

Mgr Agnieszka Małgorzata Słowicka

BADANIE METODĄ DYNAMIKI MOLEKULARNEJ  
POWSTAWANIA WYBRANYCH NANOSTRUKTUR  
W EMULSJACH

Praca doktorska

wykonana pod kierunkiem doc. dr hab. Zbigniewa A. Walenty

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

ul. Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa

Warszawa 2008

*Dziękuję Promotorowi,  
doc. dr hab. Zbigniewowi A. Walencie  
za życzliwą pomoc i owocną współpracę,  
dzięki którym powstała niniejsza praca.*

*Dziękuję również Mężowi, Leszkowi,  
za duchowe wsparcie udzielone w czasie  
jej powstawania.*

## Spis treści

I. WSTĘP.....	3
II. MODELOWANIE NANOSTRUKTUR W EMULSJACH .....	11
1. Opis postawionego problemu .....	11
2. Metoda Dynamiki Molekularnej.....	13
2.1. Modele cząsteczek i oddziaływań atomowych.....	13
2.2 Równania ruchu. ....	16
2.3. Opis programów użytych w pracy.....	17
2.3.1. Implementacja danych i opis symulacji.....	19
2.4. Weryfikacja modeli w symulacjach.....	21
3. Modelowanie separacji cieczy w emulsji. ....	26
3.1. Modelowanie emulsji cieczami prostymi. ....	26
3.2. Modelowanie wody.....	29
3.3. Modelowanie emulsji.....	37
4. Modelowanie warstwy cieczy między fazami emulsji .....	44
5. Modelowanie warstwy substancji stałej na granicy faz emulsji.....	53
5.1. Symulacje kwarcu w emulsji .....	53
5.2. Symulacje zachowania się węgla w emulsji.....	58
5.3. Modelowanie tworzenia monowarstwy w emulsji limonen - woda. ....	67
III. PODSUMOWANIE.....	78
Spis oznaczeń.....	83
Literatura.....	84

## I. WSTĘP

W połowie ubiegłego wieku Richard Feynman, laureat nagrody Nobla w dziedzinie fizyki, wygłosił wykład pt.: „Tam na dole jest mnóstwo miejsca”<sup>1</sup>, który zapoczątkował w nauce rozwój nowych technologii służących miniaturyzacji urządzeń. Otworzył w ten sposób dyskusję na temat kontroli nad zjawiskami fizycznymi w mikroświecie, która toczy się do dziś. Zainteresowanie nowym kierunkiem techniki rozpoczęło szybki rozwój dziedziny mikro- i nanotechnologii, która do tamtej pory istniała tylko w płodnej wyobraźni entuzjastów i pisarzy science-fiction [62].

We współczesnym świecie zminiaturyzowane urządzenia będące w codziennym użytku są bardzo powszechne. Wykorzystane do ich budowy nowe technologie opierają się na coraz bardziej wyspecjalizowanych dziedzinach mechaniki. W ostatnich latach mikromechanika stała się jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin mechaniki w ogóle [26,36]. Kierunki badawcze nakreślane w tej sferze obejmują nie tylko zagadnienia fizyki i inżynierii, ale również wybiegają w stronę problemów pojawiających się w biologii, medycynie czy chemii fizycznej i farmakologii. Przykładem takiego wielopoziomowego zagadnienia są np. badania bakterii E. Coli [22]. Obserwacje ruchu bakterii w cieczy próbuje się wykorzystać z jednej strony do opracowania techniki poruszania się sztucznych mikroobiektów, z drugiej zaś do kontroli nad rozprzestrzenianiem się tego bardzo groźnego zarazku w środowisku, np. krwi zarażonego organizmu.

Coraz większe zapotrzebowanie na narzędzia, których precyzja pozwala badać obiekty o skali mikrometrów owocuje powstawaniem nowoczesnych urządzeń w szerokim zakresie zastosowań [43]. Są nimi m.in. mikropompy, mikrorotory, mikrosensory, z których budowane są w pełni zautomatyzowane aparaty – „biochipy” np. do kompleksowego badania bakterii, komórek nowotworowych czy struktury aminokwasów w łańcuchu DNA [36]. Podstawowym elementem konstrukcji wszelkich mikrouządzeń są kanały, wewnątrz których transportowane są ciecze i gazy. W przeciwieństwie do skrupulatnie opisanych efektów przepływu w kanale o skali makroskopowej, mikrokanaly

---

<sup>1</sup> tłumaczenie za [62].

stanowią w dalszym ciągu duże wyzwanie dla badaczy. Charakter przepływu w tej skali nie jest bowiem zgodny z przeskalowanym opisem zachowań substancji w kanale makroskopowym. Ten brak bezpośredniego przełożenia z dużej skali na mikroskalę spowodowany jest przede wszystkim zwiększeniem znaczenia efektów, które w dużej skali są zaniedbywane ze względu na niewielki wpływ na obserwowane procesy. Należą do nich min. oddziaływania między cieczą lub gazem i ścianką kanału, czyli warstwy przyścienne jak również efekty związane ze strukturą molekularną substancji [15,17,47,48,55,74].

Oprócz przepływu cieczy w mikrokanałach, ze względu m.in. na zastosowania biologiczne, bada się wytwarzanie i transport kropli i bąbelków gazu zanurzonych w cieczy [27,28]. W przeprowadzanych eksperymentach i opracowaniach teoretycznych dąży się do kontroli nad średnicami kropli i prędkością ich powstawania [65]. Podobnie bada się zjawiska występujące w przepływie wielofazowym, w którym występują efekty mieszania bądź separacji cieczy, gazów i cząstek stałych [32,70]. Jednym z przykładów takich zjawisk jest rozwijanie białek i łańcucha DNA, gdzie bada się wpływ ruchu cieczy na proces rozplątywania się łańcucha umieszczonego w mikrokanale wypełnionym cieczą [24,16]. Badając przepływy wielofazowe dąży się do kontroli procesów dyfuzji z fazy do fazy wpływając nań parametrami przepływu takimi, jak zmiana prędkości i temperatury cieczy w przepływie. Oprócz tego modeluje się zmienne geometrycznie kanały do mieszania substancji niemieszających się takich, jak olej i woda, oraz obserwuje wpływ struktury ścian, np. porowatości i parametrów przepływu na stabilność i ziarnistość emulsji [21,18,76]. Ważnym aspektem szeroko badanym w mikrokanałach jest transport ciepła, który odgrywa ogromną rolę w zastosowaniach technologicznych [61,63]. Badania podstawowe dotyczące mikrokanałów mają szerokie zastosowanie nie tylko w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych, ale wprowadzają nową jakość technologiczną w dziedzinach takich, jak aerodynamika, medycyna, farmakologia, kosmetologia czy wreszcie przemysł spożywczy [5,25,52,57].

W konsekwencji zmniejszania skali opis badanych zjawisk fizycznych w cieczach, gazach i ciałach stałych coraz bardziej zależy od struktury molekularnej substancji. Szczególnie widać tę zależność na poziomie nanometrów, gdy wymiar charakterystyczny układu zbliża się do wielkości atomu. Zjawiska w tej skali np. przepływy w nanokanałach, związane są przede wszystkim z molekularnymi oddziaływaniami między poszczególnymi

atomami substancji. Modelowanie tych zjawisk musi więc w dużej mierze opierać się na zrozumieniu tych oddziaływań. Szczególnie wyraźnie widać to na przykładzie przepływu wody w nanokanałach [47,48]. Efektem dominującym dla takiego przepływu są oddziaływania molekuł cieczy ze ścianką. W sytuacji, gdy kanał zbudowany jest z jonowego kryształu kwarcu, spolaryzowane molekuly wody są silnie przyciągane przez kwarc i „przyklejają się” do ścian kanału blokując przepływ. Efekt blokowania się przepływu jest tak silny, że aby woda mogła przepływać przez nanokanał jego ściany pokrywa się elektrycznie obojętnym polimerem zmniejszając przyciąganie między cząsteczkami cieczy i ścian. Innym sposobem wymuszenia przepływu wody w kanale z kwarcu jest metoda elektrycznego sterowania przepływem. Polega ona na wykorzystaniu zjawiska elektroosmozy do wywołania przepływu cieczy w kanale [24,49,60].

Budowanie nano- i mikroprecyzyjnych urządzeń wymaga użycia nowoczesnych materiałów i technologii ich łączenia. Wytwarzanie nanomateriałów jest istotne nie tylko ze względu na budowę urządzeń o tych wymiarach. Zastosowanie materiałów o specyficznej strukturze molekularnej może być bardzo obiecujące w wielu dziedzinach. Zalicza się do nich m.in. medycyna i farmakologia. Jednym z przykładów takich zastosowań są materiały dla chirurgii urazowej. W protetyce kości i tkanek miękkich istnieje duże zapotrzebowanie na nowoczesne, wytrzymałe i nie reagujące ze środowiskiem ciała ludzkiego substancje, które dzięki swej strukturze molekularnej zastąpią ubytki tkanek wspomagając proces regeneracji. W farmakologii i kosmetologii wiele uwagi poświęca się problemowi precyzyjnego dostarczania dawek substancji do wybranych tkanek np. skóry, naczyń krwionośnych, włókien mięśniowych [24]. Jednym z istotnych problemów w tej dziedzinie jest min. wspomaganie mieszania się substancji przez homogenizację, czyli rozbijanie kropeł cieczy do rozmiarów, które są następnie łatwiej i bardziej równomiernie wchłaniane przez organizm. Kontrola rozmiarów kropli w tym procesie jest tematem wielu prac eksperymentalnych, jak również teoretycznych [9,10,18,33,34].

Z punktu widzenia nowoczesnych technologii bardzo istotną dziedziną jest tworzenie nanostruktur o specyficznych właściwościach. Poszukując materiałów o odpowiednich cechach badacze przyglądają się przede wszystkim przyrodzie, w której nanostruktury spotyka się na każdym kroku. Przykładami takich nanostruktur są kości, porowaty, niezwykle wytrzymały i lekki materiał, jak również tkanki miękkie, np.

naskórek, który jest elastyczny, przepuszczalny i cienki. Obie te struktury na poziomie nanometrów mają regularną budowę warstwową, zapewniającą bardzo dobre parametry mechaniczne. Naśladowanie natury w procesach wytwarzania materiałów często jest ograniczone możliwością praktycznego wyprodukowania interesującego nas materiału. Nie można bowiem do końca powtórzyć procesów naturalnych np. zachodzących podczas przyrostu kości czy naskórka. W procesach technologicznych wykorzystuje się często samą ideę naturalnej struktury, pozyskując ją innymi niż natura procesami. Dlatego badania podstawowe w tej dziedzinie są tak istotne. Pokazują one jak za pomocą dostępnych technologii można stworzyć odpowiednie warunki dla kontroli procesów w wymiarze nanometrów.

Oprócz skomplikowanych, często uwarunkowanych ewolucyjnie, procesów wytwarzania nanostruktur, istnieją takie, które można już wytworzyć laboratoryjnie. Należą do nich min. nanostruktury węgla: fulereny, nanorurki, grafit, diament, struktury polimerowe i lipidowe [51,53,59,64,66,67]. Ciekawym przykładem związku chemicznego o strukturze nanowymiarowej jest kwas hialurynowy [47]. Występuje on w organizmach żywych m.in. w naskórku i stawach kostnych. Znajdując się pomiędzy chrząstkami stawu kwas działa jako prawie doskonale smarowidło. Substancja ta ze względu na funkcję wiązania wody w organizmie jest obecnie produkowana i wykorzystywana w celach leczniczych i kosmetycznych. Jednocześnie przeprowadzane są badania nad mechanicznymi właściwościami molekularnej struktury kwasu, tworzącego długie biopolimerowe łańcuchy.

Obok badań nad procesami chemicznymi wykorzystywanymi do produkcji nanomateriałów, poszukuje się również technologii opartych na zjawiskach fizycznych, które mogą prowadzić do wytwarzania struktur nanowymiarowych. Do ich tworzenia można wykorzystać procesy takie, jak: parowanie, sedymentacja, klasteryzacja, mieszanie substancji, przewodzenie ładunków elektrycznych, oraz efekty związane z występowaniem napięcia powierzchniowego [1,8,34,50,63,65,68,73]. Należy jednocześnie pamiętać, że w skali nanometrów wymienione zjawiska mają inny charakter i dynamikę niż w makroskali. Dlatego też, ważne jest dokładne zrozumienie, w jaki sposób dany proces zachodzi w badanej skali i, jakie parametry procesu można wykorzystać do kontroli nad nim. Materiały o wymiarach charakterystycznych rzędu mikro- i nanometrów badane są pod kątem

struktury i zachowań na poziomie molekularnym. Jednym z kluczowych zagadnień technologii wytwarzania nanomateriałów jest opracowanie technologii pozyskiwania materiałów o z góry określonej strukturze i przeznaczeniu. Z drugiej strony bada się właściwości fizyczne gotowych produktów w zależności od struktury molekularnej materiału. Uzyskanie odpowiednich parametrów fizycznych na poziomie nano- i mikrometrów jest bowiem uzależnione od konfiguracji molekularnej materiału a nie tylko proporcji użytych w procesie wytwarzania. Na podstawie wyłącznie makroskopowych obserwacji trudno przewidzieć konsekwencje molekularnych połączeń i budowy określonych struktur materiału.

W obecnym czasie z coraz większą precyzją pomiarów bada się eksperymentalnie mikro- i nanowymiarowe obiekty i zjawiska. Badania eksperymentalne w mikro- i nanoskali wykonywane są metodą szybkiego obrazowania wideo ( $\mu$ PIV, nano-PIV) pozwalającą na wyznaczenie pól prędkości a także temperatur cieczy. Metoda ta opiera się na obserwacji (za pomocą zdjęć wykonanych szybką kamerą) przemieszczeń znaczników - nanokryształów (OTS) zanurzonych w badanym ośrodku [9,45]. Jednocześnie kryształy te zmieniają barwę w zależności od temperatury co pozwala na wyznaczenie również tego parametru. Obecnie większość badań eksperymentalnych wykonuje się na obiektach o skali mikrometrów. Badania te dotyczą pełnego spektrum zagadnień od przepływu krwi w naczyniach włoskowatych do krzepnięcia kryształów [29,30]. Z punktu widzenia nanomateriałów interesujące badania przeprowadzane są na strukturach lipidowych, tworzących cienkie warstwy o regularnej budowie [4,39,51,53,64,66,77]. Wiele badań przeprowadza się też w dziedzinie chemii fizycznej, gdzie opracowywane są nowe techniki łączenia związków chemicznych. Tworząc związki o dedykowanych, specjalnych właściwościach otrzymuje się substancje np. powierzchniowo czynne, z których można z niemalże molekularną dokładnością budować nanostruktury [40,46].

W badaniach nad nowoczesnymi materiałami wykorzystuje się wiele modeli teoretycznych opisujących procesy zachodzące w czasie tworzenia struktur molekularnych. Ze względu na nieciągłość ośrodka poszukuje się przede wszystkim metod oddających charakter zjawisk na poziomie atomowym. Istotną rolę w opracowywaniu modelu procesu oprócz skali ma typ zjawiska. Korzystając z liczb kryterialnych (liczba Knudsen, liczba Nusselta i in.) wyznacza się przedziały parametrów, w których przyjmuje się konkretne



opisy matematyczne procesów w cieczech i gazach. W przypadku cieczy wyróżniamy dwa główne typy opisu zjawisk: ciągły, czyli w uproszczeniu zaniedbujący strukturę substancji i dyskretny, czyli molekularny. Wśród modeli ciągłych najpowszechniejszymi są: model Eulera dla cieczy nielepkich i model Naviera-Stokesa odnoszący się do cieczy lepkich, newtonowskich [58]. Uwzględniając w opisie procesu atomową strukturę substancji możemy w zależności od skali i przebiegu zjawiska zastosować dwa typy opisu: model stochastyczny i deterministyczny. Modele stochastyczne opierają się na równaniu dynamiki cząstek - równaniu Liouville'a, z którego wyprowadza się stochastyczne równanie Boltzmanna przyjmując założenie rzadkiego gazu, co pociąga za sobą występowanie wyłącznie zderzeń podwójnych, oraz założenie chaosu molekularnego [2,13]. Modele te stosuje się w przypadku substancji rzadkich, w których można przyjąć, że przytoczone wyżej założenia są spełnione. Kryterium jest tutaj liczba Knudsenowa, która określa czy np. gaz jest dostatecznie rzadki, aby proponowany opis stochastyczny był prawidłowy. Do praktycznych rozwiązań dynamiki układów cząstek stosuje się numeryczne metody obliczeniowe. W przypadku modeli stochastycznych powszechnie stosowana jest metoda Monte Carlo (Direct Simulation Monte Carlo), która w pełni oddaje ideę stochastycznych zderzeń cząstek [2,31].

Dla substancji o gęstej strukturze molekularnej, jak np. cieczy, bardziej realistycznym opisem jest model deterministyczny, który uwzględnia oddziaływania między atomami substancji. Jego praktyczną realizację stanowi metoda Dynamiki Molekularnej [31]. Wymienione metody, podobnie jak modele stochastyczne powstały przede wszystkim jako teoretyczne podwaliny narzędzi, które stosuje się w obliczeniach numerycznych dynamiki układów cząstek.

Poza wymienionymi wyżej metodami modelowania zjawisk na poziomie mikro- i nanometrów do opisu zmian układu cząstek w ośrodku stosuje się również metodę multipolową [44]. Metoda ta opiera się na równaniach Stokesa i jest stosowana w obliczeniach numerycznych do opisu np. nanowymiarowych cząstek w pobliżu powierzchni [1].

Zastosowanie konkretnej metody opisu badanego zjawiska wynika często nie tylko z przesłanek teoretycznych, zgodnie z którymi dąży się do prawidłowego opisania procesu, ale również z rozważań nad ekonomią takiej decyzji. W wielu przypadkach zastosowanie

dokładnego modelu zjawiska wręcz uniemożliwia przeprowadzenie badań numerycznych ze względu na ograniczenia wynikające ze zbyt długiego czasu obliczeniowego szczegółowych modeli w symulacjach. Proste obliczenie dotyczące kanałów wypełnionych wodą (w jednym nanometrze sześciennym przy ciśnieniu atmosferycznym 1Atm i w temperaturze pokojowej mieści się ok. 30-tu cząsteczek wody, stąd nanokanał o przekroju  $1\text{nm}^2$  i długości jednego mikrometra można wypełnić 30000 cząsteczek = 90000 atomów) uświadamia, jak czasochłonne są obliczenia numeryczne metodą dynamiki molekularnej, uwzględniające wszystkie oddziaływania międzyatomowe w układzie. Biorąc pod uwagę obecne moce i możliwości obliczeniowe stosuje się zatem rozsądne uproszczenia modeli. Uproszczenia te polegają między innymi na wyodrębnieniu rejonów, w których szczegółowy opis jest niezbędny oraz tych, których wpływ na badane zjawisko można np. uśrednić. Jeśli zjawisko ma np. charakter powierzchniowy zaniedbuje się jeden z wymiarów przeprowadzając obliczenia dla dużej liczby cząstek w najistotniejszej warstwie [54]. Oprócz tego szczegółowe modele wielu typów oddziaływań o różnym charakterze (np. elektrostatyczne i van der Waals'a) zastępuje się jednym potencjałem uśredniającym wszystkie oddziaływania występujące w danej sytuacji. Uproszczenia dotyczą również molekularnej budowy substancji, często złożonych z wielu dziesiątków atomów w obrębie jednej molekuly. Molekuly takie zastępuje się zbiorem jednakowych cząstek - atomów o skonstruowanych odpowiednio oddziaływaniach. Jednym ze sposobów zwiększenia wydajności numerycznej obliczeń jest obliczanie oddziaływań cząstek grupowanych w klasterach (Dissipative Particle Dynamics), które dzięki zmiennej geometrii mogą wyobrażać duże zespoły molekuł wzajemnie oddziałujących ze sobą [19,20,38]. Podniesienie wydajności obliczeń odbywa się też dzięki łączeniu wielu metod, bardziej i mniej szczegółowo odwzorowujących zachowanie się molekuł w procesie. Przykładem takiego łączenia opisów jest metoda badania wpływu ścianki na dynamikę przepływu cieczy w mikrokanale, gdzie szczegółowo liczymy wpływ warstw cieczy najbliższych ściance, a dla molekuł oddalonych od ściany stosujemy uśrednienia oddziaływań. Wybór odpowiedniej metody opisu badanego zjawiska jest na poziomie mikro- i nanometrów uzależniony od wielu czynników, a weryfikacja modelu odbywa się wielostopniowo i wielopłaszczyznowo.

