenberg-Systeme mit Zufallfeldern oder zufälligen Anisotropien.[133, 134, 135, 136]

Für kleine Matrixdipolmomente ($\mu_m^{*2} \leq 0.25$) sind die Temperaturen für den ferroelektrischen Übergang aus der Position der auftretenden Divergenz in Abbildung 3.21 ersichtlich. Die Übergangstemperaturen sind etwas kleiner als die Übergangstemperatur im Fall der HS Matrix ($\mu_m^{*2} = 0.0$), was auch für ein System mit einer letztendlich kleinen, zufälligen Störung erwartet wird.

Für größere Matrixdipolmomente ($\mu_m^{*2} > 0.25$) ist das Verhalten der dielektrischen Konstante weniger eindeutig, insbesondere für $\mu_m^{*2} > 1.0$, da hier die dielektrische Kon-

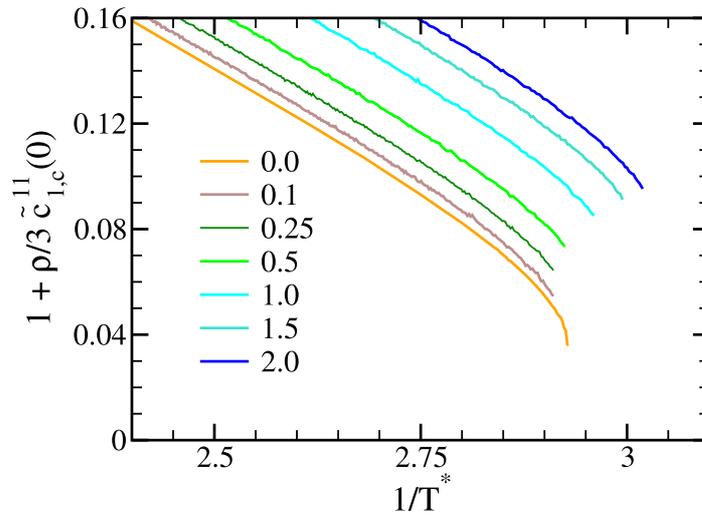


Abbildung 3.22: Die Größe λ , definiert via Gleichung (3.2) als Funktion der inversen, reduzierten Temperatur in Abhängigkeit des Matrixdipolmoments (siehe Kurvenbenennung).

stante bis zu den niedrigsten, numerisch zugänglichen Temperaturen T_n^* relativ klein bleibt. Um festzustellen, wie nah die letztgenannten Systeme an einer Instabilität sind, die ihren Ursprung in ferroelektrischen Fluktuationen hat, wird die Größe λ betrachtet:

$$\lambda \equiv 1 + \frac{\rho}{3} \tilde{c}_{1,c}^{11}(0), \quad (3.2)$$

welche als Nenner in dem ϵ bestimmenden Ausdruck (2.123) auftritt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.22, in der λ gegen die inverse Temperatur aufgetragen ist, gezeigt. Sehr kleine Werte von λ kennzeichnen eine wirkliche Instabilität und diese findet man nur für kleine Matrixdipolmomente ($\mu_m^{*2} \leq 0.25$), während für größere Matrixdipolmomente ($\mu_m^{*2} > 1.0$) die Kurven bei deutlich größeren Werten von λ enden.

Ob nun das beobachtete Verhalten tatsächlich die Abwesenheit einer ferroelektrischen Ordnung bei tiefer Temperatur und stark polaren Matrizen impliziert, lässt sich im Rahmen der hier verwendeten Theorie nicht klären. Ursache hierfür ist die Beschränkung der Theorie auf die isotrope Hochtemperaturphase. Selbst für schwach polare Matrizen, wo das Auftreten von ferroelektrischer Ordnung unzweideutig erscheint, bleibt somit die Natur dieser ferroelektrischen Ordnung unklar.[129, 130, 131, 132] Die Ergebnisse für größere Matrixdipolmomente legen nahe, dass die Instabilität, die mit einem ferroelektrischen Übergang assoziiert ist, verschwindet. Allerdings bleibt die Rolle und der Einfluss der genäherten Abschlussbedingung unsicher. Ausgehend vom physikalischen Bild einer Konkurrenzsituation, in der ein Fluidteilchen sowohl das Feld der polaren Matrixteilchen als auch das Feld seiner Fluidnachbarteilchen erfährt, sowie dem Verhalten

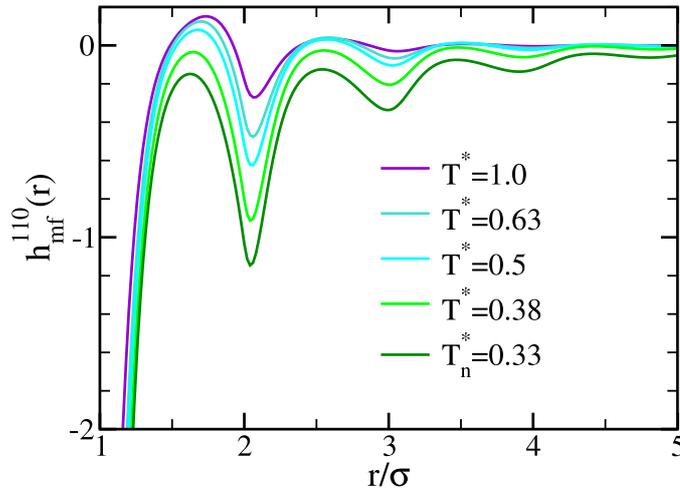


Abbildung 3.23: Die Orientierungskorrelationsfunktion $h_{mf}^{110}(r)$ für verschiedene Temperaturen in Gegenwart einer DHS Matrix mit $\mu_m^{*2} = 1.0$.

anderer Systeme mit Zufallfeldern,[129, 130] wird allerdings erwartet, dass ab einem bestimmten Wert des Matrixdipolmoments die resultierenden mf-Wechselwirkungen so dominant werden, dass die Ausbildung ferroelektrischer Ordnung unterdrückt wird. In diesem Sinne erscheinen die RHNC Ergebnisse adäquat.

Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfunktionen

Im Folgenden wird das temperaturabhängige Verhalten der Korrelationsfunktionen, die das lokale (dielektrische) Verhalten bestimmen, betrachtet. Einige Beispiele für die Korrelationsfunktion $h_{mf}^{110}(r)$ zeigt Abbildung 3.23, wobei das Matrixdipolmoment $\mu_m^{*2} = 1.0$ beträgt. Dies entspricht einer Situation, in der die Störung des dielektrischen Verhaltens, relativ zum Einfluss einer HS Matrix, bereits deutlich ausgeprägt ist (siehe Abbildung 3.16). Bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze wird $h_{mf}^{110}(r)$ langreichweitig und negativ im gesamten Raum. Hierdurch wird die Entwicklung von *Domänen* mit paralleler Ausrichtung der Fluidteilchen angedeutet, wobei die Orientierung durch die Matrixteilchen vorgegeben wird. Ähnliches wird für die Korrelationsfunktion $h_c^{110}(r)$ gefunden, wie die Abbildung 3.24 zeigt. Das Anwachsen sowohl der Größe als auch der Reichweite dieser Korrelationsfunktion ist konsistent mit dem Anwachsen der dielektrischen Konstante beim Abkühlen des Systems [siehe Gleichung (2.116)]. Schließlich wird auch das temperaturabhängige Verhalten der entsprechende *blocked* Korrelationsfunktion $h_b^{110}(r)$ (Abbildung 3.25) dargestellt. Man beobachtet ein ausgeprägtes Anwachsen der Korrelationen bei absinkender Temperatur. Vergleicht man nun die Temperaturabhängigkeit

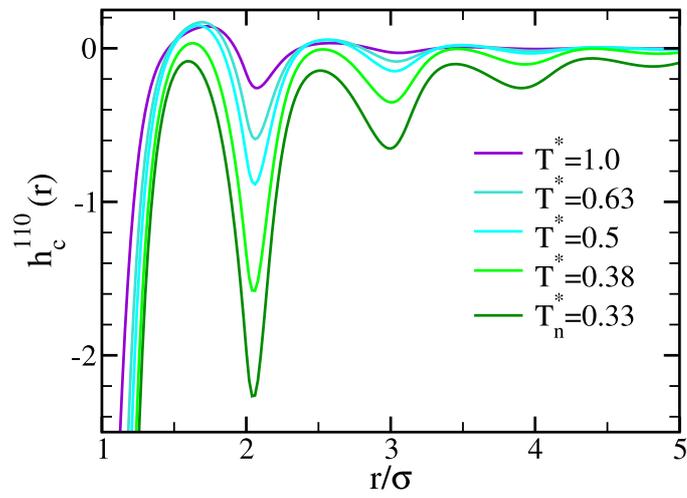


Abbildung 3.24: Analog zur Abbildung 3.23, nur für die Korrelationsfunktion $h_c^{110}(r)$.

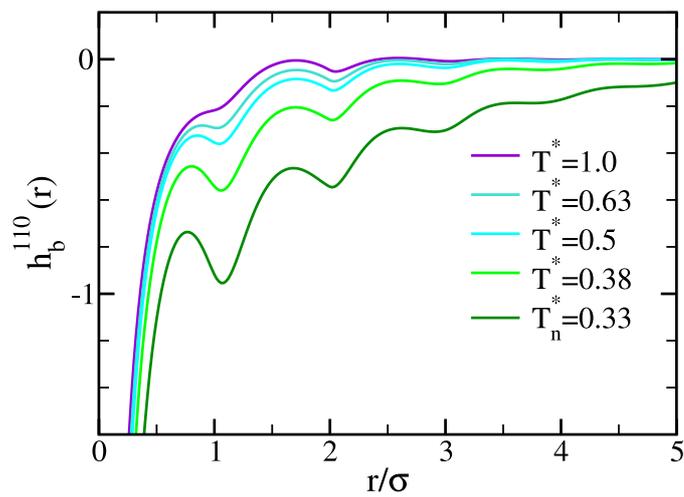


Abbildung 3.25: Analog zur Abbildung 3.23, nur für die Korrelationsfunktion $h_b^{110}(r)$.

der Größe $\sigma_d^{(1)}$, welche das Raumintegral über $h_b^{110}(r)$ [siehe Gleichung (2.135b)] umfasst, mit der entsprechenden Größe $-\frac{\rho}{3\sqrt{12\pi}}\tilde{h}_c^{110}(0)$, so ergibt sich Abbildung 3.26. Es ist ersichtlich, dass die *blocked* Funktionen schneller anwachsen als die *connected* Korrelationsfunktionen. Dieses Verhalten ist als Konsequenz der Struktur der RSOZ Gleichungen verständlich. Unter Verwendung der Relation (vergleiche Gleichung 2.101)

$$\tilde{h}_\gamma^{110}(0) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left(2\tilde{h}_{\chi=1,\gamma}^{11}(0) - \tilde{h}_{\chi=0,\gamma}^{11}(0) \right), \quad (3.3)$$

mit $\gamma = \text{mf,c,b}$ sowie der Fokussierung auf den *k-frame* Koeffizienten mit $\chi = 1$ (die anderen Koeffizienten $\tilde{h}_{\chi=0,\gamma}^{11}(0)$ sind endliche Größen für alle betrachteten Temperaturen) erhält man aus den Gleichungen (2.106b) bis (2.106e):

$$\tilde{h}_{1,\text{mf}}^{11}(0) = \lambda^{-1} \left(\frac{\tilde{c}_{1,\text{mf}}^{11}(0)}{1 + \rho_m \tilde{c}_{1,\text{mm}}^{11}(0)/3} \right) \quad (3.4a)$$

$$\tilde{h}_{1,\text{c}}^{11}(0) = \lambda^{-1} \tilde{c}_{1,\text{c}}^{11}(0) \quad (3.4b)$$

$$\tilde{h}_{1,\text{b}}^{11}(0) = \lambda^{-2} \left(\tilde{c}_{1,\text{b}}^{11}(0) - \frac{\rho_m (\tilde{c}_{1,\text{mf}}^{11}(0))^2 / 3}{1 + \rho_m \tilde{c}_{1,\text{mm}}^{11}(0)/3} \right), \quad (3.4c)$$

wobei λ die in Gleichung (3.2) definierte Größe ist. Beim Abkühlen des Systems nimmt der Wert λ deutlich ab (siehe Abbildung 3.22), während die Größen $\tilde{c}_{1,\text{mf}}^{11}(0)$ und $\tilde{c}_{1,\text{b}}^{11}(0)$ endlich bleiben. Das Gleiche gilt für die Größe $1 + \rho_m \tilde{c}_{1,\text{mm}}^{11}(0)/3$. Hierdurch zeigt sich, dass die Matrix selbst weit entfernt von jeder Instabilität ist. Die Abnahme von λ impliziert somit, dass das Raumintegral $\tilde{h}_\gamma^{110}(0)$, d.h. die Reichweite aller Dipol-Dipol Korrelationsfunktionen zunimmt. Hierbei wachsen die *blocked* Korrelationsfunktionen ($\propto \lambda^{-2}$) aber signifikant schneller als die übrigen Korrelationsfunktionen ($\propto \lambda^{-1}$). Diese Überlegungen gelten auch für den Koeffizienten $(l_1 l_2 l) = (000)$, d.h. für die rein sphärischen Wechselwirkungen. Folglich werden entsprechende Relationen zwischen den räumlichen *blocked* und *connected* Korrelationen bereits in Studien von einfacheren *quenched-annealed* Mischungen und anderen ungeordneten Systemen gefunden.[30, 137]

Weiterhin sei auf die Relevanz dieser Relationen in Streuexperimenten von Fluiden in ungeordneten, porösen Medien hingewiesen, derart dass die λ^{-2} Abhängigkeit des *blocked* Anteils der totalen Korrelationfunktion die *square-Lorentzian* Form des Strukturfaktors bedingt.[37, 138, 139, 140] Der Strukturfaktor für ein adsorbiertes Fluid ist gemäß Gleichung (2.53) durch $S(k) = 1 + \rho(\tilde{h}_c(k) + \tilde{h}_b(k))$ gegeben. Entsprechend zu den vorher diskutierten Dipolkorrelationen lässt sich zeigen, dass $\hat{h}_c^{000}(k) \propto \tilde{\lambda}^{-1}$ und $\hat{h}_b^{000}(k) \propto \tilde{\lambda}^{-2}$ mit $\tilde{\lambda} = 1 - \rho \hat{c}_c^{000}(k)$. [137] Für kleine Wellenzahlen k hat $\tilde{\lambda}$ die Form $\tilde{\lambda} = a + bk^2$ (Taylorentwicklung, a und b sind Konstanten). Somit ergibt sich für den Strukturfaktor bei kleinen Wellenzahlen:

$$S(k \rightarrow 0) = 1 + \left(\frac{a_1}{a + bk^2} + \frac{a_2}{(a + bk^2)^2} \right), \quad (3.5)$$

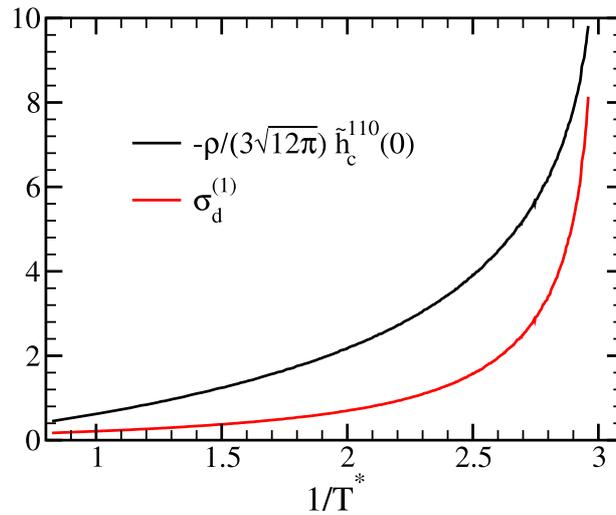


Abbildung 3.26: Vergleich der Größen $\sigma_d^{(1)}$ [Gleichung (2.135b)] und $-\frac{\rho}{3\sqrt{12\pi}}\tilde{h}_c^{110}(0)$ bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze.

mit den Konstanten a_1 und a_2 .

Die in den Streuexperimenten verwendete *square-Lorentzian* Form des Strukturfaktors ist explizit durch

$$S(k) = A_0 + \frac{A_1}{1 + k^2\xi^2} + \frac{A_2}{(1 + k^2\xi^2)^2} \quad (3.6)$$

gegeben, welche durch den hier hergeleiteten Ausdruck (3.5) untermauert wird. Hierbei ist ξ die statische Korrelationslänge und A_0 , A_1 und A_2 sind Parameter, um $S(k)$ an die gemessenen Daten anzupassen.[37, 140] In diesen Untersuchungen wird der erste Term der rechten Seite in Gleichung (3.6) thermischen Fluktuationen zugeordnet, während der zweite mit unordnungsinduzierten Korrelationen in Verbindung gebracht wird.[42]

3.3.3 Zusammenfassung: Einfluss der dipolaren Harten-Kugel-Matrix

Im vorherigen Abschnitt 3.3 wurden die Ergebnisse der Untersuchung des Phasenverhaltens eines polaren Stockmayerfluids, absorbiert in polaren, ungeordneten Matrizen, präsentiert. Die Matrizen selbst werden durch ein verdünntes DHS Fluid ($\rho_m^* = 0.1$) modelliert, welches in einem isotropen Hochtemperaturzustand schockgefroren wird. Die erhaltene Matrixkonfiguration ist durch eine nahezu zufällige Ausrichtung der Matrixdipolmomente und der resultierenden Dipolfelder charakterisiert. Die Analyse des Einflusses dieser Felder auf das Stockmayerfluid erfolgt in Bezug auf das Phasenverhalten der beiden Referenzsystemen $\mu_m^{*2} = 0.0$ (Stockmayerfluid in einer reinen HS Matrix) und $\rho_m^* = 0.0$ (Volumenmodell).

Ein Hauptergebnis dieses Abschnitts betrifft den Kondensationsübergang, wie er in beiden Referenzsystemen für kleine bis mittlere Dichten auftritt (siehe Abschnitt 3.2). Basierend auf dem Verhalten der isothermen Kompressibilität zeigen die Ergebnisse, dass der Kondensationsübergang in Gegenwart einer DHS Matrix erhalten bleibt, doch sind die Übergangstemperaturen deutlich verschoben. So sinkt insbesondere die kritische Temperatur mit zunehmenden Matrixdipolmoment, während gleichzeitig die kritische Dichte größer wird. In diesem Sinne beeinflusst die dipolare mf-Wechselwirkung den Kondensationsübergang sehr ähnlich wie eine isotrop attraktive mf-Wechselwirkung (siehe Abschnitt 3.2.1). Die berechneten Adsorptionsisothermen sind konsistent mit dieser Beobachtung. Somit wurde (auf mikroskopischer Ebene) gezeigt, dass die dipolaren Wechselwirkungen zwischen dem ungeordneten Material und dem polaren Fluid im Wesentlichen als *attraktive* Wechselwirkungen agieren, solange das Fluid kleine bis mittlere Dichten aufweist.

Im Bereich hoher Fluidichten dominiert die Richtungsabhängigkeit der dipolaren mf-Wechselwirkungen. Hier findet man bereits für relativ hohe Temperaturen ein ausgeprägtes Absinken der dielektrischen Konstante ϵ selbst bei recht kleinen Werten des Matrixdipolmoments μ_m^* . Zugleich beginnen die Fluidteilchen sich gemäß der Ausrichtung, die durch das lokale Feld des Matrixdipolmoments bestimmt wird, zu orientieren. Somit wird die Fähigkeit des Fluids auf ein *externes* Feld zu reagieren, stark eingeschränkt. Erwartungsgemäß sind diese Effekte deutlich ausgeprägter, wenn die Temperatur kleiner wird und das System sich der Stabilitätsgrenze nähert. Für die beiden Referenzsysteme beobachtet man hier einen ferroelektrischen Übergang, welcher durch eine deutliche Divergenz der dielektrischen Konstante beim Abkühlen gekennzeichnet ist. In Gegenwart einer DHS Matrix werden Anzeichen für eine solche Instabilität nur für sehr kleine mf-Wechselwirkungen, d.h. für mf-Wechselwirkungen, die signifikant kleiner als die Wechselwirkungen zwischen Fluidteilchen sind, gefunden. Somit wird nahe gelegt, dass stärkere eingefrorene Dipolfelder die Ausbildung ferroelektrischer Ordnung im Fluid zerstören, was allerdings auch der physikalischen Erwartung entspricht.

Doch auch für schwach gestörte Systeme ist es wahrscheinlich, dass die eingefrorenen Felder der dipolaren Matrix die Struktur innerhalb des ferroelektrischen Zustands bei tiefer Temperatur beeinflussen (welche hier nicht untersucht wurden). Basierend auf Untersuchungen verwandter Systeme wie nematische Flüssigkeitskristalle in ungeordneten Medien[129, 130, 131, 132], ist es vorstellbar, dass die typische, langreichweitige ferroelektrische Ordnung eines Volumenmodells durch eine Art kurzreichweitiger Ordnung ersetzt wird. In einer solchen Situation können die Teilchen nicht gleichwertig an der Ausbildung ferroelektrischer Ordnung partizipieren und das System bleibt selbst für $T \rightarrow 0$ partiell polarisiert. Eine andere Möglichkeit sind glasartige Zustände. Eine tiefergehende Untersuchung der Natur dieser Tieftemperaturzustände ist momentan jenseits

der Möglichkeiten der gewählten Theorie. So sind die gewählten Gleichungen nur für die isotrope Phase gültig. Zudem fehlen auch weitere Studien (insbesondere Simulationsergebnisse), um die Leistungsfähigkeit der verwendeten Abschlussbedingungen unter stark wechselwirkenden Bedingungen abschätzen zu können.

3.4 Wie leistungsfähig ist das winkelgemittelte Dipolpotenzial?

Das in Abschnitt 2.3.5 vorgestellte winkelgemittelte Dipolpotenzial² vernachlässigt die Orientierungsabhängigkeit des Dipolpotenzials und es ist deshalb numerisch deutlich weniger aufwendig zu handhaben als das volle Dipolpotenzial. Dies gilt sowohl für Computersimulationen als auch für die hier angewendeten Integralgleichungen. Betrachtet man das asymptotische Verhalten für $r \rightarrow \infty$, so wird ersichtlich, dass das winkelgemittelte Dipolpotenzial kurzreichweitig ist (Abschnitt 2.3.5). Hiermit ist eine weitere Verringerung des numerischen Aufwands (vor allem in Computersimulationen) verbunden. Die Form des winkelgemittelten Potenzials für $r \rightarrow \infty$ [Gleichung (2.84)] stimmt mit dem sogenannten Keesom Potenzial überein, weshalb letzteres im Folgenden auch als Keesom-Limit bezeichnet wird.

