

**A T 038239. számú OTKA témapályázat  
zárójelentése**

A dipólus-dipólus kölcsönhatás folyadékszerkezetre gyakorolt hatásának tanulmányozása ferrokolloidok és elektorreológiai fluidumok kísérleti és számítógépes szimulációs vizsgálatával

**Témavezető**

-----  
Dr. Szalai István

Pannon Egyetem  
Fizika Tanszék

Veszprém  
2002-2005/2006.

## I. A T 038239 számú OTKA témapályázat zárójelentése

### A kutatás főbb adatai

I.1. Cím: A dipólus-dipólus kölcsönhatás folyadékszerkezetre gyakorolt hatásának tanulmányozása ferrokolloidok és elektroreológiai fluidumok kísérleti és számítógépes szimulációs vizsgálatával

I.2. Tudományterület: Élettelen természettudományok / Kémiai tudományok

I.3. OTKA nyilvántartási szám: T 038239

I.4. Témavezető:

Név: Dr. Szalai István

Munkahely: Pannon Egyetem, Fizika Tanszék

Beosztás: tanszékvezető egyetemi docens

Tud. fokozat: CSc

I.5. Kutatóhely: Pannon Egyetem, Fizika Tanszék és Fizikai Kémia Tanszék

I.6. A kutatás időtartama: 2002-2005/2006.

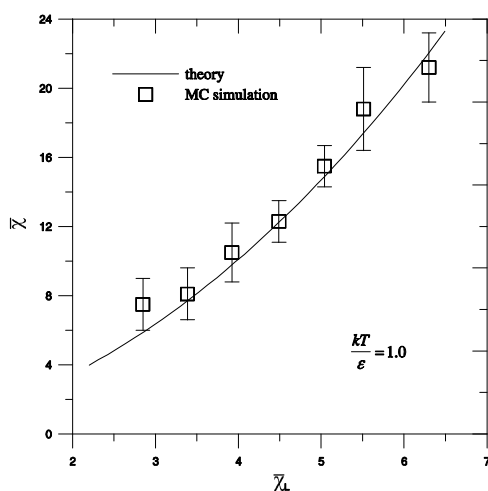
I.7. Az OTKA támogatás összege: 7200 eFt

### III. A kutatási eredmények ismertetése

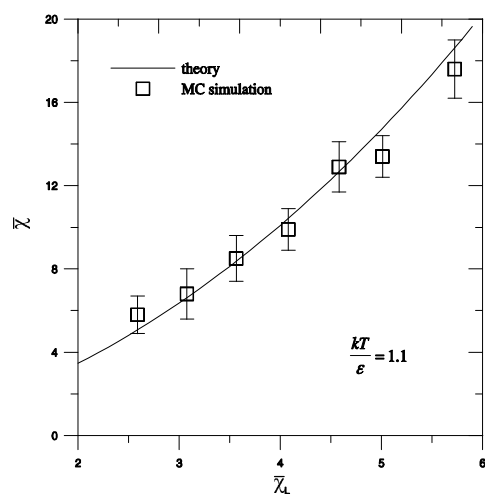
#### III.1. Az elméleti munka során elért eredmények

##### III.1.1 Elektromos és mágneses szuszceptibilitás

Az elektroreológiai folyadékok (molekuláris fluidumok) elektromos szuszceptibilitásának (dielektromos állandójának) ill. a mágneses kolloidok mágneses szuszceptibilitásának meghatározásához a fluidum szabadenergiájának elektromos ill. mágneses térerősségtől való függését kell ismernünk. A két fizikai mennyiség hőmérséklet és sűrűség függésének származtatása matematikailag ekvivalens, ezért az elektromos szuszceptibilitásra (dielektromos állandóra, relatív permittivitásra) kapott összefüggések egyszerűen átírhatók a mágneses kolloidok mágneses szuszceptibilitására (relatív mágneses permeabilitására) érvényes összefüggésekre. Munkánk során a Ruelle-féle [1] algebrai perturbációelmélet alkalmazásával az ún. mean spherical approximation (MSA) keretében [2] meghatároztuk a dipoláris (elektromos/mágneses) fluidumok szabadenergiájának térerősségtől való függését. A szabadenergia térfüggése alapján meghatároztuk a fluidum dielektromos állandóját ill. mágneses szuszceptibilitását [O3,O7]. A termodinamikai perturbációelmélet ún. „high field”-közelítése alapján szintén összefüggést vezettünk le a dielektromos állandóra [O5] majd a módszert általánosítva, formulát származtattunk a polidiszperz mágneses kolloidok mágneses szuszceptibilitására [O7,O12]. Elméleti eredményeinket Monte Carlo szimulációs adatainkkal vetettük össze és jó egyezést tapasztaltunk.