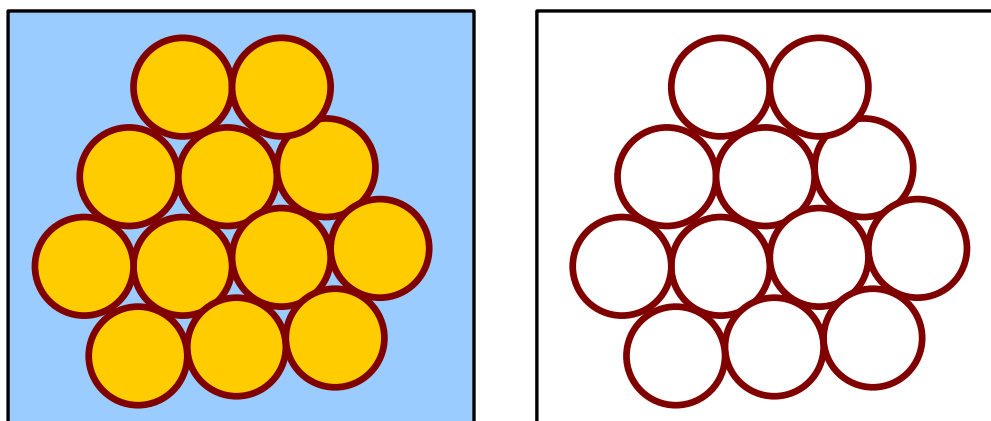
Wyniki otrzymane dzięki badaniom wykonywanym metodami teoretycznymi i numerycznymi porównuje się z wynikami eksperymentalnymi. Procedura ta weryfikuje prawidłowość przyjętej metody opisu zjawiska. W przypadku zjawisk o wymiarze charakterystycznym nanometrów pomiary konkretnych parametrów substancji takich, jak napięcie powierzchniowe, lepkość, współczynnik dyfuzji są bardzo trudne. Dlatego też przy weryfikacji modelu w opisie numerycznym, wyznaczone parametry odnosi się do stałych otrzymanych z eksperymentów makroskopowych. Obserwacje eksperymentalne w małej skali obarczone są dużym błędem a pewne efekty są w czasie eksperymentu niewidoczne ze względu na krótką skalę czasową ich występowania, bądź trudności z obserwacją zachowań obiektów wewnątrz zamkniętej struktury, jak np. poszczególnych aminokwasów w zwiniętym łańcuchu białka. Badania podstawowe, mające na celu weryfikację modeli i ich zachowań na poziomie nanometrów, są w tej sytuacji niezwykle pomocne. Dzięki symulacjom numerycznym dobrze skonstruowanych modeli można dostrzec i ocenić badane procesy z dużo większą dokładnością i powtarzalnością. W oparciu o wyniki symulacji można również przewidzieć zachowania substancji i efektywnie zaplanować odpowiednie eksperymenty. Modelowanie numeryczne substancji na poziomie atomowym staje się, obok technik eksperymentalnych w tym wymiarze, kluczowym kierunkiem rozwoju w dziedzinie mikro- i nanomechaniki.

## II. MODELOWANIE NANOSTRUKTUR W EMULSJACH

### 1. Opis postawionego problemu

Współczesne technologie materiałowe należą do najszybciej rozwijających się dziedzin techniki. Ciągła potrzeba tworzenia materiałów o coraz bardziej zaawansowanych właściwościach wiąże się nie tylko z doskonaleniem istniejących tworzyw, ale też z zapotrzebowaniem na zupełnie nowe rozwiązania. Jednym z powodów, dla których tworzy się nowe materiały jest miniaturyzacja urządzeń, gdzie wymiar charakterystyczny sięga mikro- i nanometrów. Techniki pozyskiwania struktur o tak drobnej postaci są badane w wielu ośrodkach na całym świecie [42,65,68]. Podstawowym problemem z jakim zmagają się na tym polu nauka, to zmiana charakteru zjawisk fizycznych przy przejściu z makro- do mikro-świata. Dlatego też kładzie się obecnie ogromny nacisk na zrozumienie i zbadanie zjawisk fizycznych na poziomie mikro- i nanometrów.

W tworzeniu nowoczesnych mikro- i nanomateriałów próbuje się wykorzystać znane efekty fizyczne. Jedną z takich technik opiera się na efekcie gromadzenia się substancji na powierzchni styku dwóch nie mieszających się cieczy – emulsji [11,21]. Emulsję taką mogą stanowić krople oleju w wodzie. Przyjmuje się, że średnice kropeł są rzędu nanometrów i tworzą regularną strukturę. W wyniku oddziaływań molekularnych i



Rys.1.1. Krople oleju w wodzie otoczone monowarstwą trzeciej substancji (z lewej). Struktura nanomateriału po usunięciu emulsji (z prawej).

powierzchniowych cząstki, znajdujące się początkowo w jednej z faz, przemieszczają się na powierzchnię kropeł emulsji, tworząc otoczkę (rys.1.1). Po usunięciu emulsji z mieszaniny i utrwaleniu warstw cząstek stałych np. poprzez polimeryzację, tak wytworzona struktura stanie się nanomateriałem.

Właściwości materiału o tak regularnej, drobnej budowie są bardzo obiecujące. Przede wszystkim materiał ten będzie się charakteryzował dużą wytrzymałością mechaniczną. Zapewnią to silne molekularne oddziaływania łączące warstwy materiału. Z tego również względu będzie bardzo elastyczny, a jego porowatość, po usunięciu matrycy emulsyjnej, można wykorzystać do bardzo precyzyjnej filtracji. Wszystkie parametry materiału będą oczywiście zależały od wielkości kropeł oleju w wodzie, czyli wyjściowej matrycy. Jeśli do wyprodukowania materiału użyjemy emulsji o dużych kroplach, tak że warstwy cząstek na ich powierzchni będą bardzo cienkie w stosunku do średnic kropeł, nanomateriał będzie bardzo lekki w stosunku do zajmowanej powierzchni, a jednocześnie wytrzymały dzięki silnym oddziaływaniom molekularnym pomiędzy cząstkami w warstwie. Przy założeniu, że krople oleju będą drobne, otrzymany materiał będzie mniej elastyczny, ale w dalszym ciągu lekki oraz odporny na odkształcenia.

Biorąc pod uwagę przedstawione cechy materiału można znaleźć dlań wiele zastosowań. Przykładem może być tu medycyna, w której nanomateriały można wykorzystać jako zastępniki ubytków w tkankach. Najnowsze badania wykazują, że materiały o takiej strukturze są dobrze tolerowane przez organizm i przyspieszają procesy regeneracji np. kości czy skóry. Inną dziedziną, w której lekkość i wytrzymałość są niezwykle istotne jest aerodynamika. W zastosowaniach chemicznych czy farmaceutycznych można by zastosować taki nanomateriał jako filtr do segregacji substancji na poziomie cząsteczkowym. Badania nad nanomateriałem o przedstawionej charakterystyce były prowadzone w ramach europejskiego projektu badawczego Conex [11].

W przedstawionej pracy modelowano zjawisko osadzania się cząstek na powierzchni kropeł emulsji na poziomie molekularnym. Do badania posłużono się symulacjami numerycznymi wykorzystującymi metodę Dynamiki Molekularnej. Zaproponowano modele molekularne substancji biorących udział w procesie oraz określono oddziaływania międzyatomowe charakteryzujące dynamikę układu. Poprzez

symulacje komputerowe zaproponowanych modeli molekularnych zbadano, jakie powinny być warunki do wystąpienia zjawiska tworzenia się warstwy na granicy faz emulsji oraz w jakim stopniu różne czynniki takie, jak postać molekularna modelu i oddziaływania międzyatomowe, wpływają na jego dynamikę. Celem pracy było znalezienie molekularnego modelu substancji, które w procesie osiadania utworzą opisaną strukturę graniczną, będącą pierwszym etapem tworzenia nanomateriału.

## **2. Metoda Dynamiki Molekularnej.**

Dotychczasowe techniki wytwarzania materiałów opierały się na fizyce ośrodków ciągłych. Modelowanie zjawisk zachodzących w tak opisywanych substancjach uwzględnia przede wszystkim ich właściwości makroskopowe, takie jak np. ściśliwość, pojemność cieplna, lepkość, dyfuzja, napięcie powierzchniowe. Nowoczesne materiały, mające wymiar charakterystyczny liczony w nano- i mikrometrach, zbliżają się w tej skali do wielkości atomu. Zjawiska zachodzące w substancjach należy więc przeddefiniować tak, aby uwzględniały one najbardziej istotną na tym poziomie właściwość – atomową postać substancji. Jedną z metod opisu zjawisk na poziomie atomowym jest Metoda Dynamiki Molekularnej (MD – Molecular Dynamics).

### **2.1. Modele cząsteczek i oddziaływań atomowych**

Metoda Dynamiki Molekularnej opiera się na atomowym opisie substancji biorących udział w badanym procesie. Oznacza to, że wszystkie zjawiska zachodzące w opisywanych cieczech, ciałach stałych bądź gazach są modelowane za pomocą oddziaływań molekularnych. Ze względu na to założenie, Dynamika Molekularna jest metodą pośrednią pomiędzy mechaniką kwantową a metodami mezoskopowymi, które zaniedbują atomową strukturę substancji, wiążąc atomy w większe, klastrowe zbiory [30].

Korzystając z Dynamiki Molekularnej, aby zbadać zjawisko należy stworzyć atomowe modele substancji, a następnie opisać dynamikę układu za pomocą zaproponowanych oddziaływań międzyatomowych. Model cząsteczek substancji określa dane o ułożeniu przestrzennym atomów, ich masy oraz położenie i wartość ładunków elektrycznych w cząsteczce. W zależności od badanego zjawiska i postaci atomowej substancji, budując model molekuly można posłużyć się modelem uproszczonym, który

zawierać będzie najistotniejsze informacje o jej strukturze; cechy istotne z punktu widzenia badanego zjawiska. O ważności poszczególnych cech można wnioskować na podstawie znanych zjawisk fizyko-chemicznych. Ze względu na częsty brak danych eksperymentalnych w skali, w której przebiegają nasze badania, o wyborze najważniejszych cech decyduje zgodność zachowania się modelowanej substancji z eksperymentalnymi danymi w skali makroskopowej. Często też modele weryfikowane są za pomocą teoretycznych przewidywań zachowania się substancji w mikrowymiarze. Z roku na rok pojawia się coraz więcej danych eksperymentalnych w skalach istotnych dla procesów mikro- i nanosubstancji.

Budując modele molekuł bierze się też pod uwagę czasochłonność obliczeń numerycznych. Zdarza się więc często, że modele molekuł, które nie są atomami, upraszcza się nawet do pojedynczego modelu "atomu", o ile taki model zachowuje się w pożądanym dla zjawiska sposób, skutecznie go zastępując. Obecnie szeroko bada się związki takie, jak białka, polimery czy oleje zastępując ich skomplikowane cząsteczki przez proste struktury modelowe [15,67,73]. Dzięki odpowiednio dobranym parametrom zachowują się one w badanych numerycznie procesach podobnie do obserwowanych eksperymentalnie zachowań.

Drugim etapem modelowania cząstek metodą Dynamiki Molekularnej jest określenie oddziaływań pomiędzy poszczególnymi atomami wchodzącymi w ich skład. Oddziaływania te dzielimy na różne typy w zależności od charakteru badanego zjawiska i substancji biorących w nim udział. Najczęściej modelowane typy sił między atomowych to:

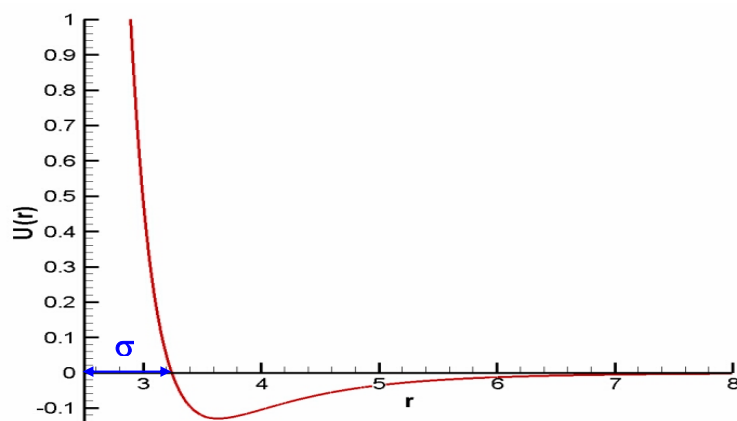
- elektrostatyczne,
- van der Waalsa,
- wiązań chemicznych.

Pierwszy typ dotyczy takich modeli molekuł, w których uwzględniono polaryzację pojedynczych cząstek. Przykładami takich substancji są woda czy substancje zjonizowane np. kwarc. Jest to oddziaływanie daleko-zasięgowe i opisuje się je za pomocą potencjału Coulomba. Niezależnie od polaryzacji cząstek do opisu dynamiki układu cząstek używa się krótko-zasięgowych sił międzyatomowych typu van der Waalsa. Do opisu tych oddziaływań powstało wiele rodzajów potencjałów np. Born-Mayera, Buckinghama, potencjał MCY czy kombinacje różnych potencjałów oraz ich parametryzacje [2,31].

W prezentowanej pracy wykorzystano m.in. najpowszechniej używany w symulacjach numerycznych potencjał Lennarda-Jonesa:

$$U(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1.1)$$

Parametry potencjału wyznaczają:  $\sigma$  - odległość między środkami mas cząstek, podawaną zwykle w angstromach, przy której potencjał przyjmuje wartość zerową, oraz  $\varepsilon$  - głębokość tzw. jamy potencjału, która stanowi o sile tych oddziaływań, wyrażaną zwykle w kJ/mol.



Wyk. 2.1.1. Przykładowy przebieg potencjału Lennarda-Jonesa wykreślony dla modelu molekularnego wody.

Obliczając wartości parametrów potencjału oddziaływań między atomami różnych substancji stosuje się wzory Lorentza - Berthelota:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad (2.1.2)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

Oprócz tego w przeprowadzonych symulacjach używano potencjału „uogólnionego” („*generic*”). Potencjał ten jest rozbudowaną funkcją, której człony stanowią elementy różnych potencjałów. Taka postać potencjału pozwala na opisanie oddziaływań między substancjami, których modele oddziaływań są wyrażone za pomocą



różnych potencjałów. Postać potencjału „generic” wyraża wzór:

$$U(r) = B \exp(-Cr) + \frac{D}{r^{12}} - \frac{G}{r^4} - \frac{H}{r^6} - \frac{K}{r^8}, \quad (2.1.3)$$

gdzie  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $G$ ,  $H$  i  $K$  są parametrami określającymi odpowiednie typy oddziaływań międzyatomowych.

W przypadku większości substancji, do których można zastosować uproszczony opis atomowy, oddziaływania wystarczy opisać odpowiednim potencjałem krótko-zasięgowym, a pewne zjawiska takie, jak rozdzielanie dwóch substancji, czy oddziaływanie cieczy ze ścianką kanału, realizuje się przez odpowiednią parametryzację współczynników potencjału odpowiedzialnych konkretnie za przyciąganie bądź odpychanie między odpowiednimi atomami.

Bardziej skomplikowane zjawiska wymagają uwzględnienia również innych oddziaływań międzyatomowych. Należą do nich oddziaływania chemiczne w dużych strukturach cząsteczkowych takich, jak np. DNA, polimery oraz zjawiska wymiany atomów w substancjach silnie oddziałujących chemicznie. Modelując je, wprowadza się siły opisujące poruszanie się atomów w pojedynczej, zwykle dużej, cząsteczce względem innych atomów tej samej cząstki. Takie ruchy mogą mieć charakter drgań harmonicznym, przemieszczeń związanych z obrotami wokół sąsiadów, a także odrywania ze struktury związku i przyłączania się do innych molekuł przy dostatecznie silnych oddziaływaniach zewnętrznych. Jednym z najpopularniejszych potencjałów opisujących takie oddziaływania jest tzw. potencjał sprężynkowy [35].

## 2.2 Równania ruchu.

Dynamika przyjętego w pracy układu molekuł podlega równaniom ruchu typu Newtona - Eulera. Równania Newtona opisują przemieszczenia w czasie środków mas molekuł. Należy zaznaczyć, że molekuły w prezentowanej pracy są obiektami sztywnymi i zarówno położenia atomów jak i ładunków elektrycznych względem siebie w obrębie cząsteczki nie zmieniają się. Przyjmijmy, że układ molekuł składa się z  $N$  cząstek oraz, że w każdej molekule znajduje się pewna liczba atomów. Opisując siłę z jaką atom  $\alpha$  w molekule  $i$  działa na atom  $\beta$  w molekule  $j$  jako  $f_{i\alpha j\beta}$ , dostajemy całkowitą siłę

działającą na molekułę  $i$  w postaci:

$$F_i = \sum_j \sum_\beta \sum_\alpha f_{i\alpha j\beta} \cdot \quad (2.2.1)$$

Założymy, że  $R_i$  jest środkiem masy  $i$  - tej molekuły,  $r_{i\alpha}$  jest odległością atomu  $\alpha$  w tej molekuły od jej środka, a  $f_{i\alpha}$  jest siłą, jaka oddziałuje na ten atom. Wtedy

$$S_i = \sum_\alpha [(r_{i\alpha} - R_i) \times f_{i\alpha}] \quad (2.2.2)$$

wyraża moment obrotowy molekuły w obrocie wokół własnego środka masy. Przyjmując, że  $M_i$  jest całkowitą masą molekuły  $i$ , otrzymujemy równania ruchu tej molekuły w postaci:

$$M_i \ddot{R}_i = F_i \quad (2.2.3)$$

$$I_i \cdot \dot{\omega}_i - \omega_i \times I_i \cdot \omega_i = S_i, \quad (2.2.4)$$

gdzie  $\omega_i$  jest prędkością kątową molekuły, zaś  $I_i$  to tensor bezwładności

$$I_i = \sum_\alpha m_{i\alpha} (p_{i\alpha}^2 1 - p_{i\alpha} p_{i\alpha}), \quad (2.2.5)$$

przy czym  $m_{i\alpha}$  oraz  $p_{i\alpha}$  oznaczają odpowiednio masę i współrzędne położenia atomu  $\alpha$  w  $i$  - tej molekuły.