Unter Verwendung des Keesom Potenzials hat Sadus das Phasendiagramm eines Stockmayerfluids im Volumen berechnet.[117] Er konnte in Gibbs-Ensemble Monte-Carlo Simulationen (GEMC) zeigen, dass diese Näherung eine hinreichend akkurate Beschreibung der Dipolwechselwirkungen ermöglicht, solange das Verhältnis $m^{*2} = \mu^2/(\epsilon_0\sigma^3)$ zwischen den Dipol-Dipol und der Lennard-Jones Wechselwirkungen nicht zu groß wird. [117] Da somit die Simulationsdaten für das Volumenmodell des Stockmayerfluids vorliegen[117], stellt sich zunächst die Frage, in wie weit die Vorsagen der Simulationsrechnungen und der verwendeten Integralgleichungen (in Kombination mit der RHNC Abschlussbedingung) für das Volumenmodell übereinstimmen. Allerdings wird in den Integralgleichungen anstatt des Keesom-Limits das komplette winkelgemittelte Potenzial (2.83) verwendet. Anschließend wird im Rahmen der Integralgleichungstheorie die Leistungsfähigkeit des effektiven Potenzials zur Beschreibung des Verhaltens eines Stockmayerfluids, welches in einer ungeordneten Matrix adsorbiert ist, untersucht. Als Referenz dienen hierbei die Ergebnisse der entsprechenden Systeme mit den vollem Dipolwechselwirkungspotenzial aus Abschnitt 3.2 und 3.3.

3.4.1 Stabilitätsgrenzen verschiedener Stockmayerfluide (im Volumen)

In Folgenden ist die reduzierte Temperatur durch $\tau = k_b T/\epsilon_0$ gegeben, und die untersuchten Stockmayerfluide sind durch $m^{*2} = \mu^2/(\epsilon_0\sigma^3)$ -Werte von 1.0 bis 4.0 charakte-

²Im Folgenden wird das winkelgemittelte, dipolare Wechselwirkungspotenzial aufgrund seiner Eigenschaft als rein r -abhängige Attraktion auch als effektives Potenzial bezeichnet. Folglich kennzeichnet der Begriff effektives Fluid das gesamte System mit den winkelgemittelten dipolaren Wechselwirkungen.

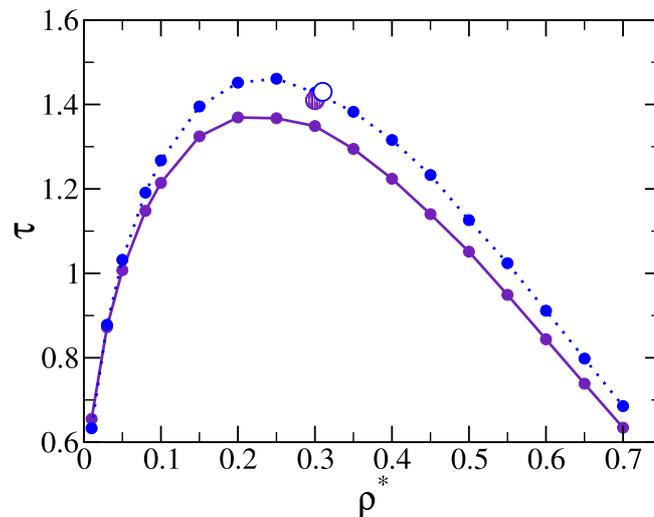


Abbildung 3.27: Stabilitätslinien des Volumenmodells mit dem vollen Stockmayerpotenzial (durchgezogene Linie) und dem winkelgemittelten (gestrichelte Linie) dipolaren Wechselwirkungspotenzial. Die ff-Wechselwirkungen sind durch $m^{*2} = \mu^{*2} / (\epsilon_0 \sigma^3) = 1.0$ bestimmt. Das schraffierte (offene) Kreissymbol gibt die Position des kritischen Punkts an, wie er sich aus Computersimulationen des voll wechselwirkenden (winkelgemittelten) Systems abschätzen lässt.[113, 117]

riert. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels gezeigt wurde, korrespondieren diese m^{*2} -Werte mit den Werten typischer polarer, molekularer Fluide.

Analog zu Abschnitt 3.1 ergibt sich auch bei Verwendung des winkelgemittelten Potentials beim Abkühlen des Stockmayerfluids aus der homogenen und isotropen Hochtemperaturphase heraus eine Stabilitätsgrenze. An dieser Stabilitätsgrenze divergiert für alle untersuchten Systeme die isotherme Kompressibilität, und der Hügel der Stabilitätsgrenze kann somit als Spinodale eines Kondensationsübergangs aufgefasst werden.[14] Unterhalb dieser Spinodale findet man keine numerische Lösung der gewählten RHNC-OZ Gleichungen.

Die berechneten Spinodalen für die Stockmayerfluide mit $m^{*2} = 1.0$ und 2.0 sind in den Abbildungen 3.27 und 3.28, jeweils sowohl für das volle (durchgezogene Linie) als auch für das effektive (gestrichelte Linie) Potenzial, wiedergegeben. Die Spinodale für $m^{*2} = 4.0$ (für diesen m^{*2} -Wert überwiegt bereits deutlich die dipolare Komponente des Stockmayerpotentials) ist in Abbildung 3.29 gezeigt. Vergleicht man die Kurven aus den Abbildungen 3.27 bis 3.29, so stellt man für beide Potentiale fest, dass mit ansteigender Stärke der Dipolwechselwirkung (d.h. einer Vergrößerung des Parameters m^{*2})

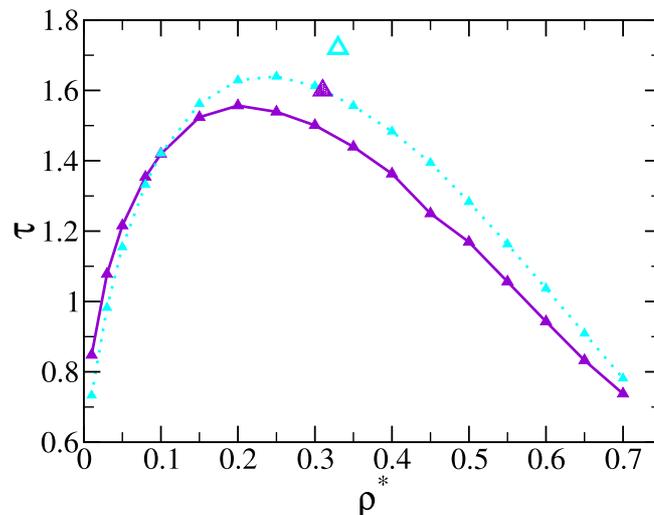


Abbildung 3.28: Wie Abbildung 3.27, nur für einen m^{*2} -Wert von 2.0.

eine deutliche Verschiebung des Kondensationsübergangs hin zu höheren Temperaturen τ verbunden ist. Dies entspricht der physikalischen Erwartung für ein rein abstandsabhängiges, attraktives Wechselwirkungspotenzial.

Diese Ergebnisse der RHNC-OZ Gleichungen sind für beide Potenziale in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Daten von Computersimulationen.[113, 117] Für alle untersuchten Dipolmomente liegen allerdings nur für das volle Wechselwirkungspotenzial Computersimulationsdaten vor.[113] Der entsprechende kritische Punkt ist jeweils durch das schraffierte Symbol in den entsprechenden Abbildungen 3.27 bis 3.29 gekennzeichnet. Man beobachtet in allen drei Abbildungen eine sehr gute Übereinstimmung für die vorhergesagten kritischen Temperaturen (also dem Maximum der jeweiligen Spinodale). Allerdings nimmt die Differenz in der vorhergesagten kritische Temperatur zwischen der Integralgleichungstheorie und den Computersimulationen mit steigendem Dipolmoment leicht zu. Die kritischen Dichten werden konsequent durch die RHNC-OZ Gleichungen zu klein vorhergesagt (relativ zu den Simulationsdaten). Diese Varianz in den Vorhersagen für das volle Dipolpotenzial mag neben der prinzipiellen Ungenauigkeit des Integralgleichungsansatzes³ in der Verwendung eines leicht unterschiedlichem Modells liegen. Das in den Integralgleichungen verwendete Stockmayerfluid besitzt einen harten Kern (siehe Abschnitt 2.3) im Gegensatz zu den in den Computersimulationen verwendeten Modellen.

³Während die Ornstein-Zernike Integralgleichungen selbst exakt sind, stellen die verwendeten RHNC Abschlussbedingungen eine Näherung dar und somit bedingt die Güte der Abschlussbedingungen die erreichbare Genauigkeit, siehe Abschnitt 2.2.2.

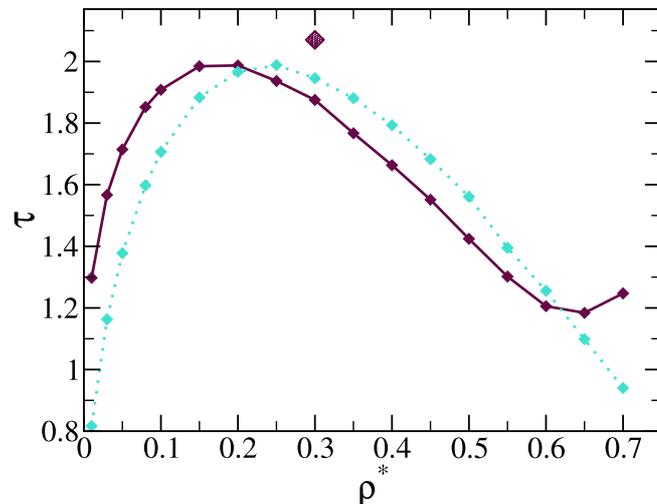


Abbildung 3.29: Wie Abbildung 3.27, nur für ein Stockmayerfluid mit $m^{*2} = 4.0$. Aus der Literatur sind keine Simulationsergebnisse für den kritischen Punkt des winkelgemittelten Systems bekannt. Daher ist hier nur für das volle Wechselwirkungspotenzial der via Computersimulationen berechnete kritische Punkt in Form des schraffierten Symbols eingetragen.[113]

Für das winkelgemittelte Dipolpotenzial liegen die GEMC Simulationsdaten nur für $m^{*2} \leq 2.0$ vor. Die entsprechenden kritischen Punkte sind in Form der offenen Symbole in den Abbildungen 3.27 und 3.28 eingetragen. Die Unterschiede zwischen den Vorhersagen der Integralgleichungstheorie und den Computersimulationen sind für die winkelgemittelten Wechselwirkungspotenziale deutlicher ausgeprägt als für die entsprechenden Systeme mit der vollen Winkelabhängigkeit. So sind die via der Computersimulation berechneten kritischen Temperaturen etwas höher als die Werte, die aus der Integralgleichungstheorie erhalten werden. Weiterhin findet man, dass die RHNC-OZ Gleichungen die kritischen Dichten, im gleichen Ausmaß wie zuvor im Fall der vollen Winkelabhängigkeit, als zu klein vorhersagen (relativ zu den Werten der Computersimulation). Beim Vergleich der beiden Methoden ist zu berücksichtigen, dass, neben dem oben beschriebenen Unterschied zwischen den benutzten Modellsystemen, die Simulationsdaten unter Verwendung des Keesom-Limits des in den RHNC-OZ Gleichungen verwendeten winkelgemittelten Potentials [siehe Gleichung (2.84)] erhalten wurden.

Nichtsdestotrotz werden die Hauptaussagen der Computersimulationen für die winkelgemittelten Systeme ($m^{*2} \leq 2.0$) durch die Integralgleichungstheorie wiedergegeben: die kritische Temperatur des Kondensationsübergangs wird durch das winkelgemittelte Potenzial etwas überschätzt. Dieser Effekt ist um so ausgeprägter, je größer der m^{*2} -

Wert ist. Weiterhin beobachtet man, dass die Unterschiede zwischen den beiden Beschreibungen auf der Flüssigkeitsseite des Übergangs (also der Seite mit der höheren Dichte) deutlicher hervortreten als auf der Gasseite. Beide Effekte werden verständlich, wenn in Betracht gezogen wird, dass der winkelgemittelte Boltzmannfaktor, der das effektive Potenzial bestimmt [Gleichung (2.82)], nur zwei Teilchen berücksichtigt. Somit werden Vielteilcheneffekte, welche besonders bei höheren Dichten und/oder größeren dipolaren Wechselwirkungsstärken wichtig werden, durch die Näherung vernachlässigt.

Der Einfluss der Wechselwirkungsstärke wird besonders deutlich für $m^{*2} = 4.0$. Aus Abbildung 3.29 erkennt man, dass ausgeprägte Unterschiede zwischen dem Stockmayerfluid mit dem vollen Dipolpotenzial und dem winkelgemittelten Potenzial bereits auf der Gasseite des Kondensationsübergangs auftreten. Hinzu kommt, dass bei höheren Dichten ($\rho^* \geq 6.0$) die Spinodale des voll wechselwirkenden Stockmayerfluids einen Anstieg im Phasendiagramm erfährt. Dieser Anstieg kann nicht vom effektiven Potenzial reproduziert werden. In diesem Dichtebereich erfährt das Stockmayerfluid mit dem vollen Dipolpotenzial einen Orientierungsphasenübergang (isotrop-ferroelektrisch), der durch eine Divergenz der dielektrischen Konstante signalisiert wird (vergleiche hierzu die Abschnitte 3.2 und 3.3). Ein ferroelektrischer Übergang wird allgemein für stark wechselwirkende, dipolare Fluide beobachtet.[14] Da das winkelgemittelte Wechselwirkungspotenzial nur vom Abstand abhängt und somit Orientierungsordnungen nicht erfassen kann, beobachtet man für das Stockmayerfluid mit dem effektiven Dipolpotenzial auch in diesem hohem Dichtebereich lediglich eine Divergenz der isothermen Kompressibilität bei Annäherung an die Stabilitätsgrenze.

Schließlich lässt sich der Einfluss der Wechselwirkungsstärke auf die Güte der RHNC-OZ Vorhersagen auch aus Abbildung 3.30 erkennen. In dieser Abbildung sind sowohl die isotherme Kompressibilität χ_T^* als auch das chemische Potential μ_{chem}^* (im inneren Bild der Abbildung 3.30) als Funktion von m^{*2} für beide Beschreibungen des Stockmayerfluids wiedergegeben. Explizite Ausdrücke dieser Größen für das Volumenmodell im Rahmen von RHNC Korrelationsfunktionen findet man in [14] und [110].

In Abbildung 3.30 sind die Temperatur und die Dichte so gewählt, dass ein (unterkritischer) Flüssigkeitszustand vorliegt. Man beobachtet, dass das effektive Fluid in dem Sinne generell etwas „weicher“ ist, als das die isotherme Kompressibilität χ_T^* größere Werte annimmt als im Fall der vollen Winkelabhängigkeit. Die Unterschiede zwischen den beiden Fluiden nehmen mit anwachsendem Dipolmoment deutlich zu.

Das Verhalten des chemischen Potentials μ_{chem}^* kennzeichnet das Fluid mit den effektiven Wechselwirkungen als attraktiver (kleinere Werte des chemischen Potentials), solange kleine Dipolmomente in Betracht gezogen werden. Dies ist konsistent mit der größeren isothermen Kompressibilität, die unter Verwendung des winkelgemittelten Po-

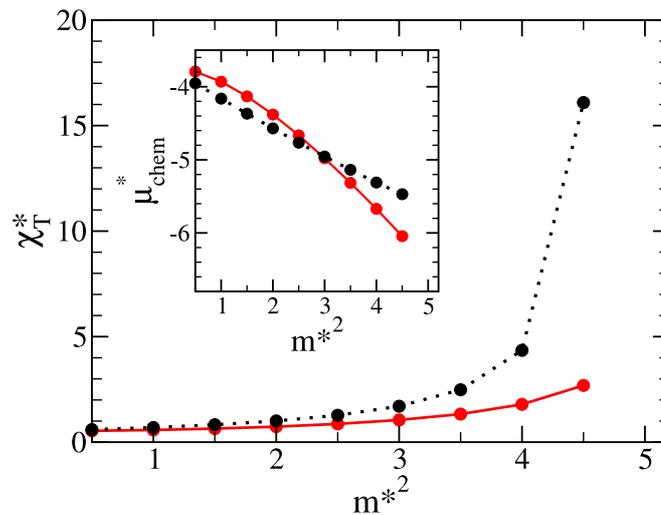


Abbildung 3.30: Die isotherme Kompressibilität und das chemische Potenzial (inneres Bild) als Funktion des quadratischen Dipolmoments m^{*2} für das Volumenmodell mit den vollen (rote, durchgezogene Linie) und den winkelgemittelten (schwarze, gestrichelte Linie) Stockmayerwechselwirkungen ($\tau = 1.9$, $\rho^* = 0.4$).

tenzials gefunden wird. Allerdings kreuzen sich die beiden Funktionen $\mu_{chem}^*(m^{*2})$ der unterschiedlichen Potenziale bei $m^{*2} \approx 2.5$, um anschließend bei anwachsendem Dipolmoment auseinander zu laufen. Daraus lässt sich schließen, dass bei größeren Dipolmomenten wie $m^{*2} = 4.0$ die Verwendung des effektiven Dipolpotenzials nicht nur in der unmittelbaren Nähe des ferroelektrischen Übergangs (d.h. bei sehr tiefen Temperaturen und hohen Fluidichten) unangemessen ist, sondern auch in den Bereichen, die einer isotropen Flüssigkeit entsprechen.

3.4.2 Winkelgemittelte Beschreibung des adsorbierten Stockmayerfluids

Da das winkelgemittelte Potenzial das Verhalten des Stockmayerfluids im Volumen gut beschreiben kann, solange das Dipolmoment nicht zu groß wird, stellt sich die Frage, ob auch adsorbierte Stockmayerfluide durch dieses effektive Potenzial beschrieben werden können. Diese Frage wird in Analogie zu den Abschnitten 3.2 und 3.3 an zwei verschiedenen Matrizen untersucht: der HS Matrix sowie der DHS Matrix. Im Anbetracht der Ergebnisse aus Abschnitt 3.2 für ein Stockmayerfluid, das in einer HS Matrix adsorbiert ist, beträgt die Dichte der Matrizen $\rho_m^* = 0.1$, um einen klar erkennbaren Kondensationsübergang zu gewährleisten. Eine adäquate Vergleichsmöglichkeit mit den Ergebnissen der beiden vorherigen Abschnitte ist dann gegeben, wenn entweder nur die dipolaren ff-Wechselwirkungen winkelgemittelt werden (Modell Ib), oder es werden, im Falle einer

Modell	ff-Potenzial	mf-Potenzial	Matrixstruktur
Ia	Stockmayer	HS	HS
IIa	Stockmayer	DHS	DHS
Ib	winkelgemittelt	HS	HS
IIb	Stockmayer	winkelgemittelt	DHS/HS

Tabelle 3.1: Übersicht der verschiedenen Modellsysteme mit den jeweils verwendeten Wechselwirkungspotenzialen.

DHS Matrix, nur die mf-Wechselwirkung (Modell IIb) winkelgemittelt. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht der verschiedenen Modellsysteme gegeben. Das Modell Ia bezieht sich auf das System aus Stockmayerfluid und HS Matrix ($\rho_m^* = 0.1$) aus Abschnitt 3.2 und das Modell IIa entspricht dem System aus DHS Matrix und Stockmayerfluid aus Abschnitt 3.3, jeweils unter Verwendung des vollen Dipolpotenzials. Die Untersuchungen des in einer DHS Matrix adsorbierten Stockmayerfluids mit dem vollen Dipolpotenzial hat ergeben, dass das dipolare mf-Wechselwirkungspotenzial analog einem rein attraktivem mf-Wechselwirkungspotenzial auf den Kondensationsübergang einwirkt. Deshalb ist insbesondere der Vergleich zwischen Modell IIa und IIb ist von Interesse.

Im Folgenden wird zunächst das Modell Ib, d.h. das Stockmayerfluid mit effektiv attraktiven ff-Wechselwirkungen adsorbiert in einer HS Matrix, betrachtet. Anschließend wendet sich der Fokus dem Modell IIb, also dem Stockmayerfluid in einer DHS Matrix mit winkelgemittelten mf-Wechselwirkungen zu.

Harte-Kugel-Matrix

Die berechneten Stabilitätsgrenzen sowohl der effektiven als auch der voll wechselwirkenden Stockmayerfluide (Modell Ia bzw. Ib) in Gegenwart der HS Matrix sind in den Abbildungen 3.31 bis 3.33 wiedergegeben. Die untersuchten m^{*2} -Werte umfassen den Bereich von $m^{*2} = 1.0$ (Abbildung 3.31) über $m^{*2} = 2.0$ (Abbildung 3.32) bis $m^{*2} = 4.0$ (Abbildung 3.33). Jeder Abbildung sind die entsprechenden Daten der Volumenmodelle als Referenz hinzugefügt worden. In den Abbildungen sind diese Referenzkurven durch den Zusatz *bulk* in der Legende gekennzeichnet. Der Hügel der jeweiligen Stabilitätsgrenze entspricht wieder der Spinodale des Kondensationsübergangs, da in diesem Bereich die isotherme Kompressibilität für jedes untersuchte Fluid divergiert. Für die vollwechselwirkenden Systeme (durchgezogene Linien) bedingt die Gegenwart der ungeordneten HS Matrix eine signifikante Verkleinerung der kritischen Temperatur und, in einem geringeren Ausmaß, der kritischen Dichte des Kondensationsübergangs (Abschnitt 3.2). Man beobachtet diesen Effekt der Begrenzung für alle untersuchten m^{*2} -Werte. Die Sys-

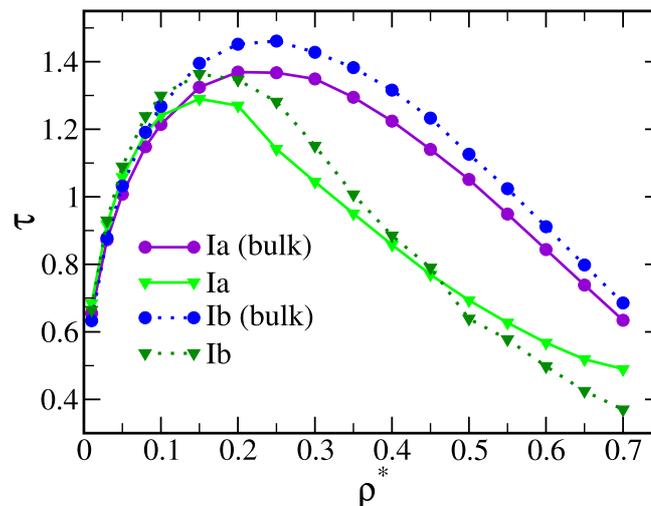


Abbildung 3.31: Stabilitätsgrenze des in einer HS Matrix ($\rho_m^* = 0.1$) adsorbier- ten Stockmayerfluids mit den vollen (durchgezogene Linie, Modell Ia) und den winkelmittelten (gestrichelte Linie, Modell Ib) Stockmayerwechselwirkun- gen für $m^{*2} = 1.0$. Die entsprechenden Ergebnisse des Volumenmodells (*bulk*) aus Abbildung 3.27 sind als Referenz mit aufgenommen.

teme mit den winkelmittelten Wechselwirkungen (gestrichelte Linien) sind offensicht- lich in der Lage, diesen Effekt der Begrenzung zu reproduzieren.

Für beide Arten der Wechselwirkung beobachtet man analog zu den Ergebnissen für die Volumenmodelle aus Abschnitt 3.4.1 eine Erhöhung der kritischen Temperatur (bzw. eine Verschiebung der gesamten Spinodale zu höheren Temperaturen) mit zunehmendem m^{*2} -Wert relativ zum vollen Dipolpotenzial.