1. ábra



2. ábra

Az 1. és 2. ábrákon egy reális polidiszperzitású mágneses kolloid szuszeptibilitásának Langevin-paraméter ( $\chi_L = \rho m^2 / (3kT)$  ahol  $\rho$  a részecskeszám-sűrűség,  $m$  a dipólusmomentum és  $T$  a hőmérséklet) függését mutatjuk be különböző redukált hőmérsékleteken. Látható, hogy a folytonos vonallal ábrázolt perturbációelméleti eredmények jól egyeznek a Monte Carlo szimulációs adatokkal.

Megállapítottuk, hogy a részecskék közt ható diszperziós erők mágneses szuszeptibilitásra gyakorolt hatása elhanyagolható, azt elsősorban a mágneses dipólusmomentum határozza meg. Ez utóbbi elmélet keretében analitikus formulát adtunk meg a polidiszperz mágneses kolloidok mágnesezettségi görbéinek leírására. A közepes nagyságú mágneses terek tartományát kivéve elméleti eredményeink az MC adatokkal összehasonlítva jó egyezést mutatnak [O7,O12]. A részecskék (molekulák) polarizálhatóságát is figyelembe véve a Wertheim-féle renormálási elmélet alapján [3] analitikus formulát származtattunk a dipoláris fluidumok dielektromos állandójára. Elméleti eredményeinket a Stockmayer-féle modell-potenciállal kölcsönható részecskék alkotta fluidumra teszteltük, és MC szimulációs eredményekkel való összehasonlítás során jó egyezést kaptunk [O3,O6]. Az elektroreológiai folyadékok dielektromos tulajdonságainak modellezésére bevezettük a polarizálható merevgömbi modellt. A renormált perturbációelmélet keretében származtatott elméleti eredményeinket MC szimulációs és kísérleti adatokkal összevetve megállapítottuk, hogy a modell alkalmas a szilikonolaj - üveggömb elektroreológiai fluidumok dielektromos tulajdonságainak leírására [O4,O18]. Az elméletet és annak MC szimulációs tesztelését kétkomponensű elegyekre is elvégeztük [O18].

A termodinamikai perturbációelméletek nagy hátránya, hogy külső tér hiányában nem veszik figyelembe a fluidumban kialakuló orientációs anizotrópiát. Az anizotróp rendszerek dielektromos tulajdonságainak vizsgálatára a Groh és Dietrich [4] által bevezetett módosított átlagtér-elméleten alapuló sűrűségfüggő elméletet terjesztettük ki többkomponensű dipoláris fluidumokra [O8, O10, O13]. A többkomponensű kiterjesztésre a polidiszperzitás figyelembevétele miatt volt szükségünk. Az így kapott elmélet mágneses kolloidokra is sikeresen alkalmaztuk [O10].

### III.1.1 Fázisegyensúlyi számítások

Az előző pontban említett „high field” közelítés alapján meghatároztuk a dipoláris-Yukawa potenciállal [5,6] modellezett fluidumok gőz-folyadék egyensúlyát, ill. ezen fázisegyensúly külső tértől való függését [O5]. A módosított átlagtér sűrűségfüggvény elmélet alapján vizsgáltuk a kétkomponensű Stockmayer fluidum globális fázisegyensúlyát [O8,O13]. A mágneses kolloidok biner elegyként való leírása első közelítése lehet az általános polidiszperz tárgyalásnak [O13].

