

**METODY OBLICZANIA NAPIĘCIA  
MIĘDZYFAZOWEGO Z SYMULACJI  
KOMPUTEROWYCH**

**METHODS FOR CALCULATION INTERFACIAL  
TENSION FROM COMPUTER SIMULATIONS**

**Jakub Chrzanowski, Stanisław Lamperski**

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii  
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań  
e-mail: qbachrzan@op.pl, slamper@amu.edu.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Metody symulacyjne
2. Boks symulacyjny dla układów dwufazowych
3. Napięcie powierzchniowe i międzyfazowe
4. Metody obliczania napięcia międzyfazowego w symulacjach komputerowych
  - 4.1. Kikwood-Buff
  - 4.2. Bennett
  - 4.3. *Test-area*
  - 4.4. Układ rozszerzony
  - 4.5. Funkcja fali kapilarnej
  - 4.6. Metoda kwadratu gradientu
5. Ocena przedstawionych metod

Piśmiennictwo cytowane

---



**Prof. UAM dr hab. Stanisław Lamperski** jest absolwentem Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopnie naukowe doktora nauk chemicznych i doktora habilitowanego nauk chemicznych w zakresie chemii – chemia fizyczna uzyskał na Wydziale Chemii tegoż Uniwersytetu. Prowadzi badania struktury i właściwości termodynamicznych obszarów międzyfazowych metodami symulacji molekularnych. Jest autorem oryginalnej metody obliczania indywidualnych i średnich współczynników aktywności elektrolitu. Od 2002 pełni funkcję Kierownika Zespołu

Dydaktycznego Chemii Fizycznej i Teoretycznej. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



**Mgr Jakub Chrzanowski** jest absolwentem Chemii, specjalności Chemia z Zastosowaniem Informatyki na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecnie jest doktorantem w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii UAM. Jego badania naukowe dotyczą właściwości termodynamicznych i strukturalnych obszaru międzyfazowego występującego między dwiema cieczami o ograniczonej rozpuszczalności metodą Monte Carlo. Poszukuje nowych metod obliczania wartości napięcia międzyfazowego z symulacji komputerowych.

## ABSTRACT

Interfaces have been recently a subject of profound interest for physicists, chemists and biologists because of the processes taking place in the interfacial region like adsorption, *catalysis* of chemical reactions etc. Computer simulations treat an interface in a full atomic level and by that they are a valuable complementary technique for experiment and theory. In this paper, different methods for the calculation of an interfacial tension by computer simulations are described and compared. The most commonly used method for the interfacial tension calculation was developed by Kirkwood-Buff. It is based on the mechanical route definition. This approach uses normal and tangential pressure components of the pressure tensor. The interfacial tension can be also evaluated through its thermodynamic definition. The method of Bennett defines the interfacial tension as the free energy difference of two (or more) systems relative to the difference in interfacial areas. The “test-area” method is based upon the perturbation formalism. The test state is obtained from an infinitesimal change of the surface area of the reference system. The third method based on the thermodynamic route used to evaluate the interfacial tension is thought as an expanded ensemble simulation where two systems with different free energy and the interfacial area are connected by a discrete chain of intermediate subsystems. The next approach is based on the capillary wave theory formalism which provides a relationship between the surface tension and the wave width due the capillarity broadening. Interfacial tension may be also computed from the square gradient theory which is based on the expansion of the Hemholtz free energy in the Taylor series around the homogeneous state with the assumption that the molecular gradients in the interface are small compared to intermolecular distance. The theoretical basis, application and results of computer simulations of each method are presented. An accuracy of the methods in different simulation methodologies and systems is compared.

Keywords: interfacial tension, computer simulations, Kirkwood-Buff method, Bennetts method, test-area method, expanded ensemble simulation, capillary wave theory, square gradient theory

Słowa kluczowe: napięcie międzyfazowe, symulacje komputerowe, metoda Kirkwooda-Buffa, metoda Bennetta, metoda *test-area*, układ rozszerzony, funkcja fali kapilarnej, metoda kwadratu gradientu

---

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

$a$	– stała kapilarna
$A$	– pole powierzchni granicy faz
$c_{ij}$	– parametr wpływu w teorii kwadratu gradientu
$F$	– energia swobodna Hemholtza
$\mathcal{F}$	– siła
$g$	– stała grawitacji
$G$	– entalpia swobodna Gibbsa
$H$	– entalpia
$H_0$	– liczba konfiguracji o powierzchni $A_0$
$H_M$	– liczba konfiguracji o powierzchni $A_M$
$k_B$	– stała Boltzmanna
$l$	– długość, minimalna długość fali kapilarnej
$L$	– długość boku boku symulacyjnego, maksymalna długość fali kapilarnej
$m$	– masa
$N$	– liczba cząsteczek
$p$	– ciśnienie
$p_n$	– ciśnienie prostopadłe do płaszczyzny granicy faz
$p_t$	– ciśnienie równoległe do płaszczyzny granicy faz
$q$	– długość fali kapilarnej
$\mathbf{r}$	– wektor położeń cząsteczki
$S$	– entropia
$t$	– czas
$T$	– temperatura
$U$	– energia wewnętrzna
$V$	– objętość
$w$	– funkcja wirialna
$w_{cw}$	– kapilarna szerokość fali
$w_i$	– wewnętrzna szerokość granicy faz
$w_t$	– grubość granicy faz
$W$	– praca, szerokość boku symulacyjnego
$\alpha$	– amplituda fali kapilarnej
$\gamma$	– napięcie międzyfazowe
$\varepsilon$	– głębokość studni potencjału Lennarda-Jonesa
$\zeta$	– oscylacje fali kapilarnej
$\mu$	– potencjał chemiczny
$\rho$	– gęstość liczbowa
$\Omega$	– prawdopodobieństwo termodynamiczne

## WPROWADZENIE

Granicą faz albo mówiąc bardziej precyzyjnie obszarem międzyfazowym nazywamy obszar leżący na styku przylegających do siebie faz. Charakteryzuje się on gradientem stężenia składników, a tym samym gradientem właściwości fizykochemicznych. Obszar ten ma wyjątkową strukturę oraz właściwości fizykochemiczne. Występują tam zjawiska takie jak adsorpcja, rozproszenie światła, efekt fotoelektryczny, kataliza heterogeniczna. W celu lepszego zrozumienia zjawisk występujących na granicy faz konieczne jest dokładne poznanie jej struktury na poziomie molekularnym. Szczególnie wymagająca z punktu widzenia badań jest granica faz ciecz/ciecz. Eksperymentalne techniki nie dają możliwości zbadania struktury i dynamiki tego obszaru ze względu na to, że jego grubość jest rzędu średnicy cząsteczki. Z tego powodu badania granicy faz ciecz/ciecz są atrakcyjne dla rozważań teoretycznych. Analityczny opis granicy faz wymaga zastosowania wielu uproszczeń. Natomiast molekularne symulacje komputerowe pozwalają badać granicę faz na poziomie cząsteczek i obliczać wielkości makroskopowe. Dlatego są one cennym uzupełnieniem technik eksperymentalnych oraz prac czysto teoretycznych. Podstawową wielkością opisującą granicę faz jest napięcie międzyfazowe. Istnieje szereg metod pozwalających obliczać wartość napięcia międzyfazowego z symulacji komputerowych. Metody oraz ich porównanie koncentrujące się na wadach i zaletach oraz na obszarze ich zastosowania przedstawione są w niniejszym artykule z naciskiem na obliczanie napięcia międzyfazowego na granicy faz pomiędzy dwoma cieczami.