Fokussiert man sich nun auf die Leistungsfähigkeit des winkelmittelten Wechselwirkungs- potenzials zur Beschreibung der adsorbierten Stockmayerfluide, so ist aus den Abbildungen 3.31 bis 3.33 eine ausgeprägte Abhängigkeit vom tatsächlichen Wert des di- polaren Wechselwirkungsparameters m^{*2} ersichtlich. Solange $m^{*2} \leq 2.0$ ist, sind die Er- gebnisse für beide verschiedene Wechselwirkungspotenziale in guter Übereinstimmung miteinander. Die kritische Temperatur des Kondensationsübergangs wird durch das win- kelgemittelte Potenzial nur etwas überschätzt. Größere Differenzen bei diesen Werten des Wechselwirkungsparameters m^{*2} treten nur im Bereich höherer Fluidichten auf. Hier übersteigen die Spinodaltemperaturen für das vollwechselwirkende Fluid die des effek- tiven Fluids. Dies ist auf Tendenz des vollwechselwirkenden Stockmayerfluids zurück- zuführen, eine spontane Orientierungsordnung auszubilden. Da diese Tendenz durch die Gegenwart einer HS Matrix deutlich verstärkt wird (*excluded volume effect*, vergleiche Ab-

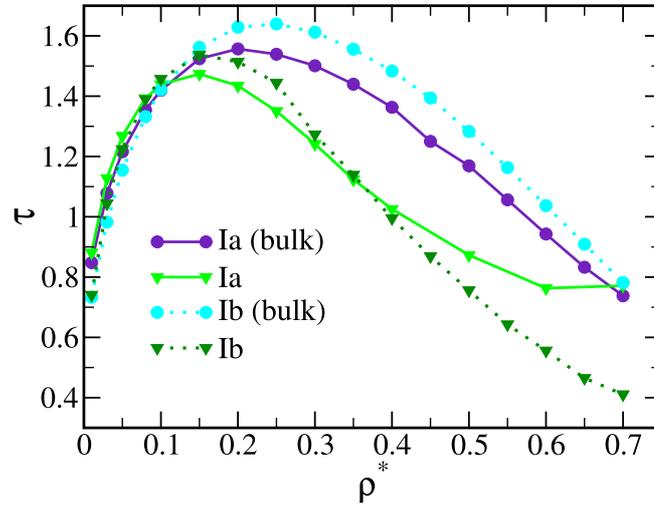


Abbildung 3.32: Wie Abbildung 3.31, nur für $m^{*2} = 2.0$.

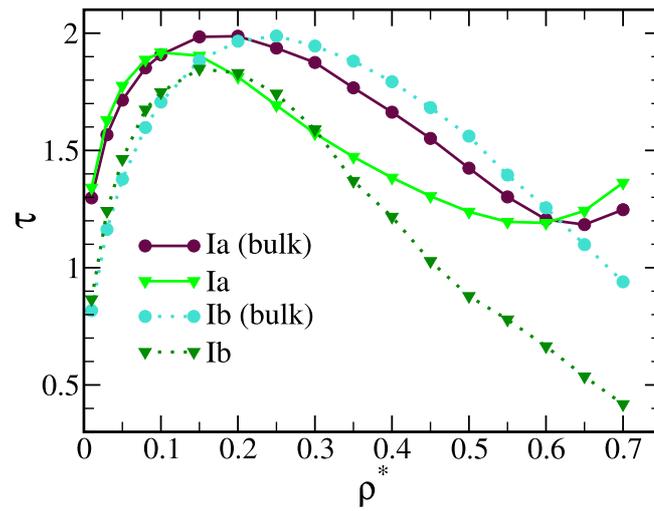


Abbildung 3.33: Wie Abbildung 3.31, nur für $m^{*2} = 4.0$.

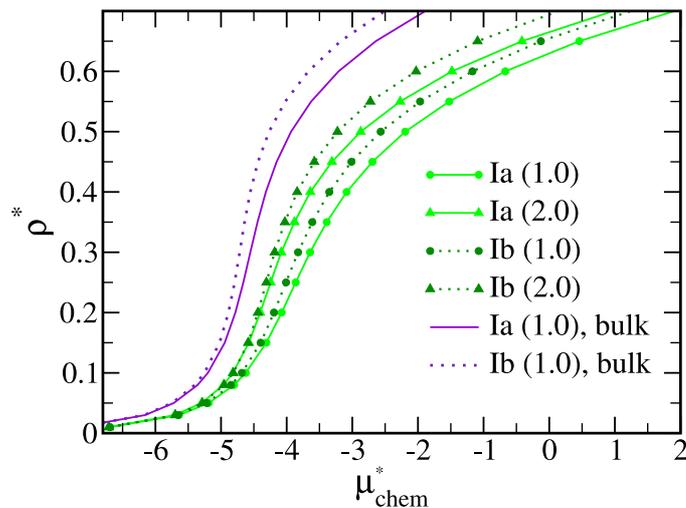


Abbildung 3.34: Überkritische Adsorptionsisotherme des in einer HS Matrix adsorbierten Stockmayerfluids mit den vollen (durchgezogene Linie, Modell Ia) und den winkelgemittelten (gestrichelte Linie, Modell Ib) dipolaren Wechselwirkungen für $m^{*2} = 1.0$ und 2.0 ($\tau = 1.7$). Als Referenz sind die Ergebnisse für das Volumenmodell (*bulk*) mit $m^{*2} = 1.0$ eingetragen.

schnitt 3.2), beobachtet man ein Kreuzen der beiden Spinodalen. Somit unterscheidet sich das Verhalten des vollwechselwirkenden und des effektiven Stockmayerfluids bereits bei Temperaturen, bei welchen die entsprechenden Volumenmodelle sich ähnlich verhalten. Allerdings liegen die Temperaturen, bei denen die Unterschiede auftreten, deutlich unterhalb des kritischen Punkts. Somit sind die Beschreibungen des adsorbierten Stockmayerfluids via des winkelgemittelten Potenzials dann in hinreichender Übereinstimmung mit denen der vollen Winkelabhängigkeit, wenn $m^{*2} \leq 2.0$ und, insbesondere für höhere Fluidichten, die Temperatur nicht zu klein wird.

Diese Übereinstimmung in den Vorhersagen der beiden verschiedenen Potenziale zeigt sich auch in der sehr ähnlichen Form der Adsorptionsisothermen. In Abbildung 3.34 sind exemplarisch Adsorptionsisothermen für eine überkritische Temperatur wiedergegeben. Für ein gegebenes chemisches Potenzial μ_{chem}^* beobachtet man, dass die adsorbierte Dichte des effektiven Fluids generell etwas größer als die des vollwechselwirkenden Fluids ist. Hierin spiegelt sich erneut wieder, dass die durch dipolare Wechselwirkungen induzierte Attraktion durch das winkelgemittelte Potenzial überschätzt wird. Weiterhin sieht man für $m^{*2} = 1.0$ [für diesen m^{*2} -Wert sind auch die Isothermen des Volumenmodells (*bulk*) eingezeichnet], dass die Unterschiede zwischen dem vollwechselwirkenden und dem winkelgemittelten Potenzial relativ klein sind im Vergleich zur Differenz

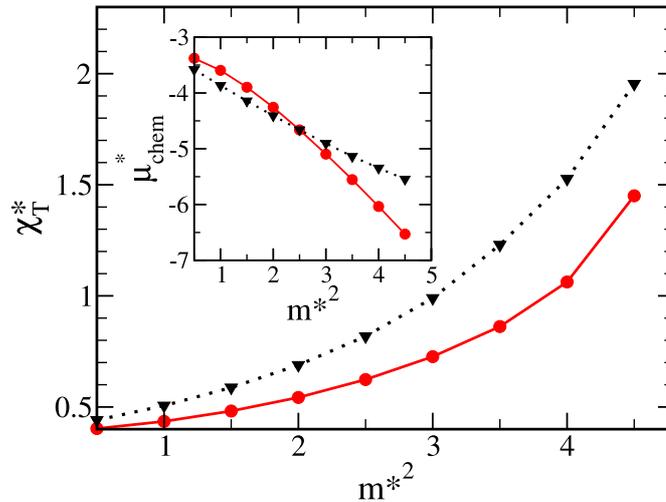


Abbildung 3.35: Die isotherme Kompressibilität und das chemische Potenzial (inneres Bild) als Funktion des quadratischen Dipolmoments m^{*2} für das adsorbierte (HS Matrix) Stockmayerfluid mit den vollen (rote, durchgezogene Linie, Modell Ia) und den winkelgemittelten (schwarze, gestrichelte Linie, Modell Ib) Wechselwirkungen. Die gewählte Temperatur ist $\tau = 1.5$ und die Dichte beträgt $\rho^* = 0.4$.

zwischen der Adsorptionsisotherme des Fluids in der Matrix und der entsprechenden Isotherme des Volumenmodells.

Betrachtet man nun die Ergebnisse für $m^{*2} = 4.0$ (Abbildung 3.33), so fällt auf, dass die Spinodale des effektiven und des vollwechselwirkenden adsorbierten Fluids nicht nur im Bereich hoher Fluidichte, sondern auch schon bei kleinen Fluidichten und Temperaturen nahe des kritischen Punkts voneinander differieren. Hinzu kommt, dass die kritische Temperatur durch das winkelgemittelte Potenzial nicht länger überschätzt, sondern vielmehr unterschätzt wird. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für das Volumenmodell (Abbildung 3.29) erweist sich damit auch für das adsorbierte Stockmayerfluid die dipolare Wechselwirkung bei $m^{*2} = 4.0$ als zu stark für die Näherung durch das winkelgemittelte Potenzial. Der Zusammenbruch der Näherung ist auch aus Abbildung 3.35 ersichtlich, in welcher sowohl die isotherme Kompressibilität als auch das chemische Potenzial (inneres Bild) als Funktion von m^{*2} aufgetragen sind. Die fixierten Parameter Temperatur ($\tau = 1.5$) und Fluidichte ($\rho^* = 0.4$) entsprechen einem flüssigen Zustand. Man beobachtet, insbesondere für das chemische Potenzial, ab einem Dipolmoment von $m^{*2} \geq 2.5$ eine immer deutlichere Differenz zwischen den Ergebnissen des winkelgemittelten und des vollen Dipolpotenzials. Während das chemische Potenzial bei

kleinen m^{*2} -Werten zunächst für das effektive Fluid kleiner ist (die ff-Wechselwirkungen also attraktiver), ist das chemische Potenzial bei $m^{*2} \approx 2.5$ für beide Modellsystem nahezu gleich groß. Anschließend wird das chemische Potenzial für das vollwechselwirkenden System immer kleiner als das chemische Potenzial für das effektive Potenzial, je größer m^{*2} wird. Dieses stimmt mit den Beobachtungen für die Volumenmodelle (Abbildung 3.30) überein. Auch dort wird ein sehr ähnlicher Bereich für die Gültigkeit der effektiven Beschreibung anhand des Verhalten des chemischen Potenzials gefunden.

Polare Matrix-Fluid-Wechselwirkungen

Bereits in Abschnitt 3.3 wurde das Verhalten eines echten Stockmayerfluids in Gegenwart einer eingefrorenen DHS Matrix untersucht (Modell IIa, Tabelle 3.1). Die betrachteten Matrixdipolmomente lagen (größtenteils) im Bereich $\mu_m^{*2} \leq 2.0$. Im Hinblick auf die gute Leistungsfähigkeit des effektiven Potenzials zur Beschreibung des Stockmayerfluids, solange kleine bis mittlere dipolare Kopplungsstärken vorliegen, bietet es sich an, das effektive Potenzial auch für polare mf-Wechselwirkungen zu testen. Die Ergebnisse aus Abschnitt 3.3 zeigen, dass die dipolaren mf-Wechselwirkungen im Wesentlichen als isotrop attraktive mf-Wechselwirkungen agieren, solange der Kondensationsübergang betrachtet wird: verglichen mit der reinen HS Matrix wird durch die dipolaren mf-Wechselwirkungen der kritische Punkt zu kleineren Temperaturen, die kritische Dichte aber zu größeren Werten verschoben. Diese Verschiebungen sind um so ausgeprägter, je größer das Matrixdipolmoment μ_m^{*2} ist. Somit stellt sich die Frage, ob diese Verschiebung durch das effektive Potenzial wiedergegeben werden kann. Wenn dem so ist, dann kann (für den betrachteten Bereich kleiner bis mittlerer Fluidichte) das Dipolpotenzial mit der vollen Winkelabhängigkeit als isotrop attraktiv angesehen werden.

Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit sind die Stabilitätsgrenzen eines Stockmayerfluids mit dem vollem Dipolpotenzial, welches in einer DHS Matrix mit $\mu_m^{*2} = 1.0$ bzw. 2.0 adsorbiert ist (Abschnitt 3.3), in den Abbildungen 3.36 und 3.37 als Referenz eingezeichnet. Weiterhin sind die entsprechenden Kurven des Stockmayerfluids, adsorbiert in einer HS Matrix, und die Kurven des Volumenmodells eingetragen. Die gestrichelten, dunkelgrünen Linien zeigen die neuen Ergebnisse für ein Stockmayerfluid adsorbiert in einer DHS Matrix mit winkelgemittelten mf-Wechselwirkungen (Modell IIb). Aus Gründen der Vereinfachung wird die räumliche Struktur der eingefrorenen DHS Matrix durch die räumliche Struktur einer HS Matrix der gleichen Dichte ersetzt. Dies hat keinen erkennbaren Effekt auf die Lage der Stabilitätsgrenze, da die betrachteten Werte des Matrixdipolmoments klein sind. Die reduzierte Temperatur bezogen auf die dipolaren ff-Wechselwirkungen ist durch $T^* = k_B T \sigma^3 / \mu^2 = \tau / m^{*2}$ gegeben.

Vergleicht man die verschiedenen Stabilitätsgrenzen in den beiden Abbildungen 3.36 und 3.37, so fällt auf, dass die Verwendung des winkelgemittelten mf-Dipolpotenzials

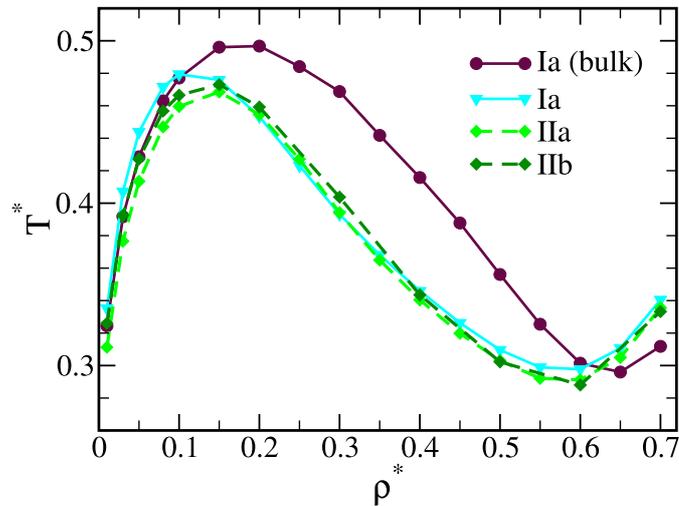


Abbildung 3.36: Stabilitätsgrenzen des adsorbierten Stockmayerfluids ($m^{*2} = 4.0$) in Gegenwart dipolarer mf-Wechselwirkungen, welche durch das Matrixdipolmoment $\mu_m^{*2} = 1.0$ charakterisiert sind. Gestrichelte, hellgrüne Linie: volle dipolare mf-Wechselwirkungen (Modell IIa); gestrichelte, dunkelgrüne Linie: winkelgemittelte dipolare mf-Wechselwirkungen (Modell IIb); durchgezogene, blaue Linie: Stockmayerfluid begrenzt durch HS Matrix (Modell Ia); durchgezogene, violette Linie: Volumenmodell. Die reduzierte Temperatur ist hier durch $T^* = k_B T \sigma^2 / \mu^2$ definiert.

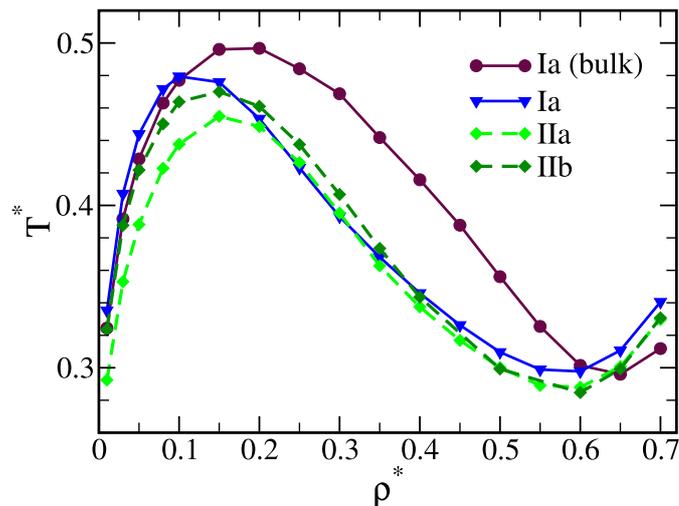


Abbildung 3.37: Wie Abbildung 3.36, nur für ein Matrixdipolmoment von $\mu_m^{*2} = 2.0$.

(Modell IIb) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen des vollen mf-Dipolpotenzials für das kleine Matrixdipolmoment $\mu_m^{*2} = 1.0$ liefert (Modell IIa). Insbesondere die Verschiebung des kritischen Punkts, d.h. sowohl der kritischen Temperatur als auch der kritischen Dichte, wird gut durch das effektive Modell der mf-Wechselwirkungen wiedergegeben. Insgesamt wird der kritische Punkt nur wenig überschätzt. Diese Übereinstimmung in den Vorhersagen zwischen dem effektiven und den mf-Potenzial mit der vollen Winkelabhängigkeit bei $\mu_m^{*2} = 1.0$ ist überraschend, wenn man die Tatsache berücksichtigt, dass die Matrixdipolmomente eingefroren sind. Der winkelgemittelte Boltzmannfaktor für die dipolaren mf-Wechselwirkungen stellt somit eine noch größere Näherung dar als zuvor für die dipolaren ff-Wechselwirkungen.

Für $\mu_m^{*2} = 2.0$ zeigen die Ergebnisse aus Abbildung 3.37 allerdings ein anderes Bild. So suggeriert die Lage der Kondensationsspinodale des winkelgemittelten Potenzials relativ zum System mit der vollen Winkelabhängigkeit, dass das effektive Modell den Einfluss der dipolaren mf-Wechselwirkung unterschätzt. Diese Beobachtung zeigt, dass die Leistungsfähigkeit des Modells IIb (d.h. mit den winkelgemittelten, dipolaren mf-Wechselwirkungen) in der Nähe des Kondensationsübergangs bei Gegenwart polarer mf-Wechselwirkungen stark begrenzt ist. Weiterhin sei angemerkt, dass das Modell der effektiven mf-Wechselwirkungen natürlich nicht in der Lage ist, den drastischen Einfluss der dipolaren Matrix auf das dielektrische Verhalten des adsorbierten Stockmayerfluids, wie er in Abschnitt 3.3 diskutiert wird, wiederzugeben.

3.4.3 Zusammenfassung der Leistungsfähigkeit der Beschreibung durch das winkelgemittelte Potenzial

Im vorangegangenen Abschnitt 3.4 wird die Leistungsfähigkeit eines winkelgemittelten (bzw. effektiven) Dipolpotenzials zur Beschreibung des Verhaltens von Stockmayerfluiden, die in ungeordneten Materialien adsorbiert sind, untersucht. Bestehen diese ungeordneten Materialien aus HS Matrizen (d.h. rein repulsive mf-Wechselwirkungen), so erweist sich die effektive Beschreibung der dipolaren ff-Wechselwirkung als gute Alternative zum vollwechselwirkenden Dipolpotenzial, solange die involvierten Dipolmomente schwache bis moderate Stärken [$m^{*2} = \mu^2 / (\epsilon_0 \sigma^3) \leq 2.0$] besitzen. Dieser Bereich ist vergleichbar mit den Beobachtungen für die entsprechenden Volumenmodelle, welche ebenfalls untersucht werden. Vergleicht man den Dichtebereich, in dem die effektive Beschreibung gute Ergebnisse liefert, so fällt auf, dass dieser für die adsorbierten Stockmayerfluide etwas reduziert ist gegenüber den Volumenmodellen. Dies ist mit der Tatsache verknüpft, dass der (ferroelektrische) Orientierungsübergang der vollwechselwirkenden Systeme nicht mit dem winkelgemittelten Potenzial darstellbar ist. Diese Instabilität tritt für die adsorbierten Stockmayerfluide bei kleineren Dichten und höheren Temperaturen als bei den Volumenmodellen auf.

Schließlich wird die winkelgemittelte Beschreibung auch auf Stockmayerfluide, die in DHS Matrizen adsorbiert sind, angewendet. Dabei wird für die ff-Wechselwirkung die volle Winkelabhängigkeit beibehalten, während die dipolaren mf-Wechselwirkungen mittels des winkelgemittelten Dipolpotenzials erfasst werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Näherung nur für den Bereich kleiner Matrixdipolmomente sinnvolle Vorhersagen liefert. In diesem Bereich werden die Verschiebungen, wie sie unter Verwendung der vollen Winkelabhängigkeit beobachtet werden, sehr gut reproduziert: eine Verschiebung des kritischen Punkts der Kondensation hin zu kleineren Temperaturen und kleineren Dichten relativ zum Volumenmodell. Die kleine Überschätzung des kritischen Punkts durch das winkelgemittelte Potenzial geht aber schnell in eine Unterschätzung des kritischen Punkts über, wenn die dipolaren Wechselwirkungen anwachsen. Somit ist die Anwendbarkeit des winkelgemittelten Potenzials für das in einer DHS Matrix adsorbierte Stockmayerfluid auch hier auf kleine Matrixdipolmomente, d.h. auf kleine dipolare Kopplungsstärken beschränkt.

Teil II

Regelmäßige Begrenzung

4. Die Monte-Carlo Methode

Im vorangegangenen Teil I wurde das Phasenverhalten eines Stockmayerfluids, das in einer ungeordneten Matrix adsorbiert ist, untersucht. Die experimentelle Vorstellung, die der Konstruktion der Matrix zugrunde liegt, ist hierbei ein Netzwerk kugelförmiger Teilchen. Für dichtere, ungeordnete Matrizen geht diese netzwerkartige Struktur in eine schwammartige Struktur mit unterschiedlichen Poren über (siehe Abschnitt 1.1). Neben diesen ungeordneten Systemen sind regelmäßige Begrenzungen des Fluids durch Materialien mit einer einheitlichen Porenstruktur von Interesse. Verschiedene Beispiele (wie MCM-41) für solche regelmäßige Begrenzungen werden ebenfalls in Abschnitt 1.1 vorgestellt.

In dieser Arbeit wird die Pore durch eine Schlitzpore, d.h. durch zwei parallel Wände modelliert. Da in einer Schlitzpore eine definierte, einheitliche geometrische Umgebung gegeben ist, ist eine zusätzliche Unordnungsmittelung wie im Fall der ungeordneten, porösen Matrix nicht erforderlich. Hinzukommt, dass die Translationssymmetrie durch die Porenwände gebrochen wird und die entsprechenden Integralgleichungen sehr kompliziert werden. Um die Eigenschaften des begrenzten Stockmayerfluids zu berechnen, bietet sich somit die Monte-Carlo Methode an.[141, 142, 143]

Da in der Literatur (z.B. [141, 142, 143]) bereits detaillierte Darstellungen der Monte-Carlo Methoden existieren, soll an dieser Stelle nur kurz auf die prinzipielle Methodik dieses Ansatzes eingegangen werden.