Biorąc pod uwagę to, że liczba cząstek opisanych równaniami (2.2.3) i (2.2.4) wynosi  $N$ , aby rozwiązać podany układ równań, należy znaleźć funkcję zależną od  $12 \times N$  zmiennych położenia i prędkości wszystkich molekuł oraz czasu. Rozwiązując problem oddziaływania dwu ciał analitycznie otrzymujemy ściśle rozwiązanie matematyczne. Dla przypadków oddziaływań wielu ciał takie rozwiązanie nie istnieje. W takim przypadku rozwiązanie można uzyskać za pomocą odpowiednich algorytmów numerycznych [2].

### 2.3. Opis programów użytych w pracy.

Numeryczne obliczenia dynamiki badanych w pracy procesów, przeprowadzono przy użyciu programu autorstwa Keith Refson'a o nazwie *Moldy* [61]. Jest to kod źródłowy, ogólnie dostępny wraz z dokumentacją i oprogramowaniem narzędziowym. Program ten służy do symulowania procesów metodą dynamiki molekularnej. Użyte w nim algorytmy rozwiązań dotyczą kilku poziomów obliczeń.

Pierwszym z nich jest całkowanie równań (2.2.3) i (2.2.4) do czego posłużono się zmodyfikowanym algorytmem Beemana [2]. Do wyznaczenia krótko-zasięgowych oddziaływań zgodnych z przyjętym potencjałem użyto równań (2.2.1) i (2.2.2). Ze względu na czasochłonność obliczeń zdefiniowano promień obciążenia, w którego zasięgu oddziaływania są liczone. Oznacza to, że oddziaływania molekuł oddalonych od siebie o więcej niż promień obciążenia są zanedbywane. Nie koliduje to z charakterem tych oddziaływań, które zanikają wraz z odległością z potęgą większą niż trzecia. Wielkość promienia obciążenia można wprowadzić do obliczeń definiując go *explicite*, bądź opierając się na zaproponowanym w kodzie algorytmie wyliczania. Obciążenie oddziaływań zmienia wartości parametrów układu takich jak np. energia potencjalna czy ciśnienie, które zależą od wartości sił międzycząsteczkowych i liczone przy pełnym zasięgu oddziaływań mają inną wartość. Aby zniwelować te różnice wprowadza się zmianę w sposobie liczenia tych parametrów poprzez aproksymację sił w rejonie powyżej promienia obciążenia. Uzyskane w ten sposób przybliżone siły oddziaływań uzupełniają spektrum odległości międzyatomowych i pozwalają obliczać wartości fizycznych parametrów układu z większą dokładnością [50]. Należy nadmienić, że promień obciążenia wyznacza rejon liczonych oddziaływań krótko-zasięgowych i daleko-zasięgowych oddziaływań elektrostatycznych.

Do wyznaczania daleko-zasięgowych oddziaływań typu Coulomb'a zaproponowano technikę sum Ewalda. W przyjętym algorytmie oblicza się oddziaływania pomiędzy ładunkami różnych molekuł, które następnie sumuje się. Oddziaływania pomiędzy ładunkami położonymi w jednej molekułce są wprowadzone do sumy poprzez odpowiednią konstrukcję jednego z jej składników, który opisuje przepływ ładunku w molekułce.

Wyznaczając obroty molekuł wokół osi, zgodnie z równaniem (2.2.4), zaproponowano algorytm posługujący się kwaternionami [2,61]. Kwaterniony są często używane w symulacjach numerycznych ze względu na swoje algebraiczne właściwości (ich złożenia odpowiadają obrotom), ale również ze względu na prostotę implementacji i szybkość numeryczną takiego rozwiązania. Użycie kwaternionów prowadzi do równań ruchu, w których nie występują osobliwości (w przeciwieństwie do np. kątów Eulera).

Program *Moldy* posługuje się metodą periodycznych warunków brzegowych. Rozwiązanie to stosuje się powszechnie w symulowania układów cząstek dynamiką molekularną, jak również probabilistyczną metodą Monte Carlo. Typowa próba

numeryczna w symulacji obu tych metod zawiera kilka tysięcy cząstek i jest to niewielka liczba w porównaniu z liczbą molekuł w próbkach wykorzystywanych w eksperymentach. Badania numeryczne układów złożonych z małej liczby cząstek są narażone na duży błąd statystyczny oraz na analityczne problemy wynikające z niesymetryczności sił, która powstaje na brzegu skończonego układu. Aby zapobiec problemom niesymetryczności oraz zminimalizować błędy statystyczne, wprowadza się tzw. nieskończony układ periodyczny. Symuluje on nieskończony układ cząstek dzięki powieleniu pierwotnego, skończonego układu na każdym brzegu systemu. Dynamika takiego układu realizowana jest przez prostą procedurę, która każdą molekułę, której tor ruchu wykracza poza objętość podstawowego układu molekuł, przenosi do sąsiedniego układu. Dzięki temu, że wszystkie układy są identyczne z macierzystym, położenie tej molekuły jest transformowane do wyjściowego układu, w miejsce odpowiadające współrzędnym układu sąsiedniego. Periodyczne warunki brzegowe pozwalają na symulowanie niewielkich układów cząstek w taki sposób, aby ich zachowanie się było jak najbardziej zbliżone do rzeczywistości, unikając jednocześnie żmudnych obliczeń numerycznych wielkich systemów cząstek w skończonej objętości.

### **2.3.1. Implementacja danych i opis symulacji.**

Korzystając z programu *Moldy* można symulować procesy w gazach, cieczach i ciałach stałych. Do programu wprowadzane są dane o postaci molekuł biorących udział w procesie, o oddziaływaniach międzyatomowych, oraz parametry opisujące długość pojedynczego kroku, liczbę kroków, liczbę molekuł i temperaturę układu, promień obciążenia oddziaływań oraz określenie parametrów wyjściowych związanych z opracowywaniem i badaniem konkretnych właściwości i zachowań układu w procesie (np. dane o położeniach, prędkościach etc.).

Początkowo molekuły umieszczane są w zadeklarowanej objętości w zadanych położeniach początkowych. Po wprowadzeniu temperatury początkowej, program wyznacza prędkości molekuł zgodnie z rozkładem Maxwella-Boltzmann [2,61]. Początkowe położenia molekuł nie są położeniami równowagi. Należy układowi umożliwić ewolucję w czasie, aż do osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej. Przejście do stanu równowagi wiąże się z przejściem nadmiaru energii potencjalnej położeń w energię kinetyczną molekuł, czyli nagrzaniu ośrodka. Konieczne jest zatem sprowadzenie

temperatury do wymaganego poziomu, co można zrealizować jedną z opisanych niżej metod.

Do kontroli naprężenia i ciśnienia w układzie cząstek program Moldy wykorzystuje algorytm zaproponowany przez Parrinello i Rahmana [61]. Polega on na automatycznej zmianie objętości w kierunkach największych naprężeń, bądź ciśnień. Układ zmieniając objętość zachowuje narzucone mu początkowo parametry, a możliwość zablokowania pewnych kierunków umożliwia kontrolę jakościową procesu, np. podczas badania sprężonego gazu w kanale, którego kształt nie powinien ulegać zmianom.

Do kontroli temperatury układu stosuje się kilka algorytmów używanych zamiennie. Pierwszym z nich jest zmodyfikowany przez Refsona termostat Nose'-Hoovera, drugim - termostat Gauss'a [61]. Działanie każdego z nich polega na wprowadzeniu do równań ruchu dodatkowego czynnika skalującego wektory prędkości cząstek. Dzięki kontroli prędkości molekuł uzyskujemy kontrolę nad energią kinetyczną układu wyznaczającą temperaturę. Ingerencja w równania ruchu może jednak w niektórych przypadkach wywoływać artefakty fizyczne takie, jak oscylacyjne zmiany w układzie molekuł wywołane okresowością zmiennej skalującej.

Innym sposobem kontrolowania temperatury jest wprowadzenie bezpośredniego skalowania prędkości molekuł [61]. Algorytm ten ma pewną przewagę nad poprzednimi, choć jest niewątpliwie niefizyczny, gdyż nie ingeruje bezpośrednio w równania ruchu układu, czyli w charakter jego dynamiki. Stosując go, cyklicznie skalujemy wszystkie prędkości molekuł przez odpowiednią zmienną zależną od pożądanej temperatury.

Ze względu na zewnętrzną, jak i wewnętrzną ingerencję w układ, termostatowanie zaleca się tylko w początkowej fazie symulacji, gdy układ dochodzi do stanu równowagi termodynamicznej. W momencie osiągnięcia stanu równowagi, dalsze zmiany temperatury wynikające z błędów numerycznych można kontrolować wprowadzając termostatowanie tylko co pewien czas w trakcie symulacji, wyrównując temperaturę do pożądanej wysokości. Osobnym problemem są procesy wymiany ciepła np. między ścianką a płynem w kanale, w których temperatura z natury nie może być termostatowana, bo jej wahania podlegają obserwacji.

Innym parametrem kontroli układu jest zasięg oddziaływań liczonych przez program. Wprowadzając odpowiednie parametry inicjujące można wpływać na zasięg

liczonych sił oddziaływań elektrostatycznych oraz van der Waalsa. Dzięki zewnętrznemu sterowaniu promieniem obciążenia tych oddziaływań można symulować zachowanie się molekuł w próżni oraz, w uzasadnionych przypadkach, zminimalizować czas obliczeniowy ograniczając szczegółowe obliczenia par oddziaływań.

W badaniach laboratoryjnych, wykonywanych w ramach projektu Conex, eksperymenty rozbijania kropeł przeprowadzano w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu jednej atmosfery [9]. W pracy nad numerycznym modelem zjawiska osadzania się substancji na kroplach emulsji przyjęto podobne warunki. W przeważającej liczbie symulacji temperatura układu wynosiła 300 K, a ciśnienie 1 Atm.

Przed przeprowadzeniem właściwych obliczeń wykonywano symulacje próbne z mniejszą, niż w planowanym obliczeniu, liczbą cząstek. Symulacje próbne pokazywały, jakie optymalne parametry powinna mieć symulacja danego procesu, jak również były pierwszym etapem weryfikacji użytego modelu substancji.

Dzięki wielu wbudowanym w program standardowym funkcjom oraz dostępności kodu źródłowego, program *Moldy* jest bardzo elastycznym narzędziem w symulowaniu szerokiej gamy zjawisk na poziomie atomów. Program zawiera również szereg narzędzi do opracowywania wyników obliczeń takich, jak dane o parametrach fizycznych całego układu molekuł, czy poszczególnych, interesujących nas atomów, wyliczanie specyficznych funkcji i zapisywanie danych do plików, których format jest rozpoznawalny przez inne programy np. graficzne. Do wizualizacji danych z przeprowadzonych symulacji wykorzystano dwa ogólnodostępne programy *Rasmol* [78] i *Jmol* [79].

## **2.4. Weryfikacja modeli w symulacjach.**

Modelując zjawiska na poziomie atomowym i stosując najprostsze modele molekularne musimy liczyć się z tym, że niepełny fizycznie opis substancji może pociągać za sobą zmianę ich właściwości. Nawet najdokładniejsze modele mogą wykazywać pewne odchylenia w tym zakresie. Do badania zgodności modelu z rzeczywistą substancją służą numeryczne badania statystycznych fluktuacji modelu w oparciu o teorię funkcji autokorelacji [2,14].

Pierwszą z metod określania rodzaju modelowanej substancji, jest badanie postaci promieniowej funkcji rozkładu (Radial Distribution Function - w skrócie RDF).

Funkcja ta ma postać:

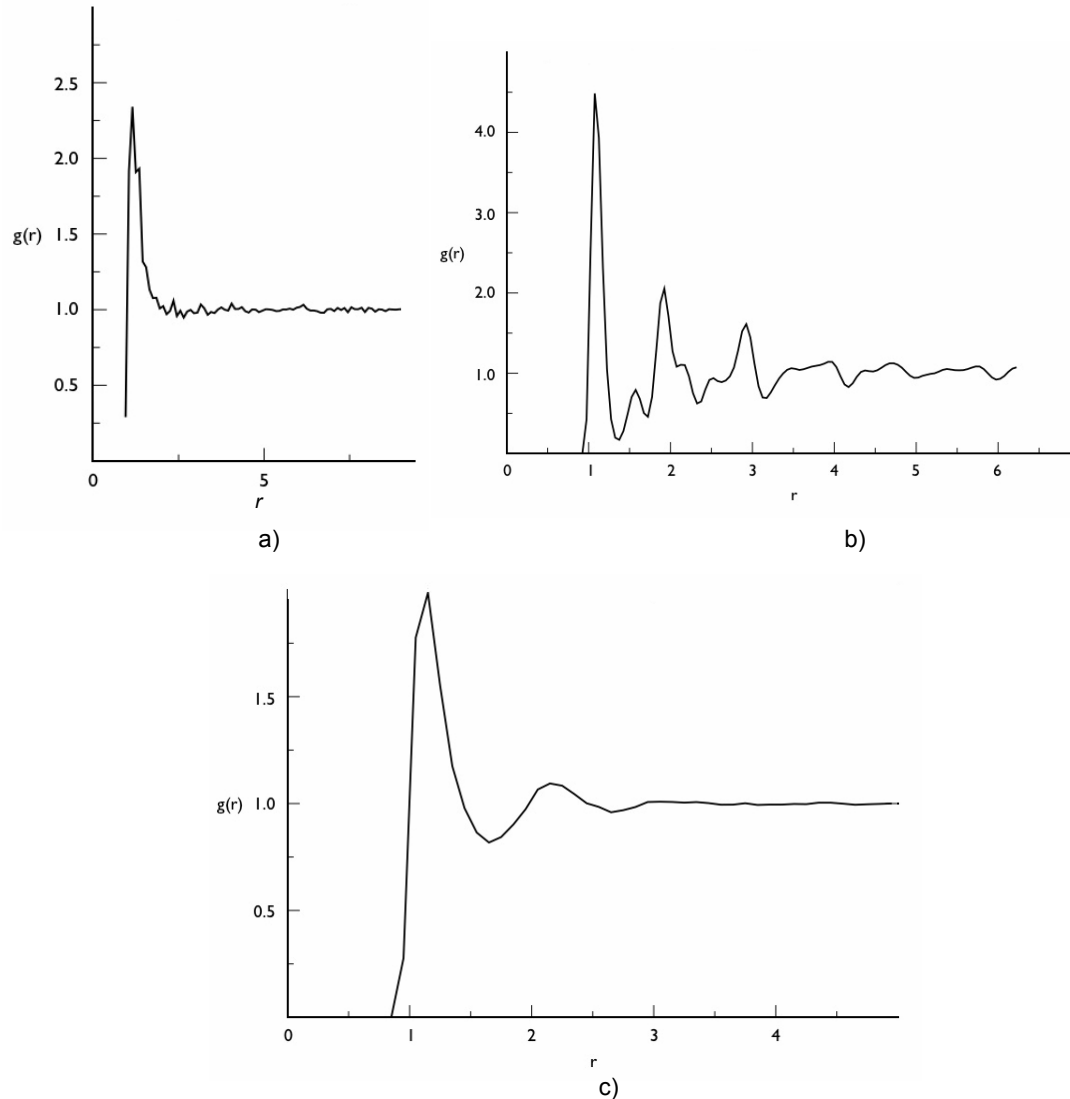
$$g(r) = \frac{V}{N^2} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \rangle, \quad (2.4.1)$$

gdzie  $V$  jest objętością zajmowaną przez układ molekuł,  $N$  ich liczbą, zaś  $\delta$  jest deltą Dirac'a. Nawias obejmujący obie sumy oznacza wartość średnią.

Wzór ten jest stosowany do wyznaczania cech fizycznych substancji modelowanych za pomocą pojedynczych, identycznych atomów. Funkcja RDF charakteryzuje wzajemny rozkład atomów w dostępnej objętości, tzn. strukturę ułożenia atomów substancji w przestrzeni. Dla przykładu, w cieczach przebieg funkcji RDF ma charakterystyczny kształt, w którym można wyodrębnić kilka następujących w regularny sposób maksimów [2,31]. Pierwsze z nich jest położone blisko odległości  $\sigma$ , wyznaczającej początek jamy potencjału Lennarda-Jonesa (rys.2.4.1c). Jest to związane z warstwowością położeń molekuł w cieczy, która zanika wraz ze zwiększaniem odległości między nimi. Taki przebieg funkcji oznacza, że dystans między molekułami jest ściśle związany z równowagową odległością wyznaczoną przez potencjał oddziaływań.

Dla gazów oraz ciał stałych przebieg tej funkcji ma zupełnie inny charakter. Ciała stałe mają strukturę krystaliczną, co widać na wykresie w postaci ostrych maksimów i minimów funkcji rozkładu, nie gasnących, jak w przypadku cieczy, z odległością, ale powtarzających się. Gazy modelowane atomowo charakteryzuje funkcja RDF o jednym dominującym maksimum dla promienia zbliżonego do  $\sigma$ . Ze względu na częste modelowanie substancji za pomocą najbardziej uproszczonych, atomowych modeli, funkcję RDF wykorzystuje się jako pierwszy test, który pokazuje nam czy wybrany model opisuje właściwy typ substancji. Oprócz tego funkcja ta jest wykorzystywana do statystycznego obliczania takich wielkości jak energia, ciśnienie czy potencjał chemiczny układu molekuł [2].

Wiedząc, że przyjęty model opisuje właściwy typ substancji, możemy przejść do badania jej bardziej szczegółowych parametrów. Należą do nich współczynniki transportu takie, jak: dyfuzja, przewodnictwo cieplne, lepkość postaciowa i objętościowa. Teoria wyznaczania makroskopowych współczynników substancji wykorzystuje funkcję autokorelacji [27,71], w której analizuje się statystyczne fluktuacje układu molekuł w czasie. Wyznaczając korelacje parametrów dynamicznych takich, jak wektory prędkości,



Rys.2.4.1. Wykresy przykładowych funkcji RDF dla: a) gazu, b) ciała stałego, c) cieczy, przy założeniu  $\sigma = 1$  w potencjale Lennarda-Jonesa.

tensor ciśnienia, strumień energii w czasie, można uzyskać współczynniki transportu charakterystyczne dla mechaniki opartej na równaniu Naviera-Stokesa. Zależności pomiędzy parametrami dynamicznymi otrzymanymi w wyniku obliczeń numerycznych a współczynnikami transportu, charakterystycznymi dla makroskopowego ujęcia tych substancji, zwane są wzorami Green-Kubo [31].

Większość substancji badanych w prezentowanej pracy stanowiły ciecze symulowane w stałej temperaturze. Dlatego też największy nacisk położono na parametry istotne z punktu widzenia procesu osiadania substancji na granicy faz. Pierwszym z nich była lepkość, którą można wyznaczyć za pomocą zależności Green-Kubo.



Lepkość postaciowa jest dana za pomocą wzoru:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad (2.4.2)$$

gdzie  $k_B$  jest stałą Boltzmana,  $T$  temperaturą układu, a  $P_{\alpha\beta}(t)$  jest poza-diagonalną współrzędną tensora naprężeń ( $\alpha \neq \beta$ ). Nawias pod całką oznacza, jak poprzednio dla funkcji RDF, wartość średnią. Ze względu na symetrię tensora naprężeń, lepkość można wyznaczyć równoległe z ewolucji czasowej jego trzech nie diagonalnych współrzędnych. W praktyce, skończony i krokowy czas symulacji oraz niejednorodność ośrodka, prowadzi do dużych rozbieżności pomiędzy wartościami lepkości obliczonymi na podstawie każdej współrzędnej osobno, a nawet do wystąpienia ujemnego wyniku obliczeń. W takiej sytuacji zaleca się obliczanie lepkości jako średniej z wyników otrzymanych dla trzech współrzędnych tensora.