### 1. METODY SYMULACYJNE

Molekularne symulacje komputerowe pozwalają badać właściwości oddziałujących ze sobą układów wielocząsteczkowych. Za pomocą symulacji można dokładnie określić położenia i prędkości wszystkich cząsteczek w układzie. Żaden eksperyment nie jest w stanie zaoferować tak szczegółowych informacji o układzie. Metody symulacyjne dzieli się na dwie grupy: deterministyczne i stochastyczne [1].

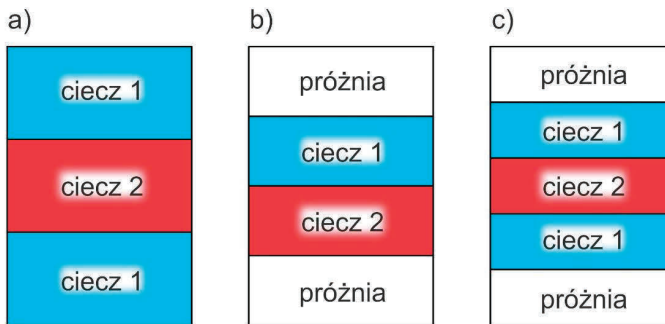
Dynamika molekularna zaliczana jest do pierwszej z nich. W metodach deterministycznych modeluje się ruch cząsteczek przeważnie opisywany równaniami Newtona, a zderzenia podlegają prawom mechaniki klasycznej. Technika ta służy do obliczania równowagowych i transportowych właściwości wielocząsteczkowych układów. Zaniedbywane są w jej przypadku efekty kwantowe. Wartość średnią badanej wielkości  $A$  otrzymuje się poprzez uśrednianie jej po czasie  $t$

$$\bar{A} = \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t A(\tau) d\tau \quad (1)$$

Metody stochastyczne modelują jedynie konfiguracje układu. Cząsteczki nie poruszają się, a występuje tylko przeskok z jednej konfiguracji do następnej. Dzięki zastosowaniu algorytmu, który generuje konfiguracje zgodnie z prawdopodobieństwem ich wystąpienia, szukaną wartość oblicza się jako średnią arytmetyczną po wszystkich zaakceptowanych konfiguracjach. Do grupy metod stochastycznych zalicza się metodę Monte Carlo.

## 2. BOKS SYMULACYJNY DLA UKŁADÓW CIECZ–CIECZ

W badaniach symulacyjnych granicy faz ciecz–ciecz zwykle wykorzystywany jest boks symulacyjny o kształcie prostopadłościanu o długości  $L$  i szerokości  $W$ . W boksie symulacyjnym umieszczone są kolejno fazy prostopadle do jednego z kierunków, zwykle do kierunku  $z$ . Wykorzystywane są trzy sposoby wzajemnego ułożenia faz. W pierwszym przypadku w boksie symulacyjny występują 3 fazy w następującej kolejności: ciecz1 / ciecz2 / ciecz1 (Rys. 1a). Mamy tu tylko jeden typ granicy faz mianowicie ciecz1 / ciecz2. Dzięki tej geometrii symulowane są jednocześnie dwie granice faz ciecz1 / ciecz2, co poprawia statystykę wyników. Jest to najczęściej stosowane rozwiązanie [2–4]. Jego minusem jest to, że ciśnienie skierowane prostopadle do granicy faz  $p_n$  w stanie równowagi znacząco odbiega od ciśnienia założonego na początku symulacji. Jeśli nie jest znany profil granicy faz, to aby uzyskać założoną wartość ciśnienia  $p_n$ , należy manualnie dobierać rozmiar boksu podczas konfiguracji początkowych.



Rysunek 1. Geometrie symulacyjne dla granicy faz ciecz/ciecz: a) z jednym typem granicy faz, b) z dwoma różnymi granicami faz ciecz/próżnia, c) z jednym typem granicy ciecz/próżnia

Figure 1. Simulation geometries for liquid/liquid interface with: a) a single interface type; b) two types of liquid/vacuum interfaces; c) a single liquid/vacuum interface type

Jednym z rozwiązań niwelujących tę niedogodność jest wprowadzenie przy ścianach boksu dodatkowych faz będących próżnią. W ten sposób otrzymuje się drugi sposób wzajemnego ułożenia faz w boksie symulacyjnym, w którym występują odpowiednio 4 fazy ułożone w kolejności próżnia / ciecz1 / ciecz2 / próżnia (Rys 1b). Mamy też trzeci przypadek, w którym jest 5 faz w kolejności próżnia /

ciecz1 / ciecz2 / ciecz1 / próżnia (Rys 1c). Podejście drugie i trzecie umożliwia przeprowadzenie symulacji w układzie mikrokanonicznym przy jednoczesnej relaksacji gęstości. Do wad tego rozwiązania można zaliczyć skomplikowaną analizę wyników wynikającą z występowania kilku rodzajów obszarów międzyfazowych oraz to, że nie można przeprowadzać symulacji dla różnych wartości ciśnienia  $p_n$ , gdyż średnia wartość ciśnienia prostopadłego do granicy faz  $p_n$  musi być równa 0 atm. Alternatywnym podejściem jest zastosowanie geometrii z jednym rodzajem granicy faz (Rys. 1a) i boksem o zmiennej objętości. W tym przypadku wymagane jest jednak, aby znane były wartości ciśnienia  $p_n$ , powierzchni granicy fazy lub napięcia międzyfazowego. Van Buuren i współpracownicy [2], korzystając z tego ułożenia faz w boksie, przeprowadzili symulacje dynamiką molekularną granicy faz dla dwóch niemieszających się cieczy. Stosując symulacje przy stałym ciśnieniu uzyskali inny kształt profili gęstości granicy faz niż z symulacji w zespole mikrokanonicznym, a także niższe wartości napięcia międzyfazowego.

### 3. NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE I MIĘDZYFAZOWE

Między cząsteczkami każdej substancji działają siły van der Waalsa zwane również siłami kohezji (spójności) [5]. Są to siły bliskiego zasięgu. W głębi fazy objętościowej siły kohezji działające na cząsteczki równoważą się nawzajem, natomiast przy powierzchni granicy faz lub w jej pobliżu siły te są nieskompensowane. Siły kohezji działające w obszarze powierzchniowym cieczy powodują powstanie wypadkowej siły stycznej do powierzchni i przeciwdziałającej jej powiększaniu. Tym samym ciecze wykazują tendencję do przybierania kształtów, którym odpowiada najmniejsza powierzchnia. Wówczas najmniejsza liczba cząsteczek cieczy znajduje się na jej powierzchni, a największa jest w jej wnętrzu. Praca  $W$  potrzebna do zmiany pola powierzchni cieczy o infinitesimalną wartość jest proporcjonalna do zmiany jej powierzchni  $A$

$$dW = \gamma dA, \quad (2)$$

gdzie  $\gamma$  jest napięciem powierzchniowym [5]. Wynika stąd, że miarą napięcia powierzchniowego jest praca, jaką trzeba wykonać, aby utworzyć jednostkową powierzchnię cieczy

$$\gamma = \left( \frac{\partial W}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (3)$$

Napięcie powierzchniowe można też zdefiniować w oparciu o siłę  $\mathcal{F}$  styczną do powierzchni cieczy, działającą na jednostkę długości jej obrzeża  $l$

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (4)$$

Siła ta dąży do zmniejszenia powierzchni cieczy. Napięcie powierzchniowe ma wymiar energia/powierzchnia lub siła/długość i wyraża się w układzie SI w jednostkach (J/m<sup>2</sup>) lub (N/m).