Ensemble

In den folgenden Betrachtungen werden zunächst Systeme im kanonischen Ensemble betrachtet. Hier sind die Teilchenzahl, das Volumen und die Temperatur konstant. In experimentellen Untersuchungen von Phasengleichgewichten werden häufig Systeme

untersucht, die Teilchen mit ihrer Umgebung austauschen können. In diesem Fall ist das großkanonische Ensemble geeignet. Die charakteristischen Variablen, die konstant gehalten werden, sind das chemische Potenzial, das Volumen und die Temperatur.[144]

Formalismus

In der klassischen statistischen Thermodynamik ist der Mittelwert einer Observablen $A(\mathbf{X})$ im kanonischen Ensemble definiert als:

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{X} P_{\text{eq}}(\mathbf{X}) A(\mathbf{X}), \quad (4.1)$$

wobei \mathbf{X} eine Konfiguration des Phasenraums ist, und die Verteilungsfunktion $P_{\text{eq}}(\mathbf{X})$ die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein bestimmter Zustand im Phasenraum vertreten ist:

$$P_{\text{eq}}(\mathbf{X}) = \frac{1}{Z} e^{-H(\mathbf{X})/(k_B T)}, \quad (4.2)$$

mit der Hamilton-Funktion $H(\mathbf{X})$ und der Zustandssumme $Z = \int d\mathbf{X} e^{-H(\mathbf{X})/(k_B T)}$ [um eine konsistente Notation mit Gleichung (2.6) zu gewährleisten, wird wieder nur der wechselwirkende Anteil betrachtet]. Die Grundidee der Monte-Carlo Methode besteht darin, diese Beschreibung als Problem der numerischen Integration aufzufassen.[145] Die Integration über den gesamten Phasenraum ist dabei aufgrund der hohen Dimension des Phasenraums *a priori* mit einfachen (und damit in der Regel schnellen) Integrationstechniken (zum Beispiel Simpson-Regel) nicht zugänglich. Daher wählt man keine reguläre Verteilung von Stützstellen, sondern verwendet M statistisch ausgewählte Stützstellen \mathbf{X}_v :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M P_{\text{eq}}(\mathbf{X}_v) A(\mathbf{X}_v). \quad (4.3)$$

Diese Vorgehensweise wird als *uniform sample mean integration* bezeichnet. Allerdings bietet dieses Verfahren keinen Vorteil gegenüber einer numerischen Integration auf einem festgelegten Gitter.

Metropolis Algorithmus

Der Metropolis Algorithmus basiert auf dem Ansatz, bevorzugt die stark beitragenden Konfigurationen des Phasenraums, d.h. die Konfiguration mit großem Boltzmannfaktor auszuwählen. Man spricht hierbei vom sogenannten *importance sampling*. Dies geschieht, indem eine Markov-Kette von Zuständen $\mathbf{X}_v \rightarrow \mathbf{X}_{v+1} \rightarrow \mathbf{X}_{v+2} \rightarrow \dots$ rekursiv erzeugt wird. Dabei wird vorausgesetzt, dass alle möglichen Konfigurationen

(bzw. Stützpunkte) des Phasenraums zugänglich sind (Ergodizität). Die Übergangswahrscheinlichkeiten $W(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}')$ steuern den Schritt von einer Konfiguration des Phasenraums zum nächsten derart, dass nach hinreichend vielen Schritten die Gleichgewichtsverteilung $P_{\text{eq}}(\mathbf{X})$ der Zustände erreicht wird. Weiterhin muss der Algorithmus die Bedingung der sogenannten *detailed balance*¹ erfüllen, d.h. der Übergang von $\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}'$ tritt mit gleicher Wahrscheinlichkeit wie der Übergang von $\mathbf{X}' \rightarrow \mathbf{X}$ auf:

$$P_{\text{eq}}(\mathbf{X})W(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}') = P_{\text{eq}}(\mathbf{X}')W(\mathbf{X}' \rightarrow \mathbf{X}). \quad (4.4)$$

Für das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten folgt mit Gleichung (4.2)

$$\frac{W(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}')}{W(\mathbf{X}' \rightarrow \mathbf{X})} = \frac{P_{\text{eq}}(\mathbf{X}')}{P_{\text{eq}}(\mathbf{X})} = e^{-\Delta H/(k_{\text{B}}T)}, \quad (4.5)$$

mit $\Delta H = H(\mathbf{X}') - H(\mathbf{X})$.

Der sogenannte Metropolis-Algorithmus umfasst schließlich folgende Schritte:[143]

- Auswahl einer beliebigen Konfiguration \mathbf{X} und Berechnung ihrer Energie $H(\mathbf{X})$.
- Erzeugen einer neuen Konfiguration durch zufälliges Verschiebung und Rotation eines Teilchens mit anschließender Berechnung der neuen Energie $H(\mathbf{X}')$.
- Akzeptieren der neuen Konfiguration mit einer Wahrscheinlichkeit von:

$$P_{\text{acc}}(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}') = \min\left(1, e^{-\Delta H/(k_{\text{B}}T)}\right). \quad (4.6)$$

Eine neue Konfiguration wird also immer akzeptiert ($P_{\text{acc}}(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}') = 1$, falls $\Delta H < 0$ ist, also die Energie der neuen Konfiguration niedriger als die alte ist. Im entgegengesetzten Fall wird die neue Konfiguration mit einer Wahrscheinlichkeit von $P_{\text{acc}}(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}') = \exp(-\Delta H/(k_{\text{B}}T)) < 1$, akzeptiert. Praktisch wird dazu Zufallszahl aus dem Intervall $\xi \in [0,1]$ gewählt. Ist die Zufallszahl kleiner als $e^{-\Delta H/(k_{\text{B}}T)}$, so wird die neue Konfiguration akzeptiert.[141, 143]

Erst wenn das System im Gleichgewicht ist, werden die erhaltenen Konfigurationen ausgewertet. Der zu berechnende Ensemblemittelwert einer Observablen reduziert sich dann auf ein arithmetisches Mittel

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M A(\mathbf{X}_v). \quad (4.7)$$

¹Auch im Deutschen wird hier der englische Fachausdruck verwendet. Die *detailed balance* Bedingung ist eine hinreichende, aber nicht notwendige Bedingung.

Monte-Carlo Algorithmus im großkanonischen Ensemble

Im großkanonischen Ensemble ist die Teilchenzahl variabel, während das chemische Potenzial, das Volumen und die Temperatur fixiert sind. Die Zustandssumme im großkanonischen Ensemble lässt sich folgendermaßen darstellen:[143] $\Xi \equiv \sum_N \frac{\exp(\mu N/(k_B T)) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int d\omega \int d\mathbf{x} e^{-H(\mathbf{x})/(k_B T)}$. Hierbei werden sogenannte skalierte räumliche Koordinaten $\mathbf{x} = \mathbf{r}/V$ benutzt (ω kennzeichnet die Orientierungsabhängigkeit). Die Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration mit einer bestimmten Teilchenzahl N ist dann proportional zu

$$P_{\text{gc}}(\mathbf{x}, \omega, N) \propto \frac{e^{N\mu_{\text{chem}}/(k_B T)} V^N}{\Lambda^{3N} N!} e^{-H(\mathbf{x}, \omega)/(k_B T)}. \quad (4.8)$$

Ein Algorithmus, der eine Verteilung gemäß Gleichung 4.8 erzeugt, enthält drei unterschiedliche Schritte[141, 143]:

- Die Bewegung bzw. Rotation eines Teilchens analog zur Vorgehensweise im kanonischen Ensemble [vergleiche Gleichung (4.6)].
- Das Erzeugen eines Teilchens mit einer zufällig ausgesuchten Position und Orientierung und einer Akzeptanz gemäß:

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N + 1) = \min \left(1, \frac{V}{\Lambda^3 (N + 1)} e^{(\mu_{\text{chem}} - H(N+1) + H(N))/(k_B T)} \right). \quad (4.9)$$

- Das Vernichten eines Teilchens an einer zufälligen Position und Orientierung und Akzeptanz gemäß:

$$P_{\text{acc}}(N \rightarrow N - 1) = \min \left(1, \frac{\Lambda^3 N}{V} e^{-(\mu_{\text{chem}} + H(N-1) - H(N))/(k_B T)} \right). \quad (4.10)$$

Die Anzahl an Versuchen zur Vernichtung eines Teilchens muss hierbei gleich der Anzahl an Versuchen zur Erzeugung eines Teilchens sein (*detailed balance*).

5. Ergebnisse: Schlitzpore

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt wurde, existiert bereits ein umfangreiches Verständnis des Einflusses geordneter, begrenzender Geometrien auf Fluide mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen.[16, 21] Diese Untersuchungen umfassen sowohl den Einfluss glatter, chemisch homogener Wände, als auch Effekte (wie zum Beispiel die Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken), die durch chemische oder geometrisch strukturierte Wände bedingt sind.[52, 146, 147, 148, 149] Im Gegensatz hierzu ist das Verhalten begrenzter dipolarer Fluide wesentlich weniger gut verstanden. Eine mögliche Ursache liegt in der Natur des zugrunde liegenden Dipolpotenzials: es ist anisotrop und langreichweitig. Diese Eigenschaften des Dipolpotenzials bedingen zum einen ein umfangreiches Phasenverhalten (wie im ersten Teil der Arbeit gezeigt), zum anderen ist der numerische Aufwand, insbesondere aufgrund der Langreichweitigkeit, in Computersimulationen beträchtlich.[141, 143] Durch die (geordnete) räumliche Begrenzung wird dem System ein weiterer Grad an Komplexität hinzugefügt, wodurch der numerische Aufwand nochmals ansteigt.

Folglich beschäftigt sich der größte Teil von theoretischen Studien über polare Fluide, die in einer Schlitzpore absorbiert sind, zum gegenwärtigen Zeitpunkt mit ausgewählten thermodynamischen Zuständen.[150, 151, 152, 153, 154] Eine Ausnahme bildet eine Monte-Carlo Untersuchung eines (stark wechselwirkenden) dipolaren Fluids, das durch eine Schlitzpore begrenzt wird.[155] Hierbei wurde die (spontane) Ausbildung polarisierter Schichten für kleine Wandabstände gefunden. Allerdings erweist sich der numerische Aufwand, insbesondere für dünne Schichten, als beträchtlich.

Da die vollständige Beschreibung des Dipolpotenzials[141, 143, 155] sehr aufwendig ist, wird in diesem Kapitel der Frage nachgegangen, in welchem Ausmaß ein winkelmitteltes Dipolpotenzial (siehe Abschnitt 3.4) zur Simulation des begrenzten Stockmayer-

fluids angewendet werden kann. Der große Vorteil dieses winkelgemittelten Dipolpotenzials, wie es bereits in Abschnitt 3.4 verwendet wurde, ist der wesentlich geringere numerische Aufwand, da das winkelgemittelte Potenzial kurzreichweitig und isotrop ist (siehe Abschnitt 3.4). Allerdings geht durch die Winkelmittelung jede Information über die Ausrichtung der Dipolmomente verloren. Folglich sind auch alle Phänomene, die ihren Ursprung in der Ausrichtung der Dipolmomente der Fluidteilchen haben (wie zum Beispiel die Ausbildung von Orientierungsordnungen), nicht in den Untersuchungen mit dem winkelgemittelten Potenzial enthalten.

Um die Leistungsfähigkeit des winkelgemittelten Dipolpotenzials abschätzen zu können, sind Referenzwerte notwendig. Als Referenz dienen einerseits Monte-Carlo Daten für ein begrenztes Stockmayerfluid mit der vollen Dipolwechselwirkung,¹ andererseits werden die Daten für die beiden Volumenmodelle benötigt, um den Einfluss der Begrenzung zu erfassen. Die notwendigen Daten für das effektive Fluid im Volumen werden in Abschnitt 5.1 berechnet.

Für einfachere, in einer Schlitzpore adsorbierte Fluide wird eine starke Abhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften von der Porenweite beobachtet.[16, 21] Diese zeigt sich zum Beispiel in der sogenannten Kapillarkondensation, bei der die Kondensation eines adsorbierten Fluids zu kleineren Drücken verschoben wird (relativ zum Volumen).[16] Deshalb wird im Abschnitt 5.2 der Einfluss verschiedener Porenwandabstände auf das Verhalten des adsorbierten Stockmayerfluids untersucht. Im Gegensatz zu Teil I dieser Arbeit wird in diesem Kapitel nicht das gesamte Phasendiagramm berechnet, sondern es wird vielmehr eine ausgewählte, überkritische Temperatur betrachtet.

Details der Simulation

Das Fluid-Fluid (ff) Potenzial setzt sich analog zu Gleichung (2.81) wieder aus einem Lennard-Jones Anteil $u_{LJ}(r)$ und einem winkelgemittelten, dipolaren Anteil $u_{ff}^{av}(r)$ zusammen: $u_{ff}(r) = u_{LJ}(r) + u_{ff}^{av}(r)$.

In dieser Arbeit wird ein sogenanntes „verschobenes“ Potenzial für den Lennard-Jones Anteil der ff-Wechselwirkungen verwendet.[141] Dieses verschobene Potenzial ist durch

$$u_{LJ}(r) \rightarrow u_{sLJ}(r) \tag{5.1a}$$

$$= \begin{cases} u_{LJ}(r) - u_{LJ}(r_{cut}) + (r_{cut} - r) \left. \frac{du_{LJ}(r)}{dr} \right|_{r=r_{cut}} & , r \leq r_{cut}, \\ 0 & , r > r_{cut}, \end{cases} \tag{5.1b}$$

¹Die Referenzdaten des Stockmayerfluids mit der vollen Winkelabhängigkeit wurden von S.H.L. Klapp zur Verfügung gestellt. Zur Behandlung des langreichweitigen Dipolpotenzials wurde die Ewald-Summation[141] verwendet. Die Daten sind bisher nicht veröffentlicht.

definiert, so dass sowohl das Potenzial als auch die daraus resultierende Kraft für alle Distanzen $r > r_{\text{cut}} = 2.5\sigma$ verschwindet ($\sigma = \text{Teilchendurchmesser}$). Das Potenzial u_{sLJ} ist damit kurzreichweitig. Es bedarf somit keiner weiteren Korrekturen aufgrund langreichweitiger Wechselwirkungen.

Das winkelgemittelte Dipolpotenzial $u_{\text{ff}}^{\text{av}}(r)$ ist wieder durch Gleichung (2.83) gegeben: $u_{\text{ff}}^{\text{av}}(r) = -\frac{1}{\beta} \ln \int_0^1 dx j_0 \left(Z_{\text{ff}} \sqrt{1+3x^2} \right)$, mit $j_0(y) = \sinh y/y$ und $Z_{\text{ff}} = \beta\mu^2/r^3$. Aus numerischen Gründen ist es notwendig, in der Berechnung des winkelgemittelten Potenzials $u_{\text{ff}}^{\text{av}}(r)$ einen Grenzradius $r_c = \frac{1}{3}\sigma$ einzuführen, unterhalb dessen das Potenzial gleich Null gesetzt wird. Für das verwendete winkelgemittelte Dipolpotenzial ergibt sich

$$u_{\text{ff}}^{\text{av}}(r) \rightarrow \begin{cases} u_{\text{ff}}^{\text{av}}(r) & , r > r_c, \\ 0 & , r \leq r_c. \end{cases} \quad (5.2)$$

Hierbei gilt zu beachten, dass das winkelgemittelte Dipolpotenzial für alle $r > r_c$ attraktiv ist (Abschnitt 3.4).

Alle Simulationen werden aus einer zufälligen Konfiguration heraus gestartet, wobei für das Volumenmodell die Simulationen sowohl im kanonischen als auch im großkanonischen Ensemble durchgeführt werden. Ein Simulationslauf bedarf bis zu 40 000 Zyklen bis zum Erreichen der Gleichgewichtskonfiguration, gefolgt von bis zu 80 000 Zyklen für die Ensemblemittlung.

5.1 Hintergrund: Das Volumenmodell

In der vorangegangenen Untersuchung des effektiven Fluid im Volumen im Rahmen der Integralgleichungstheorie (Abschnitt 3.4) zeigte sich, dass die winkelgemittelte Beschreibung des Dipolpotenzials hinreichend akkurate Ergebnisse im Vergleich zum vollen Dipolpotenzial ergibt, solange das involvierte Dipolmoment nicht zu groß wird. Für die untersuchten Stockmayerfluide bedeutete dies, dass bis zu m^{*2} -Werte von ≈ 2.0 die Vorhersagen des winkelgemittelten Potenzials mit denen des vollen Dipolpotenzials vergleichbar sind. Diese Beobachtung für das Volumenmodell wird durch Arbeit von Sadus [117], in der allerdings das Keesom-Limit [Gleichung (2.84)] des winkelgemittelten Potenzials angewendet wird, gestützt. Für die folgenden Untersuchungen wird daher ein m^{*2} -Wert von $1.5^2 = 2.25$ verwendet. Dieser Wert ist groß genug, um Tendenzen einer inadäquaten Beschreibung des Dipolpotenzials erkennen zu lassen und gleichzeitig klein genug, um nicht *a priori* die Verwendung des winkelgemittelten Potenzials als zu grobe Näherung in Frage zu stellen.

Einfluss der Systemgröße

Um den Effekt der Systemgröße zu bestimmen, werden verschiedene Simulationen des Volumenmodells im kanonischen Ensemble mit unterschiedlicher Teilchenanzahl und

N	ρ^*		
	0.2	0.4	0.6
512	0.189	0.254	0.651
1024	0.188	0.240	0.475
4000	0.189	0.241	0.472

Tabelle 5.1: Einfluss der Systemgröße N auf den Druck $P^* = P_{\text{Volumen}}\sigma^3/\epsilon_0$ des Volumenmodells bei den vorgegeben Parametern $T^* = k_{\text{B}}T/\epsilon_0 = 1.7$, $m^* = \mu^2/(\epsilon_0\sigma^3) = 2.25$ und verschiedenen Fluidichten $\rho^* = \rho\sigma^3$. Die Simulationen werden im kanonischen Ensemble durchgeführt.

bei verschiedenen Fluidichten durchgeführt. Die betrachteten Fluidichten sind $\rho^* = 0.2, 0.4$ und 0.6 , wobei jeweils eine Teilchenanzahl von 512, 1024 und 4000 untersucht wird. Tabelle 5.1 zeigt am Beispiel des berechneten Drucks die Abhängigkeit der Vorhersage von der Teilchenanzahl. Der Druck wird mittels des Virialtheorems berechnet:[141]

$$P_{\text{Volumen}} = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i<j} r_{ij} \frac{\partial u_{\text{ff}}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right\rangle \quad (5.3)$$

Hierbei wird die paarweise Additivität der Wechselwirkungen ausgenutzt und r_{ij} ist der Abstand zwischen Teilchen i und j . Für die kleinste Fluidichte $\rho^* = 0.2$ sind die Unterschiede der berechneten Drücke zwischen den verschiedenen Systemgrößen vernachlässigbar. Für die beiden größeren Dichten beobachtet man eine Konsistenz zwischen den Werten des berechneten Drucks erst für 1024 und 4000 Teilchen.

Über- und unterkritische Isotherme

Warum ist es sinnvoll, zunächst eine überkritische (sowie eine unterkritische) Temperatur für das Volumenmodell zu bestimmen, bevor das begrenzte Fluid untersucht wird? Für einfachere Fluide beobachtet man eine Verschiebung der kritischen Temperatur hin zu tieferen Temperaturen, wenn das Fluid einer Begrenzung unterliegt.[16, 21] Das Ausmaß der Verschiebung hängt hierbei von der Art und Stärke der auftretenden Fluid-Wand (fw) Wechselwirkungen sowie der Größe der Pore (d.h. des Abstandes der begrenzenden Wände im Fall einer Schlitzpore) ab.

In der Untersuchung des begrenzten Stockmayerfluids wird die Temperatur konstant gehalten, während der Abstand der eingrenzenden Wände variiert (siehe Abschnitt 5.2). Wählt man eine Temperatur, die etwas unterhalb des kritischen Punkts des Volumenmodells liegt, so besteht die Möglichkeit, dass die gewählte unterkritische Temperatur für das begrenzte Systems plötzlich überkritisch wird. Dieses Problem wird für dipolare Fluide im Volumen dadurch vergrößert, dass die Koexistenzkurve des vollwechselwirkende Potentials etwas unterhalb der des winkelgemittelten Dipolpotentials liegt, wie

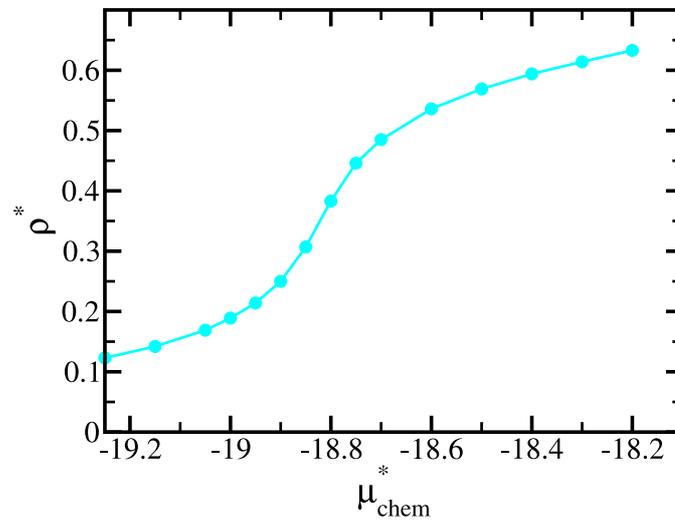


Abbildung 5.1: Die Volumendichte in Abhängigkeit vom chemischen Potenzial für $T^* = 1.7$ und $m^{*2} = 2.25$. Die Simulationen werden im großkanonischen Ensemble (GCMC) durchgeführt.

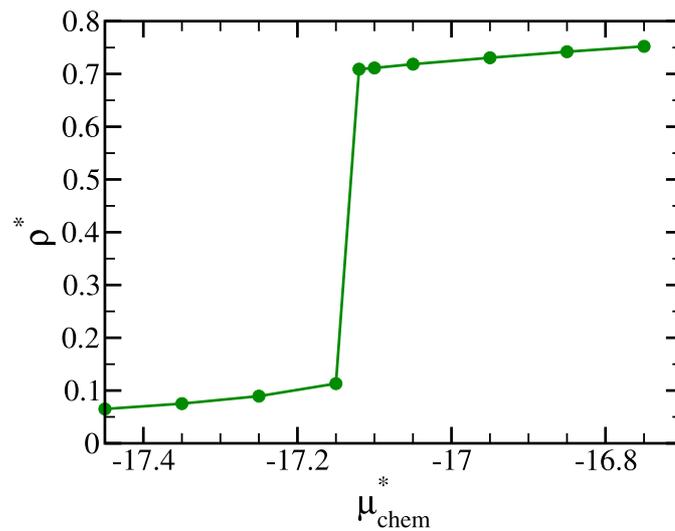


Abbildung 5.2: Wie Abbildung 5.1, nur für die Temperatur $T^* = 1.5$ (GCMC).