Innym parametrem, którego wartość można wyznaczyć za pomocą symulacji numerycznych jest współczynnik auto-dyfuzji, który zgodnie z poniższym wzorem, zależy od wszystkich wektorów prędkości w czasie:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle dt . \quad (2.4.3)$$

Podobnie jak lepkość i współczynnik auto-dyfuzji można wyznaczyć współczynnik przewodnictwa cieplnego według wzoru:

$$\lambda = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^{\infty} \langle J_q(t) J_q(0) \rangle dt , \quad (2.4.4)$$

gdzie  $J_q$  jest strumieniem energii układu molekuł.

W przypadku gazów wyznacza się również lepkość objętościową, której postać ilustruje wzór:

$$\eta_V = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle (p(t) - \langle p \rangle) (p(0) - \langle p \rangle) \rangle dt , \quad (2.4.5)$$

w którym  $p(t) = \frac{1}{3} TrP(t)$  oznacza ciśnienie układu w chwili  $t$ .

Badanie zgodności modelu numerycznego z własnościami rzeczywistej substancji można przeprowadzić również w oparciu o symulacje pewnych fizycznych zachowań substancji jak np. parowania, zamarzania, mieszania się z innymi składnikami czy dążenia do minimalizacji powierzchni. Ze względu na specyfikę badanego procesu, istotne było określenie napięcia powierzchniowego dla proponowanych cieczy. W tym celu przeprowadzono symulację parowania kropli cieczy w próżni. Teoria wyznaczania napięcia powierzchniowego opiera się na pracach dotyczących parowania nanokropli argonu w próżni. W pracach tych wykorzystując Dynamikę Molekularną wyznaczono min. zależności pomiędzy napięciem powierzchniowym a dynamiką procesu uwalniania się atomów z powierzchni kropli [63,73]. Argon modelowano za pomocą znanego, atomowego modelu wykorzystującego potencjał oddziaływań typu Lennarda-Jonesa. Przeprowadzone symulacje dotyczyły temperatur bliskich zamarzaniu, w jakich argon ma postać cieczy. Podobnie, teorię tę można zastosować do opisu zjawisk parowania cieczy opisywanych jednoatomowym modelem molekularnym (tzw. cieczy prostych).

Wyznaczenie napięcia powierzchniowego cieczy prostej w próżni opiera się na zbadaniu różnicy energii układu z brzegiem, np. kropli i bez brzegu - układu continuum. W przypadku symulacji układów periodycznych istotne jest, aby kroplę odizolować od sąsiadujących z nią komórek tak, aby ich wpływ nie zaburzał wartości energii skończonego układu molekuł. Układ bez brzegu jest realizowany automatycznie dzięki powtarzalności komórek w systemie periodycznym. Załóżmy, że kropla cieczy prostej w próżni złożona z  $N$  atomów ma promień  $R$ , zaś napięcie powierzchniowe wynosi  $\gamma$ . Wtedy można wypisać następującą zależność energetyczną układu:

$$E(N) = NE_b - 4\pi R^2 \gamma \quad (2.4.6)$$

w której  $E$  oznacza energię całkowitą kropli cieczy w próżni, zaś  $E_b$  jest energią przypadającą na pojedynczy atom w układzie ciągłym, bez brzegu. Zakładamy, że temperatury obu układów molekuł są identyczne. Aby obliczyć poszukiwane napięcie powierzchniowe badanego modelu cieczy, należy poprzez symulacje numeryczne wyznaczyć energie układów ciągłego oraz kropli w próżni.

Po wprowadzeniu odczytanych z symulacji energii do równania:

$$\gamma = \frac{NE_b - E(N)}{4\pi R^2} \quad (2.4.7)$$

możemy obliczyć poszukiwaną wartość napięcia powierzchniowego.

Wyznaczenie za pomocą symulacji numerycznych makroskopowych parametrów substancji służy ocenie poprawności przyjętego modelu molekularnego. Niemniej jednak zjawiska badane na poziomie atomowym wykazują unikalne cechy, które są charakterystyczne dla skali nanometrów. Można na tej podstawie sądzić, że współczynniki fizyczne substancji zmieniają się wraz ze zmianą rozmiaru zjawiska w jakim ją badamy. Parametry fizyczne substancji obliczone za pomocą prezentowanych metod mogą być porównane z parametrami makroskopowymi, co daje możliwość skontrolowania poprawności modelu, niestety tylko w pewnym zakresie.

Weryfikując model osiadania na granicy faz emulsji główny nacisk położono na wartości istotne z punktu widzenia badanego zjawiska. Należą do nich podstawowa funkcja RDF, lepkość i napięcie powierzchniowe cieczy. Pozostałe parametry, w szczególności współczynnik przewodnictwa cieplnego, nie były badane ze względu na znikomy wpływ przepływu ciepła w układzie o stałej temperaturze.

### **3. Modelowanie separacji cieczy w emulsji.**

#### **3.1. Modelowanie emulsji cieczami prostymi.**

Zjawiskiem warunkującym proces emulsyfikacji jest rozdzielenie cieczy, które ją tworzą. W proponowanym procesie tworzenia nanomateriału emulsja złożona jest z kropli oleju w wodzie. Głównym zadaniem w modelowaniu zjawiska emulsyfikacji było uzyskanie separacji pomiędzy cieczami na poziomie atomowym. Najprostszym z proponowanych modeli, był model złożony z dwóch cieczy prostych, czyli takich, których model molekularny był zastąpiony jednym "atomem"; „atomy te oddziaływały ze sobą za pomocą zmodyfikowanego potencjału Lennarda-Jonesa. Modyfikacja oddziaływań między cieczami polegała na wprowadzeniu w potencjale parametryzacji, która zmieniała

przyciąganie międzyatomowe. Taki typ modelu cieczy prostych, ze sparametryzowanym potencjałem, jest często wykorzystywany w symulacjach przepływów w nanokanałach [6,15,17,23,55,56]. Parametryzując siłę przyciągania pomiędzy atomami ścianki i cieczy można uzyskać różne efekty zwilżania ścianki nanokanału.

Proponowany potencjał Lennarda-Jonesa ma postać:

$$U(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.1.1)$$

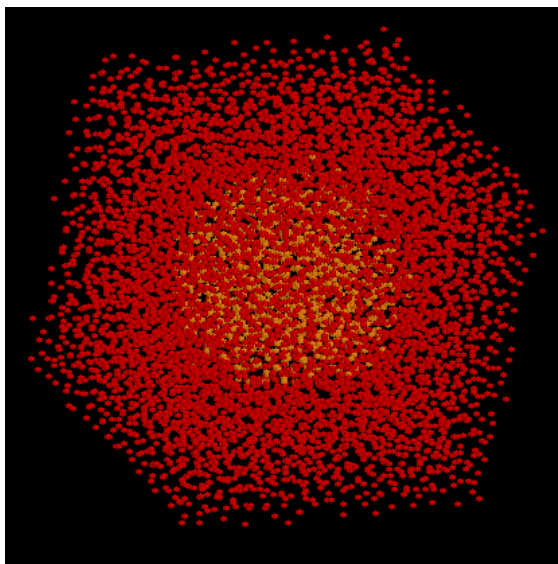
gdzie oprócz znanych już zmiennych wprowadzamy parametr  $A \in [0,1]$ . Operując nim mamy możliwość wpływania na siłę przyciągania międzyatomowego, a zatem na globalne zachowanie się substancji. Przyjmując  $A = 1$  posługujemy się klasycznym potencjałem nie sparametryzowanym. Zmniejszając parametr zmniejszamy siłę przyciągania, a dla  $A = 0$  atomy oddziałują wyłącznie odpychając się.



Rys.3.1.1. Modele molekularne cieczy prostych tworzących emulsję.

Dla osiągnięcia rozdzielania cieczy przyjęto taki model oddziaływań, w którym atomy tych samych substancji opisywał klasyczny potencjał Lennarda-Jonesa z  $A = 1$ , zaś oddziaływania między atomami różnych substancji potencjał sparametryzowany z  $A = 0$ . Molekularne modele atomów cieczy były identyczne (rys.3.1.1). Parametry oddziaływań dla obu substancji były wzorowane na molekularnych parametrach wody i również jednakowe. Wynosiły one odpowiednio:  $\varepsilon = 0.51799$ ,  $\sigma = 3.2407$  [33]. W obliczeniach przyjęto stan początkowy, w którym tysiąc atomów pierwszej cieczy prostej, tworzących

kształt sześcianu, otoczono 7-ma tysiącami atomów drugiej cieczy (rys.3.1.2). Wielkość komórki dobrano tak, aby ciśnienie wewnątrz niej było równe 1 Bar. Jednocześnie zastosowano periodyczne warunki brzegowe.

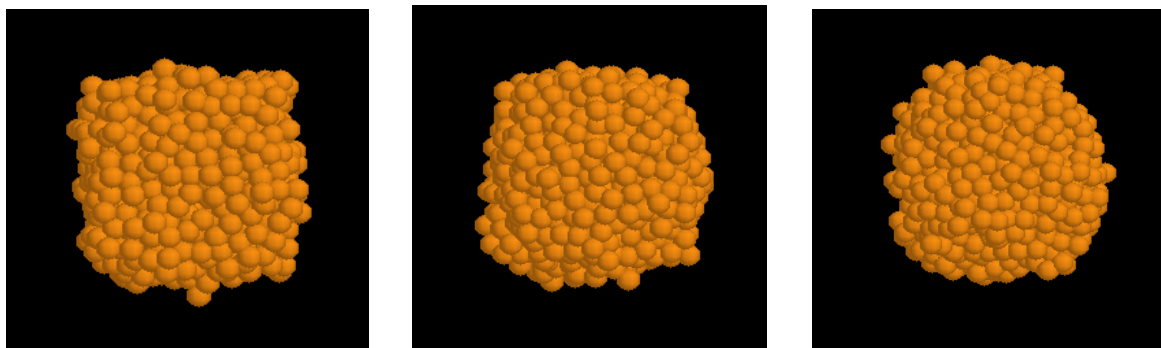


Rys.3.1.2. Symulowana sześcienna komórka wypełniona molekułami dwóch cieczy prostych w stanie równowagi termodynamicznej:  $t = 0$ . W centrum sześcianu 1000 atomów pierwszej cieczy - kolor żółty, otoczonych 7000-mi atomów drugiej cieczy - kolor czerwony.

Układowi nadano temperaturę początkową 300K i przez okres dwóch pikosekund skalowano prędkości atomów w celu stabilizacji temperatury. Po tym czasie układ ustabilizował się i osiągnął stan równowagi termodynamicznej, przyjmując charakterystyczny, nieregularny rozkład molekuł. Od tego momentu wahania temperatury nie przekraczały kilku stopni. Przez kolejnych 14 pikosekund symulacji atomy pierwszej cieczy zmieniły początkowy, sześcienny układ na kulisty, tworząc zwartą kroplę (rys.3.1.3). W ciągu kolejnych 16-tu pikosekund procesu stan rozdzielania cieczy był stabilny; kropla pierwszej cieczy zachowała swój kulisty kształt nie mieszając się z molekułami drugiej cieczy, wypełniającymi objętość komórki.

Na podstawie tej symulacji stwierdzono, że za pomocą testowanego modelu oddziaływań, w którym atomy różnych cieczy odpychają się, można zamodelować zjawisko rozdzielania cieczy. Ciecze opisane tym modelem oddziaływań nie mieszają się, tworząc stabilną emulsję. Można więc przyjąć taki molekularny model substancji, jako jeden z modeli wyjściowy do opisu zjawisk separacji cieczy.

Model, w którym wprowadzono odpychanie pomiędzy cieczami prostymi może być niewystarczający w przypadku badania zachowania się emulsji w kontakcie z innymi substancjami. Poszukując substancji, która z założenia ma osiadać pomiędzy fazami cieczy postanowiono posłużyć się modelami cieczy bardziej zbliżonymi do cieczy rzeczywistych – wody i oleju.



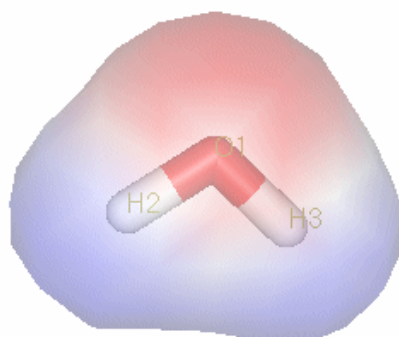
Rys.3.1.3. Kolejne etapy tworzenia się kropli jednej cieczy prostej w drugiej (molekuły drugiej cieczy niewidoczne na rysunku). Czas symulacji:  $t = 14\text{ps}$ .

Na poziomie atomowym zjawisko rozdzielania wynika ze skomplikowanego systemu oddziaływań międzyatomowych. Podstawową przyczyną niemieszania tych dwóch cieczy jest silna polaryzacja wody i znikoma polaryzacja molekuł oleju. W wyniku oddziaływania dipolarnego, molekuły wody przyciągają się dużo silniej, niż oddziaływujące tylko siłami van der Waalsa molekuły oleju. Modelując emulsję dla procesu tworzenia warstwy materiału pomiędzy fazami, postanowiono oprzeć się na tych właśnie molekularnych właściwościach substancji.

### 3.2. Modelowanie wody.

Woda jest cieczą najpowszechniej występującą w przyrodzie. Bierze udział w niezliczonych procesach biologicznych, fizycznych i chemicznych na Ziemi. Zjawiska związane z wodą są kluczowe dla życia człowieka, dlatego też zachowanie się wody tak w skali ciała ludzkiego, jak i w skali kontynentów próbowano opisywać od bardzo dawna. Pierwsze modele zjawisk związanych z wodą dotyczyły przepływów w dużej skali, gdzie ciecz traktowano jako ośrodek ciągły. Reakcje chemiczne wody z innymi substancjami badano używając modelu molekularnego. Do popularnych obecnie zagadnień fizycznych

związanych z wodą należą zjawiska przepływowe, występujące zarówno w mechanice, szeroko rozumianej dziedzinie nowoczesnych technologii, jak również w biomechanice. Wśród efektów badanych w tym zakresie zainteresowań znajdują się: przepływy w wąskich kanałach z uwzględnieniem poślizgu na ścianie, wymiana ciepła, rozpuszczalność substancji, mikroorganizacja, zmiana charakteru zjawisk fizycznych przy zmianie skali zjawiska np. z makro- do mikrometrów [6,69].



Rys.3.2.1. Obraz cząsteczki wody z chmurami elektronowymi i zaznaczonymi obszarami polaryzacji: czerwony kolor oznacza rejon elektroujemny, niebieski – elektrododatni.

Ogromne zainteresowanie procesami z udziałem wody na poziomie mikro- i nanometrów zaowocowało powstaniem dużej liczby modeli molekularnych tej substancji [41]. Cząsteczka wody składa się z atomu tlenu i dwóch atomów wodoru. Położenia ładunków elektrycznych w cząsteczce wody wyodrębniają regiony elektro-dodatnie i ujemne (rys.3.2.1), przy czym polaryzacja tej cząsteczki jest bardzo silna. Modelując zjawiska zachodzące w wodzie, bądź samą wodę, posługujemy się modelami cząsteczki opartymi na jej kwantowym obrazie i właściwościach. Różnice w strukturze modeli wynikają z różnorodności badanych przez autorów zjawisk i przyjętych uproszczeń obrazu molekularnego, którego symulacje w szczegółowej postaci byłyby żmudne i czasochłonne. W zależności od budowy atomowej, modele cząsteczki wody można podzielić na kilka zasadniczych grup.

Pierwszą grupę stanowią niespolaryzowane modele proste, które w swojej budowie nie uwzględniają istnienia ładunków elektrycznych i oddziaływań z nimi związanych. Typowym przykładem takiego modelu jest jednoatomowy model cieczy prostej. Drugą,

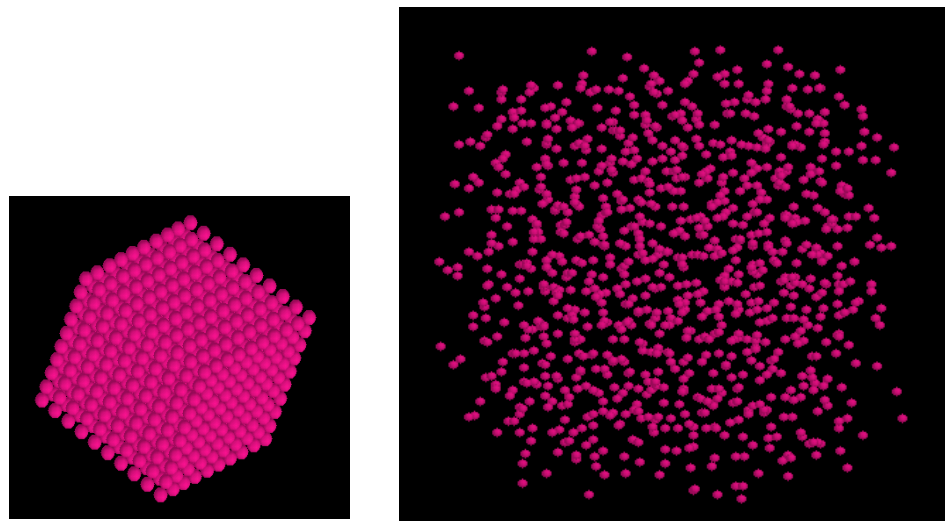
zasadniczą grupę tworzą modele, które w swej budowie zawierają ładunki elektryczne, czyli uwzględniają dipolarność molekuly wody. Do grupy tych modeli należy szereg układów różniących się liczbą ładunków i atomów oraz ich ułożeniem przestrzennym. Grupa ta przebiega wszystkie możliwe kombinacje od jednego do trzech atomów i od dwóch do czterech ładunków w molekule.

Przeprowadzony test poprawności zachowania się modelu wody polegał na obserwacji powstawania kropli wody w próżni. Wybrano ten typ zjawiska ze względu na prostotę symulacji (brak udziału innych substancji) oraz możliwość oceny siły oddziaływań międzycząsteczkowych, które decydują o zachowaniu się wody w kontakcie z innymi substancjami. Dzięki siłom molekularnym cząsteczki wody dążąc do otoczenia się innymi cząstkami wody tworzą klastry nieprzenikalne dla substancji takich jak olej.