Zmiana entalpii swobodnej  $G$  (zwanej również energią Gibbsa) przy stałym ciśnieniu  $p$  i temperaturze  $T$  jest równa maksymalnej pracy nieobjętościowej

$$dG = dW_{\max} \quad p, T = \text{const.} \quad (5)$$

Mozna więc równanie (4) zapisać w postaci

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (6)$$

Entalpia swobodna zdefiniowana jest następująco:

$$G = H - TS, \quad (7)$$

gdzie  $H$  oznacza entalpię, a  $S$  entropię. Analogicznie przy stałej temperaturze  $T$  oraz objętości  $V$  napięcie powierzchniowe dane jest wzorem

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V,T} \quad (8)$$

gdzie  $F$  jest to energia swobodna (Hemholtza), którą definiuje równanie

$$F = U - TS \quad (9)$$

natomiast  $U$  oznacza energię wewnętrzną.

Pojęcie napięcia powierzchniowego dotyczy tylko granicy faz ciecz/gaz. Bardziej ogólnym pojęciem jest napięcie międzyfazowe. Ze zjawiskiem napięcia międzyfazowego mamy do czynienia wszędzie, gdzie istnieje powierzchnia graniczna niezależnie od tego, czy jest to granica faz ciało stałe / gaz, ciało stałe / ciecz, ciecz / gaz, czy też ciecz / ciecz. W przypadku granicy faz ciecz / ciecz oraz ciało stałe / ciecz występuje zjawisko adhezji. Adhezja jest to łączenie się ze sobą powierzchniowych warstw faz stałych, bądź ciekłych. Miarą adhezji jest praca przypadająca na jednostkę powierzchni, którą należy wykonać, aby rozłączyć stykające się powierzchnie. W przypadku granicy występującej między dwiema cieczami praca adhezji jest to praca potrzebna do rozdzielenia powierzchni granicy faz ciecz A / ciecz B na dwie powierzchnie ciecz A / gaz A oraz ciecz B / gaz B.

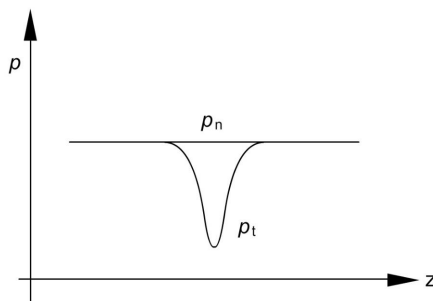


#### 4. OBLICZANIE NAPIĘCIA MIĘDZYFAZOWEGO W SYMULACJACH KOMPUTEROWYCH

Istnieje szereg metod pozwalających obliczać wartość napięcia międzyfazowego za pomocą symulacji komputerowej. Metody można podzielić na klasy w oparciu o sposób definiowania napięcia międzyfazowego. Klasa pierwsza powstała w oparciu o termodynamikę statystyczną. Do klasy tej zalicza się metodę Kirkwooda-Buffa, która pozwala obliczać napięcie w oparciu o różnicę pomiędzy ciśnieniem prostopadłym a równoległym do granicy faz. Klasa druga, skupiająca w swoim obrębie najwięcej metod, bazuje na termodynamicznej definicji napięcia międzyfazowego danej wzorem (8). Zaliczamy do niej metodę Bennetta, *test-area* oraz metodę symulacji w układzie rozszerzonym. Kolejna klasa została opracowana w oparciu o formalizm funkcji fali kapilarnej. Ostatnie podejście do obliczania napięcia międzyfazowego opiera się na teorii gradientu.

##### 4.1. KIRKWOOD-BUFF

Kirkwood razem z Buffem [6] opracowali równanie termodynamiki statystycznej na napięcie międzyfazowe obliczane z funkcji wiralnej. Jeśli przyjąć założenie, że kierunek  $z$  jest prostopadły do powierzchni płaskiej granicy faz, ciśnienie należy opisać wedle kierunków osi współrzędnych jako  $p_x$ ,  $p_y$  oraz  $p_z$ . Wyróżniamy ciśnienie prostopadłe  $p_n$  i styczne  $p_t$  do granicy faz. Ciśnienie prostopadłe  $p_n$  jest równe  $z$ -owej wartości ciśnienia  $p_z$ , natomiast styczne  $p_t$  równa jest wyrażeniu  $(p_x + p_y)/2$ . Dla płaskiej granicy faz wartość ciśnienia  $p_n$  jest stała i niezależna od odległości od tej granicy, natomiast wartość ciśnienia  $p_t$  zmienia się w zależności od odległości od granicy faz. W znacznej odległości od granicy faz  $p_n$  jest równe  $p_c$ , natomiast w jej pobliżu  $p_n$  przyjmuje wartości niższe od  $p_c$ . Schematycznie pokazuje to Rysunek 2.



Rysunek 2. Ciśnienie styczne  $p_t$  i prostopadłe  $p_n$  do granicy faz  
Figure 2. Tangential  $p_t$  and normal  $p_n$  pressure at the interface region

Wartość napięcia międzyfazowego jest obliczana z różnicy pomiędzy wartościami ciśnienia prostopadłego i stycznego do powierzchni granicy faz [7, 8].

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} dz [p_n - p_t(z)] \quad (10)$$

Z Rysunku 2 wynika, że nieznikający wkład do napięcia międzyfazowego pochodzi tylko z obszaru niejednorodności. Do obliczenia profili prostopadłego oraz równoległego do granicy faz ciśnienia niezbędna jest znajomość funkcji wiralnej  $w$

$$w_i = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (11)$$

gdzie  $\mathbf{r}_i$  jest wektorem położenia  $i$ -tej cząsteczki, a  $\mathbf{F}_i$  jest siłą wypadkową działającą na nią. Korzystając z funkcji wiralnej, przy założeniu, że granica faz jest prostopadła do kierunku  $z$ , napięcie międzyfazowe obliczamy ze wzoru

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i<j} \left( 1 - \frac{3z_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right) w_{ij} \right\rangle \quad (12)$$

gdzie  $\langle \dots \rangle$  oznacza średnią po konfiguracjach,  $A$  jest powierzchnią granicy faz. Metodę Kirkwooda-Buffa można łatwo zastosować w symulacjach prowadzonych metodą dynamiki molekularnej, w których obliczana jest siła działająca na cząsteczki. W przypadku metody Monte Carlo niezbędne jest osobne obliczanie siły, co wpływa niekorzystnie na czas symulacji. Obliczanie napięcia międzyfazowego w oparciu o metodę Kirkwooda-Buffa jest szczególnie trudne dla układów, w których cząsteczki oddziałują poprzez nieciągły potencjał lub w przypadku oddziaływań niesferycznych.