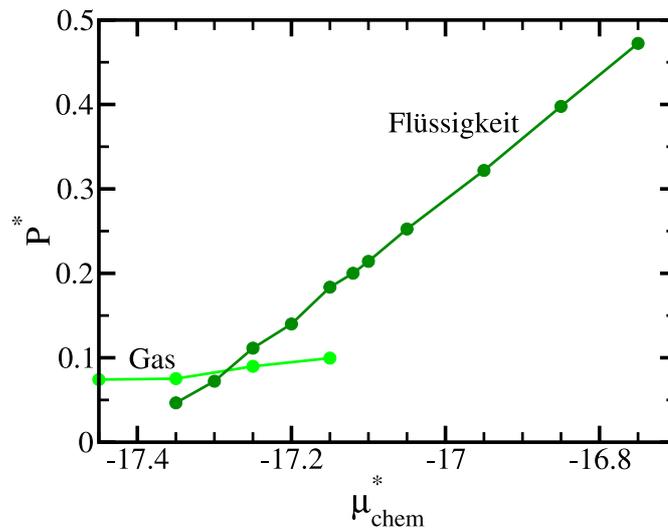


Abbildung 5.3: Der Druck als Funktion des chemischen Potenzial für $T^* = 1.5$ (GCMC).

aus den Daten vom Sadus ersichtlich ist.[117] Es ist also für die begrenzten Systeme denkbar, dass (bei ungeschickter Wahl der Temperatur) das vollwechselwirkende System im unterkritischen Zustand ist, während gleichzeitig das effektive System sich im überkritischen Zustand befindet. Der Übergang von einem überkritischen zu einem unterkritischen Zustand ist zum Beispiel mit einer sprunghaften Veränderung der Adsorptionsisotherme verknüpft. Eine Vergleichbarkeit der beiden Systeme und somit die Möglichkeit zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit des winkelgemittelten Potenzials ist dann nicht mehr gegeben. Folglich ist für die folgende Untersuchung eine überkritische Adsorptionsisotherme (d.h. eine überkritische Temperatur) notwendig.

Die Berechnung der über- und unterkritischen Isotherme wird im großkanonischen Ensemble durchgeführt. Die Simulationsbox wird hierbei so groß gewählt, dass die Teilchenzahl ausreichend ist. Die Konsistenz zwischen den Simulationen im kanonischen und großkanonischen Ensemble wurde dermaßen überprüft, dass zunächst im kanonischen Ensemble das chemische Potenzial mittels der *Widom* Methode[141, 143] bestimmt wurde. Anschließend wird das so ermittelte chemische Potenzial für die Simulation im großkanonischen Ensemble verwendet, wobei dann bis auf sehr kleine Fehler die in den kanonischen Simulationen benutzte Teilchenzahl erhalten wird. Stichprobenartig wurde auch für die großkanonischen Untersuchungen (sowohl im Volumenmodell als auch für das begrenzte Fluid) überprüft, dass keine Abhängigkeit von der Systemgröße (d.h. von dem Volumen V) vorliegt.

Abbildung 5.1 zeigt die Isotherme des winkelmittelten Stockmayerfluids bei einer Temperatur von $T^* = 1.7$. Der kontinuierliche, s-förmige Verlauf kennzeichnet einen überkritischen Zustand. Für die gezeigte überkritische Isotherme ist es möglich, ohne sprunghafte Veränderung der Dichte von einem Zustand mit relativ geringer Dichte zu einem Zustand mit höherer Dichte überzugehen.

Wie Abbildung 5.2 zeigt, ist der Verlauf der Isotherme für eine Temperatur $T^* = 1.5$ deutlich unterschiedlich. Nimmt man $\mu_{\text{chem}}^* = -17.4$ als Startwert und erhöht das chemische Potenzial langsam, so ist damit zunächst nur ein schwacher Anstieg der Fluidichte verbunden. Zwischen $\mu_{\text{chem}}^* = -17.15$ und $\mu_{\text{chem}}^* = -17.12$ springt die Fluidichte allerdings plötzlich von $\rho^* \approx 0.1$ auf $\rho^* \approx 0.7$. Der Zweig mit der geringen Dichte entspricht einem Gas, der mit der hohen Dichte einer Flüssigkeit.

Gemäß den Prinzipien der Thermodynamik sind zwei Phasen α und β dann in Koexistenz, wenn $P_\alpha = P_\beta$ und $\mu_{\alpha,\text{chem}}^* = \mu_{\beta,\text{chem}}^*$. [1] Trägt man dazu (im großkanonischen Ensemble) für beide Phasen den Druck als Funktion des chemischen Potenzials auf, ergibt sich Abbildung 5.3 ($T^* = 1.5$). Man erhält zwei Kurven: Eine (hellgrüne) Kurve für die Gasphase und eine (dunkelgrüne) Kurve für die Flüssigkeitsphase. Im Schnittpunkt der Kurven sind die beiden verschiedenen Phasen Gas und Flüssigkeit im Gleichgewicht, und das chemische Potenzial der Koexistenz ergibt sich zu $\mu_{\text{chem}}^* = -17.28$. Der stabile „Ast“ ist jeweils der mit dem größeren P , da im großkanonischen Ensemble das Potenzial $\Omega = -PV$ minimal sein muss.

Somit ist die reduzierte Temperatur $T^* = 1.5$ als unterkritische Temperatur identifiziert worden. Zugleich wird $T^* = 1.7$ einem überkritischen Zustand zugeordnet. Da nun eine überkritische Temperatur bekannt ist, kann im folgendem Abschnitt das Verhalten des Stockmayerfluids innerhalb einer Schlitzpore untersucht werden.

5.2 Das Stockmayerfluid in der Schlitzpore

Man betrachtet nun ein Stockmayerfluid, das durch zwei ebene Wände begrenzt wird. Diese Wände sind durch einen Abstand l_z in Richtung der z -Achse des Koordinatensystems voneinander getrennt. Die Ausdehnung in der x - y Ebene ist unbeschränkt. Somit besetzen die Wände die Halbräume $z \leq -l_z/2$ und $z \geq l_z/2$. Die Wandteilchen wechselwirken mit dem Fluidteilchen gemäß einem Lennard-Jones Potenzial, wobei die Werte für ϵ_{fw} und σ_{fw} mit den entsprechenden Werten der ff-Wechselwirkung identisch sind. Die Mittelung der (ursprünglichen) fw-Wechselwirkung über alle Positionen der Wandteilchen in der x - y Ebene führt schließlich zu folgendem fw-Potenzial:

$$u_{\text{fw}}^{(k)}(z) = \frac{2\pi}{3} \epsilon_0 \rho_w \sigma^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{|z \pm l_z/2|} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{|z \pm l_z/2|} \right)^3 \right], \quad (5.4)$$

wobei das Pluszeichen (Minuszeichen) die Wechselwirkung mit der unteren (oberen) Wand kennzeichnet. Die resultierende f_w -Wechselwirkung hängt nur von dem Abstand eines Fluidteilchens von der oberen ($k = 1$) und unteren ($k = 2$) Wand ab. Aus Gründen der Vereinfachung wird für die reduzierte Wandteilchendichte $\rho_w \sigma^3 = 1$ angenommen. Aus Gleichung (5.4) ist ersichtlich, dass das f_w -Potenzial für größere Abstände attraktiv auf die Fluidteilchen einwirkt, während eine Durchdringung der Wand durch die Fluidteilchen aufgrund des repulsiven Anteils vermieden wird.

Für das begrenzte Stockmayerfluid werden die Monte-Carlo Simulationen im großkanonischen Ensemble durchgeführt, da dieses Ensemble die experimentelle Situation besser wiedergibt als eine vergleichbare Berechnung im kanonischen Ensemble. Beispiele für diese experimentelle Situation sind Messungen mit *surface force* Geräten[97] oder Adsorptionsexperimente[149]. Charakteristisch für beide Beispiele ist, dass das begrenzte System mit einem Reservoir in Kontakt steht. Somit ist das chemische Potenzial des begrenzten Systems fixiert, während der Austausch von Fluidteilchen möglich ist. Für die in den Simulationen untersuchten Systeme wird eine geringe Dichte angenommen, so dass der Austausch der Teilchen zwischen Reservoir und Schlitzpore relativ problemlos möglich sein sollte. Zudem werden geringe Fluidichten auch in Adsorptionsexperimenten verwendet.[149]

Stress

Im Volumen ist der Druck P eine skalare Größe. Kleine Änderungen des großkanonischen Potenzials Ω bei Änderung der Größen (μ_{chem}, T, V) werden durch das Differential

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu_{\text{chem}} - PdV \quad (5.5)$$

erfasst. Hierbei ist S die Entropie und $-PdV$ bezeichnet die mechanische Arbeit, die an dem System geleistet wird.

Innerhalb einer Schlitzpore wird die Translationssymmetrie gebrochen, so dass der Druck ein Tensor \hat{P} wird. Dieser kann durch eine 3×3 Matrix wiedergegeben werden. An dieser Stelle ist es geschickt, den Stress $\hat{T} = -\hat{P}$ einzuführen.[21] Da im untersuchten System eine Scherung ausgeschlossen werden kann, ist der Stresstensor \hat{T} diagonal. Weiterhin ist das System translationsinvariant in der x - y Ebene, so dass der Stress \hat{T} nur noch zwei verschiedene Komponenten besitzt, d.h. $T_{xx} = T_{yy} = T_{\text{parallel}} \neq T_{zz}$.

Gleichung (5.5) nimmt in der Schlitzpore folgende Form an[21]:

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu_{\text{chem}} + l_z T_{\text{parallel}} dA_z + A_z T_{zz} dl_z, \quad (5.6)$$

wobei A_z die Fläche ist, die durch l_x und l_y aufgespannt wird. Aus Gleichung (5.6) ergibt sich, dass der Stress T_{zz} durch

$$T_{zz} = \frac{1}{A_z} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial l_z} \right)_{T, \mu_{\text{chem}}, A_z} \quad (5.7a)$$

gegeben ist. Für T_{parallel} findet man folglich

$$T_{\text{parallel}} = \frac{1}{l_z} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A_z} \right)_{T, \mu_{\text{chem}}, l_z}. \quad (5.7b)$$

Um einen molekularen Ausdruck für den Stress zu finden, wird, wie in [21] ausführlich gezeigt, der statistisch-mechanische Zusammenhang $\Omega = -k_B T \ln \Xi$ genutzt. [vergleiche Gleichung (2.26)]. Man erhält folgende Ausdrücke für die einzelnen Stresskomponenten:

$$T_{\text{parallel}} = -\frac{\langle N \rangle k_B T}{V} + \frac{1}{4V} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} u'_{\text{ff}}(r) (\hat{x}_{ij}^2 + \hat{y}_{ij}^2) \right\rangle, \quad (5.8)$$

mit $u'_{\text{ff}}(r) = du_{\text{ff}}(r)/dr$; \hat{x}_{ij} bzw. \hat{y}_{ij} ist die entsprechende Komponente des Einheitsvektors $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$ und $\langle \dots \rangle$ kennzeichnet eine Mittelung im großkanonischen Ensemble.

Der Stress T_{zz} unterteilt sich in folgenden zwei Komponenten:

$$T_{zz} = T_{zz}^{\text{ff}} + T_{zz}^{\text{fw}}, \quad (5.9)$$

wobei T_{zz}^{ff} durch einen analogen Ausdruck zu Gleichung (5.8) gegeben ist; allerdings wird $(\hat{x}_{ij}^2 + \hat{y}_{ij}^2)/2$ durch \hat{z}_{ij}^2 ersetzt. Da sich das ff-Potenzial aus einem Lennard-Jones und einem Dipolpotenzial zusammensetzt, setzen sich auch T_{parallel} und T_{zz}^{ff} aus einem Lennard-Jones und einem dipolaren Beitrag zusammen. Für den zweiten Summanden der Gleichung (5.9) findet man:

$$T_{zz}^{\text{fw}} = \frac{1}{2V} \left\langle \sum_{k=1,2} \sum_i u'_{\text{fw}}^{(k)}(r) \hat{z}_i \right\rangle. \quad (5.10)$$

Wie in [21] gezeigt wird, kann man ausgehend von Gleichung (5.7a) auch einen alternativen Ausdruck für den Stress T_{zz} finden:

$$T_{zz} = \frac{1}{2A_z} \left\langle \sum_i \frac{\partial u_{\text{fw}}^{(2)}(l_{z_i})}{\partial l_{z_i}} - \frac{\partial u_{\text{fw}}^{(1)}(l_{z_i})}{\partial l_{z_i}} \right\rangle. \quad (5.11)$$

Hierbei ist $\partial u_{\text{fw}}^{(k)}(l_{z_i}) / \partial l_{z_i}$ die gesamte Kraft, die auf die obere ($k = 2$) oder untere Wand ($k = 1$) einwirkt. Aus Gründen der mechanischen Stabilität sind die Kräfte auf die beiden Wände im Gleichgewicht gleich groß.

Im Gleichgewicht stimmen die beiden Ausdrücke für T_{zz} überein, wodurch geschickt eine Konsistenzprüfung innerhalb der Computersimulationen möglich ist.

5.2.1 Der Einfluss des Wandabstands auf den Stress

Die in den Simulationen verwendete Temperatur $T^* = 1.7$ ist überkritisch. Das verwendete chemische Potenzial $\mu_{\text{chem}}^* = -19.15$ entspricht im Volumenmodell des Stockmayerfluids (mit der winkelgemittelten Dipolwechselwirkung) einer Fluidichte von $\rho^* =$

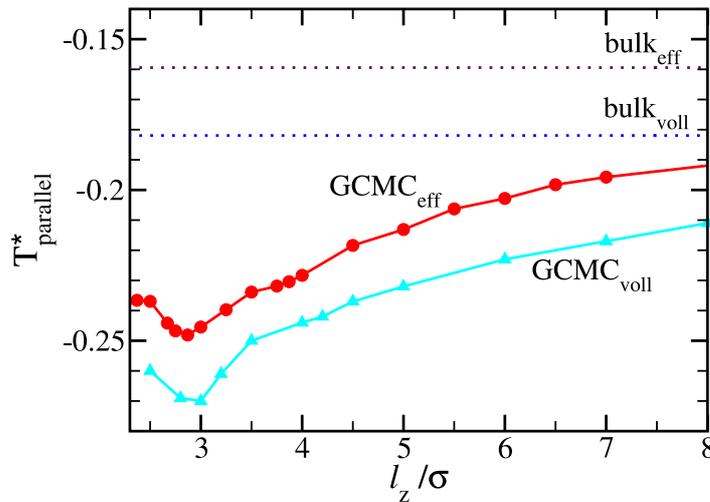


Abbildung 5.4: Der Stressanteil T_{parallel}^* in Abhängigkeit des Wandabstands l_z (in Einheiten des Teilchendurchmessers). Die großkanonischen Simulationen mit dem effektiven Dipolpotenzial sind durch GCMC_{eff} , die mit dem vollen Dipolpotenzial durch $\text{GCMC}_{\text{voll}}$ gekennzeichnet. Es liegt eine überkritische Temperatur von $T^* = 1.7$ vor und das chemische Potenzial ist $\mu_{\text{chem}}^* = -19.15$ (was einer Volumendichte von $\rho^* = 0.15$ entspricht). Die entsprechenden Werte des Volumenmodells sind durch den Zusatz *bulk* gekennzeichnet.

0.15 (vergleiche Abbildung 5.1). Das betrachtete Dipolmoment ist wie zuvor im Fall des Volumenmodells $m^{*2} = 2.25$.

In Abbildung 5.4 ist der (reduzierte) Stress T_{parallel}^* in Abhängigkeit des Wandabstands l_z sowohl für das Stockmayerfluid mit den winkelgemittelten Dipolpotenzial (effektives Fluid) als auch für das Stockmayerfluid mit dem vollwechselwirkenden Dipolpotenzial (als Referenz) eingezeichnet. Zudem sind auch die Werte der entsprechenden Volumenmodelle hinzugefügt worden (gestrichelte Linien). Negative Werte für den Stress T_{parallel}^* entsprechen einem positiven Druck P_{parallel}^* . Man beobachtet bereits für die Volumenmodelle unterschiedliche Werte von T_{parallel}^* für die beiden Fluide. Da für das vollwechselwirkenden Fluid kleinere Werte von T_{parallel}^* als für das effektive Fluid gefunden werden, wird somit das effektive Fluid als das Fluid mit der stärkeren Attraktion zwischen den Fluidteilchen gekennzeichnet. Diese Tendenz stimmt mit den Beobachtungen für Volumensysteme, die das Keesom-Limit [Gleichung (2.84)] verwenden,[117] sowie mit den Integralgleichungsergebnissen aus Abschnitt 3.4.1 überein. Weiterhin findet man, dass diese Tendenz erhalten bleibt, wenn das Stockmayerfluid durch eine Schlitzpore begrenzt wird. Allerdings wird bei Verkleinerung des Wandabstands T_{parallel}^* zu immer kleineren Werten verschoben. Die Verschiebung des effektiven und des vollwechselwir-

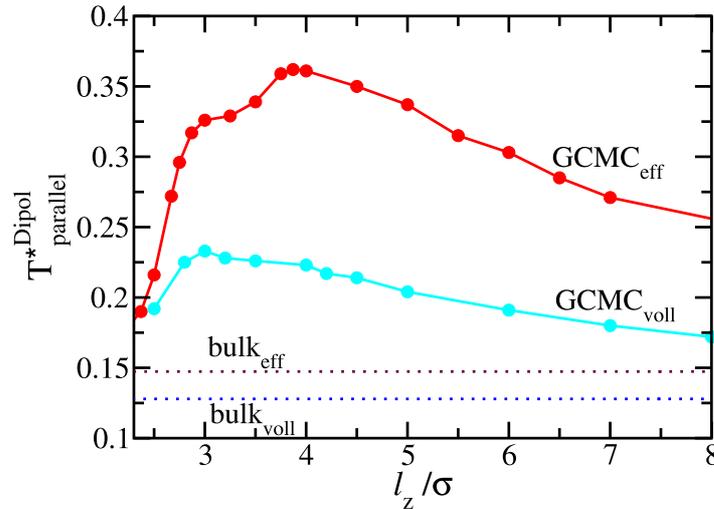


Abbildung 5.5: Der Stressanteil $T_{\text{parallel}}^{*\text{Dipol}}$, in Abhängigkeit des Wandabstands l_z . Die weiteren Bedingungen entsprechen denen aus Abbildung 5.4

kenden Fluids findet hierbei im gleichen Ausmaß statt. Bei einem Wandabstand von $\approx 3\sigma$ beobachtet man einen (sehr) schwachen Ausschlag hin zu den kleinsten beobachteten Werten. Weitere Ausschläge bzw. Oszillationen werden nicht beobachtet und aufgrund der geringen (angenommenen) Fluidichte auch nicht erwartet.

Wie verhalten sich nun die einzelnen Beiträge $T_{\text{parallel}}^{*\text{Dipol}} + T_{\text{parallel}}^{*\text{LJ}} = T_{\text{parallel}}^*$ bei Verkleinerung des Wandabstands? Zunächst wird in Abbildung 5.6 der Beitrag $T_{\text{parallel}}^{*\text{Dipol}}$ betrachtet, der auf die dipolare Wechselwirkung zurückzuführen ist. Auch hier liegen wieder unterschiedliche Werte für die Volumenmodelle vor, wobei für das effektive Fluid größere Werte, d.h. attraktivere Beiträge im Vergleich zum vollwechselwirkenden Fluid, gefunden werden. Diese Tendenz findet sich auch innerhalb der Schlitzpore wieder. Aber diesmal werden die Unterschiede zwischen den beiden verschiedenen Potenzialen durch die Begrenzung noch vergrößert. So wächst $T_{\text{parallel}}^{*\text{Dipol}}$ bei der Verkleinerung des Wandabstands für das effektive Fluid schneller als für das vollwechselwirkende Fluid an. Allerdings tritt für das effektive Fluid bei Wandabständen von $l_z < 4\sigma$, für das vollwechselwirkende Fluid von $l_z < 3\sigma$ eine Trendumkehr auf.

Für den Stressanteil $T_{\text{parallel}}^{*\text{LJ}}$, der auf die Lennard-Jones Wechselwirkungen zurückgeht, findet man, dass die Werte der Volumenmodelle nahezu gleich sind (Abbildung 5.6). Diese Übereinstimmung wird aber durch die Begrenzung aufgehoben. Mit abnehmendem Wandabstand wird die Kurve des effektiven Fluids zu deutlich negativeren Werten als die Kurve des vollwechselwirkenden Fluids verschoben. Wiederum wird ein Trendumkehr ab den gleichen Wandabständen wie zuvor für $T_{\text{parallel}}^{*\text{Dipol}}$ beobachtet. Somit erfahren die

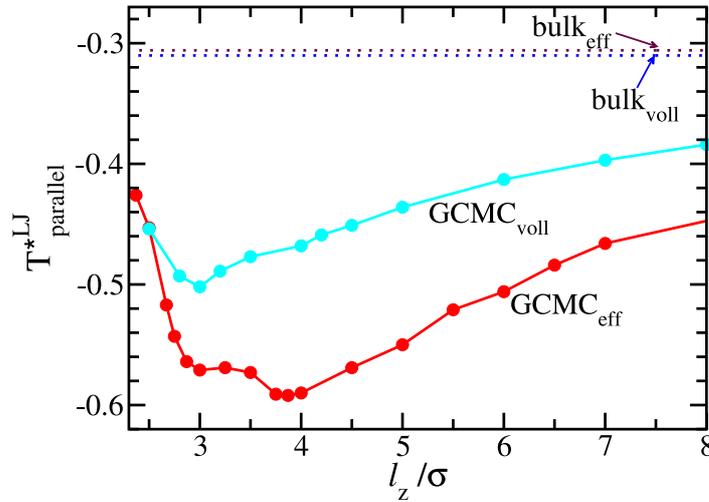


Abbildung 5.6: Wie Abbildung 5.5, nur für den Lennard-Jones Anteil $T_{\text{parallel}}^{*LJ}$ des Stress.

einzelnen Beiträge $T_{\text{parallel}}^{*Dipol}$ und $T_{\text{parallel}}^{*LJ}$ quasi eine entgegengesetzte Beeinflussung durch die Schlitzpore.

Der totale Stress T_{zz}^* liegt für das vollwechselwirkende Fluid bei negativeren Werten als für das effektive Fluid, wie Abbildung 5.7 zeigt. Wenn man die Definition $\hat{T} = -\hat{P}$ beachtet, so folgt ein physikalisches Bild, in dem das effektive Fluid einen kleineren Druck auf die Wand ausübt. Wird die Begrenzung eingeführt und anschließend der Wandabstand verkleinert, so behält T_{zz}^* zunächst für beide Fluide nahezu den Wert des entsprechenden Volumenmodells bei. Ab $l_z \approx 4.5\sigma$ verhalten sich interessanterweise die begrenzten System entgegengesetzt. T_{zz}^* wird für das effektive Fluid zu kleineren Werten (mit Ausnahme einer kleinen Auslenkung bei $\approx 3.25\sigma$) verschoben. Die tiefste Auslenkung findet sich bei $\approx 2.8\sigma$ (von da an steigt die Kurve wieder an). Bei diesem Wandabstand findet man für das vollwechselwirkende Fluid aber gerade die höchste Auslenkung. Es erscheint so, als wären die Kurven gegeneinander um $\approx 1/3\sigma$ verschoben.