W pierwszym rzędzie testowano zachowanie się najprostszego modelu molekularnego wody, czyli cieczy prostej. Model ten, identyczny z modelem z rozdz.3.1, oddziaływał za pomocą sił van der Waals'a, którego parametry potencjału Lennarda-Jonesa są takie, jak dla polarnego modelu wody. Tak opisana molekula nie posiada w swej strukturze ładunków. Celem symulacji było sprawdzenie, jaki wpływ na tworzenie się kropli ma brak polarności w modelu cząsteczki. W centrum sześcienniej komórki o boku 14,75 nm umieszczono 1000 molekuł cieczy prostej ułożonych w kształt sześcianu o boku 3,105 nm (rys.3.2.2). Początkowe odległości pomiędzy molekułami w kropli równe 0,3105 nm są średnimi odległościami odpowiadającymi gęstości wody w temperaturze 300K. Biorąc pod uwagę periodyczne warunki brzegowe, sąsiednie "krople" oddzielone były obszarami próżni o grubości trzykrotnie większej niż początkowa "średnica" kropli wody. Minimalna początkowa odległość między molekułami sąsiednich komórek wynosiła 9,64nm. Stanowi to dystans ponad 29-krotnie większy niż „średnica” molekuly wody  $\sigma$ . W użytym potencjale Lennarda-Jonesa, przyciąganie molekuł zanika z szóstą potęgą odległości, dlatego też zastosowany pas próżni wystarcza do izolacji molekuł w komórce od sąsiednich, periodycznych kropli. Przez pierwszą pikosekundę symulacji skalowano prędkości molekuł doprowadzając układ do stanu równowagi termodynamicznej odpowiadającej założonej temperaturze 300K (jest to temperatura, w której zamierza się wytwarzać nanoemulsję laboratoryjnie). W przeprowadzonej symulacji zaobserwowano silne parowanie molekuł, które odrywając się z powierzchni sześcienniej kropli gwałtownie



wypełniały całą dostępną przestrzeń periodycznej komórki. Proces ten zaczynał się jeszcze w fazie termostatowania układu, zanim jego temperatura została ustabilizowana. Molekuły uproszczonej wody nie miały tendencji do klasteryzacji, która powoduje tworzenie się kropli w próżni.



Rys.3.2.2. Molekuły uproszczonej wody w próżni: z lewej ułożenie startowe atomów, z prawej stan równowagi termodynamicznej:  $t = 0$ .

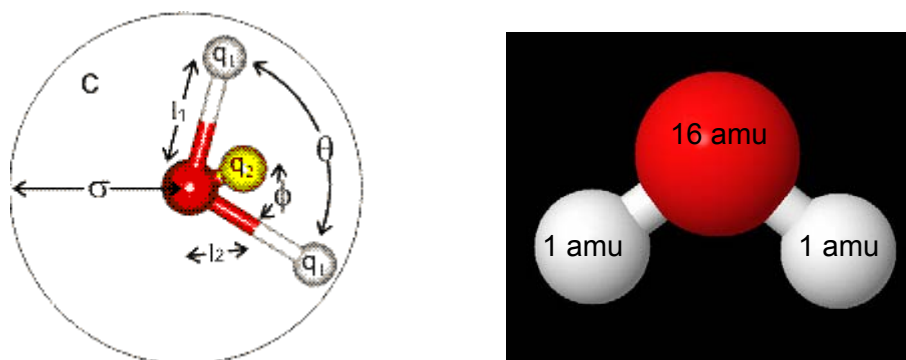
Oddziaływania van der Waalsa okazały się niewystarczające, aby model wody stworzył realną, zwartą kroplę. Wzmocnienie tych oddziaływań, które zastosowano w późniejszych obliczeniach, nawet wtedy, gdy głębokość jamy potencjału Lennarda-Jonesa zwiększono ponad trzykrotnie, nie zmieniło zachowania się molekuł. Tempo parowania kropli było zbyt duże w stosunku do przewidywań teoretycznych [3,4]. Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych testów, stwierdzono, że niepolarny model wody jest zbyt ubogi, aby prawidłowo opisać silne przyciąganie między molekułami wody. Uznano, że do modelu cząsteczki wody należy wprowadzić cechę dipolarności.

Próbując znaleźć najprostszy model dipolarny posłużono się w pierwszym podejściu molekułą jednoatomową, w której umieszczono dwa ładunki elektryczne po przeciwnych stronach atomu. Przeprowadzone symulacje pokazały, że w przypadku tego modelu molekuły w sztuczny sposób ustawiają się wzdłuż linii prostych i przyjmują jednakową orientację w przestrzeni. Model ten nie tworzy kropli podobnie jak model bez ładunków. Opierając się na wynikach tych symulacji zauważono, że kolejny krok w

komplifikacji modelu powinien polegać na zróżnicowaniu położenia ładunków w moleku-  
 tak, aby wzmocnić efekt łączenia się molekuł czyli klasteryzacji wody. Posłużono się  
 modelem TIPS2, który zawiera trzy atomy (tlen i dwa wodory) oraz trzy ładunki  
 elektryczne. W obliczeniach sił oddziaływań uwzględnia się tylko atom tlenu. Dzięki temu  
 model TIPS2 nie jest bardziej kosztowny numerycznie niż jednoatomowy model z trzema  
 ładunkami, co przesądziło o jego zastosowaniu w dalszych obliczeniach.

Model TIPS2 jest jednym z najpopularniejszych modeli dipolarnych wody [33]. Na  
 rys.3.2.3, pokazano rozmieszczenie atomów i ładunków dla tego modelu, które jest  
 uproszczeniem opisu kwantowego cząsteczki wody.

W moleku-  
 Jonesa, którego parametry wynoszą:  $\epsilon = 0.51799$ ,  $\sigma = 3.2407$ . Są to uśrednienia z  
 oddziaływań tlenu i wodorów, które pozwalają na pominięcie siły van der Waalsa  
 pomiędzy wodorami. Oddziaływania ładunków umieszczonych w moleku-  
 klasyczny potencjał Coulomba.



$$l_1 = 0.9572 \text{ \AA}, l_2 = 0.15 \text{ \AA}, \theta = 104.52^\circ, \phi = 52.26^\circ, q_1 = 0.353, q_2 = -1.07$$

Rys.3.2.3. Model molekularny wody - TIPS2; z prawej obraz molekuly wody użyty w symulacjach.

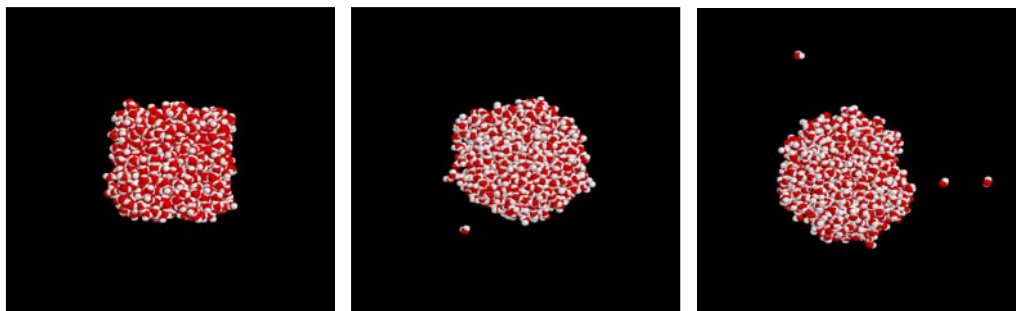
Aby zweryfikować zachowanie się modelu przeprowadzono na nim test  
 powstawania kropli w próżni.

Symulacja testowa tworzenia się kropli wody w próżni dla modelu TIPS2, miała  
 podobne warunki, jak dla modeli jednoatomowych. Początkowo umieszczono 1000  
 molekuł wody ułożonych w kształt sześciangu w centrum komórki o boku 18,61nm. Przez  
 pierwszą pikosekundę skalowano wektory prędkości, aby otrzymać stan równowagi

termodynamicznej. Układ stabilizowano do osiągnięcia temperatury 300K. Naturalna krótko-zasięgowość oddziaływań van der Waalsa powoduje, że w przypadku symulacji molekuł bez ładunków elektrycznych nie ma potrzeby wprowadzania promienia obcięcia oddziaływań ze względu na okresowe warunki brzegowe. Aby odizolować krople od sąsiednich kropli w okresowych układach, wystarczy otoczenie jej dostatecznie dużą próżnią w ramach jednej komórki tak, aby molekuly z sąsiednich komórek oddziaływały wzajemnie ze znikomą siłą.

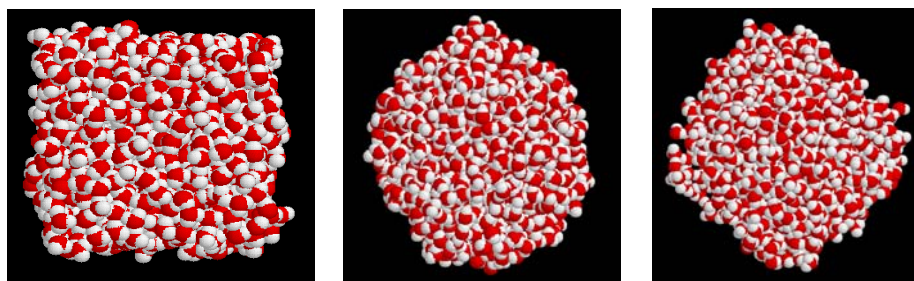
W przypadku uwzględnienia daleko-zasięgowych oddziaływań elektrostatycznych, izolacja pojedynczej kropli polegała na wprowadzeniu promienia obcięcia oddziaływań. Promień ten wyznacza dla każdej molekuly obszar, wewnątrz którego oddziaływania z innymi molekulami są liczone w standardowy, przewidziany w programie sposób. Oddziaływania molekuł znajdujących się poza tym obszarem zaniedbujemy. W symulacji wody w próżni przyjęto, że promień obcięcia będzie większy niż średnica kropli złożonej z 1000-a molekuł przy standardowych odległościach. Wynosił on 6,2nm podczas, gdy przewidywana średnica kropli utworzonej ze wszystkich molekuł wynosiła 3,85nm. Przy takim promieniu obcięcia w fazie początkowej, uwzględnione zostały wszystkie wzajemne oddziaływania molekuł w układzie, co więcej molekuly odparowujące z powierzchni zostawały w zasięgu oddziaływań. Dopiero po znacznym oddaleniu się od kropli kontakt ten się urywał. Centralnie ułożony sześciennik molekuł wody otoczono obszarem próżni podobnie, jak w przypadku symulacji cieczy prostej.

Jak widać na rys.3.2.4 molekuly wody typu TIPS2 nie rozlatują się w dostępnej przestrzeni, tuż po starcie symulacji, jak to miało miejsce w przypadku obliczeń dla modeli niepolarnych. Przez pierwszą fazę termostatowania układu i w ciągu pierwszych 8-miu pikosekund właściwego procesu kropla zmieniła swój kształt z sześciennego na kulisty. Od tego momentu zauważamy również proces parowania. Pojedyncze cząsteczki wody odrywały się od powierzchni, przemieszczając się w kierunku granic układu. Parowanie molekuł nie wpłynęło na zwartość struktury kropli, która w czasie obliczeń zachowała swoją spójną strukturę w centrum komórki. Kształt kropli ulegał niewielkim zmianom, które są naturalne na poziomie takiej ziarnistości ośrodka, niemniej kształt ten jest zdecydowanie zbliżony do kuli.



Rys.3.2.4. Formowanie się kropli wody w próżni: (od lewej)  $t=0\text{ps}$ ,  $t=8\text{ps}$ ,  $t=40\text{ps}$ .

Testowany model poddano również analogicznej symulacji z zastosowaniem czterokrotnie mniejszego promienia obcięcia dla oddziaływań, wynoszącego  $1,55\text{nm}$ . Zmniejszono również czterokrotnie obszar próżni, w jakiej umieszczona była kropla. Dystans dzielący sąsiednie, periodyczne krople wynosił tyle ile średnica kropli, czyli  $3,85\text{nm}$ . Komórka obliczeniowa miała w tej symulacji bok o długości  $6,955\text{nm}$ . Celem testu było określenie, w jakim stopniu wprowadzenie promienia obcięcia i wielkość próżni wpływają na wyniki obliczeń, a w szczególności na stabilność kropli i proces parowania. Powstała kropla przez cały czas symulacji miała zwarty kształt. Pod wpływem silnych oddziaływań elektrostatycznych między sąsiednimi kroplami, kształt ten ulegał deformacjom widocznym na rys.3.2.5. Zmiany te są podobne do tych, jakie mogą wystąpić przy drganiach kropli w próżni, jednak dalsze zmiany kształtu jak również czas charakterystyczny [7,37] sugerują, że nie mamy tu do czynienia z drganiami.



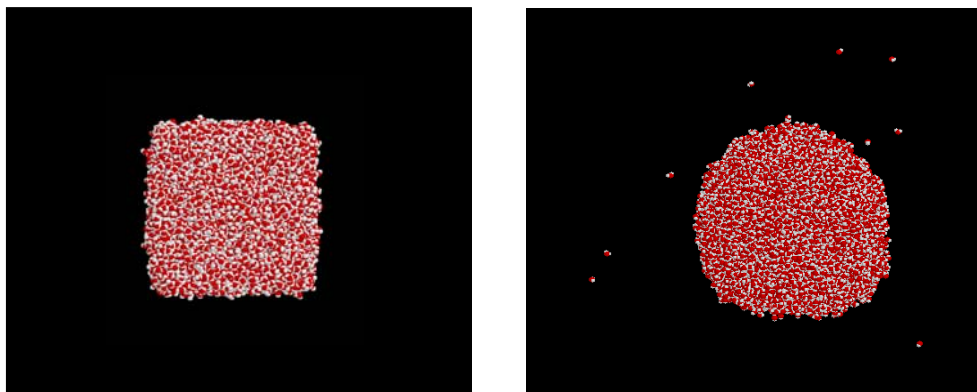
Rys.3.2.5. Zmiany kształtu kropli wody w próżni bez promienia obcięcia:  $t=0$ ,  $8$  i  $13\text{ps}$ .

Głębsze zrozumienie efektów obserwowanych w przeprowadzonej symulacji wymaga osobnego studium. Z punktu widzenia projektu nie było to jednak bardziej istotne, niż proces mieszania się cieczy, kluczowy dla zaproponowanej techniki wytwarzania materiału. Niewątpliwie blisko umieszczone krople wpływają na siebie, nie wykazują

jednak efektu zlewania się, ani nie intensyfikują parowania. Wręcz przeciwnie zauważono, że mimo silnego przyciągania między molekułami sąsiednich kropli, w czasie przeprowadzanych obliczeń nie wystąpiło parowanie; kropla jest stabilną strukturą. Nie wpłynęło też na wyniki symulacji zmniejszenie promienia obcięcia oddziaływań.

Przeprowadzone testy kropli wody o modelu TIPS2 pokazały, że uwzględnienie oddziaływań elektrostatycznych w modelu wywołuje klasteryzację molekuł charakterystyczną dla wody i ważną z punktu widzenia efektów mieszania cieczy. W kolejnym kroku zbadano zachowanie się kropli złożonej z dużo większej liczby takich polarnych molekuł wody. Umieszczono tym razem 10648 cząstek w układzie sześciennym wewnątrz komórki obliczeniowej o boku długości 20nm. Przyjęto promień obcięcia oddziaływań liczony w algorytmie programu i równy 2,31nm. Przewidywana średnica kropli wody przy standardowych odległościach między molekułami w temperaturze 300K, wynosiła 8,47nm. Przez pierwsze dwie pikosekundy skalowano prędkości molekuł tak, aby osiągnąć stan równowagi. W trakcie obliczeń okazało się konieczne sekwencyjne skalowanie temperatury układu co 5 pikosekund, aby ustabilizować temperaturę, która wzrastała monotonicznie. Przy tak dużej ilości molekuł proces gromadzenia się błędów numerycznych często powoduje wzrost temperatury, który niweluje się różnymi sposobami m.in. stosowaniem termostatów w czasie trwania całej symulacji. Proces skalowania wektorów prędkości, którym się posłużono, nie wpływa znacząco na charakter zmian w układzie molekuł. Pozwala jednak zachować wartość temperatury, której wzrost istotnie wpływa na układ molekuł.

W przeprowadzonej symulacji początkowy kształt sześciangu zmienił się w kulisty, analogicznie do testu wykonanego dla tysiąca molekuł (rys.3.2.6). Czas potrzebny do uformowania kulistej kropli był tym razem dwukrotnie dłuższy. Biorąc pod uwagę, że średnica dużej kropli jest ponad dwukrotnie większa niż poprzednio i wynosi ok. 8,47nm, można sądzić, że czas potrzebny dla zmiany kształtu jest proporcjonalny do długości promienia. Jednocześnie z kształtowaniem się kulistej kropli obserwowano parowanie cząsteczek wody. Zjawisko to było dużo intensywniejsze niż dla małej kropli ze względu na większą powierzchnię zewnętrzną. Nie spowodowało ono jednak rozpadu struktury, która przez cały czas była spoista.



Rys.3.2.6. Formowanie się kropli wody w próżni: 10648 molekuł,  $t = 0$  i 16ps.

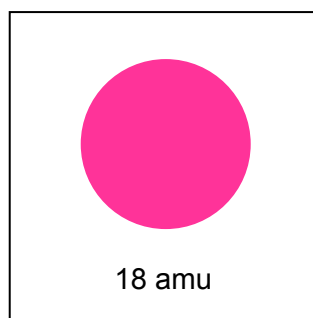
Opierając się na wynikach symulacji przeprowadzonych dla kropli wody w próżni zdecydowano się w dalszej części prac korzystać z modelu TIPS2. Model ten dzięki dipolarności uwzględnia silne oddziaływania elektrostatyczne, charakterystyczne dla prawdziwej molekule wody. Uproszczone modele nie uwzględniające tej cechy, nie gwarantowały, że molekule wody będą dostatecznie silnie ze sobą oddziaływać w kontakcie z olejem. Jednocześnie model TIPS2 okazał się dostatecznie prosty w swej strukturze, aby symulacje przeprowadzane z jego wykorzystaniem, były w zasięgu realnego czasu obliczeń.

### 3.3. Modelowanie emulsji.

Zjawisko separacji cieczy jest badane w wielu kontekstach [18,51,70]. Wiedza o mechanizmach rozdzielania się cieczy daje potencjalną możliwość manipulowania nimi w taki sposób, aby na poziomie mikro- i mezoskalowym otrzymywać pożądaną strukturę faz. Jednym z najczęściej wykorzystywanych mechanizmów pozwalających zmieniać strukturę emulsji jest rozbijanie kropeł (np. w celu łatwiejszego przyswajania leków), bądź ich konsolidacja. Techniki polegające na rozpraszaniu emulsji i ponownej koagulacji mają zastosowanie także w przemyśle spożywczym.