Meyer i in. [4] wykorzystali teorię Kirkwooda-Buffa do opisu napięcia międzyfazowego zastosowaną w symulacjach dynamiki molekularnej. Badali symetryczny układ dwóch identycznych cieczy. Cząsteczki oddziaływały za pomocą potencjału Lennarda-Jonesa (przyjęto parametry dla argonu), a na wzajemną mieszalność cieczy wpływało przez zmianę wartości dodatkowych parametrów wprowadzonych do potencjału Lennarda-Jonesa. Mimo że badany układ był uproszczony i nierealistyczny, udało się uzyskać wartości napięcia międzyfazowego w granicy od 23,0 do 33,4 mN/m mieszczące się w zakresie wyników wyznaczonych eksperymentalnie dla realnych układów dwóch cieczy. Diaz-Herrera i in. [9] zastosowali metodę Kirkwooda-Buffa w symulacjach przeprowadzonych metodą dynamiki molekularnej dla dwóch niemieszających się cieczy. Badali zależność napięcia międzyfazowego od temperatury zredukowanej  $T^*$  ( $T^* = Tk_B/\epsilon$ ,  $\epsilon$  – parametr potencjału Lennarda-Jonesa) w zespole kanonicznym. Wykazali istnienie maksimum napięcia międzyfazowego w temperaturze wynoszącej w przybliżeniu  $T^* \approx 1,1$ . Pokazali, że rozmiar symulowanego układu ma wpływ na wartość napięcia międzyfazowego. Zaobserwowali również, że niewielkie oscylacje gęstości liczbowej fazy jednoskładnikowej prowadzą do znaczących oscylacji ciśnienia, szczególnie w obszarze niskich temperatur. Oscylacje te miały wpływ na wartości napięcia międzyfazowego. Buuren

i in. [2] wykorzystali metodę obliczania napięcia międzyfazowego występującego na granicy faz pomiędzy dekanem i wodą z funkcji wirialnej metodą dynamiki molekularnej w zespole kanonicznym. Przeprowadzili serie symulacji dla różnych modeli oddziaływań międzycząsteczkowych, które otrzymano odpowiednio dobiegając parametry potencjału Lennarda-Jonesa. Otrzymane tą drogą wartości napięcia międzyfazowego, mieszczące się w zakresie 42–83 mN/m, są znacząco wyższe od wartości eksperymentalnej wynoszącej  $48,2 \pm 0,1$  mN/m dla temperatury 315 K. Zwrócili uwagę na kluczowy wpływ doboru parametrów oddziaływań międzycząsteczkowych na wartość napięcia międzyfazowego. Autorzy podkreślili, że obniżenie potencjału oddziaływania pomiędzy atomami tlenu i węgla powoduje wzrost napięcia międzyfazowego. Buuren i in. [2] zwrócili uwagę, że zawyżone wartości napięcia międzyfazowego mogą wynikać z podwyższonej wartości ciśnienia  $p_z$ , dlatego wprowadzili metodę skalowania  $p_z$  do wartości 1,0 atm, co wpłynęło na obniżenie wartości napięcia międzyfazowego dla różnych parametrów oddziaływań do zakresu 37–72 mN/m.

#### 4.2. BENNETT

Inna metoda obliczania napięcia międzyfazowego zaproponowana została przez Bennetta [10]. Bazuje ona na zmianie energii swobodnej między dwoma lub więcej układami różniącymi się między sobą polem powierzchni obszaru międzyfazowego. Pozwala oszacować napięcie międzyfazowe z różnicy energii swobodnej pomiędzy układami rozdzielonymi granicą faz oraz układami, między którymi granica faz nie występuje. Różniczka energii swobodnej  $F$  dana jest wzorem

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma dA \quad (13)$$

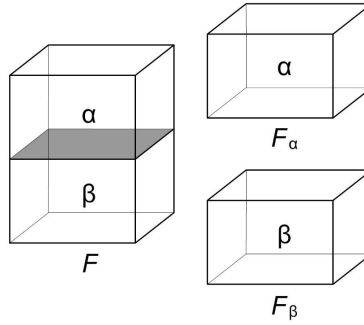
gdzie  $T$  jest to temperatura,  $V$  objętości,  $N_i$  liczba cząsteczek  $i$ -tego składnika,  $A$  powierzchnia obszaru międzyfazowego, oraz  $\mu_i$  potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika. Po scałkowaniu przy  $T = \text{const}$ . Otrzymujemy

$$F = -pV + \sum_i \mu_i N_i + \gamma A \quad (14)$$

Nadmiar energii swobodnej  $F^S$  spowodowany obecnością obszaru międzyfazowego definiuje się następująco:

$$F^S = F - F^\alpha - F^\beta \quad (15)$$

gdzie  $F$  to energia swobodna niejednorodnego układu, w którym występują dwie fazy jednorodne  $\alpha$  i  $\beta$  oraz obszar międzyfazowy (Rys 3).



Rysunek 3. Układ boksów symulacyjnych pozwalających obliczyć nadmiar energii swobodnej  $F^s$  w metodzie Bennetta

Figure 3. Simulation systems used to calculate the free energy excess in the Bennett method

Energie swobodne faz jednorodnych zapisujemy

$$F^\alpha = -pV^\alpha + \sum_i \mu_i N_i^\alpha \quad (16)$$

$$F^\beta = -pV^\beta + \sum_i \mu_i N_i^\beta \quad (17)$$

natomiast energię swobodną obszaru międzyfazowego  $F^s$  definiuje się jako

$$F^s = \sum_i \mu_i N_i^s + \gamma A \quad (18)$$

gdzie  $N_i^s = N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta$  opisuje wkład każdego ze składników do obszaru międzyfazowego. Napięcie międzyfazowe można zapisać jako wartość energii swobodnej  $F^s$  przypadającej na powierzchnię obszaru międzyfazowego

$$\gamma = \frac{F^s}{A} \quad (19)$$

ale tylko wtedy, gdy wkład każdego ze składników do obszaru międzyfazowego zanika,  $N_i^s = 0$ . Wygodniejszy do opisu układów z granicą faz jest wielki potencjał termodynamiczny  $\Omega$ , który zdefiniowany jest wzorem

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i N_i \quad (20)$$

Możemy wówczas wielki potencjał międzyfazowy  $\Omega^s$  zapisać jako

$$\Omega^s = \gamma A \quad (21)$$

Powyższe równania pozwalają oszacować wartość napięcia międzyfazowego jako różnicę energii swobodnej pomiędzy układami bez granicy faz a układem, w którym

występuje obszar międzyfazowy. Wadą tej metody jest to, iż wymaga ona wykonania dwóch lub więcej symulacji w celu uzyskania wartości napięcia międzyfazowego.

Metoda Bennetta została użyta przez Miyazakiego i in. [11]. Obliczyli oni napięcie powierzchniowe dla argonu ze zmiany energii swobodnej w podzielonym na kroki procesie formowania się granicy faz z bloku ciecchy w oparciu o symulacje Monte Carlo z wykorzystaniem potencjału Lennarda-Jonesa.

#### 4.3. TEST-AREA

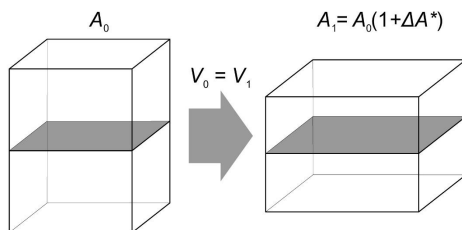
Gloor ze współpracownikami [12] zaproponowali metodę nazywaną *test-area* (TA), która podobnie jak metoda Bennetta oparta jest na termodynamicznej definicji napięcia międzyfazowego. W metodzie TA napięcie międzyfazowe obliczane jest w pojedynczej symulacji z różnicy energii swobodnej pomiędzy układem referencyjnym, a układem zaburzonym poprzez infinityzmalną zmianę powierzchni granicy faz

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T} = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta F}{\Delta A} \right)_{N,V,T} \quad (22)$$

Układ najpierw musi osiągnąć stan równowagi. Wtedy przyjmujemy jego stan jako referencyjny (układ 0). Zakłada się, że granica faz jest planarna i prostopadła do kierunku z oraz ma powierzchnię równą  $A_0$ . Następnie tworzony jest układ zaburzony z nową powierzchnią  $A_1$  granicy faz (układ 1) zgodnie ze wzorem

$$A_1 = A_0(1 + \Delta A^*), \quad (23)$$

gdzie  $\Delta A^*$  jest bezwymiarowym parametrem ustalonym na początku symulacji. Powierzchnia granicy faz jest zwiększana lub zmniejszana poprzez zmianę długości boków boku  $L_x$  i  $L_y$ . Długość boku  $L_z$  jest dopasowywana w taki sposób, aby została zachowana stała objętość układu  $V$ .