Az elektroreológiai folyadékok és mágneses kolloidok oszlopos fázisainak egyensúlyát tisztázandó, első közelítésként a vékony és vastag (dipólus momentum nélküli) oszlopok fázisegyensúlyát vizsgáltuk külső elektromos/mágneses tér jelenlétében a folyadékkristályos fázisátalakulások Onsager elméletét felhasználva [O21]. Elvárásainknak megfelelően a láncok (oszlopok) polarizációs viszonyainak függvényében több topológiailag különböző fázisdiagramot találtunk. Eredményeinket, amelyek a további perturbációelméleti számításokhoz referenciarendszerül szolgálnak a folyadékkristályokra általánosítva fogalmaztuk meg. A láncok flexibilitásának és dipólusmomentumának figyelembevétele további kutatások tárgyát képezi.

## III.2. A számítógépes szimulációs munka során elért eredmények

A ferrofluidumok elméleti tanulmányozására jól alkalmazható dipoláris modellrendszerek *szimulációs* vizsgálata terén a következő eredményeket értük el:

### III.2.1 Ferrofluidumok mágnesezettsége és mágneses szuszceptibilitása

Mágnesezettségi görbéket számoltunk olyan mágneses modellfluidumokra, amelyekben a részecskekoncentrációt és az átlagos mágneses momentumot kísérleti adatok alapján rögzítettük [O7]. A polarizáció, a mágnesezettség és a mikroszerkezet közötti kapcsolatot kanonikus Monte Carlo szimulációk sorozatával határoztuk meg, és megállapítottuk, hogy a mágnesezettség általában nagyobb a polidiszperz rendszerekben, mint monodiszperz megfelelőjünkben.

### III.2.2 Fázisszeparáció ferrofluidumokban

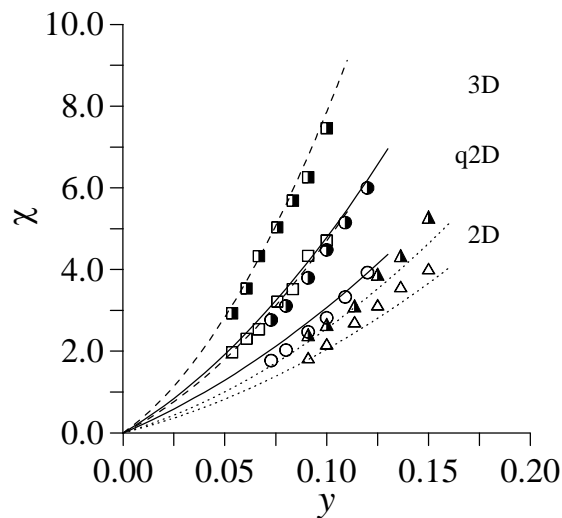
Ferrofluidumok fázisszeparációja tekintetében is főként a polidiszperzitás hatását vizsgáltuk külső mágneses tér jelenlétében [O9,O11]. Gibbs sokaságú Monte Carlo módszer felhasználásával ferrofluidumok kísérletileg már bizonyított folyadék-folyadék fázisszeparációit tanulmányoztuk külső mágneses tér jelenlétében és a nélkül. A vizsgált realisztikus polidiszperzitású rendszerekben amellet, hogy a fázisegyensúlyi sűrűséggörbék a monodiszperz megfelelőikhez képest összeszűkültek, és a kritikus hőmérsékletek felfelé tolódtak, a mágneses telítési effektus is kifejezettebb volt. A szimulációs feladatot bonyolította, hogy egy adott átlagos mágneses momentummal rendelkező, adott polidiszperzitású rendszer egyetlen, a kritikus pontot is magába foglaló teljes fázisegyensúlyi sűrűséggörbéje csak iteratív módon, fázisegyensúlyi görbék sorozatának felvételével határozható meg. E munka folytatásaként szűk eloszlásgörbével rendelkező polidiszperz ferrofluidumok kalorikus tulajdonságait (pl. hőkapacitás) is számoltuk és elemeztük a folyadék-folyadék egyensúly környezetében, és a külső mágneses térnek a hőkapacitásra gyakorolt igen jelentős hatását állapítottuk meg [O15]. Itt már mind a felhősödési („cloud-”) görbék közelítő szimulációs meghatározását sikerült elérni, mind az állandó polidiszperzitás kvázi-folytonos megvalósítására, a „végesméret”-effektus számottevő csökkentésére sikerült (az ún. semigrand Monte Carlo eljárás alapján) szimulációs metodikát kidolgozni.