Emulsja modelowana w niniejszej pracy składa się z dwóch faz: oleju i wody. Modelowanie takiej struktury na poziomie molekularnym polega na takim określeniu oddziaływań międzycząsteczkowych, aby ww. ciecze nie mieszały się (przypadek cieczy prostych omówiono w rozdz.3.1). Przyjęto, że molekule wody jest opisana modelem TIPS2. Molekule oleju w porównaniu z wodą są bardzo słabo spolaryzowane [28]. Tworzą

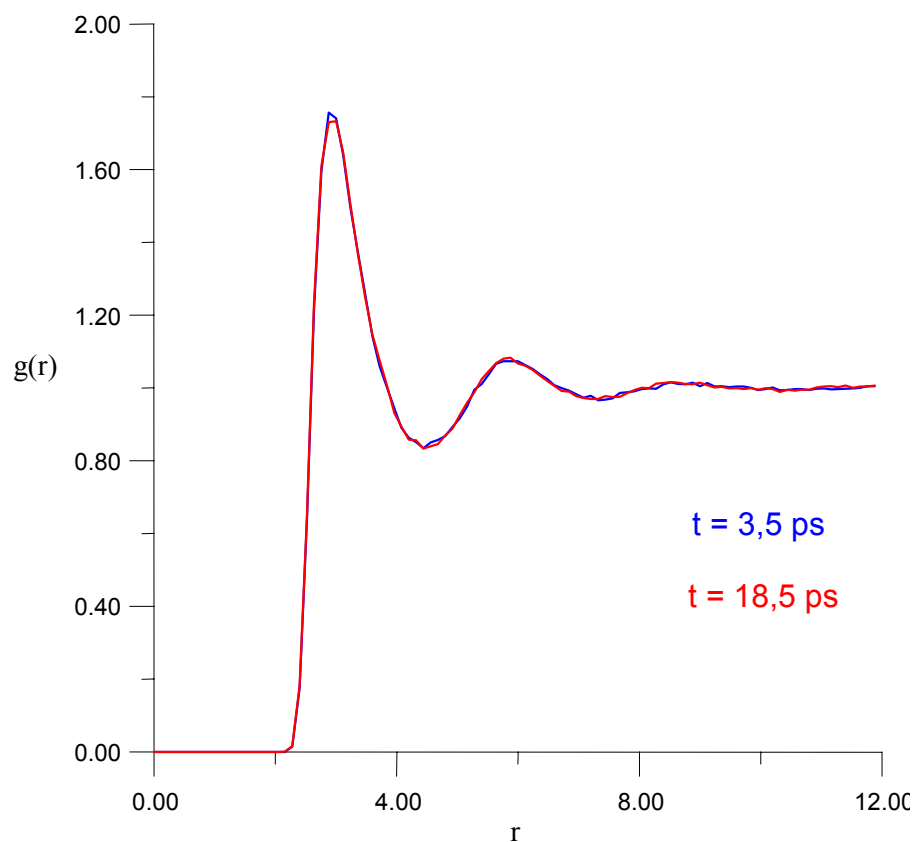
one długie łańcuchy atomów, których ścisłe odwzorowanie w modelu molekularnym jest zbyt skomplikowane, aby taki model zadowalająco służył do obliczeń numerycznych układów większych niż złożonych z kilku molekuł. W rozpatrywanym procesie osadzania istotne jest, aby fazy emulsji nie mieszały się. Przyjęto więc, podobnie jak w przypadku wody, zasadę najprostszej reprezentacji. Dla niespolaryzowanego oleju posłużono się modelem cieczy prostej. Wybrany model atomowy oddziałuje tylko za pomocą sił van der Waalsa, których parametry są wzorowane na modelu uproszczonym wody (rys.3.3.1).



Rys.3.3.1. Uproszczony model oleju.

Założono, że olej będzie oddziaływał dziesięciokrotnie słabiej niż woda; parametry potencjału Lennarda-Jonesa wynoszą tutaj:  $\sigma = 3.2407$ , zaś głębokość jamy potencjału  $\epsilon = 0.051799$ . Przyjęcie początkowo tak słabych oddziaływań miało zapewnić niemieszanie oleju z wodą. W dalszych symulacjach zmieniano siłę tych oddziaływań do poziomu  $\epsilon = 2$  stwierdzając, że zwiększanie sił oddziaływania w takim zakresie nie wpływa na proces mieszania się cieczy.

Badając model prosty posłużono się funkcją RDF, opisującą charakterystykę rozkładu przestrzennego molekuł w objętości. Aby określić przebieg funkcji RDF w chwili czasu  $t$ , wykonano obliczenia dla komórki wypełnionej 1000-em atomów modelowanego oleju w pobliżu punktu potrójnego dla oleju silikonowego. Po czasie jednej pikosekundy od dojścia układu do stanu równowagi rozpoczęto sekwencyjne obliczanie wartości funkcji. Ze względu na sposób obliczania RDF, jej statystyczne zmiany w czasie można zaniedbać [61]. Dla zbadania charakterystyki rozkładu cząsteczek nie jest bowiem istotne, w której konkretnie chwili czasu wykreślamy przebieg zmienności funkcji, który nam tę strukturę opisuje.



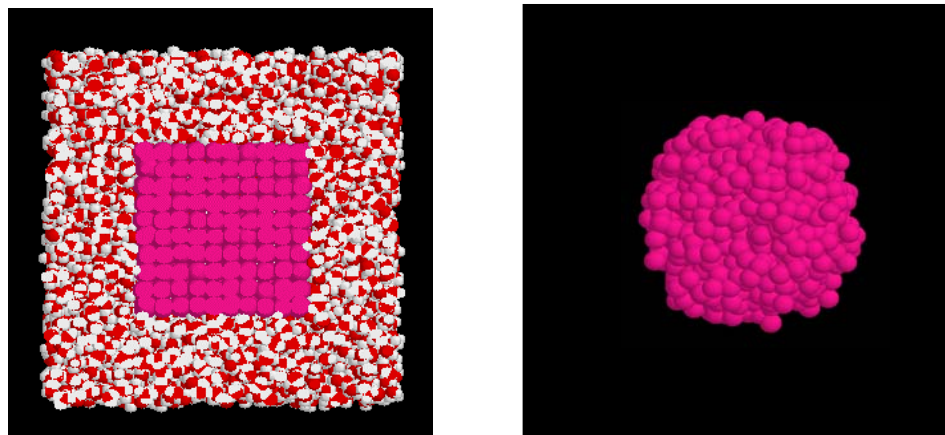
Rys.3.3.2. Przebieg zmienności funkcji RDF dla temperatury 199K i ciśnienia 1Bar w chwilach:  $t = 3,5\text{ps}$  oraz  $t = 18,5\text{ps}$ . Odległości  $r$  między molekułami oleju były sczytywane co 20 kroków czasowych, czyli  $0,01\text{ ps}$  przez okres  $2,5\text{ ps}$ . Na podstawie tych danych obliczona została funkcja prawdopodobieństwa  $g(r)$ .

Wykres z rys.3.3.2 prezentuje wyniki przeprowadzonych obliczeń dla dwu wybranych chwil  $t = 3,5\text{ps}$  i  $t = 18,5\text{ps}$ . Jak łatwo zauważyć, linie obu wykresów prawie się pokrywają, co oznacza, że substancja w czasie prowadzonych obliczeń nie zmieniła swego charakteru. Wykreślona funkcja ma trzy słabnące maksima, odpowiadające odległościom między molekułami wynoszącymi odpowiednio  $r = \sigma$ ,  $2\sigma$ ,  $3\sigma$ . Jest to charakterystyczna cecha przebiegu funkcji RDF dla cieczy prostych w pobliżu punktu potrójnego. Istnienie trzech maksimów oznacza, że modelowana substancja jest cieczą. Przedstawiona metoda badania funkcji RDF dla cieczy prostych jest pierwszym etapem sprawdzania modelu, dającym wyobrażenie o postaci modelowanej substancji. W przypadku oleju wyznaczona funkcja RDF pokazuje, że opisany, jednoatomowy model ma charakterystyczną strukturę cieczy. Kolejnym etapem badania było wyznaczenie wybranych właściwości fizycznych, jakie wykazywała substancja opisana zaproponowanym modelem. Pierwszą badaną cechą



oleju była temperatura zamarzania. Wykonując symulacje zamarzania kropli oleju w próżni określono, że model jednoatomowy, o podanych wyżej oddziaływaniach molekularnych, ma temperaturę zamarzania w granicy 190K. Jest to poziom charakterystyczny dla niektórych olejów roślinnych i silikonowych [12]. Następną cechą cieczy badaną w testach była lepkość. Badanie lepkości cieczy wykonane metodą opisaną w rozdz. 2.5. nie dało zadowalających rezultatów. Należy pamiętać, że większość olejów ma postać długiego łańcucha złożonego z wielu dziesiątek, a nawet setek atomów. Taka struktura na poziomie molekularnym musi wpływać na poziom lepkości cieczy. Upraszczając w modelu atomową postać oleju i zaniedbując te cechy, wpływamy na wartość lepkości. Niemniej jednak w badanym procesie istotną rolę odgrywa niemieszanie oleju z wodą. Lepkość modelowanego oleju może mieć wpływ jedynie na tempo separacji cieczy.

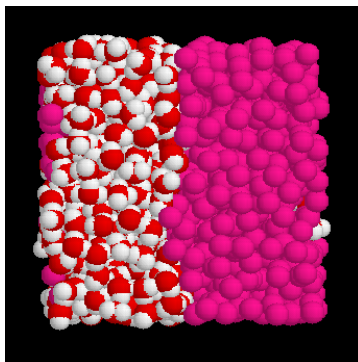
W następnym kroku zbadano zasadnicze z punktu widzenia procesu emulsyfikacji, wzajemne oddziaływania modelowanego oleju i przyjętego polarnego modelu wody. W kolejnych symulacjach testowych sprawdzano, czy modelowane ciecze mieszają się. Na początku wykonano test zachowania się kropli oleju w wodzie. W centrum sześciennego komórki obliczeniowej o boku długości 6,2nm znajdowało się 1000 atomów modelowanego oleju w początkowo sześciennym kształcie. Otoczono je 7-ma tysiącami molekuł wody, jak pokazano na rys.3.3.3. Podobnie jak w poprzednich symulacjach skalowano wektory prędkości przez jedną pikosekundę osiągając stan równowagi termodynamicznej dla temperatury 300K i ciśnienia 1Bar. Przyjęcie takich parametrów fizycznych dla układu było podyktowane stworzeniem warunków jak najbliższych rzeczywistym warunkom, w jakich przeprowadzane były eksperymenty na emulsjach w laboratorium [9]. Przeprowadzone obliczenia pokazały, że kropla oleju modelowana cieczą prostą nie miesza się z wodą. W czasie 13-tu pikosekund procesu zmieniła ona kształt z sześciennego na kulisty, zaś struktura kropli pozostała zwarta do końca obliczeń, czyli 40 pikosekund procesu. Stabilne rozdzielenie cieczy, obserwowane w tej symulacji, wynika z silnych oddziaływań elektrostatycznych między molekułami wody. Cząsteczki wody dążąc do otoczenia się innymi polarnymi cząsteczkami "wypychają" niepolarne atomy oleju z zajmowanej objętości. Dążąc do minimalizacji energii woda tworzy układ o trwałej strukturze, dopóki nie zmienią go dostatecznie duże siły zewnętrzne.



Rys.3.3.3. Tworzenie się kropli oleju w wodzie (od lewej):  $t=0$  i  $t=13\text{ps}$  (po prawej molekuly wody są niewidoczne).

Wiedząc, że nanoemulsja złożona z kropli oleju w wodzie opisana zaproponowanym modelem zachowuje się w sposób stabilny postanowiono sprawdzić, czy rozdzielenie cieczy będzie występowało w innych geometrycznie przypadkach zetknięcia faz. Najprostszym przypadkiem, który zbadano jako pierwszy było periodycznie nieskończone zetknięcie cieczy wzdłuż płaszczyzny. Badanie oddziaływania między nieskończonymi płaszczyznami miało odpowiedzieć na pytanie, czy zakrzywienie powierzchni styku faz oraz grubość warstw cieczy (czyli inaczej liczba oddziałujących atomów) wpływa na proces mieszania. Zaproponowany test polegał na symulacji warstw oleju i wody, które dzięki periodycznym warunkom brzegowym można uznać za nieskończone. Warstwy cieczy w początkowej fazie obliczeń stykały się płaszczyznowo w połowie zajmowanej objętości (rys.3.3.4). Obie warstwy miały tę samą grubość wynoszącą  $1,55\text{nm}$ . Temperatura i ciśnienie układu były identyczne jak w poprzednim teście kropli oleju w wodzie. Stwierdzono, że podczas symulacji trwającej  $40\text{ps}$ , ciecze nie mieszały się, tworząc rozdzielone warstwy. Płaszczyzna styku ulegała niewielkim deformacjom, związanym z lokalnymi gradientami sił w układzie molekuł; nie wpłynęło to jednak na stabilność struktury faz cieczy. Pamiętając o periodycznych warunkach brzegowych w każdym kierunku układu, można było sądzić, że niewielka stosunkowo warstwa oleju nie wystarczy do stabilnego rozdziału między sąsiednimi fazami wody, które w liczonym układzie tworzą nieskończone, naprzemienne z olejem warstwy. Mimo silnych oddziaływań polarnych wody olej utrzymywał stan równowagi nie dopuszczając do

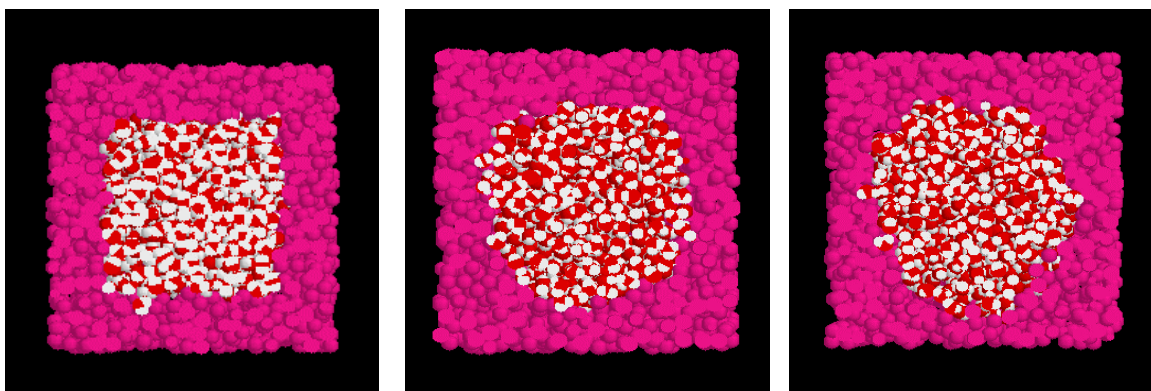
połączenia między warstwami wody, a co za tym idzie do wymieszania się cieczy, bądź stworzenia przez wodę jakiejś innej struktury w obrębie komórki obliczeniowej.



Rys.3.3.4. Niemieszające się warstwy oleju i wody:  $t = 40\text{ps}$ .

Kolejnym testem wzajemnych oddziaływań cieczy było badanie zachowania się kropli wody w oleju (rys.3.3.5). Opierając się na stabilności warstw cieczy w poprzednim teście, wodę otoczono cieńszą warstwą oleju niż w analogicznej symulacji kropli oleju w wodzie. Ograniczono w ten sposób czas wykonywanych obliczeń bez szkody dla ich rezultatu. W początkowej fazie 1000 molekuł wody ułożonych centralnie w komórce obliczeniowej, otoczono 4832-ma molekułami oleju. Temperatura i ciśnienie w stanie równowagi były jak poprzednio na poziomie 300K i 1Bar.

W trakcie przeprowadzanych obliczeń początkowo sześcienny kształt kropli wody ulegał zmianom. Po 13-tu pikosekundach kropla osiągnęła kształt kulisty, podobnie jak poprzednio symulowana kropla oleju w wodzie. W ciągu kolejnych 10-ciu pikosekund kształt kropli ulegał odkształceniom pod wpływem silnych oddziaływań elektrostatycznych. W badanym przypadku powierzchnie sąsiednich periodycznie kropel były oddzielone warstwą oleju o minimalnej grubości ok. 3,48nm. Odległość ta okazała się dostatecznie mała, aby przyciąganie spolaryzowanych molekuł wody powodowało rozciąganie kropli w kierunkach środków ścian komórki, gdzie warstwa oleju jest najcieńsza. Porównując wyniki tej symulacji zachowania się kropli oleju w wodzie widzimy, że kształt kropli oleju był o wiele bardziej stabilny niż kropli wody.



Rys.3.3.5. Tworzenie się kropli wody w oleju:  $t = 0, 13$  i  $24$  ps.

Zjawisko większej niestabilności emulsji złożonej z kropli wody w oleju było obserwowane eksperymentalnie [33]. Krople wody w emulsji dzięki daleko-zasięgowym oddziaływaniom molekularnym, dążą do połączenia się, tworząc większe kompleksy. W emulsji odwrotnej - oleju w wodzie - oddziaływania elektrostatyczne wody nie zaburzają istniejącej struktury. Aby przeciwdziałać koagulacji kropeł emulsji używa się powierzchniowo czynnych stabilizatorów, do których należą np. surfaktanty - mydła, czy guma arabska, używane w przemyśle chemicznym i spożywczym [18].

Pokazane wyżej wyniki świadczą, że emulsja złożona z nanometrowych kropli wody w oleju jest podobnie niestabilna jak emulsje większego wymiaru [70,74]. W procesie powstawania nanomateriału stałość struktury matrycy emulsyjnej jest bardzo istotna. Zatem, również na poziomie nanometrów, bezpieczniejszą strukturę wyjściową dla materiału stworzy emulsja złożona z kropli oleju w wodzie.

Opierając się na wynikach przedstawionych testów można zauważyć, że przyjęty model emulsji złożonej z kropli oleju w wodzie, choć znacząco uproszczony, tworzy stabilne struktury w skali nanometrów. Można się spodziewać, że symulacje tego modelu w o wiele większej skali, dla większej liczby molekuł, będą również prawidłowo modelowały zjawisko rozdzielania cieczy. W symulacjach małych układów molekuł mamy do czynienia z większymi fluktuacjami statystycznymi niż w przypadku dużych układów cząstek. Stabilne zachowanie się modelu emulsji w symulacjach tysięcy atomów pokazuje, że założenia w modelu cieczy są wystarczające, aby opisywał on prawidłowo proces emulsyfikacji również w większym wymiarze.

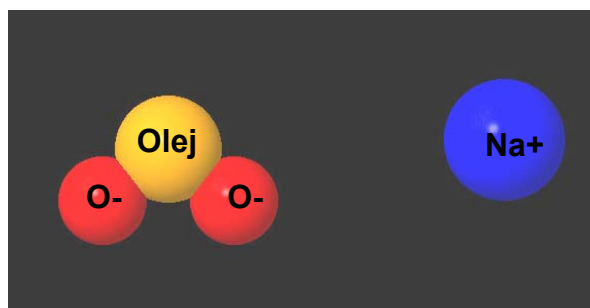
## 4. Modelowanie warstwy cieczy między fazami emulsji

Celem pracy było znalezienie modelu molekularnego substancji, która osiada między fazami emulsji złożonej z oleju i wody. Korzystając z metody Dynamiki Molekularnej, poszukiwano substancji, której postać atomowa i oddziaływania z fazami emulsji spowodują, że osadzi się ona pomiędzy olejem i wodą. Posłużono się wiedzą o cieczach mających takie właściwości, do których należą surfaktanty. Surfaktanty (min. mydła), to substancje powierzchniowo czynne, których podstawową właściwością jest jednoczesne łączenie się z polarnymi i niepolarnymi cieczami [28]. Wykorzystując tę właściwość można efektywnie mieszać ciecze w wielu procesach technologicznych. Stosując surfaktanty można też tworzyć stabilne, drobne emulsje, w których wielkość kropeł zależy od stężenia i rodzaju substancji rozpraszającej (surfaktantu, lub innej substancji działającej podobnie).

Własności fizyczne surfaktantów wynikają z dualnej budowy molekularnej. Klasyczna molekula mydła składa się z olejopodobnego, niespolaryzowanego łańcucha zakończonego częścią zjonizowaną, o ładunku ujemnym. Oprócz tego w skład molekuly wchodzi dodatni kation, który uwalnia się w momencie wymieszania surfaktantu z cieczą (rys.4.1.1). Taka budowa atomowa ma tę właściwość, że część zjonizowana molekuly łączy się ze spolaryzowanymi - hydrofilowymi cieczami, np. wodą, zaś olejopodobna przyciągana jest przez niespolaryzowane ciecze hydrofobowe, takie jak olej. W naturalny, wynikający ze struktury molekularnej sposób, surfaktant dodany do emulsji olejowo-wodnej osiada monowarstwą między fazami cieczy, "przyczepiając się" jedną częścią łańcucha molekularnego do wody, zaś drugą do oleju.