Rysunek 4. Schemat zaburzenia poprzez zmianę powierzchni granicy faz w metodzie *test-area*  
Figure 4. Scheme of perturbation of the interfacial area in *test-area* method

Różnicę energii swobodnej oraz powierzchni granicy faz pomiędzy stanem referencyjnym a zaburzonym wynoszą odpowiednio

$$\Delta F_{0 \rightarrow 1} = F_1 - F_0 \quad (24)$$

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = A_1 - A_0 \quad (25)$$

Wzór na napięcie międzyfazowe (22) przyjmuje ostatecznie postać

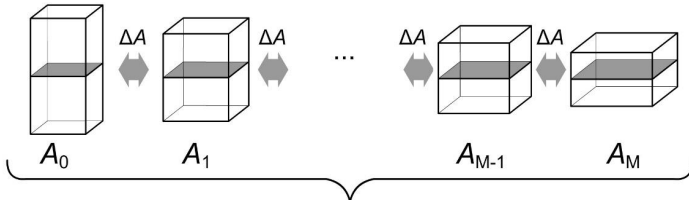
$$\gamma = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta F_{0 \rightarrow 1}}{\Delta A_{0 \rightarrow 1}} \right)_{N, V, T} \quad (26)$$

Zaburzenie układu stosowane w metodzie TA nie wpływa na próbkowanie symulowanego układu, a symulacje mogą być przeprowadzane zarówno metodą Monte Carlo jak i dynamiki molekularnej. Gloor i współpracownicy [12] zaproponowali także ulepszoną odmianę metody TA, która tworzy jednocześnie dwa stany zaburzone z jednego stanu wyjściowego 0.

Zaletą metody TA w stosunku do metody Bennetta opartej na podobnych założeniach jest to, iż pozwala obliczyć wartość napięcia międzyfazowego z pojedynczej symulacji komputerowej. Metoda Bennetta jak i metoda TA mogą być z łatwością wykorzystywane w układach oddziałujących za pomocą nieciągłych potencjałów oraz w układach z oddziaływaniami niesferycznymi. Metoda TA zastosowana została przez Gloora i wsp. [12] do obliczenia napięcia międzyfazowego między cieką i gazem, a wyniki odniesiono do metody Kirkwooda-Buffa. Biscay i in. [13] badali zależność napięcia międzyfazowego od ciśnienia dla granicy faz metan / woda. Symulacje przeprowadzono w układzie o stałej liczbie cząsteczek  $N$ , ciśnieniu prostopadłym do płaszczyzny granicy faz  $p_n$ , powierzchni międzyfazowej  $A$  i temperaturze  $T$ . Autorzy stwierdzili, że jest to najlepszy układ termodynamiczny do badania zależności napięcia międzyfazowego od ciśnienia. (Uwzględnienie wpływu oddziaływań dalekiego zasięgu na wartość napięcia międzyfazowego było rzędu 2%.)

#### 4.4. ZESPÓŁ ROZSZERZONY

Napięcie międzyfazowe można również obliczyć przeprowadzając symulację w zespole rozszerzonym (ang. *expanded ensemble*) [14]. Idea tej metody polega na połączeniu dwóch badanych układów poprzez serię podukładów, które stopniowo przekształcają jeden badany zespół w drugi i *vice versa*. Wcześniej symulacje w zespole rozszerzonym były stosowane do obliczania potencjału chemicznego [15, 16]. Natomiast Errington i Kofke [17] jako pierwsi zaproponowali zastosowanie tej metody do obliczenia napięcia międzyfazowego. W tym celu łączy się dwa układy o różnych powierzchniach granicy faz od minimalnej wartości  $A_0$  do maksymalnej  $A_M$ , ale z identyczną liczbą cząsteczek, objętością oraz temperaturą poprzez serię podukładów, w których liniowo zwiększa się powierzchnię granicy faz od w serii  $M$ -kroków o wartości  $\Delta A$  (Rys. 5).



Rysunek 5. Seria podukładów o identycznej objętości ale różnej powierzchni granicy faz, tworząca zespół rozszerzony

Figure 5. The expanded ensemble scheme: two systems with different interfacial area and the same volume connected through the series of subensembles

Symulacje przeprowadza się metodą Monte Carlo w zespole kanonicznym rozbudowanym o możliwość próbnego przejścia z jednego podukładu w drugi. Przejście pomiędzy podukładami, podobnie jak pomiędzy konfiguracjami, jest akceptowane zgodnie z warunkiem Metropolisia. Napięcie międzyfazowe obliczane jest z następującego wzoru opartego na termodynamicznej definicji napięcia międzyfazowego:

$$\gamma = \left( \frac{\Delta F}{\Delta A} \right)_{N,V,T} = \left( \frac{F_M - F_0}{A_M - A_0} \right)_{N,V,T}, \tag{27}$$

gdzie różnica powierzchni między badanymi układami  $A_M - A_0$  wynosi  $M\Delta A$ , a różnicę energii swobodnej oblicza się z wzoru

$$F_M - F_0 = -kT \ln \left( \frac{H_M}{H_0} \right) \tag{28}$$

w którym  $H_M$  i  $H_0$  są odpowiednio liczbami konfiguracji w podukładach o powierzchniach  $A_M$  i  $A_0$  w szeregu wygenerowanych konfiguracji. Stosunek  $H_M/H_0$  odpowiada stosunkowi prawdopodobieństwa wystąpienia podukładu  $M$  do podukładu  $0$  w symulacji w zespole rozszerzonym.

#### 4.5. FUNKCJA FALI KAPILARNEJ

Lokalne fluktuacje gęstości występują w makroskopowo jednorodnych cieczach, ale ze względu na to, że są niewielkie, zaniebujemy je w opisie równowagowej termodynamiki statystycznej. Wyjątkiem są ciecze w pobliżu punktu krytycznego oraz granicy faz ciecz / gaz lub ciecz / ciecz. Fluktuacje gęstości zachodzące na powierzchni granicy faz mogą być opisane za pomocą teorii opartej na funkcji fali kapilarnej (ang. *Capillary Wave Theory*, CWT) [18–23]. Rozważany jest układ z kwadratową, planarną granicą faz o powierzchni  $A = L^2$  równoległą do kierunków  $x$  i  $y$ . Powierzchnia  $\zeta(x, y)$  oddzielająca fazy ma średnią wysokość  $z = 0$ . Zakłada się,