A fázisegyensúlyi szimulációs metodikai fejlesztés terén elért további eredményünk, hogy a Taylor-sorfejtéses módszerek és a Gibbs-sokaságú szimulációk kombinációjából fakadó lehetőségek korábbi vizsgálatait lezárva, az általunk előzőleg kidolgozott Gibbs-sokaságú Monte Carlo módszerekhez javasoltunk hatékony extrapolációs eljárást [O1,O14].

### III.2.3. Ferrofluidum filmek szimulációs vizsgálata

A polidiszperzitás szimulációban történő kvázi-folytonos megvalósítására az előzőekben használt új eljárás további finomítását javasoltuk a következő munkánkban, amelyben egyrétegű polidiszperz ferrofluidumfilmek mágneses viselkedését tanulmányoztuk [O16,O17]. Itt legértékesebb eredményünknek a mágneses szuszceptibilitás rendszerdimenziótól való függésének feltérképezését tekintjük. A szuszceptibilitás mind a részecskemozgás szabadsági fokának növekedtével, mind a polidiszperzitás bevezetésével nagyobb lesz. Eddigi összes vizsgálatunk a polidiszperz ferrofluidumok átlagnál lényegesen nagyobb dipólusmomentummal rendelkező részecskéinek a mágneses tulajdonságok kialakításában betöltött kitüntetett szerepét egyértelműen kimutatta. Ez összecseng egy friss külföldi kutatás megállapításával, mely szerint polidiszperz rendszerek fluidum-fluidum

fázisegyensúly helye rendkívül érzékeny az eloszlásgörbe felső vége (a ritka nagyméretű részecskék tartománya) alakjának kis részleteire is [7].



3. ábra

A 3. ábra a mágneses szuszceptibilitás rendszerdimenziótól való függését mutatja be, a vonalak az elméleti eredményeket a szimbólumok a MC szimulációs adatokat reprezentálják. A jelölések azonosak a [O16] közleményünkben használtakkal.

### III.3. A kísérleti munka során elért eredmények

#### III.3.1. Lánceloszlás mikroszkópos vizsgálata

Videomikroszkópos technikát fejlesztettünk ki elektroreológiai folyadékok külső elektromos tér hatására bekövetkező láncosodásának vizsgálatára [O2,O4]. A külső elektromos tér változtatásával meghatároztuk a kialakuló részecskeláncok méret szerinti eloszlását. Vizsgáltuk a külső elektrosztatikus tér hatásideje és a lánceloszlás összefüggését. Megmutattuk, hogy a sztatikus és a periodikusan váltakozó külső terek más-más típusú lánceloszlást eredményeznek. Kísérleti eredményeinket molekuláris dinamikai szimulációs adatokkal is összevetettük, és a lánceloszlásra jó egyezést találtunk. A számítógépes szimuláció során az elektroreológiai részecskéket egy puha-gömbi potenciállal modelleztük.

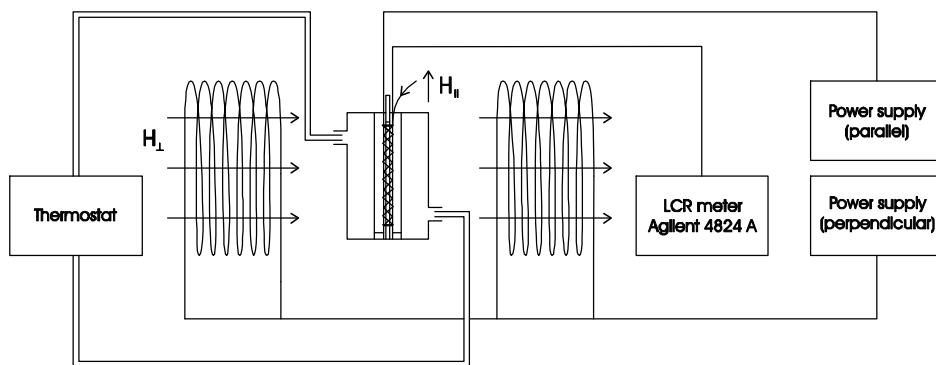
#### III.3.2. Elektroreológiai folyadékok dielektromos tulajdonságai

Kísérleti módszert dolgoztunk ki a láncok „befagyasztására”, ami így lehetővé tette a statikus relatív permittivitás lánceloszlástól való függésének mérését. Munkánk során báriumtitanát-

műgyanta kompozit láncosodását vizsgáltuk különböző intenzitású elektrosztatikus terekben. A kísérleti részecske-lánc eloszlásfüggvények kvalitatív egyezést mutattak a szimulációs és sűrűségfüggvény elméleti számítások során nyert eloszlásfüggvényekkel [O19,O20].