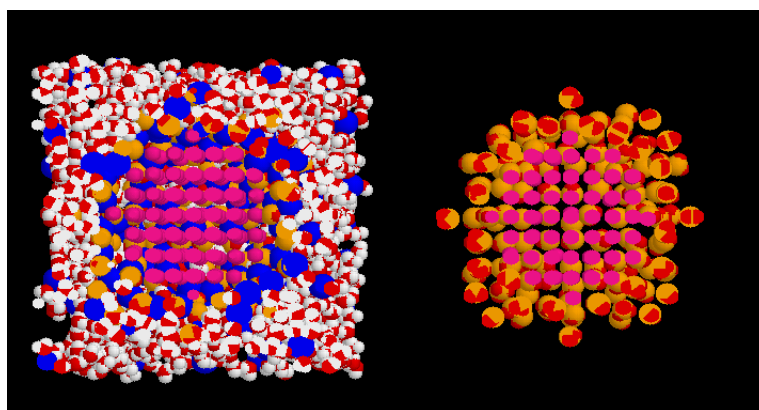
Biorąc pod uwagę wymienione właściwości surfaktantu model cieczy, tworzącej warstwę pomiędzy fazami emulsji, oparto na jego budowie molekularnej. W modelu tym zjonizowana część molekuly jest wzorowana na modelu molekularnym wody. Oddziaływania elektrostatyczne oraz van der Waalsa atomów tlenu są takie same jak dla modelu TIPS2. Umieszczone w nich ładunki elektryczne mają wartość ujemną co do bezwzględnej wartości równą dodatnim ładunkom umieszczonym w atomach tlenu w molekuły wody. Dzięki takiej budowie zjonizowana część surfaktantu powinna być silnie przyciągana przez spolaryzowane molekuly wody. Podobnie postąpiono z częścią niespolaryzowaną surfaktantu. Olejowy łańcuch molekularny zastąpiono wzorowanym na

uproszczonym oleju jednoatomowym modelem, którego masa wynosi 180 amu. Parametry oddziaływań van der Waalsa dla tych "atomów" są identyczne z parametrami określonymi dla modelu oleju. Oprócz tego w skład molekuly surfaktantu wchodzi dodatni kation sodowy. Umieszczony w jego centrum ładunek elektryczny zubożetnia elektrycznie całą molekulę surfaktantu. Masa kationu wynosi 23 amu. Kation sodowy obok oddziaływań elektrostatycznych oddziałuje z innymi atomami siłami van der Waalsa. Parametry tych oddziaływań są wzorowane na wartościach dla sodu i wynoszą:  $\epsilon = 0.95178$ ,  $\sigma = 3.2407$ .



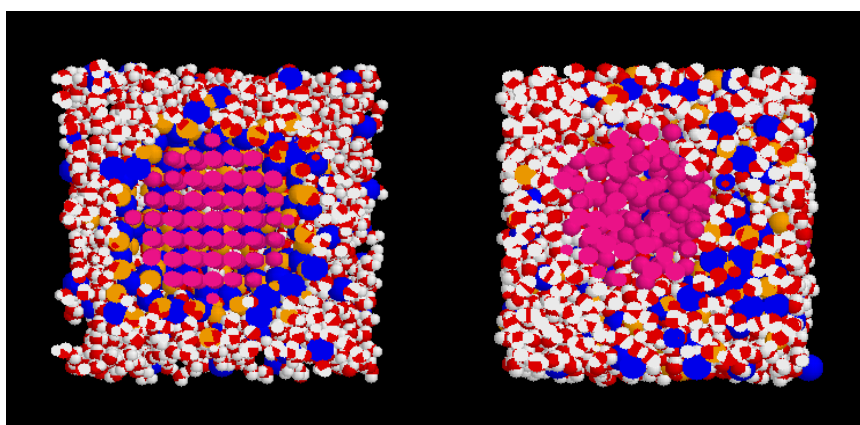
Rys. 4.1.1. Model uproszczonego surfaktantu.

Pierwszym testem opisanego modelu surfaktantu była symulacja, w której badano zachowanie się tego surfaktantu w monowarstwie na powierzchni kropli oleju w wodzie (rys.4.1.2). Chodziło o sprawdzenie, czy molekuly mydła pozostaną na powierzchni kropli oddzielając ją od wody. Aby tak się stało molekuly powinny przyjąć prawidłową orientację przestrzenną w stosunku do faz cieczy, tzn. zwrócić się częścią zjonizowaną w kierunku wody a olejową w stronę oleju. W przeprowadzanej symulacji w komórce obliczeniowej umieszczono centralnie kroplę składającą się z 257-iu atomów uproszczonego oleju; jej średnica wynosiła 2,48 nm. W chwili początkowej otaczała ją pojedyncza warstwa mydła złożona z 252-óch molekul, których orientacja w przestrzeni była przypadkowa. Obie substancje znajdowały się wewnątrz sześcianu wypełnionego 2614-toma molekulami wody wymieszanej z 252 dodatnimi jonami sodu, umieszczonymi losowo w fazie wody. Przyjęto standardową temperaturę układu wynoszącą 300K oraz ciśnienie 1Bar. Po dojściu do stanu równowagi i ustabilizowaniu temperatury układu na poziomie 300K, co trwało standardowo 2ps, rozpoczęto obserwację zachowania się warstwy mydła.

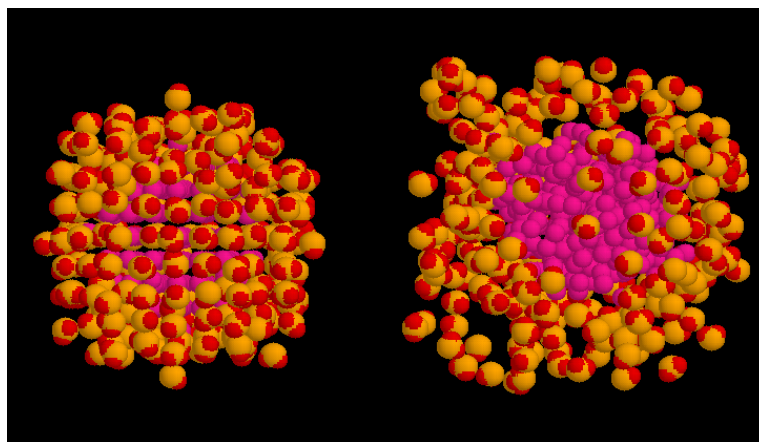


Rys.4.1.2. Kropla oleju otoczona monowarstwą mydła w przekroju:  $t = 0$  ps. Z prawej widoczne tylko molekuly oleju i mydła bez jonów sodu i wody.

Pierwsze symptomy destabilizacji struktury pojawiły się już po kilkunastu pikosekundach, kiedy rozpoczął się proces rozpuszczania mydła. Zjonizowane, ujemnie molekuly mydła łącząc się z wodą przemieszczały się z powierzchni kropli oleju do fazy wodnej. Proces wypłukiwania mydła z powierzchni kropli trwał niemal do końca trwającej 150 ps symulacji. W 123-ciej pikosekundzie procesu mydło było już całkowicie wymieszane z wodą. Wypłukanie warstwy mydła doprowadziło do kontaktu faz emulsji, jednak olej tworzący od początku zwartą krople wyraźnie separował się od wody. Kształt kropli oleju jest tu mniej stabilny niż przy symulacji oleju w wodzie, co należy przypisać przemieszczeniom molekuł mydła w wyniku oddziaływań elektrostatycznych wody i mydła.

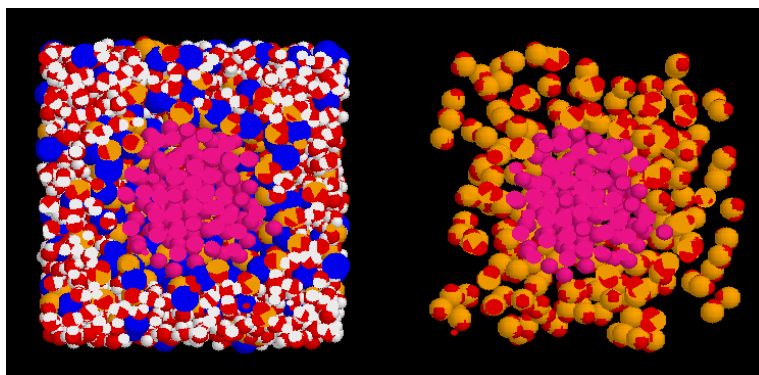


Rys.4.1.3a. Obraz przekroju kropli na początku i na końcu symulacji; od lewej:  $t = 0$  i  $t = 123$  ps.



Rys.4.1.3b. Obraz kropli oleju i warstwy mydła na początku i na końcu symulacji (molekuły wody i jony sodu niewidoczne).

Powyższa symulacja pokazała, że pojedyncza warstwa mydła modelowana w opisany sposób ulega rozpuszczeniu w wodzie (rys.4.1.3a,b) nie tworząc stałej struktury, charakterystycznej dla surfaktantów. Próbowano jeszcze zmniejszyć wypłukiwanie mydła zwiększając dwukrotnie grubość jego warstwy zwiększając jednocześnie liczbę molekuł wody (do 2345-u).

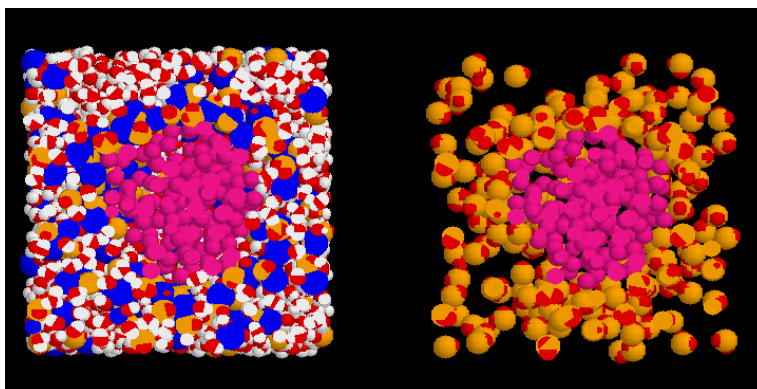


Rys. 4.1.4. Początkowy stan kropli oleju otoczonego warstwą molekuł mydła w przekroju:  $t = 0$ ; z prawej molekuły wody i sodu niewidoczne.

Przeprowadzone obliczenia pokazały, że nie ustabilizowało to warstwy mydła na powierzchni oleju. Molekuły mydła w dalszym ciągu przemieszczały się z powierzchni kropli w kierunku fazy wodnej. Już po 40-tu pikosekundach fazy emulsji zaczęły się stykać (rys.4.1.5). Stan ten nie zmienił się do końca symulacji trwającej 100ps. Biorąc pod uwagę fakt, że w przeprowadzonych symulacjach olej i woda nie mieszały się należy stwierdzić, że przyjęty model emulsji po raz kolejny okazał się prawidłowy. Widać jednocześnie, że



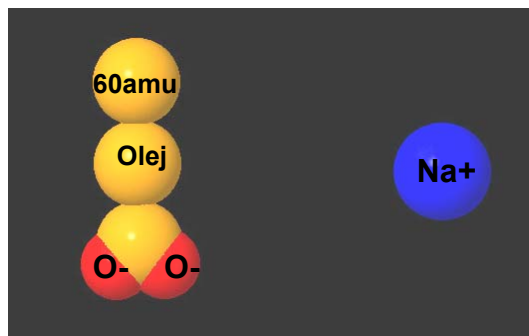
wprowadzenie molekuł mydła destabilizuje kształt kropli, która w analogicznych symulacjach bez surfaktantu zachowywała kulisty kształt. Jest to prostą konsekwencją dużej dynamiki procesu rozpuszczania się mydła w wodzie, a także tym, że kropla składa się z niedużej liczby atomów, będąc bardziej podatna na fluktuacje.



Rys.4.1.5. Obraz przekroju kropli oleju po 40-tu ps. Mydło wypłukuje się z powierzchni oleju. Z prawej molekuły wody i sodu niewidoczne.

W przeprowadzonych obliczeniach nie zauważono charakterystycznego skierowania molekuł mydła stroną olejową w kierunku oleju. Zjonizowane części molekuły mydła tak silnie oddziaływały z molekułami wody, również tymi oddalonymi od powierzchni styku faz, że słabe oddziaływania van der Waalsa między atomami oleju i częścią olejową w mydle stawały się pomijalne, nie mogąc związać molekuł mydła na powierzchni kropli.

Analizując przedstawione wyniki symulacji uznano, że użyty model surfaktantu jest zbyt uproszczony, a zatem niewystarczający, aby prawidłowo opisać zachowanie się substancji. Molekuła mydła zbyt słabo oddziaływała z olejem nie tworząc warstwy między fazami cieczy. Biorąc pod uwagę siłę oddziaływań elektrostatycznych jonów mydła z wodą oraz rzeczywistą budowę molekuły surfaktantu, zmieniono model tej molekuły tak, aby zwiększyć siłę oddziaływań między fazą oleju i olejową częścią surfaktantu. Zmiana ta polegała na wydłużeniu molekuły w części hydrofobowej. Jeden atom oleju w modelu mydła zastąpiono łańcuchem trzech identycznych atomów, których ciężar atomowy jest sumarycznie równy 180 amu (rys.4.1.6.). Parametry oddziaływań międzyatomowych pozostały takie same.



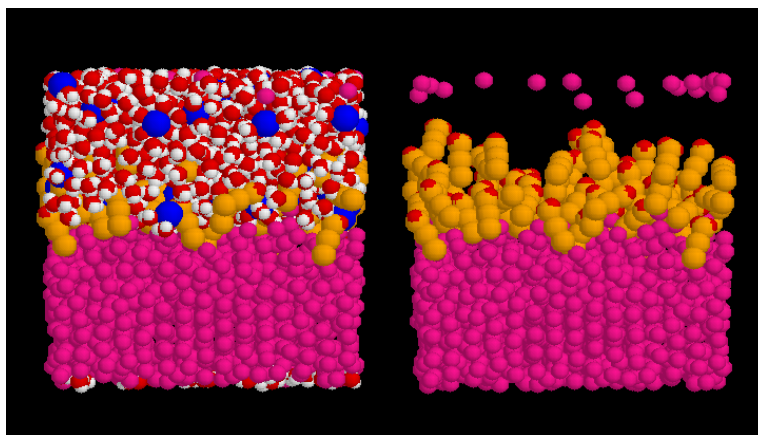
Rys.4.1.6. Model surfaktantu z wydłużoną częścią olejową.

Wydłużenie łańcucha olejowego upodabnia model do rzeczywistej molekuly surfaktantu, którego część hydrofobowa zbudowana jest z długiego niespolaryzowanego łańcucha atomów. W nowym modelu oddziaływania między wydłużoną częścią olejową a olejem w emulsji są silniejsze, gdyż każdy z trzech atomów oddziałuje osobno zwiększając siłę oddziaływań oleju z całą molekułą. Molekuła z długim łańcuchem może, podobnie jak rzeczywista molekuła mydła, zanurzać część olejową w fazie oleju, a taka penetracja może wpłynąć stabilizująco na osiadanie molekuł mydła na powierzchni cieczy.

Pierwsza symulacja testująca nowy model surfaktantu sprawdzała jego zdolność do stabilnego osiadania na powierzchni styku faz emulsji. Ze względu na fakt, iż najistotniejsze oddziaływania między cieczami zachodzą w obrębie powierzchni styku faz emulsji oraz w najbliższych jej warstwach cieczy, w następnych symulacjach zdecydowano się na badanie tylko tego rejonu. Zakrzywioną powierzchnię kropli zastąpiono płaszczyzną. Taka symulacja styku faz jest wydajniejsza numerycznie, gdyż zamiast liczenia zachowania się molekuł w całej kropli, zwiększono obserwowaną liczbę cząstek w obszarze kontaktu faz. Przeprowadzone symulacje zachowania się kropli i warstwy oleju w wodzie pokazują, że zakrzywienie powierzchni styku faz nie wpływa na efekt rozdzielania cieczy. Jednocześnie stabilność procesów zachodzących na powierzchni kropli oleju zależy od jej wielkości, dlatego też, efekty zaobserwowane przy ograniczonej liczbie cząstek oleju powinny tym bardziej zachodzić dla pełnych kropeł w emulsji.

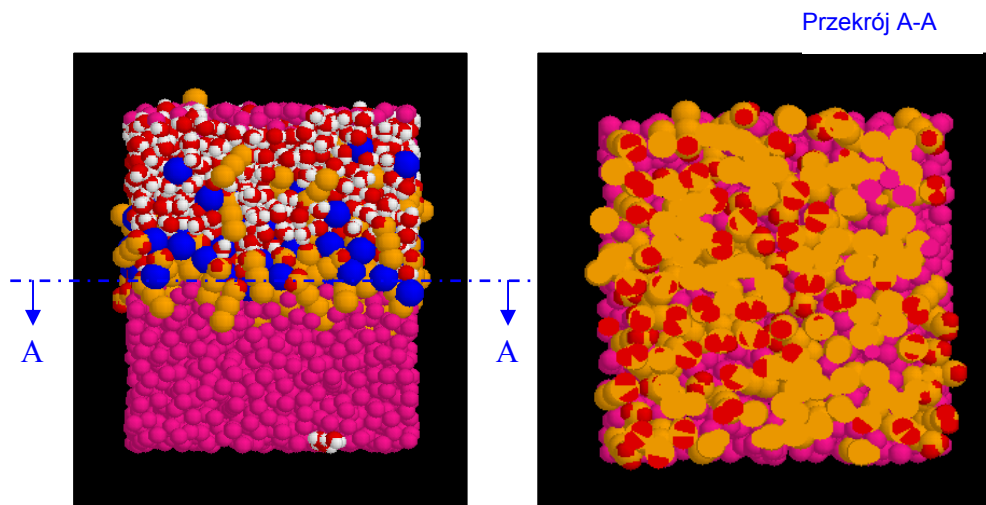
W komórce obliczeniowej umieszczono warstwy emulsji zawierające odpowiednio 1500 molekuł wody i 1575 molekuł oleju tak, że warstwy cieczy miały prawie identyczną grubość wynoszącą ok. 2nm. Molekuły mydła w liczbie 75-ciu, ułożono na powierzchni styku faz w pozycji poziomej tzn. tak, że oś molekuly zawierająca łańcuch

olejowy była równoległa do powierzchni styku faz. Dzięki takiemu ułożeniu, w początkowej fazie mydło nie mając wyróżnionej orientacji mogło poruszać się w kierunku obu graniczących z nim cieczy. Już w czasie potrzebnym na doprowadzenie układu do stanu równowagi termodynamicznej, molekuły surfaktantu zwróciły się olejowymi częściami do oleju, wystawiając zjonizowaną część w kierunku wody (rys.4.1.7). Jak pokazały poprzednio prezentowane symulacje emulsji, kluczowym czynnikiem wpływającym na osiadanie mydła na kroplach oleju były oddziaływania elektrostatyczne między jonami a wodą. Wydłużenie części olejowej wpłynęło na oddziaływania między mydłem i olejem. Tym razem większość molekuł wyraźnie skierowała hydrofobowe części łańcucha do oleju, osadzając je stabilnie wewnątrz warstwy cieczy. Zagłębienie olejowego łańcucha w fazie oleju nie pozwoliło na porwanie cząstek mydła silnym oddziaływaniami elektrostatycznym pochodzącym z warstw wody tak, jak to się działo w przypadku mydła z jednoatomowym łańcuchem. Zakotwiczone molekuły surfaktantu stworzyły w tej symulacji stabilną warstwę graniczną na styku faz emulsji.