że opis fluktuacji gęstości uzyskuje się poprzez nałożenie rozkładu fal kapilarnych na profil gęstości

$$\begin{aligned}\rho_b(z) &= \rho^l & z < \langle \zeta \rangle = 0 \\ \rho_b(z) &= \rho^g & z > \langle \zeta \rangle = 0,\end{aligned}\quad (29)$$

gdzie  $\rho^l$  i  $\rho^g$  oznaczają odpowiednio gęstości liczbowe cieczy i gazu, a  $\langle \zeta \rangle$  jest średnią wysokością płaszczyzny rozdzielającej fazy  $\zeta(\mathbf{s})$ , gdzie  $\mathbf{s}$  jest rzutem punktu  $\mathbf{r}$  w przestrzeni na płaszczyznę  $x, y$ . Fale kapilarne powodują oscylacje  $\zeta$ , które można opisać następująco:

$$\zeta(\mathbf{s}) = \sum_q \alpha(q) e^{iq\mathbf{s}}, \quad \alpha(0) = 0 \quad (30)$$

gdzie  $\alpha$  jest amplitudą fali kapilarnej, a  $q$  to jej liczba falowa. Prawdopodobieństwo wystąpienia określonej amplitudy  $\alpha(q)$  spełnia rozkład Boltzmanna. Średnia kwadratowa amplituda jest określona przez wyrażenie  $(2a^{-2} + q^2)^{-1}$ , co prowadzi do wzoru na średnią kanoniczną kwadratu fluktuacji wartości  $\zeta$

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{k_B T}{\gamma_{cw} A} \sum_{q>0} (2a^{-2} + q^2)^{-1} \quad (31)$$

W powyższym równaniu  $\gamma_{cw}$  oznacza napięcie międzyfazowe otrzymane metodą CWT. Najmniejsza długość fali kapilarnej wynosi  $l$ . Przyjmuje się, że jest ona rzędu średnicy cząsteczki. Natomiast  $L$  jest maksymalną długością fali kapilarnej. W symulacjach komputerowych przyjmuje się, że  $L$  jest równe długości boku boksu równoległego do płaszczyzny granicy faz. W ten sposób otrzymuje się wartości minimalnej i maksymalnej liczby falowej

$$q_{\min} = 2\pi/L \quad q_{\max} = 2\pi/l \quad (32)$$

Przeprowadzenie sumowania we wzorze (30) metodą całkowania prowadzi do równania, które opisuje zależność pomiędzy średnią kanoniczną kwadratu fluktuacji powierzchni granicy faz  $\langle \zeta^2 \rangle$  i napięciem międzyfazowym  $\gamma_{cw}$

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi\gamma_{cw}} \ln \left( \frac{1 + 2(\pi a/l)^2}{1 + 2(\pi a/L)^2} \right) \quad (33)$$

Występująca w powyższym wzorze zmienna  $a$

$$a^2 = 2\gamma_{cw} / mg(\rho^l - \rho^g) \quad (34)$$

zwana jest stałą kapilarną lub długością kapilarną cieczy,  $g$  oznacza stałą grawitacji. Jeśli zaniedbany zostanie efekt grawitacyjny, czyli gdy  $g \rightarrow 0$ , co jest dobrym przy-



bliznieniem w przypadku skali odległości występujących w symulacjach komputerowych, to otrzymuje się

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma_{cw}} \ln\left(\frac{L}{l}\right) \quad (35)$$

Teoria funkcji fali kapilarnej została wykorzystana do obliczania napięcia międzyfazowego przez wielu badawczy [24–30]. Używano różnych metod w celu oszacowania wartości średniej kanonicznej kwadratu fluktuacji powierzchni granicy faz  $\langle \zeta^2 \rangle$ . Zakładano różne wartości minimalnej długości fali wahające się w przedziale od 0,4 nm do 0,9 nm. Wyniki w niektórych przypadkach były bliskie wartościom eksperymentalnym, ale zwykle odbiegały od wyników obliczonych z teorii Kirkwooda-Buffa. Warto zauważyć, że choć funkcji fali kapilarnej a dobrze opisuje naturę obszaru międzyfazowego, to nie zawsze pozwala precyzyjnie obliczyć wartość napięcia międzyfazowego, a wyniki nie są zgodne z otrzymanymi metodą Kirkwooda-Buffa. Problem ten, jak wyjaśnili Jorge i Cordeiro [31], może wynikać z tego, że metoda pozwalająca oszacować wartość parametru  $\langle \zeta^2 \rangle$  nie jest dobrze i jednoznacznie ustalona, podobnie jak i sposób obliczania minimalnej długości fali kapilarnej. Weeks [32] zaproponował hybrydową metodę polegającą na nałożeniu profilu gęstości międzyfazowej otrzymanej z kapilarnego rozszerzania na wewnętrzny profil gęstości. Całkowita grubość granicy faz wt może być określona jako pierwiastek z sumy kwadratów kapilarnej szerokości fali  $w_{cw}$  oraz wewnętrznej szerokości granicy faz  $w_i$  (ang. *intrinsic width*)

$$w_t = \sqrt{w_i^2 + w_{cw}^2} \quad (36)$$

Metoda ta została zastosowana do badania granicy faz ciecz / ciecz przez Senapataia i Berkowitza [33], którzy zaproponowali również sposób na obliczenie napięcia międzyfazowego bez konieczności oszacowania minimalnej długości fali kapilarnej  $l$ . Metoda ta wymaga wykonania co najmniej dwóch symulacji, w których różna jest powierzchnia obszaru międzyfazowego. Dla dwóch symulacji I i II wzór na napięcie międzyfazowe przyjmuje postać

$$\gamma_{cw} = \frac{k_B T}{2\pi(\langle \zeta_I^2 \rangle - \langle \zeta_{II}^2 \rangle)} \ln\left(\frac{L_I}{L_{II}}\right) \quad (37)$$

Dzięki tym poprawkom uzyskano zgodność wartości napięcia międzyfazowego otrzymanych z teorii CWT i metody Kirkwooda-Buffa.

## 4.6. METODA KWADRATU GRADIENTU

Napięcie międzyfazowe można obliczyć również z teorii kwadratu gradientu (ang. *Square Gradient Theory*, SGT) [34–36]. Teoria SGT została opracowana przez van der Waalsa [37]. Zgodnie z nią stężenia składników w obszarze międzyfazowym spełniają zasadę minimalnej energii swobodnej Hemholtza. Przyjmując założenie, że molekularny gradient jest niewielki w stosunku do odległości pomiędzy cząsteczkami, w teorii gradientu rozwija się energię swobodną w szereg Taylora względem stanu homogenicznego i obcina szereg na członie drugiego rzędu

$$F = \int_V \left[ F_0(n) + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} c_{ij} \nabla \rho_i \nabla \rho_j \right] dV \quad (38)$$

gdzie  $\nabla \rho_i$  oznacza lokalny gradient gęstości liczbowej składnika  $i$ . Ze względu na brak potencjału zewnętrznego, energia swobodna układu heterogenicznego może zostać wyrażona jako suma dwóch składowych: energii swobodnej homogenicznej cieczy  $F_0(\rho)$  o gęstości  $\rho$  oraz poprawki, którą jest funkcja lokalnych gradientów gęstości. Współczynnik  $c_{ij}$  opisuje tzw. parametr wpływu, którego fizyczna interpretacja związana jest z molekularną strukturą granicy faz. Ma on istotny wpływ na odpowiedź gradientu gęstości na lokalne odstępstwa potencjału chemicznego względem fazy objętościowej [38]. Zgodnie z zasadą minimalnej energii swobodnej przyjętą w równaniu (38) w przypadku płaskiej granicy faz oraz przy założeniu, że zależność parametru wpływu  $c_{ij}$  od gęstości można zaniedbać [39–41], gęstości równowagowe  $\rho_i(z)$  muszą spełnić następujące równania Eulera-Lagrange:

$$\sum_j c_{ij} \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} = \mu_i^0(\rho_1, \dots, \rho_N) - \mu_i \quad (39)$$

$$\equiv \mu_i(\rho_1, \dots, \rho_N) \quad \text{dla } i, j = 1 \dots N \quad (40)$$

gdzie  $\mu_i^0 \equiv (\partial f_0 / \partial \rho_i)_{T, V, n_j}$ , a  $\mu_i$  oznacza potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika w koegzystujących fazach objętościowych. Powyższy układ równań, który pozwala obliczyć profil gęstości każdego ze składników, można rozwiązać korzystając z metody Galerkin [36]. Kiedy znane są profile gęstości, napięcie międzyfazowe można obliczyć z poniższego równania