Betrachtet man die einzelnen Beiträge T_{zz}^{*Dipol} und T_{zz}^{*LJ} (Abbildung 5.8 und 5.9), so findet man analoge Einflüsse wie zuvor für die einzelnen Beiträge zu T_{parallel}^* : eine deutlichere Verschiebung von T_{zz}^{*Dipol} des effektiven Fluids zu größeren Werten bei Verkleinerung des Wandabstands, und einen gegenläufigen Effekt für T_{zz}^{*LJ} . Die Werte für das vollwechselwirkende Fluid folgen diesem Muster, allerdings in geringerem Ausmaß.

Bei Verkleinerung des Wandabstands wird T_{zz}^{*fw} für das effektive und das vollwechselwirkende Fluid hingegen nahezu synchron zu größeren Werten verschoben (Abbil-

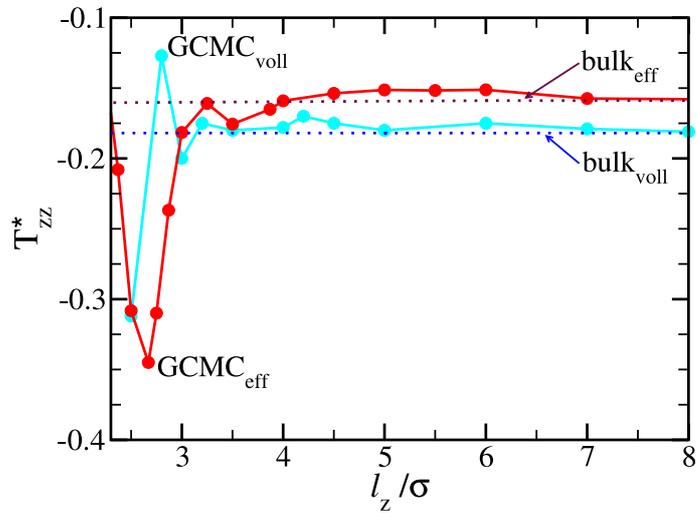


Abbildung 5.7: Der Stress T_{zz}^* senkrecht zur begrenzenden Wand in Abhängigkeit des Wandabstands l_z . Die thermodynamischen Bedingungen entsprechen denen aus Abbildung 5.4.

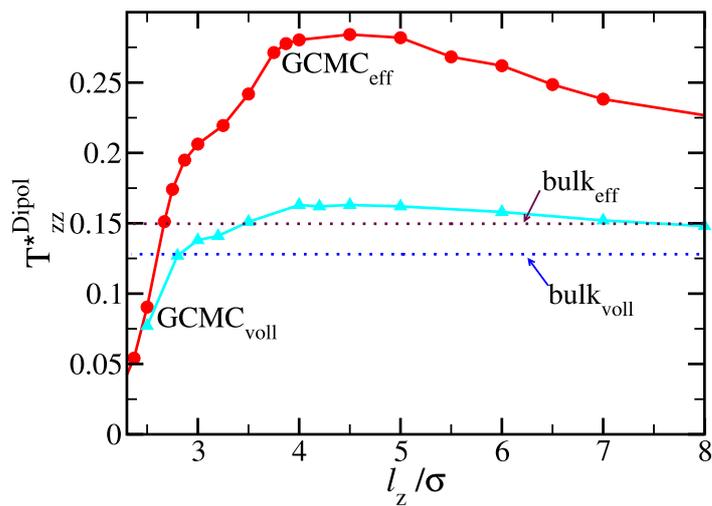


Abbildung 5.8: Der Stressanteil $T_{zz}^{*\text{Dipol}}$ in Abhängigkeit des Wandabstands l_z . Die thermodynamischen Bedingungen entsprechen denen aus Abbildung 5.4.

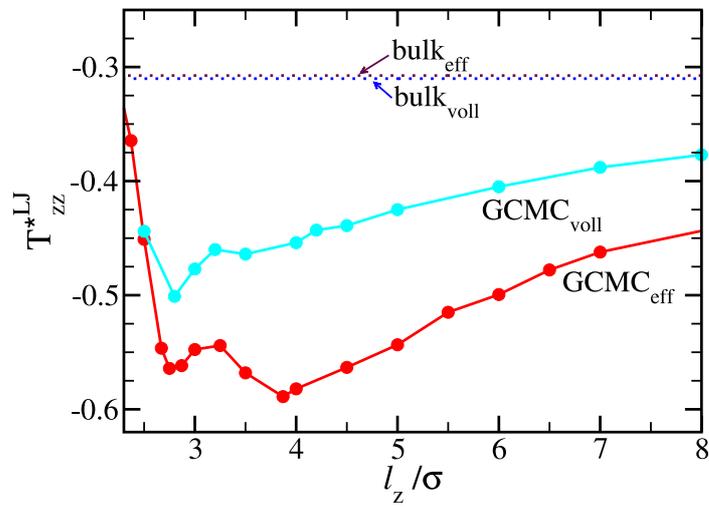


Abbildung 5.9: Der Stressanteil T_{zz}^{*LJ} in Abhängigkeit des Wandabstands l_z . Die thermodynamischen Bedingungen entsprechen denen aus Abbildung 5.4.

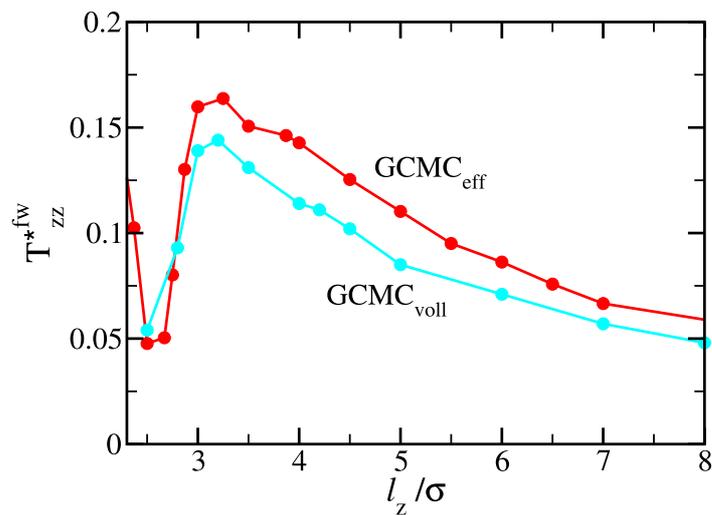


Abbildung 5.10: Der Stressanteil T_{zz}^{*fw} in Abhängigkeit des Wandabstands l_z . Die thermodynamischen Bedingungen entsprechen denen aus Abbildung 5.4.

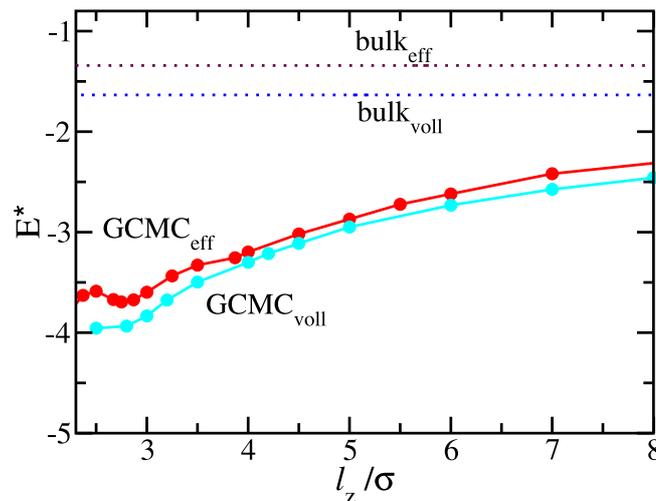


Abbildung 5.11: Der gesamte Energiebeitrag $E^* = E/\epsilon_0$ in Abhängigkeit des Wandabstands l_z . Die Temperatur ist $T^* = 1.7$ und das chemische Potenzial beträgt $\mu_{\text{chem}}^* = -19.15$.

dung 5.10). Hierbei beobachtet man für das effektive Fluid einen etwas attraktiveren Beitrag.

5.2.2 Der Einfluss des Wandabstands auf die Energie

Abbildung 5.11 zeigt die gesamte Energie E^* des (begrenzten) Fluids in Abhängigkeit des Wandabstands. Man beobachtet unterschiedliche Referenzwerte für die Volumenmodelle. Die Energie des effektiven Fluids im Volumen besitzt eine negativere Energie als die des vollwechselwirkenden Fluids. Durch die Begrenzung wird die Differenz zwischen den beiden Fluiden verringert. Zugleich werden die beiden Systeme energetisch abgesenkt. Unterschreitet der Wandabstand aber eine Distanz von $\approx 4\sigma$, beobachtet man allerdings (ähnlich wie zuvor für T_{parallel}^* und T_{zz}^*) eine leichte Trendumkehr.

Untersucht man den Energiebeitrag $E^{*\text{Dipol}}$ der dipolaren Wechselwirkungen, so fällt auf, dass $E^{*\text{Dipol}}$ für das vollwechselwirkende Fluid energetisch tiefer liegt als die entsprechende Energie des effektiven Fluids (Abbildung 5.12). Die Energien $E^{*\text{Dipol}}$ werden durch die Begrenzung im gleiche Ausmaß abgesenkt. Der Energiebeitrag $E^{*\text{LJ}}$, der auf die Lennard-Jones Wechselwirkungen zurückgeht, ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Es fällt zunächst auf, dass die Energien beider Fluide im Volumen praktisch identisch sind. Dies stimmt mit den Beobachtungen für $T_{\text{parallel}}^{*\text{LJ}}$ und $T_{\text{zz}}^{*\text{LJ}}$ überein. Wiederum wird diese Übereinstimmung der Energienbeiträgen für das Volumenmodell durch die Begrenzung aufgehoben. Die Energie des effektiven Fluids senkt sich mit abnehmenden Wandabstand

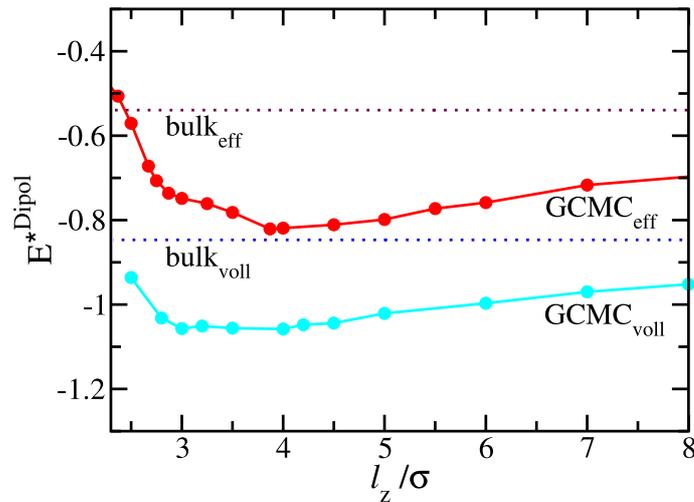


Abbildung 5.12: Der Energiebeitrag des Dipol in Abhängigkeit des Wandabstands l_z . Die Temperatur ist $T^* = 1.7$ und das chemische Potenzial beträgt $\mu_{\text{chem}}^* = -19.15$.

energetisch stärker ab als die des vollwechselwirkenden Fluids. Für diese beide Energiebeiträge findet man abermals eine Trendumkehr in oben identifizierten Bereich $l_z < 4\sigma$.

Da das fw-Potenzial für beide Fluide gleich ist, ist es auch nicht erstaunlich, dass sich die entsprechenden Energien für die beiden System nicht unterscheiden (Abbildung 5.14). Die Kurve für E_{fw}^* steigt zunächst relativ steil an, wenn der Wandabstand vergrößert wird. Dieser Anstieg wird aber kontinuierlich schwächer je größer der Wandabstand wird.

Betrachtet man nun in Abbildung 5.15 die Anzahl der adsorbierten Teilchen pro Fläche, so werden mit Ausnahme des Bereichs sehr kleiner Wandabstände mehr Teilchen des effektiven Fluids absorbiert. Dies ist überraschend, da E_{fw}^* für beide Fluide doch gleich groß ist. Allerdings liegt die Gesamtenergie des vollwechselwirkenden Fluids tiefer als die des effektiven Fluids. Somit erklären sich die Beobachtungen für die Anzahl der adsorbierten Teilchen in Abbildung 5.15.

5.3 Zusammenfassung: Begrenzung durch eine Schlitzpore

Wie gut lässt sich das winkelmittelte Potenzial zur Beschreibung eines durch eine chemisch homogene Schlitzpore begrenztes Stockmayerfluid anwenden? Diese Frage steht im Mittelpunkt des vorangegangenen Kapitels. Zur Beantwortung dieser Frage

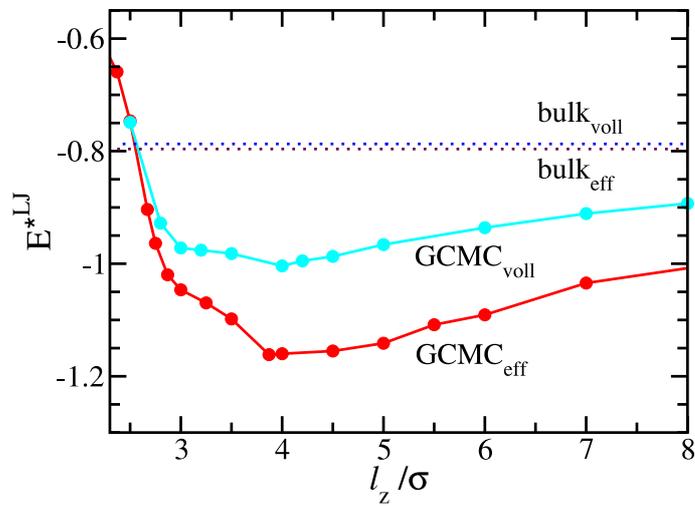


Abbildung 5.13: Wie Abbildung 5.12, nur für den Lennard-Jones Beitrag zur Energie.

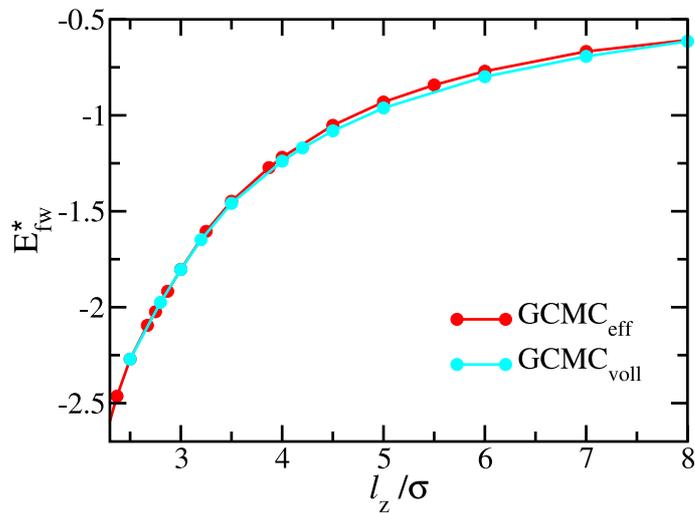


Abbildung 5.14: Die Energie zwischen Wand und Fluid in Abhängigkeit des Wandabstands l_z . Die Temperatur ist $T^* = 1.7$ und das chemische Potenzial beträgt $\mu_{\text{chem}}^* = -19.15$.

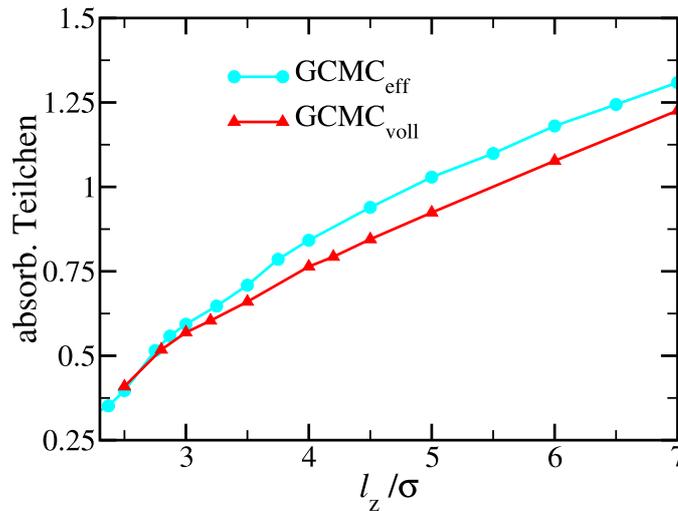


Abbildung 5.15: Adsorbierte Teilchen pro Fläche in Abhängigkeit des Wandabstands l_z . Die Bedingungen entsprechen denen aus Abbildung 5.12.

wird das Verhalten eines Stockmayerfluids, das durch $m^{*2} = 2.25$ charakterisiert ist, in Abhängigkeit des Wandabstands untersucht. Hierzu werden verschiedene Monte-Carlo Simulationen im großkanonischen Ensemble für eine zuvor, anhand des entsprechenden Volumenmodells, bestimmte überkritische Temperatur durchgeführt. Die Schlitzpore wird durch zwei planparallel Wände gebildet, welche attraktiv auf die Fluidteilchen einwirkt. Die Fluidteilchen können die Wand selbst nicht durchdringen. Als Referenzsystem dienen sowohl das Stockmayerfluid mit dem vollwechselwirkenden Dipolpotenzial als auch die entsprechenden Volumenmodelle beider Fluide.

Das winkelmittelte (effektive) Potenzial kann die polaren ff-Wechselwirkungen im begrenzten Stockmayerfluid gut beschreiben, solange der Grad der Störung nicht zu groß wird. In diesem Fall bedeutet das, solange der Wandabstand nicht zu klein wird. Betrachtet man zunächst den Bereich nicht zu kleiner Wandabstände, so findet man für den Stress T_{parallel}^* mit abnehmenden Wandabstand eine Verschiebung hin zu immer kleineren Werten. Da für das effektive Fluid die größeren Werte gefunden werden, werden für das effektive Fluid die attraktiven Wechselwirkungen überschätzt. Eine analoge Beobachtung wird auch für T_{zz}^* gemacht. Die einzelnen Beiträge, die auf dipolare und Lennard-Jones Wechselwirkungen beruhen, erfahren hierbei eine entgegengesetzte Verschiebung, die für das effektive Fluid deutlich ausgeprägter ist. Markant ist, dass der Beitrag, der auf den Lennard-Jones Wechselwirkungen beruht, für die beiden begrenzten Fluide merklich verschieden ist, während er im Volumenmodell noch (nahezu) identisch ist. Der Stress T_{zz}^{*fw} verhält sich analog zu T_{zz}^* , allerdings mit dem Unterschied, dass die Werte selbst

positiv sind. Hieraus ergibt sich durch $\hat{T} = -\hat{P}$ für das vollwechselwirkende Fluid ein größerer Druck in Richtung des Wand. Mit Ausnahme der Energie zwischen Fluid und Wand, die sich als unabhängig vom verwendeten Fluidmodell erweist, sind die Energien beider Fluide leicht unterschiedlich und verhalten sich bei Verkleinerung des Wandabstands analog zu T_{parallel}^* .

Alle diese Beobachtungen gelten nur, solange der Wandabstand nicht zu klein wird. Für sehr kleine Wandabstände findet entweder eine Trendumkehr der entsprechenden Verschiebung statt, oder aber (wie für T_{zz}^* und T_{zz}^{*fw}) es treten deutlichen Abweichungen vom vormaligen Beibehalten der entsprechenden Volumenwerte auf. Was hat dies zu bedeuten? Für polare Fluide mit dem vollen Dipolpotenzial ist bekannt, dass die Ausbildung von Orientierungsordnungen ein wesentlicher Bestandteil des Phasenverhalten ist.[9, 14] Für die hier untersuchten Systeme wird durch die Begrenzung eine Schicht mit Orientierungsordnung an der Wand ausgebildet.[155] Während das vollwechselwirkende Stockmayerfluid im inneren Bereich der Schlitzpore weiterhin ein isotropes und homogenes Fluid ist, bilden sich an den eingrenzenden Wände Schichten mit Orientierungsordnung auf. Da das winkelmittelte Dipolpotenzial keine Orientierungsfreiheitsgrade enthält, ist es auch nicht in der Lage, eine entsprechenden Entwicklung zu beschreiben (vergleiche Abschnitt 3.4). Somit zeigt sich, dass das winkelmittelte Potenzial gut zu Beschreibung des Stockmayerfluids geeignet ist, solange auch das Verhalten des vollwechselwirkenden Fluids durch eine homogene und isotrope Phase dominiert wird. Wenn aber das Fluid im höheren Maße, wie in diesem Fall durch eine kleinen Wandabstand, gestört wird, so ist das winkelmittelte Potenzial nur noch bedingt geeignet.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird das Phasenverhalten eines polaren Fluids in verschiedenen begrenzenden Geometrien untersucht. Die betrachteten Geometrien unterteilen sich in ungeordnete und in geordnete Begrenzungen. Das polare Fluid wird als Stockmayerfluid modelliert, dessen Wechselwirkungspotenzial sich aus einem Lennard-Jones- und einem Dipolpotenzial zusammensetzt. Das typische Phasenverhalten eines Stockmayerfluids im Volumen umfasst im Bereich kleiner bis mittlerer Dichten einen Kondensationsübergang. Im Bereich größerer Dichten wird für hinreichend tiefe Temperaturen ein zusätzlicher ferroelektrischer Übergang beobachtet.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung eines Stockmayerfluids, das in einer ungeordneten Matrix adsorbiert ist. Hierzu wird die Integralgleichungstheorie in Kombination mit der *replica*-Methode verwendet. Es stellen sich zwei Fragen: Wie wird das Verhalten des adsorbierten Fluids durch die Natur der eingrenzenden Matrizen beeinflusst? Wie leistungsfähig sind die eingesetzten *replica* symmetrischen Ornstein-Zernike (RSOZ) Gleichungen in Kombination mit der *reference hypernetted chain closure* (RHNC) bzw. *mean spherical approximation* (MSA) Abschlussbedingung? Zur Beantwortung dieser Fragen werden folgende Matrizen untersucht: Nichtpolare, rein repulsive oder attraktive Matrizen, sowie polare Matrizen.

Nichtpolare, rein repulsive oder attraktive Matrizen

Das charakteristische Phasenverhalten des Stockmayerfluids im Volumen bleibt zunächst auch in Gegenwart von Matrizen mit kleiner Dichte erhalten ($m^{*2} = \mu^2/(\epsilon_0\sigma^3) = 4.0$, $\rho_m^* = 0.1$, d.h. die Porosität beträgt $\approx 95\%$). Allerdings verändern sich die Übergangstemperaturen und -Dichten. Insbesondere verschiebt sich der kritische Punkt der Kondensation zu deutlich kleineren Temperaturen und kleineren Dichten. Diese Beobachtung wird auch für einfachere Fluide gemacht.[16] Im Hochdichtebereich des Stock-

mayerfluids findet man im Gegensatz dazu eine Erhöhung der Temperaturen für den Übergang in die ferroelektrische Phase relativ zum Volumenmodell. Dieses zunächst der Intuition widersprechendes Phänomen kann durch das Eigenvolumen der Matrix und die damit verknüpfte Erhöhung der effektiven Fluidichte erklärt werden.