### III.3.3. Mágneses fluidumok szuszceptibilitásának vizsgálata

Kísérleti berendezést fejlesztettünk ki mágneses fluidumok szuszceptibilitásának külső sztatikus mágneses térben történő mérésére. Berendezésünkben a minta hossz tengelyével párhuzamos és arra merőleges sztatikus teret egyaránt elő tudunk állítani. A fluidum mérés alatti termosztálásának megoldásával jelenleg a 240 K – 370 K hőmérsékletintervallumban tudunk vizsgálatokat elvégezni [O12,O22]. A külső tér hatására bekövetkező szuszceptibilitás változásokat egyértelműen a fluidum részecskéinek orientációs változásával és a részecskék láncokba szerveződésével tudjuk magyarázni. A 4. ábrán a laboratóriumunkban épített mágneses szuszceptibilitás mérő készülék összeállítását mutatjuk be.



4. ábra

### III.3.4. Inverz mágneses fluidumok szuszceptibilitásának vizsgálata

Az általunk előállított magnetit alapú mágneses fluidumban néhány mikronos mágnesesen inaktív részecskéket (alumínium-oxid, üveg) diszpergálva inverz-mágneses fluidumot állítottunk elő. Külső sztatikus mágneses tér alkalmazásával, az általunk összeállított videómikroszkópos technikával megfigyeltük az inaktív részecskék láncokba szerveződését. A jelenséget az elektroeológiai fluidumok láncosodásával magyaráztuk. Az inverz-mágneses fluidum mágnesezettségének és mágneses szuszceptibilitásának külső mágneses tér hatására bekövetkező változását a polarizálható merevgömb – dipoláris merevgömb elegy modell [O18] perturbációelméleti leírása alapján tárgyaltuk [O19,O23]. Ezirányú eredményeinket folyóirat cikk formájában a közeljövőben fogjuk publikálni.



## A kutatási témában megjelent publikációk

- [O1] D. Boda, T. Kristóf, J. Liszi, I. Szalai: Extrapolation of the vapour –liquid equilibrium curves using Gibbs ensemble Monte Carlo simulations, 6th Liblice Conference on the Statistical Mechanics of Liquids, Spindleruv Mlyn, Csehország, Július 9-14. 2002.
- [O2] I. Szalai, M. Papatyi, G. Kronome: Experimental and computer simulation study of chain formation in electrorheological fluids, 5th Liquid Matter Conference, Konstanz, Szeptember 14-18, Konferencia kiadvány: 257 (2002).
- [O3] M. Valiskó, D. Boda, J. Liszi, I. Szalai: The dielectric constant of polarizable fluids from the renormalized perturbation theory, *Molecular Physics*, **100**, 3239 (2002).
- [O4] Papatyi Marietta: Láncképződés kísérleti vizsgálata elektroreológiai folyadékokban, Diplomadolgozat, Veszprémi Egyetem Fizika Tanszék 2002, (témavezető: Szalai István).
- [O5] I. Szalai, K-Y. Chan, Y.W. Tang: Theoretical investigation of the vapour-liquid equilibrium and dielectric properties of dipolar Yukawa liquids in external field, *Molecular Physics*, **101**, 1819 (2003).
- [O6] M. Valiskó, D. Boda, J. Liszi, I. Szalai: A systematic Monte Carlo simulation and renormalized perturbation theoretical study of the dielectric constant of polarizable Stockmayer fluids, *Molecular Physics*, **101**, 2309 (2003).
- [O7] T. Kristóf, I. Szalai: Magnetic properties and structure of polydisperse ferrofluid models, *Physical Review E*, **68**, 041109 (2003).
- [O8] I. Szalai, S. Dietrich: Global phase diagrams of binary dipolar fluid mixtures, *Soft matter at interfaces*, Conference, Ringberg, Németország, Február 23-25 (2004).
- [O9] T. Kristóf, J. Liszi, I. Szalai: Phase separation in model polydisperse ferrofluids, *Physical Review E*, **69**, 062106 (2004).
- [O10] I. Szalai and S. Dietrich: Phase Diagrams and Magnetic Susceptibility of Ferrofluids, 88th International Bunsen-Discussion Meeting, *Magnetic Colloidal Fluids: Preparation, Characterization, Physical Properties and Applications*, Saarbrücken, Július 20-22 (2005).
- [O11] T. Kristóf, I. Szalai: Magnetic properties in polydisperse ferrofluid monolayers. 6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society, Utrecht, the Netherlands 2-6 July (2005).
- [O12] T. Kristóf, A. Gábor, K. Kincses and I. Szalai: Magnetic Susceptibility of Polydisperse Ferrofluids. 6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society, Utrecht, the Netherlands 2-6 July (2005).
- [O13] I. Szalai, S. Dietrich: Global phase diagrams of binary dipolar fluid mixtures,