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \sum_j c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz^2} \frac{d\rho_j}{dz^2} dz \quad (41)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} 2 \left[ f_0(n) - \sum_i \rho_i \mu_i + p \right] dz \quad (42)$$

Gdy równowaga fazowa zostanie osiągnięta, teoria gradientu wymaga jedynie podania gęstości energii swobodnej układu homogenicznego oraz parametrów wpływu dla niejednorodnej cieczy. Teoria gradientu pozwala przewidzieć właściwości fazy ciekłej jak również obszaru międzyfazowego.

Metoda kwadratu gradientu została wykorzystana przez Miqueu i in. [42] do badania właściwości granicy faz metan / woda zastosowana w symulacji Monte Carlo. Parametr wpływu  $c_{ij}$  obliczyli korzystając ze wzoru zaproponowanego przez Careya [43]

$$c_{ij} = \beta_{ij} \sqrt{c_i c_j} \quad (43)$$

gdzie  $\beta_{ij}$  jest regulowanym parametrem wzajemnego oddziaływania z zakresu 0–1, natomiast wartości samych parametrów wpływu  $c_i$  oraz  $c_j$  można otrzymać z teoretycznych wyrażeń [38, 44], które wymagają znajomości bezpośredniej funkcji korelacji cieczy jednorodnej. Zwykle jednak funkcje korelacji dla rzeczywistych układów nie są znane, dlatego parametry wpływu  $c_i$  i  $c_j$  szacuje się w oparciu o wartości eksperymentalne lub symulacyjne. Miqueu i in. [42] oszacowali parametry wpływu w oparciu o wartości eksperymentalne napięcia międzyfazowego przyjmując  $\beta_{ij} = 0,75$ . W ten sposób, za pomocą teorii gradientu i symulacji Monte Carlo, udało się odtworzyć wartości napięcia międzyfazowego zgodne z wartościami eksperymentalnymi dla szerokiego zakresu ciśnień. Müller i in. [45] również wykorzystali formalizm teorii kwadratu gradientu do obliczenia napięcia międzyfazowego dla trzech układów: heksan / dekan, ditlenek węgla / dekan oraz etan / eikozan. Parametr  $c_{ij}$  został wyznaczony zgodnie ze sposobem zaproponowanym przez Careya [43] z dopasowania do wartości eksperymentalnych napięcia międzyfazowego. Wykazano, że napięcie międzyfazowe maleje wraz ze wzrostem ułamka molowego składnika bardziej lotnego.

## 5. OCENA PRZEDSTAWIONYCH METOD

Najszerzej stosowana metoda Kirkwooda-Buffa opiera się na funkcji wiralnej, którą w przypadku symulacji stochastycznych (np. metoda Monte Carlo) należy dodatkowo obliczać, co znacząco wpływa na wydajność programu symulacyjnego. Metoda ta jest wrażliwa na niewielkie fluktuacje gęstości [9] i nie sprawdza się w przypadku symulacji w układzie kanonicznym [2]. Zastosowanie jej jest szczególnie trudne w przypadku układów, w których cząsteczki oddziałują poprzez nieciągły potencjał lub oddziaływania są niesferyczne [12].

Wartości napięcia międzyfazowego dla granicy faz ciecz / gaz otrzymane przez Gloora i in. [12] za pomocą metody TA były o około 12% wyższe od wartości obliczonych metodą Kirkwooda-Buffa. Biscay i in. [13] badali zależność napięcia międzyfazowego od ciśnienia. Uśrednione po ciśnieniu wartości napięcia międzyfazowego dla granicy faz metan / woda otrzymane metodą TA i Kirkwooda-Buffa różniły się

odpowiednio o 7% i 8% od wartości eksperymentalnych. Obydwie metody uzupełnione zostały o poprawki uwzględniające oddziaływania dalekiego zasięgu. Większe różnice zaobserwowano między krzywymi zależności napięcia międzyfazowego od ciśnienia dla poszczególnych metod, jak również pomiędzy wynikami symulacyjnymi a wartościami eksperymentalnymi. Errington i Kofke [17] porównali techniki obliczania napięcia międzyfazowego oparte o definicję termodynamiczną. Porównana została precyzja i wydajność metody Benneta, metody TA oraz zaproponowanej przez autorów metody wyznaczenia napięcia międzyfazowego z symulacji w zespole rozszerzonym. Zwrócili uwagę na to, iż metoda TA powinna być stosowana ze szczególną rozważą, ponieważ otrzymane wartości napięcia międzyfazowego dla kwadratowej studni potencjału okazują się niewłaściwe bez względu na wartość  $\Delta A$ . Metoda TA z pojedynczymi perturbacjami zawodzi również w przypadku potencjału Lennarda-Jonesa, jeśli  $\Delta A$  jest stosunkowo duże. Dla porównania, stosując metodę Benneta jak i symulacje w układzie rozszerzonym otrzymano zgodne i powtarzalne wyniki bez względu na wykorzystany model oddziaływań. Metoda Benneta wymaga jednak przeprowadzenia co najmniej dwóch symulacji w celu wyznaczenia wartości napięcia międzyfazowego.

Zwykle wartości napięcia międzyfazowego otrzymane z funkcji fali kapilarnej są znacząco niższe od obliczonych metodą Kirkwooda-Buffa [24, 25]. Zastosowanie hybrydowej teorii zaproponowanej przez Weeksa [32] oraz Senaptia i Berkowitza [33] poprawia zgodność wyników obliczonych metodami CWT i Kirkwooda-Buffa. Tak zmodyfikowaną metodę CWT wykorzystali Jorge i in. [31, 46] do badań granicy faz pomiędzy wodą i nitrobenzenem oraz pomiędzy wodą i kwasem organicznym. Otrzymali dobrą zgodność wartości napięcia międzyfazowego otrzymanego metodą CWT i Kirkwooda-Buffa, jednakże uzyskane wartości dla granicy woda / kwas organiczny były o 50% wyższe od wyznaczonych eksperymentalnie. Nicolas i de Souza [47] obliczyli napięcie międzyfazowe występujące pomiędzy *n*-heksanem i wodą korzystając z teorii Kirkwooda-Buffa. Uzyskali dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi (różnica poniżej 10%). Wykazali niezgodność pomiędzy rzeczywistą grubością granicy faz, a otrzymaną z teorii CWT.