In der dichten, global isotropen Phase beobachtet man bereits oberhalb der ferroelektrischen Übergangstemperatur ein (schwaches) korreliertes „Einfrieren“ der Achsen der Dipolmomente. Dieser allein durch die Anwesenheit der Matrix generierte Effekt ist eine Folge der Translations-Orientierungskopplung in der Dipolwechselwirkung. Diese favorisiert eine „Kopf-Schwanz“-Ausrichtung zweier dipolarer Teilchen. Somit beeinflusst die nur mit den Translationsfreiheitsgraden der Fluidteilchen koppelnde repulsive Matrix auch indirekt die Ausrichtung der Dipolmomente der Fluidteilchen.

Im Gegensatz zum Fall der hochporösen Matrix sind die Ergebnisse der *replica*-Integralgleichungen für die dichteren Matrizen in dem Dichtebereich, in welchem im Volumenmodell der Kondensationsübergang stattfindet, stark inkonsistent. Die RSOZ Gleichungen im Kombination mit der RHNC Abschlussbedingung sind nicht in der Lage, die bloße Existenz eines Kondensationsübergangs oder die Natur der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse zu erfassen. Dieses insbesondere aus technischer Sicht interessante Ergebnis legt nahe, die Anwendung der Methode auf Systeme zu beschränken, bei denen der (im einfachsten Fall durch die Porosität geregelte) Grad der Störung nicht zu groß wird.

Aus diesem Grund werden alle folgenden Untersuchungen ausschließlich für eine hochporöse Matrix ($\rho_m^* = 0.1$) durchgeführt.

Besitzt die Matrix zusätzliche isotrope, attraktive Matrix-Fluid (mf) Wechselwirkungen, so beeinflusst dies praktisch nur den Kondensationsübergang. Die entsprechende kritische Temperatur verschiebt sich relativ zur rein repulsiven Matrix zu noch kleineren Temperaturen, während sich die kritische Dichte wieder etwas erhöht. Ähnliche Effekte werden auch für einfachere Fluide mit rein sphärisch symmetrischen Wechselwirkungen beobachtet.[16] Für stärkere mf-Wechselwirkungen findet man eine Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung. Jedoch können Phänomene wie die Benetzung der Matrixteilchen nicht durch die *replica* Integralgleichungen erfasst werden.

Polare Matrizen

Die im Rahmen dieser Untersuchung betrachteten verdünnten, polaren Matrizen entsprechen Konfigurationen dipolare harter Kugeln, die in der global isotropen Phase eingefroren worden sind. Die zufälligen, aber nicht völlig unkorrelierten Dipolfelder, die von den Dipolmomenten der Matrixteilchen erzeugt werden, wirken auf die Fluidteilchen ein.

Der Kondensationsübergang bleibt für die hier untersuchten polaren Matrizen (Matrixdipolmoment $\mu_m^{*2} \leq 2.0$) erhalten. Ausgehend von der rein repulsiven Matrix verschiebt sich der kritische Punkt mit zunehmender polarer mf-Wechselwirkung zu kleineren Temperaturen und zu größeren Dichten. Damit ist gezeigt, dass die polaren mf-Wechselwirkungen sehr ähnlich wie isotrope, attraktive mf-Wechselwirkungen auf den Kondensationsübergang einwirken.

Die für das Volumenmodell und für rein repulsive Matrizen im Hochdichtebereich des Fluids beobachtete Tendenz zur Ausbildung langreichweitiger, ferroelektrischer Ordnung ist erwartungsgemäß sehr stark durch die Polarität der Matrix beeinflusst. Bereits in der Hochtemperaturphase findet man, dass die Dielektrizitätskonstante mit zunehmendem Matrixdipolmoment und damit mit zunehmender Stärke der auf die Fluidteilchen einwirkenden („zufälligen“) Felder deutlich abnimmt. Weiterhin verschwindet die, für das Volumenmodell und für die rein repulsiven Matrix beim Absenken der Temperatur beobachtete, Divergenz der dielektrischen Konstante mit zunehmenden Matrixdipolmoment. Mit den hier verwendeten *replica*-Integralgleichungen, die für die isotrope Hochtemperaturphase konzipiert sind, kann nicht entschieden werden, bis zu welcher Polarität der Matrix überhaupt ein ferroelektrischer Übergang auftritt.

Parallel zur Unterdrückung thermischer Orientierungsfluktuationen beobachtet man, dass die Orientierungsfreiheitsgrade der Fluidteilchen einfrieren. Im Unterschied zur Situation der rein repulsiven Matrix betrifft dieses Phänomen nun jedoch nicht mehr nur die Achsen, sondern auch die Richtungen der Fluidipolmomente. Diese richten sich tendenziell an den matrixgenerierten Dipolfeldern aus. Eine eingehendere Analyse zeigt, dass die Korrelationen zwischen den eingefrorenen Dipolmomenten bei tiefen Temperaturen beträchtliche Reichweiten entwickeln. Die Stärke dieser matrixinduzierten, räumlichen Fluktuationen (die zum Beispiel durch das Raumintegral messbar ist) ist hierbei durchaus mit der entsprechenden Stärke der thermischen Fluktuationen der Dipolmomente vergleichbar.

Winkelgemitteltes Dipolpotenzial

Angeregt durch die Beobachtung, dass die dipolaren mf-Wechselwirkungen sehr ähnlich wie isotrope, attraktive mf-Wechselwirkungen auf den Kondensationsübergang einwirken, wird auch die Leistungsfähigkeit eines winkelgemittelten Dipolpotenzials (welches rein attraktiv wirkt) untersucht.

Für das Volumenmodell zeigt sich, dass das winkelgemittelte Potenzial dann eine ausreichend akkurate Alternative zur Beschreibung durch das Dipolpotenzial mit der vollen Winkelabhängigkeit ist, solange schwache bis moderate Dipolmomente ($m^{*2} \leq 2.0$) betrachtet werden. Einen ähnlichen „Gültigkeitsbereich“ findet man für Stockmayerfluide, die in ungeordneten, rein repulsiven Matrizen absorbiert sind. Der für große Fluid-

dichten, charakteristische ferroelektrische Übergang des Stockmayefluids mit dem vollen Dipolpotenzial kann nicht durch das winkelgemittelte Potenzial wiedergegeben werden. Hieraus resultiert eine Einschränkung des Fluiddichtebereichs, in dem die Anwendung des winkelgemittelten Potenzials geeignet ist. Diese Einschränkung ist für das adsorbierte Fluid etwas ausgeprägter als für das entsprechende Volumenmodell, da der ferroelektrische Übergang für das adsorbierte Stockmayerfluid bei etwas kleineren Dichten (und leicht höheren Temperaturen) stattfindet.

Schließlich wird das winkelgemittelte Potenzial auch auf die polare mf-Wechselwirkung angewendet. Man beobachtet, dass das winkelgemittelte Potenzial die Verschiebungen, wie sie für das voll wechselwirkende Dipolpotenzial gefunden werden (siehe oben), sehr gut wiedergeben kann, solange nur kleine Polaritäten der Matrix gegeben sind.

Fazit: ungeordnete Begrenzungen

Es konnte gezeigt werden, dass die ungeordneten Matrizen einen vielfältigen (zum Teil unerwarteten) Einfluss auf das Phasenverhalten eines adsorbierten polaren Fluids ausüben. Im Vergleich zu Computersimulationen ermöglicht die angewendete Integralgleichungstheorie (d.h. die RSOZ Gleichungen in Kombination mit der RHNC Abschlussbedingung) erst die Untersuchung eines umfangreichen Parameterraums mit vertretbarem numerischen Aufwand. Allerdings erscheinen die Ergebnisse der Integralgleichungsmethode auf Systeme beschränkt, in denen Störungen nicht zu stark werden. Das Ausmaß der Störungen ist hier durch die Dichte der Matrix und/oder durch die Stärke der mf-Wechselwirkungen geregelt. Ob diese Einschränkung eine Eigenheit der RSOZ Gleichungen ist oder auf die Anwendung der genäherten Abschlussbedingungen zurückzuführen ist, lässt sich momentan nicht genau sagen. Hier sind weitere Untersuchungen und Vergleiche nötig, insbesondere mit Computersimulationen, in denen auch Systeme in Anwesenheit größerer Störungen durch dichtere Matrizen und/oder stärkeren mf-Wechselwirkungen untersucht werden.

Geordnete, räumliche Begrenzungen

Neben unregelmäßigen Begrenzungen wird komplementär hierzu auch der Einfluss geordneter Begrenzungen (Schlitzpore) auf das Verhalten eines Stockmayerfluids untersucht. Während für einfachere Fluide in Schlitzporen bereits ein weit fortgeschrittenes Verständnis existiert[16, 21], ist über das Verhalten derart begrenzter polarer Fluide deutlich weniger bekannt.[155] Hierbei zeigt sich, dass insbesondere die numerische Behandlung des vollwechselwirkenden Dipolpotenzials sehr aufwändig ist. Lässt sich diese aufwändige Beschreibung durch Verwendung eines winkelgemittelten Potenzials ersetzen? Dies ist die zentrale Frage, mit der sich die vorliegende Untersuchung eines Stockmayerfluids, das sich in einer Schlitzpore mit planparallelen, chemisch homogenen Wänden befindet, beschäftigt.

Hierzu werden Monte-Carlo Simulationen für eine überkritische Temperatur, die zuvor anhand des entsprechenden Volumenmodells bestimmt wurde, durchgeführt. Da in Anlehnung an die experimentelle Situation eine relativ geringe Fluidichte angenommen wird, sollte der Austausch von Fluidteilchen gut möglich sein, so dass sich die Verwendung des großkanonischen Ensembles anbietet. Das verwendete Stockmayerfluid ist durch $m^{*2} = 2.25$ charakterisiert.

Bei Verkleinerung des Wandabstands zeigt sich, dass das winkelmittelte Potenzial eine gute Alternative zum vollwechselwirkenden Potenzial ist, solange der Grad der Störung nicht zu groß wird, d.h. der Wandabstand nicht zu klein wird. Insgesamt zeigt sich, dass das winkelmittelte Potenzial die Attraktion im effektiven Fluid überschätzt. Dadurch findet man unterschiedliche Werte für die untersuchten thermodynamischen Größen beider Modellfluide. Bei Verkleinerung des Wandabstands verändert sich diese gefundene Differenz zwischen den Größen des effektiven und vollwechselwirkenden Fluids nur sehr wenig. Im Gegensatz dazu weisen die jeweiligen Komponenten einer Größe eine deutliche und gegensätzliche Beeinflussung durch die Wand auf. Man findet zudem, dass die einzelnen Komponenten des effektiven Fluids eine ausgeprägtere Beeinflussung als die des vollwechselwirkenden Fluids erfahren.

Wird der Wandabstand für die untersuchten Größen aber sehr klein, so tritt eine Trendumkehr des gefundenen Einflusses statt. Die Unterschiede zwischen den beiden Fluiden werden in diesem Bereich größer. Dies ist auf die Fähigkeit des vollwechselwirkenden Fluids, an der Grenzfläche Schichten mit Orientierungsordnungen auszubilden, zurückzuführen. Diese können durch das winkelmittelte Potenzial nicht erfasst werden.

Fazit: Geordnete, räumliche Begrenzung

Die Verwendung des winkelmittelten Potenzials zur Beschreibung des Stockmayerfluids innerhalb einer Schlitzpore weist eine interessante Parallele zur entsprechenden Situation des Stockmayerfluids in ungeordneten Matrizen (Integralgleichungstheorie) aus: solange das Ausmaß der Störung nicht zu groß wird, sind die Ergebnisse des winkelmittelten Potenzials in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen, die für das vollwechselwirkende Fluid gefunden werden. Allerdings ist in dieser Arbeit erst ein bestimmter thermodynamische Zustand untersucht worden. Es stellt sich somit die Frage, ob diese Beobachtungen auch für weitere Zustände mit, zum Beispiel, höherer Dichte gefunden werden. Zudem fehlt noch eine eingehendere Untersuchung des Verhaltens in sehr dünnen Schichten, um die auftretenden Unterschiede noch genauer zu beschreiben zu können.

Literatur

- [1] HANSEN, J. P. ; McDONALD, I. R.: *Theory of Simple Liquids*. London : Academic Press, 1976
- [2] GRAY, C. G. ; GUBBINS, K. E.: *The international series of monographs on chemistry*. Bd. 1: *Theory of molecular fluids*. Oxford : Clarendon, 1984
- [3] BONN, D. ; ROSS, D.: Wetting transitions. In: *Rep. Prog. Phys* 64 (2001), Nr. 9, S. 1085–1163
- [4] WEI, Dongqing ; PATEY, G. N.: Orientational Order in Simple Dipolar Liquids: Computer Simulation of a Ferroelectric Nematic Phase. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), Nr. 13, S. 2043–2045
- [5] WEIS, Jean-Jacques ; LEVESQUE, D.: Ferroelectric phases of dipolar hard spheres. In: *Phys. Rev. E* 48 (1993), Nr. 5, S. 3728–3740
- [6] WEI, Dongqing ; PATEY, G. N.: Ferroelectric liquid-crystal and solid phases formed by strongly interacting dipolar soft spheres. In: *Phys. Rev. A* 46 (1992), Nr. 12, S. 7783–7792
- [7] WEI, Dongqing ; PATEY, G. N. ; PERERA, A.: Orientational order in simple dipolar fluids: Density-functional theory and absolute-stability conditions. In: *Phys. Rev. E* 47 (1993), Nr. 1, S. 506–512
- [8] WEIS, Jean-Jacques ; LEVESQUE, D. ; ZARRAGOICOECHEA, G. J.: Orientational Order in Simple Dipolar Liquid-Crystal Models. In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), Nr. 6, S. 913–916
- [9] GROH, B. ; DIETRICH, S.: Ferroelectric phase in Stockmayer fluids. In: *Phys. Rev. E* 50 (1994), Nr. 5, S. 3814–3833
- [10] GROH, B. ; DIETRICH, S.: Long-Ranged Orientational Order in Dipolar Fluids. In: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), Nr. 15, S. 2422–2425
- [11] GROH, B. ; DIETRICH, S.: Long-ranged orientational order in dipolar fluids-reply. In: *Phys. Rev. Lett* 74 (1995), Nr. 13, S. R2617

- [12] GROH, B. ; DIETRICH, S.: Structural and thermal properties of orientationally ordered dipolar fluids. In: *Phys. Rev. E* 53 (1996), Nr. 3, S. 2509–2530
- [13] KLAPP, Sabine: *Phasenübergänge in polaren Fluiden*, Freie Universität Berlin, Germany, Diss., 1998
- [14] KLAPP, Sabine ; FORSTMANN, Frank: Phase transitions in dipolar fluids: An integral equation study. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), Nr. 23, S. 9742–9761
- [15] RAMAN, N.K. ; ANDERSON, M.T. ; BRINKER, C.J.: Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous Silicas. In: *Chem. Mater.* 8 (1996), Nr. 8, S. 1682–1701
- [16] GELB, L. D. ; GUBBINS, K. E. ; RADHAKRISHNAN, R. ; SLIWINSKA-BARTKOWIAK, M.: Phase separation in confined systems. In: *Rep. Prog. Phys.* 62 (1999), S. 1573–1659
- [17] TOLFREE, D. W. L.: Microfabrication using synchrotron radiation. In: *Rep. Prog. Phys.* 61 (1998), Nr. 4, S. 313–351
- [18] F., Burmeister ; C., Schläfle ; B., Keilhofer ; C., Bechinger ; J., Boneberg ; P., Leiderer: From Mesoscopic to Nanoscopic Surface Structures: Lithography with Colloid Monolayers. In: *Adv. Mater.* 10 (1998), Nr. 6, S. 495–497
- [19] CAO, H. ; YU, Z. ; WANG, J. ; TEGENFELDT, J. O. ; AUSTIN, R. H. ; CHEN, E. ; WU, W. ; CHOU, S. Y.: Fabrication of 10 nm enclosed nanofluidic channels. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Nr. 1, S. 174–176
- [20] GUO, L. J. ; CHENG, X. ; CHOU, C. F.: Fabrication of Size-Controllable Nanofluidic Channels by Nanoimprinting and Its Application for DNA Stretching. In: *Nano Lett.* 4 (2004), Nr. 1, S. 69–73
- [21] SCHOEN, M.: Structure and Phase Behavior of Confined Soft Condensed Matter. In: BOROWKO, M. (Hrsg.): *Computational Methods in Surface and Colloid Science* Bd. 89. New York : Marcel Decker, 2000, S. 1–75
- [22] E.MOLINS: http://www.icmab.es/dciqes/lcdrx/lcdrx_eng/.
- [23] FRISKEN, B. J. ; LIU, Andrea J. ; CANNELL, David. S.: Critical Fluids in Porous Media. In: *MRS Bulletin* 19 (1994), Nr. 5, S. 19–24
- [24] SCHEMMEL, Sebastian: *Struktur und Dynamik flüssiger Mischungen in mesoporösen Gläsern: Untersuchungen mit Neutronenstreuverfahren*. Berlin, Germany, Fakultät II, Technische Universität, PhD Dissertation, 2004

- [25] LEVITZ, P. ; EHRET, G. ; SINHA, S.K. ; DRAKE, J.M.: Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), Nr. 8, S. 6151–6161
- [26] GELB, L.D. ; GUBBINS, K.E.: Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and Brunauer-Emmett-Teller Analysis Method. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 8, S. 2097–2111
- [27] CPG-INC.: <http://www.cpg-biotech.com>.
- [28] TURNER, C.H. ; BRENNAN, J.K.: Effect of confinement by porous materials on chemical reaction kinetics. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), Nr. 5, S. 2138–2148
- [29] MARTIN, T. ; GALARNEAU, A. ; DI RENZO, F. ; BRUNEL, D. ; FAJULA, F.: Great Improvement of Chromatographic Performance Using MCM-41 Spheres as Stationary Phase in HPLC. In: *Chem. Mater.* 16 (2004), Nr. 9, S. 1725–1731
- [30] ROSINBERG, M. L.: Liquid state methods for disordered systems. In: CACCAMO, C. (Hrsg.) ; HANSEN, J. P. (Hrsg.) ; STELL, G. (Hrsg.): *New Approaches to Problems in Liquid State Theory* Bd. 529. Dordrecht : Kluwer, 1999, S. 245–291
- [31] PIERRE, A. C. ; PAJONK, G. M.: Chemistry of Aerogels and Their Applications. In: *Chem. Rev.* 102 (2002), Nr. 11, S. 4243–4265
- [32] PIZIO, O.: Adsorption in Random Porous Media. In: BOROWKO, M. (Hrsg.): *Computational Methods in Surface and Colloid Science* Bd. 89. New York : Marcel Dekker, 2000, S. 293–345
- [33] NEIMARK, A.V. ; RAVIKOVITCH, P.I. ; VISHNYAKOV, A.: Adsorption hysteresis in nanopores. In: *Phys. Rev. E* 62 (2000), Nr. 2, S. R1493–R1496
- [34] PITARD, E. ; ROSINBERG, M. L. ; TARJUS, G.: Thermodynamics of fluids in disordered porous materials. In: *Mol. Simu.* 17 (1996), S. 399–419
- [35] MYERS, A. L. ; MONSON, P. A.: Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 26, S. 10261–10273
- [36] RAVIKOVITCH, P.I. ; VISHNYAKOV, A. ; NEIMARK, A.V.: Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores. In: *Phys. Rev. E* 64 (2001), S. 011602
- [37] DIERKER, S. B. ; WILTZIUS, P.: Statics and Dynamics of a Critical Binary Fluid in a Porous Medium. In: *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), Nr. 9, S. 1185–1188

- [38] ROTHER, Gernot: *Adsorption und Phasentrennung binärer flüssiger Mischungen in Porensystemen*. Berlin, Germany, Fakultät II, Technische Universität, PhD Dissertation, 2002
- [39] HELLWEG, Thomas ; SCHEMMEL, S. ; ROTHER, G. ; BRÛLET, A. ; ECKERLEBE, H. ; FINDENEGG, G. H.: De-mixing dynamics of a binary liquid system in a controlled-pore glass. In: *Eur. Phys. J. E* 12 (2003), S. s01
- [40] SCHEMMEL, S. ; AKCAKAYIRAN, D. ; ROTHER, G. ; BRULET, A. ; FARAGO, B. ; HELLWEG, T. ; FINDENEGG, G. H.: Phase Separation of a Binary Liquid System in Controlled-Pore Glass. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 790 (2004), S. P7.2.1
- [41] SCHEMMEL, Sebastian ; ROTHER, Gernot ; ECKERLEBE, E. ; FINDENEGG, Gerhard H.: Local structure of a phase-separating binary mixture in a mesoporous glass studied by SANS. In: *J. Chem. Phys.* (submitted)
- [42] LIN, M. Y. ; SINHA, S. K. ; DRAKE, J. M. ; WU, X.-I. ; THIYAGARAJAN, P. ; STANLEY, H. B.: Study of Phase Separation of a Binary Fluid Mixture in Confined Geometry. In: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), Nr. 14, S. 2207–2210
- [43] BUCIOR, K. ; PATRYKIEJEW, A. ; PIZIO, O. ; SOKOŁOWSKI, S.: Capillary condensation of a binary mixture in slit-like pores. In: *J. Colloid Interface Sci.* 259 (2003), Nr. 2, S. 209–222
- [44] CARDENAS, M. ; TOSI, M. P.: Wetting and demixing in a binary in a binary liquid inside a disordered porous medium. In: *Physica B*: 307 (2001), Nr. 1-4, S. 184–190
- [45] SILBERMANN, Joerg R. ; WOYWOD, Dirk ; SCHOEN, Martin: Wetting of a selective solid surface by an asymmetric binary mixture. In: *Phys. Rev. E* 69 (2004), Nr. 3, S. 031606
- [46] WOYWOD, Dirk ; SCHOEN, Martin: Phase behavior of confined symmetric binary mixtures. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), Nr. 2, S. 026122
- [47] WOYWOD, Dirk ; SCHOEN, Martin: The wetting of planar solid surfaces by symmetric binary mixtures near bulk gas-liquid coexistence. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004), Nr. 28, S. 4761–4783
- [48] WONG, A. P. Y. ; CHAN, M. H. W.: Liquid-Vapor Critical Point of He in Aerogel. In: *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990), Nr. 20, S. 2567–2570
- [49] WONG, A. P. Y. ; KIM, S. B. ; GOLDBURG, W. I. ; CHAN, M. H. W.: Phase Separation, Density Fluctuation, and Critical Dynamics of N₂ in Aerogel. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), Nr. 7, S. 954–957