- Molecular Physics, **103**, 21 (2005).
- [O14] L. Merényi, T. Kristóf: The extrapolation of vapour-liquid equilibrium curves of pure fluids in alternative Gibbs ensemble Monte Carlo implementations, *Molecular Simulations*, **30**, 549-558 (2004).
- [O15] T. Kristóf, I. Szalai: Heat capacity in a model polydisperse ferrofluids with narrow particle size distribution, *Physical Review E*, **71**, 031109 (2005).
- [O16] T. Kristóf, I. Szalai: Magnetic properties in monolayers of a model polydisperse ferrofluids, *Physical Review E*, **72**, 041105 (2005).
- [O17] T. Kristóf, I. Szalai: Ferrofluidumok szimulációja a NIF szuperszámítógépen, *NIF hírlevél* IV. évfolyam 1. szám, 7. oldal (2005).
- [O18] A. Malasics, D. Boda, M. Valiskó: Monte Carlo simulation and renormalized perturbation theory study of the dielectric properties of mixtures of polarizable hard spheres and polarizable dipolar hard spheres, *Molecular Physics*, Publikációra beküldve, (2006).
- [O19] Csuta Péter: Dipoláris fluidumok volumetrikus és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata, Diplomadolgozat, Pannon Egyetem Fizika Tanszék, 2006 (témavezető: Szalai István).
- [O20] I. Szalai, S. Dietrich: Solid-fluid interfacial properties of model ferrofluids, *Euromech Colloquium 470, Recent Development in Magnetic Fluid Research*, Dresden, Germany 27.2-1.3 (2006).
- [O21] S. Dobra, I. Szalai and S. Varga: Ordering transition and demixing of a binary mixture of thick and thin rodlike molecules in the presence of an external field, *Journal of Chemical Physics*, **125**, 074907 (2006).
- [O22] I. Szalai, T. Kristóf, A. Gábor, K. Kincses: Magnetic susceptibility of polydisperse ferrofluids, *J. Magn. Magn. Mater.*, publikáció alatt (2006).
- [O23] K. Kincses, P. Csuta and I. Szalai: Structural properties of inverse magnetic fluids, 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, 27-31 August, Praha, Abstract: P3.085, (2006).

### **A témajelentésben idézett egyéb publikációk**

- [1] D. Ruelle: Statistical Mechanics; Rigorous Results, (New York: Benjamin), 1969.
- [2] M.S. Wertheim, J. Chem. Phys. **55**, 4291 (1971).
- [3] M.S. Wertheim, Molecular Physics, **26**, 1425 (1973), **33**, 95 (1977), **34** 1109 (1977).
- [4] B. Groh, S. Dietrich, Phys. Rev. E, **50**, 3814 (1994)
- [5] D. Henderson, D. Boda, I. Szalai and K-Y. Chan, J. Chem. Phys. **110**, 7348 (1999).
- [6] I. Szalai, D. Henderson, D. Boda and K-Y. Chan, J. Chem. Phys. **111**, 337 (1999).
- [7] N. B. Wilding, P. Sollich, M.Fasolo and M. Buzzacchi, J. Chem. Phys. **125**, 014908 (2006).