Müller i wsp. [45] porównali wyniki otrzymane metodą kwadratu gradientu z wartościami eksperymentalnymi jak i z uzyskanymi metodą TA. Otrzymano dobrą zgodność pomiędzy wynikami otrzymanymi metodą kwadratu gradientu i metodą TA. Średnia bezwzględna różnica pomiędzy wynikami nie przekroczyła 5,56%. Należy jednak zauważyć, że parametr wpływu w metodzie kwadratu gradientu wymaga oszacowania zgodnie z równaniem (43) zaproponowanym przez Careya [43] tak, aby móc dopasować obliczone wyniki napięcia międzyfazowego do danych eksperymentalnych.

Ghoufi i Malfreyt [3] oraz Biscay i in. [13] stwierdzili, że symulacje dwufazowych układów są trudne do realizacji i mogą być wrażliwe na szereg czynników takich, jak efekty związane z ograniczonymi rozmiarami boksu symulacyjnego [13, 17, 48, 49], zakresem oddziaływań [50–53], efektem obciążenia [50, 54–56],

a także wyborem metody symulacyjnej (Monte Carlo lub dynamika molekularna). Wszystkie te czynniki mają wpływ na wartość napięcia międzyfazowego. Dodatkowo wpływ ma wybór definicji napięcia międzyfazowego [12, 55, 57] oraz poprawki na oddziaływania dalekiego zasięgu [43, 52, 54–58].

Badania symulacyjne granicy faz pomiędzy cieczeniami dają wgląd w zjawiska powierzchniowe na poziomie molekularnym. Podstawową wielkością stosowaną w opisie granicy faz jest napięcie międzyfazowe. Przedstawiono szereg metod pozwalających obliczać wartość napięcia międzyfazowego, różniących się założeniami, efektywnością oraz zakresem zastosowania. Powyższy przegląd ukazuje złożoność zagadnienia, a także rolę jaką pełni właściwy dobór metody.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. Lamperski, *Metody symulacyjne w chemii fizycznej*, Wydział Chemii UAM, 2005.
- [2] A.R. van Buuren, S.J. Marrink, H.J.C. Berendsen, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9206.
- [3] A. Ghoufi, P. Malfreyt, *Phys. Rev. E*, 2010, **82**, 016706.
- [4] M. Meyer, M. Mareschal, M. Hayoun, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 1067.
- [5] J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN, Warszawa, 1979.
- [6] J.G. Kirkwood, F.P. Buff, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 338.
- [7] J. Goodisman, *Electrochemistry: Theoretical Foundations*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [8] T.L. Hill, *Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1962.
- [9] E. Diaz-Herrera, J. Alejandro, G. Ramirez-Santiago, F. Forstmann, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 8084.
- [10] C.H. Bennett, *J. Comput. Phys.*, 1976, **22**, 245.
- [11] J. Miyazaki, J.A. Barker, G.M. Pound, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 3364.
- [12] G.J. Gloor, G. Jackson, F.J. Blas, E. de Miguel, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 134703.
- [13] F. Biscay, A. Ghoufi, V. Lachet, P. Malfreyt, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 124707.
- [14] A.P. Lyubartsev, A.A. Martynovskii, S.V. Shevkunov, P.N. Vorontsov-Velyaminov, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 1776.
- [15] A.P. Lyubartsev, O.K. Forrissdahl, A. Laaksonen, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 227.
- [16] J.R. Errington, G.C. Boulougouris, I.G. Economou, A.Z. Panagiotopoulos, D.N. Theodorou, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 8865.
- [17] J.R. Errington, D.A. Kofke, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 174709.
- [18] J.D. van der Waals, *J. Stat. Phys.*, 1979, **20**, 197.
- [19] J.D. van der Waals, *Verhandel. Konink. Akad. Wet.*, Amsterdam (Sect. 1)1, No. 8, 56pp., 1893.
- [20] J.S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon, Oxford, 1982.
- [21] F. Buff, R. Lovett, R. Stillinger, F. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **15**, 621.
- [22] M.S. Wertheim, *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 2377.
- [23] J.D. Weeks, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 3106.
- [24] D. Michael, I.J. Benjamin, *Electroanal. Chem.*, 1998, **450**, 335.
- [25] I.J. Benjamin, *Chem. Phys.*, 1992, **97**, 1432.
- [26] D. Michael, J. Benjamin, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 1530.
- [27] K.J. Schweighofer, I. Benjamin, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **391**, 1.
- [28] P.A. Fernandes, M.N.D.S. Cordeiro, J.A.N.F. Gomes, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 6290.
- [29] S.R.P. da Rocha, K.P. Johnston, R.E. Westacott, J.P. Rossky, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 12092.
- [30] M.N.D.S. Cordeiro, *Mol. Simul.*, 2003, **29**, 817.
- [31] M. Jorge, M.N.D.S. Cordeiro, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 17612.

- [32] J.D. Weeks, *J. Chem. Phys.*, 1981, **52**, 7182.
- [33] S. Senapati, M.L. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 176101.
- [34] B.S. Carey, *Ph.D. Thesis The gradient theory of fluid interfaces*, University of Minnesota: Minneapolis, MN, 1979.
- [35] H.T. Davis, L.E. Scriven, *Adv. Chem. Phys.*, 1982, **49**, 357.
- [36] H.T. Davis, *Statistical mechanics of phases, interfaces and thin films*, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [37] J.D. van der Waals, *Zeit. Phys. Chem.*, 1893, **13**, 657.
- [38] V. Bongiorno, L.E. Scriven, H.T. Davis, *J. Colloid Interface Sci.*, 1976, **57**, 462.
- [39] B.F. McCoy, H.T. Davis, *Phys. Rev. A*, 1979, **20**, 1201.
- [40] B.S. Carey, L.E. Scriven, H.T. Davis, *AIChE J.*, 1980, **26**, 705.
- [41] C. Miqueu, B. Mendiboure, A. Garciaa, A. Lachaise, *J. Fluid Phase Equilib.*, 2003, **207**, 225.
- [42] C. Miqueu, J.M. Míguez, M. M. Piñeiro, Thomas Lafitte, Bruno Mendiboure, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115** (31), 9618.
- [43] M. Guo, B.C.Y. Lu, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 3688.
- [44] A.J.M. Yang, P.D.I. Fleming, J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**(9), 3732.
- [45] E.A. Müller, A. Mejía, *Fluid Phase Equilibria*, 2009, **282**, 68.
- [46] M. Jorge, M.N.D.S. Cordeiro, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 2415.
- [47] J.P. Nicolas, N.R. de Souza, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 2464.
- [48] P. Orea, J. Lopez-Lemus, J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 114702.
- [49] M. Gonzales-Melchor, P. Orea, J. Lopez-Lemus, F. Bresme, J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 094503.
- [50] A. Trokhymchuk, J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 8510.
- [51] J. Lopez-Lemus, J. Alejandre, *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 2983.
- [52] F. Goujon, P. Malfreyt, A. Boutin, A.H. Fuchs, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 8106.
- [53] P. Grosfils, J.F. Lutsko, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 054703.
- [54] F. Goujon, P. Malfreyt, J.M. Simon, A. Boutin, B. Rousseau, A.H. Fuchs, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 12559.
- [55] C. Ibergay, A. Ghoufi, F. Goujon, P. Ungerer, A. Boutin, B. Rousseau, P. Malfreyt, *Phys. Rev. E*, 2007, **75**, 051602.
- [56] F. Goujon, C. Bonal, P. Malfreyt, *Mol. Simul.*, 2009, **35**, 538.
- [57] A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet, P. Malfreyt, *Phys. Rev. E*, 2008, **77**, 031601.
- [58] V.K. Shen, R.D. Mountain, J.R. Errington, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 6198.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 grudnia 2013