- [50] THOMMES, Matthias ; FINDENEGG, G. H.: Pore Condensation and Critical-Point Shift of a Fluid in Controlled-Pore Glass. In: *Langmuir* 10 (1994), Nr. 11, S. 4270–4277
- [51] KRUK, M. ; JARONIEC, M. ; SAKAMOTO, Y. ; TERASAKI, O. ; RYOO, R. ; KO, C.H.: Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction. In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), Nr. 2, S. 292–301
- [52] KLAPP, Sabine ; BOCK, Henry ; DIESTLER, Dennis J. ; SCHOEN, Martin: Phase transformations in slit-pores: The role of metastable phases. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002), S. 5673–5697
- [53] GELB, L.D. ; GUBBINS, K.E.: Pore Size Distributions in Porous Glasses: A Computer Simulation Study. In: *Langmuir* 15 (1999), Nr. 2, S. 305–308
- [54] SIPERSTEIN, F.R. ; GUBBINS, K.E.: Phase Separation and Liquid Crystal Self-Assembly in Surfactant-Inorganic-Solvent Systems. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 6, S. 2049–2057
- [55] PIKUNIC, J. ; CLINARD, C. ; COHAUT, N. ; GUBBINS, K.E. ; GUET, J.M. ; PELLENQ, I. ; ROUZAUD, J.N.: Structural Modeling of Porous Carbons: Constrained Reverse Monte Carlo Method. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 20, S. 8565–8582
- [56] SARKISOV, L. ; MONSON, P. A.: Computer simulations of phase equilibrium for a fluid confined in disordered porous structure. In: *Phys. Rev. E* 61 (2000), Nr. 6, S. 7231–7234
- [57] FERNAUD, M. J. ; LOMBA, E. ; LEVESQUE, D.: Computer simulation and replica Ornstein-Zernike integral equation studies of a hard-sphere dipolar fluid adsorbed into disordered porous media. In: *Mol. Phys.* 101 (2003), Nr. 11, S. 1721–1731
- [58] LOMBA, E. ; GIVEN, J. A. ; STELL, G. ; WEIS, J. J. ; LEVESQUE, D.: Ornstein-Zernike equations and simulation results for hard-sphere fluids adsorbed in porous media. In: *Phys. Rev. E* 48 (1993), Nr. 1, S. 233–244
- [59] ALVAREZ, M. ; LEVESQUE, D. ; WEIS, J.J.: Monte Carlo approach to the gas-liquid transition in porous media. In: *Phys. Rev. E* 60 (1999), Nr. 5, S. 5495–5504
- [60] BRENNAN, J. K. ; DONG, W.: Phase transitions of one-component fluids adsorbed in random porous media: Monte Carlo simulations. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), Nr. 20, S. 8948–8958

- [61] SARKISOV, L. ; MONSON, P. A.: Hysteresis in Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Adsorption in Porous Materials. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 25, S. 9857–9860
- [62] SARKISOV, L. ; MONSON, P. A.: Modeling of Adsorption and Desorption in Pores of Simple Geometry Using Molecular Dynamics. In: *Langmuir* 17 (2001), Nr. 24, S. 7600–7604
- [63] SARKISOV, L. ; MONSON, P. A.: Lattice model of adsorption in disordered porous materials: Mean-field density functional theory and Monte Carlo simulations. In: *Phys. Rev. E* 65 (2001), Nr. 1, S. 011202
- [64] WOO, H. J. ; SARKISOV, L. ; MONSON, P. A.: Mean-Field Theory of Fluid Adsorption in a Porous Glass. In: *Langmuir* 17 (2001), Nr. 24, S. 7472–7475
- [65] WOO, H. J. ; MONSON, P. A.: Phase behavior and dynamics of fluids in mesoporous glasses. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), Nr. 4, S. 041207
- [66] KOVALENKO, A. ; HIRATA, F.: A replica reference interaction site model theory for a polar molecular liquid sorbed in a disordered material with polar chemical groups. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), Nr. 18, S. 8620–8633
- [67] FERNAUD, M. J. ; LOMBA, E. ; MARTIN, C. ; LEVESQUE, D. ; WEIS, J. J.: Study of dipolar fluid inclusions in charged random matrices. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), Nr. 1, S. 364–372
- [68] EDWARDS, S.F. ; ANDERSON, P.W.: Theory of spin glasses. In: *J. Phys. F* 5 (1975), S. 965–974
- [69] ROSINBERG, M. L. ; TARJUS, G. ; STELL, G.: Thermodynamics of fluids in quenched disordered matrices. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), Nr. 7, S. 5171–5177
- [70] GIVEN, J. A. ; STELL, G.: Comment on: Fluid distributions in two-phase random media: Arbitrary matrices. In: *J. Chem. Phys.* 97 (1992), Nr. 6, S. 4573–4574
- [71] GIVEN, J. A. ; STELL, G.: The replica Ornstein-Zernike equations and the structure of partly quenched media. In: *Physica A* 209 (1994), S. 495–510
- [72] KIERLIK, E. ; ROSINBERG, M. L. ; TARJUS, G. ; MONSON, P. A.: Phase diagrams of single-component fluids in disordered porous materials: Predictions from integral-equation theory. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), Nr. 1, S. 264–279
- [73] VAN TASSEL, P.R.: Theoretical studies of the available volume in a random quenched and depleted disordered medium. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), Nr. 22, S. 9530–9534

- [74] VAN TASSEL, P. R.: Theoretical model of adsorption in a templated porous material. In: *Phys. Rev. E* 60 (1999), Nr. 1, S. R25–R28
- [75] ZHANG, L. ; VAN TASSEL, P.R.: Theory and simulation of adsorption in a templated material: Hard sphere system. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), Nr. 6, S. 3006–3013
- [76] ZHANG, L. ; CHENG, S. ; VAN TASSEL, P. R.: Effect of templated quenched disorder on fluid phase equilibrium. In: *Phys. Rev. E* 64 (2001), S. 042101
- [77] CHENG, S. ; VAN TASSEL, P.R.: Theory and simulation of the available volume for adsorption in a chain molecule templated porous material. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 11, S. 4974–4981
- [78] TROKHYMCHUK, A. ; PIZIO, O. ; HOLOVKO, M. ; SOKOŁOWSKI, S.: Adsorption of Fluids in Disordered Porous Media from the Multidensity Integral Equation Theory. Associative Analogue of the Madden-Glandt Ornstein-Zernike Approximation. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), Nr. 42, S. 17004–17010
- [79] KAHL, G. ; SCHÖLL-PASCHINGER, E. ; LANG, A.: Phase Transitions and Critical Behaviour of Binary Liquid Mixtures. In: *Chemical Monthly* 132 (2001), Nr. 11, S. 1413–1432
- [80] SCHÖLL-PASCHINGER, E. ; LEVESQUE, D. ; WEIS, J. J. ; KAHL, G.: Phase diagram of a symmetric binary fluid in a porous matrix. In: *Phys. Rev. E* 64 (2001), S. 011502
- [81] PASCHINGER, E. ; LEVESQUE, D. ; KAHL, G. ; WEIS, J. J.: On the phase separation of a binary fluid in a porous medium. In: *Europhys. Lett.* 55 (2001), Nr. 2, S. 178–183
- [82] HRIBAR, B. ; VLACHY, V. ; TROKHYMCHUK, A. ; PIZIO, O.: Screening of ion-ion correlations in electrolyte solutions adsorbed in electroneutral disordered matrices of charged particles: Application of replica Ornstein-Zernike equations. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), Nr. 16, S. 6335–6341
- [83] HRIBAR, B. ; PIZIO, O. ; TROKHYMCHUK, A. ; VLACHY, V.: Ion-ion correlations in electrolyte solutions adsorbed in disordered electroneutral charged matrices from replica Ornstein-Zernike equations. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), Nr. 6, S. 2480–2489
- [84] HRIBAR, B. ; VLACHY, V. ; TROKHYMCHUK, A. ; PIZIO, O.: Structure and Thermodynamics of Asymmetric Electrolytes Adsorbed in Disordered Electroneutral Charged Matrices from Replica Ornstein-Zernike Equations. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), Nr. 25, S. 5361–5369
- [85] HRIBAR, B. ; VLACHY, V. ; PIZIO, O.: Structural and Thermodynamic Properties of Electrolyte Solutions in Hard-Sphere Confinement: Predictions of the Replica Integral Equation Theory. In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), Nr. 18, S. 4479–4488

- [86] HRIBAR, B. ; VLACHY, V. ; PIZIO, O.: Equilibrium Properties of a Model Electrolyte Adsorbed in Quenched Disordered Charged Media: the ROZ Theory and GCMC Simulations. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), Nr. 20, S. 4727–4733
- [87] BARTON, T. J. ; BULL, I. M. ; KLEMPERER, W. G. ; LOY, D. A. ; MCENANEY, B. ; MISONO, M. ; MONSON, P. A. ; PEZ, G. ; SCHERER, G. W. ; VARTULI, J. C. ; YAGHI, O. M.: Tailored Porous Materials. In: *Chem. Mater.* 11 (1999), Nr. 10, S. 2633–2656
- [88] HENTSCHEKE, R.: *Statistische Mechanik*. Weinheim : WILEY-VCH, 2004
- [89] NÄGELE, G.: 33. IFF-Ferienkurs 2002 über Soft Matter. Bd. 10: *Ornstein-Zernike Theories of Fluid Microstructures*. Jülich : Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2002
- [90] VERLET, Loup ; WEIS, Jean-Jacques: Equilibrium Theory of Simple Liquids. In: *Phys. Rev. A* 5 (1972), Nr. 2, S. 939–952
- [91] HENDERSON, D. ; GRUNDKE, E. W.: Direct correlation function: Hard sphere fluid. In: *J. Chem. Phys.* 63 (1975), Nr. 2, S. 601–607
- [92] WERTHEIM, M. S.: Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres. In: *Phys. Rev. Lett.* 10 (1963), Nr. 8, S. 321–323
- [93] THIELE, E.: Equation of State for Hard Spheres. In: *J. Chem. Phys.* 39 (1963), Nr. 2, S. 474–479
- [94] FRIES, P. H. ; PATEY, G. N.: The solution of the hypernetted-chain approximation for fluids of nonspherical particles. A general method with application to dipolar hard spheres. In: *J. Chem. Phys.* 82 (1985), Nr. 1, S. 429–440
- [95] LADO, F.: Perturbation Correction to the Radial Distribution Function. In: *Phys. Rev.* 135 (1964), Nr. 4A, S. A1013–A1017
- [96] MERONI, A. ; LEVESQUE, D. ; WEIS, J. J.: Correlation functions of hard sphere fluids adsorbed in porous media. In: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), Nr. 3, S. 1101–1112
- [97] ISRAELACHVILI, J. N.: *Intermolecular and surface forces*. 2.nd. London : Academic Press, 1991
- [98] BLUM, L. ; TORRUELLA, A. J.: Invariant Expansion for Two-Body Correlations: Thermodynamic Functions, Scattering, and the Ornstein–Zernike Equation. In: *J. Chem. Phys.* 56 (1972), Nr. 1, S. 303–310
- [99] FRODL, P. ; DIETRICH, S.: Bulk and interfacial properties of polar and molecular fluids. In: *Phys. Rev. A* 45 (1992), Nr. 10, S. 7330–7354
- [100] STOER, J.: *Numerische Mathematik* 1. 8. Berlin : Springer, 1999

- [101] CAILLOL, J.M.: A method for solving the hypernetted-chain approximation for molecular fluids. In: *Chem. Phys. Lett.* 121 (1985), Nr. 4, S. 347–350
- [102] NG, K. C.: Hypernetted chain solution for the classical one-component plasma up to $\Gamma=7000$. In: *J. Chem. Phys.* 61 (1974), Nr. 7, S. 2680–2689
- [103] LARSEN, B.: Studies in statistical mechanics of Coulombic systems. III Numerical solutions of the HNC and RHNC equations for the restricted primitive model. In: *J. Chem. Phys.* 68 (1978), Nr. 10, S. 4511–4523
- [104] CHEN, X. S. ; KASCH, M. ; FORSTMANN, Frank: Demixing Phase Transition in a Mixture of Hard-Sphere Dipoles and Neutral Hard Spheres. In: *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991), Nr. 19, S. 2674–2677
- [105] CHEN, X. S. ; FORSTMANN, Frank: The phase instability of molecular fluid mixtures: dipolar and neutral hard spheres. In: *Molecular Phys.* 76 (1992), Nr. 5, S. 1203–1211
- [106] MASCH, M. ; FORSTMANN, F.: An orientational instability and the liquid-vapor interface of a dipolar hard sphere fluid. In: *J. Chem. Phys.* 99 (1993), Nr. 4, S. 3037–3048
- [107] KLAPP, S. H. L. ; PATEY, G. N.: Ferroelectric order in positionally frozen dipolar systems. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), Nr. 10, S. 4718–4731
- [108] FORD, D.M. ; GLANDT, E.D.: Compressibility equation for fluids in random microporous matrices. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), Nr. 3, S. 2391–2393
- [109] CARNAHAN, N. F. ; STARLING, K. E.: Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. In: *J. Chem. Phys.* 51 (1969), Nr. 2, S. 635–636
- [110] CHEN, X. S. ; FORSTMANN, Frank ; KASCH, M.: The free energy and the chemical potential of molecular fluids. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), Nr. 4, S. 2832–2837
- [111] TULIMIERI, D. J. ; YOON, J. ; CHAN, M. H. W.: Ordering of Helium Mixtures in Porous Gold. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 1, S. 121–124
- [112] VAN LEEUWEN, M. E.: Derivation of Stockmayer potential parameters for polar fluids. In: *Fluid Phase Equilib.* 99 (1994), S. 1–18
- [113] VAN LEEUWEN, M. E. ; SMIT, B.: What Makes a Polar Liquid a Liquid. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), Nr. 24, S. 3991–3994
- [114] STEVENS, Mark J. ; GREST, Gary S.: Phase coexistence of a Stockmayer fluid in an applied field. In: *Phys. Rev. E* 51 (1995), Nr. 6, S. 5976–5983

- [115] GAO, G. T. ; ZENG, X. C.: Freezing transition of a strongly dipolar simple fluid. In: *Phys. Rev. E* 61 (2000), Nr. 3, S. R2188–R2191
- [116] VAN LEEUWEN, M. E. ; SMIT, B. ; HENDRIKS, E. M.: Vapour-liquid equilibria of Stockmayer fluids Computer simulations and perturbation theory. In: *Mol. Phys.* 78 (1993), Nr. 2, S. 271–283
- [117] SADUS, Richard J.: Molecular simulation of the vapour-liquid equilibria of pure fluids and binary mixtures containing dipolar components: the effect of Keesom interactions. In: *Mol. Phys.* 87 (1996), Nr. 5, S. 979–990
- [118] CAILLOL, Jean-Michel: Search of the gas-liquid transition of dipolar hard spheres. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), Nr. 12, S. 9835–9849
- [119] CAMP, Philip J. ; SHELLY, J. C. ; PATEY, G. N.: Isotropic Fluid Phases of Dipolar Hard Spheres. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Nr. 1, S. 115–118
- [120] COSTA CABRAL, B. J.: Structure of polydisperse dipolar hard-sphere fluids. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), Nr. 9, S. 4351–4356
- [121] LEVIN, Yan: What Happened to the Gas-Liquid Transition in the System of Dipolar Hard Spheres? In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), Nr. 6, S. 1159–1162
- [122] BUTTER, K. ; BOMANS, P.H. ; FREDERIK, P.M. ; VROEGE, G.J. ; PHILIPSE, A.P.: Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in a zero field using cryogenic electron microscopy. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003), S. S1451–S1470
- [123] PAGE, K. S. ; MONSON, P. A.: Monte Carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in a disordered porous material. In: *Phys. Rev. E* 54 (1996), Nr. 6, S. 6557–6564
- [124] KIERLIK, E. ; ROSINBERG, M. L. ; TARJUS, G. ; VIOT, P.: Equilibrium and out-of-equilibrium (hysteretic) behavior of fluids in disordered porous materials: Theoretical predictions. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001), S. 1201–1206
- [125] KIERLIK, E. ; MONSON, P. A. ; ROSINBERG, M. L. ; SARKISOV, L. ; TARJUS, G.: Capillary Condensation in Disordered Porous Materials: Hysteresis versus Equilibrium Behavior. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), Nr. 5, S. 055701
- [126] KIERLIK, E. ; ROSINBERG, M. L. ; TARJUS, G. ; MONSON, P. A.: Erratum: *J. Chem. Phys.* 106, 264 (1997). In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), Nr. 1, S. 689–690
- [127] KRAKOVIACK, V. ; KIERLIK, E. ; ROSINBERG, M. L. ; TARJUS, G.: Adsorption of a fluid in an aerogel: Integral equation approach. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), Nr. 24, S. 11289–11298

- [128] AYTON, G. ; GINGRAS, M. J. P. ; PATEY, G. N.: Ferroelectric and dipolar glass phases of noncrystalline systems. In: *Phys. Rev. E* 56 (1997), Nr. 1, S. 562–570
- [129] RADZIHOVSKY, L. ; TONER, J.: Nematic-to-Smectic-A Transition in Aerogel. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), Nr. 21, S. 4214–4217
- [130] BELLINI, T. ; BUSCAGLIA, M. ; CHICCOLI, C. ; MANTEGAZZA, F. ; PASINI, P. ; ZANNONI, C.: Nematics with Quenched Disorder: What Is Left when Long Range Order Is Disrupted. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), Nr. 5, S. 1008–1011
- [131] FELDMAN, D. E.: Quasi-Long-Range Order in Nematics Confined in Random Porous Media. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Nr. 21, S. 4886–4889
- [132] BELLINI, T. ; BUSCAGLIA, M. ; CHICCOLI, C. ; MANTEGAZZA, F. ; PASINI, P. ; ZANNONI, C.: Nematics with Quenched Disorder: How Long Will It Take to Heal? In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Nr. 24, S. 245506
- [133] FISCH, R.: Power-low correlations and orientational glass in random-field Heisenberg models. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), Nr. 1, S. 269–276
- [134] FISCH, R.: Quasi-long-range order in random-anisotropy Heisenberg models. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), Nr. 9, S. 5684–5691
- [135] FELDMAN, D. E.: Quasi-long-range order in the random anisotropy Heisenberg model: Functional renormalization group in 4-e dimensions. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), Nr. 1, S. 382–390
- [136] ITAKURA, M.: Frozen quasi-long-range order in the random anisotropy Heisenberg magnet. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 100405. – rapid communications
- [137] PITARD, E. ; ROSINBERG, M. L. ; STELL, G. ; TARJUS, G.: Critical Behavior of a Fluid in a Disordered Porous Matrix: An Ornstein-Zernike Approach. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Nr. 22, S. 4361–4364
- [138] MUKAMEL, D. ; PYTTE, E.: Interface fluctuations and the Ising model in a random field. In: *Phys. Rev. B* 25 (1982), Nr. 7, S. 4779–4786
- [139] PELCOVITS, R. A. ; AHARONY, A.: Structure factor for dilute magnetic systems. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), Nr. 1, S. 350–357
- [140] MONETTE, Liza ; LIU, Andrea J. ; GREY, Gary S.: Wetting and domain-growth kinetics in confined geometries. In: *Phys. Rev. A* 46 (1992), Nr. 12, S. 7664–7679
- [141] ALLEN, M.P. ; TILDESLEY, D.J.: *Computer Simulation of Liquids*. New York : Oxford University Press, 1987

- [142] LANDAU, D. P. ; BINDER, K.: *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge : University Press, 2000
- [143] FRENKEL, D. ; SMIT, B.: *Computational Science Series*. Bd. 1: *Understanding Molecular Simulations*. 2. San Diego : Academic Press, 2002
- [144] GÖPEL, W. ; WIEMHÖFER, H.D.: *Statistische Thermodynamik*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2000
- [145] METROPOLIS, N. ; ULAM, S.: The Monte Carlo Method. In: *J. Am. stat. Ass.* 44 (1949), Nr. 247, S. 335–341
- [146] SCHOEN, M. ; DIESTLER, D.J.: Liquid-vapor coexistence in a chemically heterogeneous slit-nanopore. In: *Chem. Phys. Lett.* 270 (1997), Nr. 3–4, S. 339–344
- [147] SACQUIN, Sophie ; SCHOEN, Martin ; FUCHS, Alain: Fluids confined by nanopatterned substrates of low symmetry. In: *Mol. Phys.* 100 (2002), Nr. 18, S. 2971–2982
- [148] BOHLEN, H. ; SCHOEN, M.: Aspects of prewetting at nonplanar surfaces. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), Nr. 14, S. 6691–6700
- [149] SCHREIBER, Andreas ; BOCK, Henry ; SCHOEN, Martin ; FINDENEGG, G. H.: Effect of surface modification on the pore condensation of fluids: experimental results and density functional theory. In: *Mol. Phys.* 100 (2002), Nr. 13, S. 2097–2107
- [150] JIN, W. ; WANG, W.: Computer simulation of adsorption of a Stockmayer molecule chlorodifluoromethane in activated carbon slit pores. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 22, S. 10163–10169
- [151] SENAPATI, S. ; CHANDRA, A.: Surface charge induced modifications of the structure and dynamics of mixed dipolar liquids at solid-liquid interfaces: A molecular dynamics simulation study. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), Nr. 19, S. 8817–8826
- [152] LEE, S.H. ; RASAI AH, J.C. ; HUBBARD, J.B.: Molecular dynamics study of a dipolar fluid between charged plates. In: *J. Chem. Phys.* 85 (1986), Nr. 9, S. 5232–5237
- [153] LEE, S.H. ; RASAI AH, J.C. ; HUBBARD, J.B.: Molecular dynamics study of a dipolar fluid between charged plates. II. In: *J. Chem. Phys.* 86 (1987), Nr. 4, S. 2383–2393
- [154] GAO, G. T. ; ZENG, X. C. ; WANG, W.: Vapor-liquid coexistence of quasi-two-dimensional Stockmayer fluids. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), Nr. 8, S. 3311–3317
- [155] KLAPP, S.H.L. ; SCHOEN, M.: Spontaneous orientational order in confined dipolar fluid films. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), Nr. 17, S. 8050–8062

Danke

Zu guter Letzt möchte ich es nicht versäumen, meinen Dank auszusprechen.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. S.H.L. Klapp. Dank ihres Einsatzes entstanden die guten Rahmenbedingungen, um diese Dissertation zu verfassen. Ihrem hilfsbereiten Rat und ihrer steten Unterstützung hat die Beschäftigung mit dem Thema zu einer spannenden und lehrreichen Erfahrung werden lassen. Mit dieser Hilfe hat es Spaß gemacht, neue Ideen zu entwickeln und umzusetzen. Ein faszinierendes Erlebnis war es auch, die Ergebnisse der Arbeit auf verschiedenen Konferenzen vorstellen zu können. Danke!

Prof. Dr. M. Schoen danke ich für die Erstellung des Zweitgutachten. Darüber hinaus gilt mein Dank seiner Unterstützung und Hilfe bei den Fragen, die sich nicht nur aus dieser Arbeit selbst heraus ergaben.

Herrn Dr. S. Schemmel danke ich für viele anregende Diskussionen, seiner fachlichen und fachfremden Hilfe und Unterstützung sowie bei der Korrektur dieser Arbeit.

Herrn J. Sommerfeld möchte ich für die immer wieder interessanten und anregenden Diskussionen danken. Sie haben wesentlich zur angenehmen und produktiven Atmosphäre beigetragen. Auch Frau M. Kittner und Herrn M. Gramzow gilt mein Dank für die entspannte und freundliche Atmosphäre im Raum 408.

Herrn H. Bohlen, Herrn G.M. Range, Herrn J. Silbermann und Herrn Dr. D. Woywod danke ich für die freundliche Atmosphäre und die entspannenden Kaffeerunden.

Grundsätzlich gilt mein Dank dem gesamten Arbeitskreis für stets offene Türen bei Probleme und Fragen aller Art.

Ebenso sei dem Arbeitskreis von Prof. Dr. G.H. Findenegg für die impulsgebenen Gespräche und hilfreichen Bezug zur „Realität“ gedankt. An dieser Stelle danke ich Herrn Dr. M. Lager, Herrn S. Dietrich sowie den weiteren Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. K. Rück-Braun für die über den „eigenen Tellerrand“ hinausreichenden Einblicke ins Laborleben.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie für ihr Verständnis, ihre Geduld und ihre ausgestrahlte Ruhe und Stabilität, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.