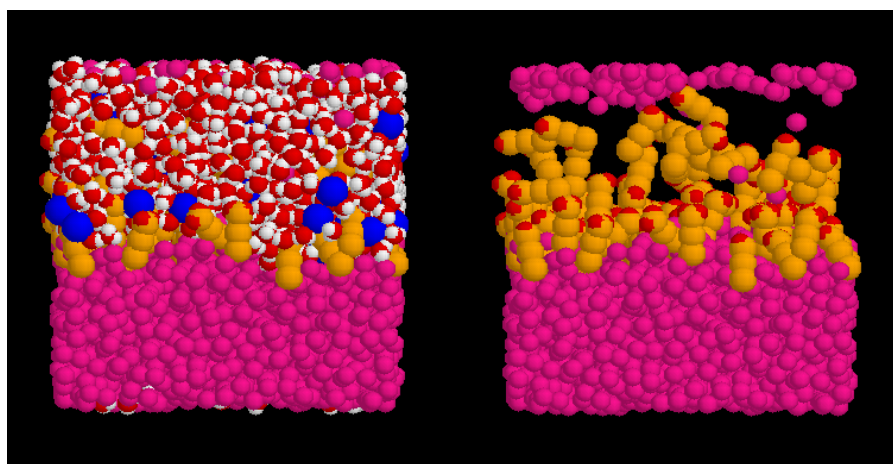
Rys.4.1.7. Warstwa mydła na powierzchni styku faz emulsji:  $t = 0$  ps. Z prawej molekuły wody i sodu niewidoczne.

Po 49-ci u pikosekundach procesu molekuły mydła wciąż stabilnie pokrywały powierzchnię styku faz, a ich olejowe wydłużone części wsunięte były głęboko w olej. Molekuły nie mieszczące się na tej powierzchni wymieszały się z wodą, przemieszczając się w kierunku sąsiedniej warstwy oleju.



Rys.4.1.8. Warstwa mydła na powierzchni styku faz w chwili  $t = 49$  ps. Z prawej - przekrój w pobliżu powierzchni styku faz pokryty molekułami mydła; woda i sól niewidoczne.

Opisana symulacja wykazała, że wydłużenie części olejowej mydła do trzech atomów umożliwia stworzenie stabilnego osadu na styku faz emulsji. Aby sprawdzić na ile stabilnie i szczelnie można pokryć warstwą mydła płaszczyznę styku faz wykonano obliczenie, w którym zwiększono liczbę molekuł surfaktantu do 196-ciu. W początkowym położeniu wypełniały one powierzchnię między olejem i wodą, które tworzyły warstwy identyczne jak w poprzednim obliczeniu.

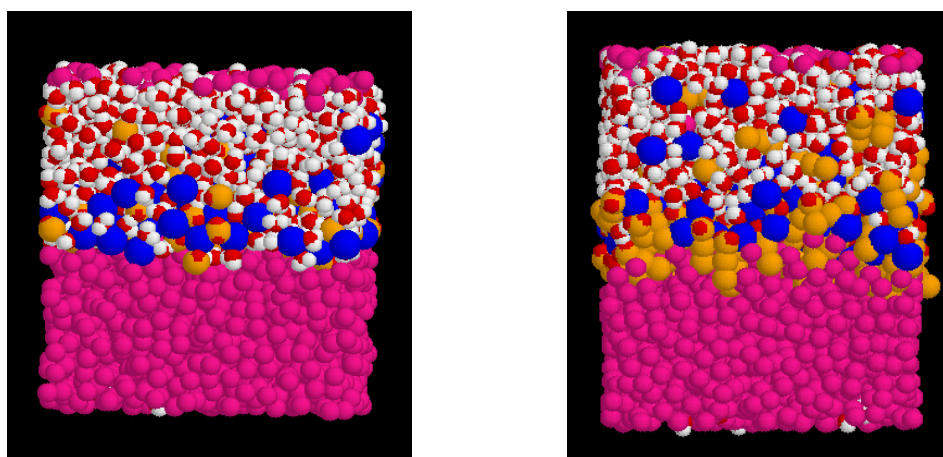


Rys.4.1.9. Warstwa mydła między olejem i wodą w czasie  $t = 54$  ps. Z prawej molekuly wody i kationy sodu niewidoczne.

Startowa orientacja molekuł mydła była zgodna z kierunkiem, jaki przybierały w początku poprzedniej symulacji; olejową częścią w stronę oleju, zjonizowaną w stronę

wody. Duże zagęszczenie molekuł w płaszczyźnie styku faz, a co za tym idzie bliskie sąsiedztwo jednakowo naładowanych jonów mydła, powodowało silne wypychanie nadmiaru substancji w stronę wody. Już w czasie dochodzenia układu do stanu równowagi termodynamicznej, nie mieszczące się na powierzchni mydło przesunęło się w fazę wody. Po okresie wymywania nadmiaru molekuł z powierzchni styku faz, między cieczami powstała stabilna warstwa surfaktantu, wypełniająca szczelnie tę powierzchnię (rys.4.1.9).

Symulacje wydłużonego modelu mydła pokazały, że stabilność warstwy osiadającej pomiędzy wodą i olejem zależy zasadniczo od długości łańcucha olejowego w modelu. Aby to ostatecznie sprawdzić przeprowadzono symulację porównawczą dla modelu mydła z krótkim łańcuchem. Podobnie, jak poprzednio w symulacji mydła z długim łańcuchem, mydło o krótkim łańcuchu ułożono na styku faz emulsji tak, aby część olejowa była skierowana w stronę warstwy oleju. Wszystkie parametry symulacji takie, jak temperatura, ciśnienie, liczba cząstek, były identyczne z warunkami w symulacji modelu z długim łańcuchem. Obliczenia pokazały, że w czasie 54-ech pikosekund procesu od osiągnięcia przez układ stanu równowagi, molekuły mydła przemieszczały się stopniowo w głąb fazy wodnej. Pod koniec symulacji widać wyraźne wypłukanie warstwy mydła z powierzchni oleju, który na tym etapie procesu prawie wszędzie styka się z wodą. W tym samym czasie model mydła o długim łańcuchu olejowym stworzył stabilną warstwę między cieczami emulsji (rys.4.1.10).



Rys.4.1.10. Porównanie symulacji dwóch modeli mydła:  $t = 54\text{ps}$ . Z lewej wypłukana warstwa mydła o krótkim łańcuchu olejowym; z prawej stabilna warstwa mydła o wydłużonym łańcuchu.

Na podstawie przeprowadzonych testów widać, że zastosowanie prostego, dwuczęściowego modelu surfaktantu pozwala na prawidłowy opis zachowania się tej cieczy w kontakcie z emulsją. Przedłużenie części olejowej w modelu mydła jest z punktu widzenia rzeczywistej, molekularnej postaci cząstki niewielkie, wystarcza jednak, aby tak zbudowane modele molekuł surfaktantu w kontakcie z emulsją zachowywały się w symulacjach zgodnie z obserwacjami makroskopowymi. Surfaktant, jako substancja osiadająca między fazami emulsji, może posłużyć jako model postaci molekularnej cieczy o poszukiwanych w pracy własnościach. Badając zjawisko tworzenia się warstwy stwierdzono, że o stabilności układu cieczy decyduje zrównoważenie sił elektrostatycznych między wodą i zjonizowaną częścią mydła a siłą oddziaływań van der Waalsa pomiędzy częścią olejową mydła i olejem w emulsji. Zrównoważenie sił uzyskano wprowadzając do prostego modelu mydła wydłużony łańcuch hydrofobowy. Budowa przestrzenna molekuly mydła, prowadząca do zdolności do zanurzania się w oleju, jak również odpowiednio zdefiniowane oddziaływania międzyatomowe, pozwoliły na stworzenie stabilnej monowarstwy między fazami emulsji.

## **5. Modelowanie warstwy substancji stałej na granicy faz emulsji.**

### **5.1. Symulacje kwarcu w emulsji**

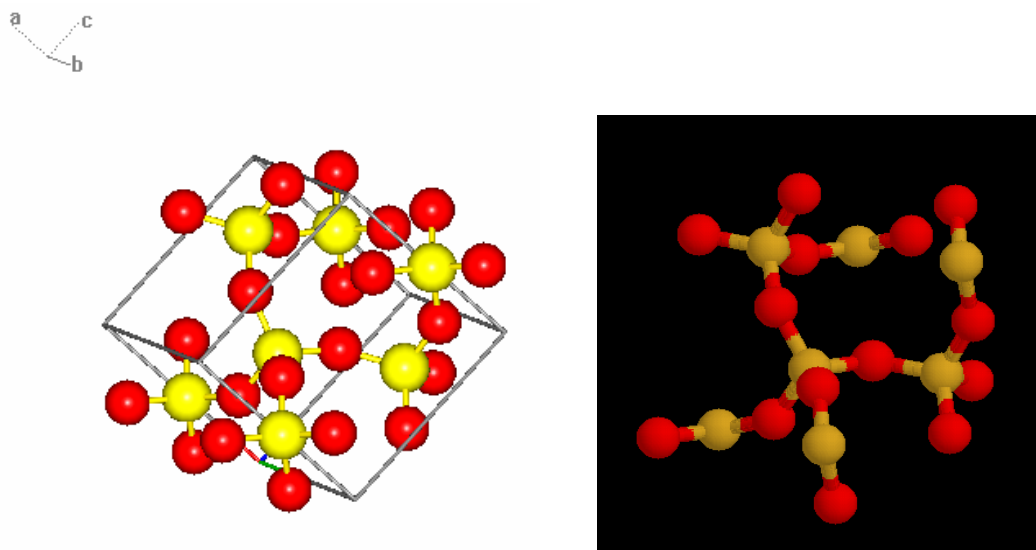
W poprzednim rozdziale pokazano model surfaktantu - cieczy osiadającej między olejem i wodą. Surfaktant może służyć jako przykład substancji o molekułach dwuskładnikowych, których jednoczesna hydrofobowość i hydrofilowość pozwala na stworzenie pożądanej struktury.

Inną możliwość otrzymania nanomateriału daje użycie do jego produkcji substancji stałej, która podobnie jak ciecz osiadzie na granicy faz emulsji. Poszukując odpowiedniej substancji jako pierwszy zbadano kwarc, z którego najczęściej budowane są nanokanały. Kwarc - $\text{SiO}_2$ - jest związkiem silnie spolaryzowanym, tworzącym krystaliczne struktury o interesujących właściwościach elektrostatycznych. Ze względu na ciągle postępującą miniaturyzację urządzeń prowadzi się badania kwarcu na poziomie mikro- i nanometrów w kontekstach takich, jak min. procesy wymiany ciepła [72], przepływu cieczy w kanałach

kwarcowych [48], wytrzymałości materiału na naprężenia czy badanie zjawiska piezoelektryczności [36].

Jednym z zaobserwowanych efektów, interesujących z punktu widzenia tworzenia się warstwy w emulsji, jest silne przyciąganie między ściankami kanału zbudowanego z kryształu kwarcu a przepływającą w nim wodą. Przyciąganie to staje się bardziej istotne wraz ze zmniejszaniem się przekroju kanału. Przyhamowanie przepływu obserwuje się już przy kanałach o średnicy rzędu mikrometrów, a na poziomie nanometrów następuje całkowite zablokowanie kanału. Stosuje się wtedy zwiększenie różnicy ciśnień wywołującej przepływ, czasem też dodawanie soli do wody, dzięki czemu obniża się napięcie powierzchniowe. Innym środkiem jest pokrywanie ścian kanału polimerami o dualnej budowie molekularnej, podobnej do budowy surfaktantów prezentowanych w poprzednim rozdziale.

W celu zbadania przydatności kwarcu w przedstawionym procesie powstawania warstwy granicznej w emulsji, w symulacjach numerycznych posłużono się fragmentem kryształu ze szczegółowo odwzorowaną postacią molekularną (rys.5.1.1).



5.1.1. Geometryczny rozkład atomów w kryształ kwarcu i fragment tej struktury przyjęty w obliczeniach, jako pojedynczy opitek.

Opitek kwarcu, jakim posłużono się w obliczeniach, składa się z siedmiu atomów krzemu i czternastu atomów tlenu. Jest to fragment kryształu kwarcu, który po powieleniu w odpowiedni sposób może utworzyć większe obiekty np. ścianę kanału. Ładunki

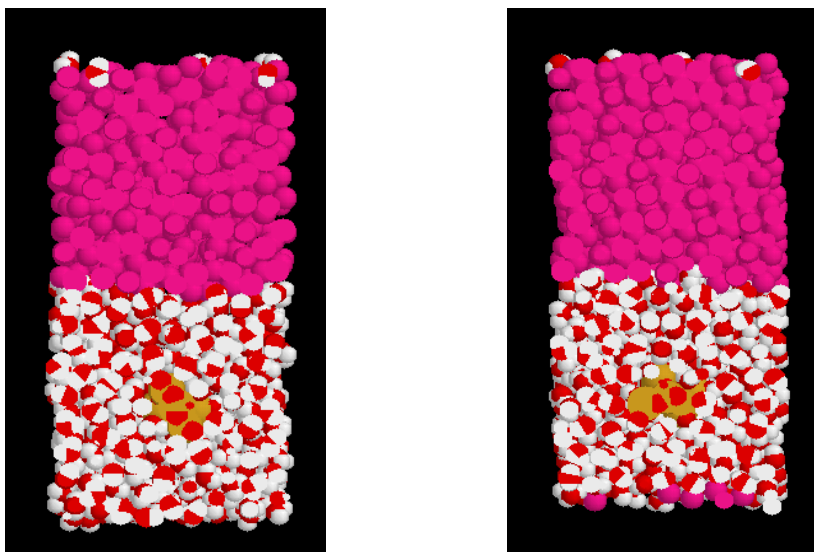
elektryczne w kwarcu umieszczone są w centrach atomów; ujemne w tlenach, dodatnie w krzemach. Tak modelowany kwarc oddziałuje elektrostatycznie ze spolaryzowaną wodą zgodnie z potencjałem Coulomba. Pojedynczy opiłek kwarcu jest bryłą sztywną, w której atomy nie zmieniają swych wzajemnych położeń, a przemieszczenia całości dokonują się dzięki sumarycznym siłom oddziaływań na poszczególne atomy. Do opisu oddziaływań van der Waals'a między molekułami emulsji i kwarcem posłużono się potencjałem *generic* (patrz rozdz.2.1).

Współczynniki potencjału wyliczono ze znanych modeli oddziaływań między tlenami w wodzie i oleju oraz jonami w kwarcu [2,61]. W początkowej fazie testów w obliczeniach oddziaływań van der Waals'a pominięto siły działające na atomy krzemu. Przypuszczano, że zachowanie się opiłków w wodzie będzie zależało przede wszystkim od sił elektrostatycznych z dipolarnymi molekułami wody, dlatego nieuwzględnienie oddziaływań van der Waals'a na krzem nie wpłynie na badany proces. Dla pozostałych atomów założono, że tleny w wodzie i w kwarcu oddziałują identycznie, zaś oddziaływania olej - tlen i olej - olej były zgodne z poprzednio przyjętym modelem oddziaływań w emulsji. W pierwszej symulacji umieszczono jeden opiłek kwarcu wewnątrz warstwy wody złożonej z 702-óch cząsteczek w odległości ok. 0,9 nm od warstwy oleju złożonej z 729-ciu molekuł. Ciecze tworzyły dwie stykające się warstwy o grubości ok.2,8 nm każda.

Układ osiągnął stan równowagi termodynamicznej dla temperatury 300K i ciśnienia atmosferycznego w czasie pierwszych pięciu pikosekund symulacji. Od tego momentu nie był termostatowany. Kolejne 151 ps obliczeń pokazały, że kwarc pozostaje w początkowej pozycji w wodzie zmieniając jedynie orientację i wykonując nieznaczne ruchy, które nie zbliżają go jednak do powierzchni oleju (rys.5.1.2). Takie zachowanie się kwarcu sugeruje, że elektrostatyczne oddziaływania między kryształkiem a wodą są na tyle silne, że krótko-zasięgowe siły van der Waalsa nie odgrywają w symulowanej sytuacji prawie żadnej roli. Można powiedzieć, w pewnym uproszczeniu, że woda "przykleja się" do spolaryzowanej struktury kryształu nie pozwalając jej na swobodne przemieszczenia. Na wyraźną dominację daleko-zasięgowych, elektrostatycznych oddziaływań między wodą i kwarcem w symulacji nie wpłynęły kolejne zmiany parametrów potencjału oddziaływań van der Waals'a, które wprowadzono dla zwiększenia przyciągania między olejem i kwarcem. Przesunięcie kwarcu w kierunku powierzchni kontaktu faz również nie zmieniło charakteru



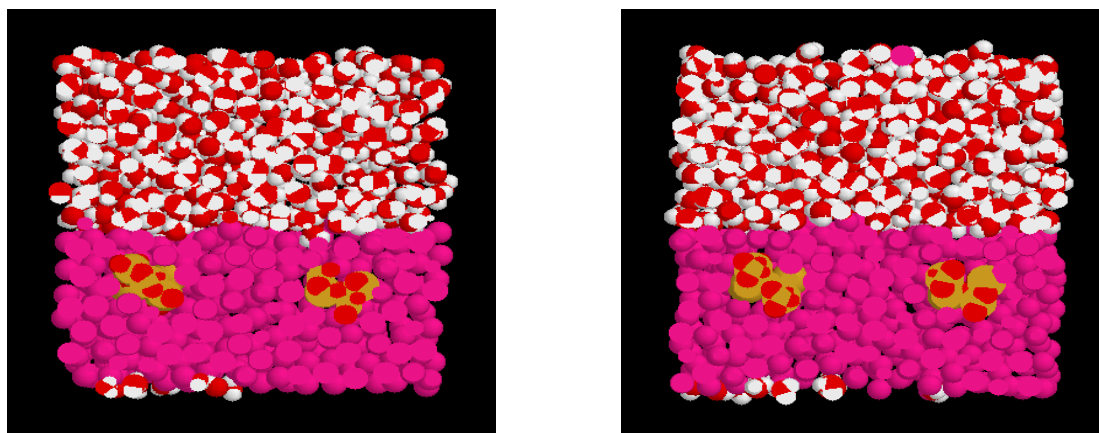
procesu. We wszystkich tych obliczeniach kwarc pozostawał w położeniu bliskim początkowego do końca symulacji, trwających nawet 450 ps. Próbując zrównoważyć siłę oddziaływań między wodą a kwarcem postanowiono w następnych testach umieścić opiłki w warstwie oleju. Sądzone, że zjonizowany kwarc, dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym, będzie dążył w kierunku bipolarnej wody i osiadł na granicy faz emulsji.



Rys.5.1.2. Przekrój symulowanego układu emulsji z kwarcem: z lewej  $t = 0$  ps, z prawej  $t = 151$  ps.

W kolejnym teście umieszczono dwa opiłki kwarcu wewnątrz warstwy oleju zbudowanej z 632-ch molekuł i mającej grubość ok. 2nm. Opiłki kwarcu znajdowały się w odległości ok. 2nm od siebie i 0,9nm od warstwy wody o tej samej grubości co olej (rys.5.1.3). Dystans między kwarcem a wodą był mniejszy niż najmniejsza średnica kuli, w jakiej można zawrzeć opiłek kwarcu. Przypuszczano, że tak bliskie sąsiedztwo wody wymusi ruch molekuly w kierunku płaszczyzny styku faz cieczy. Podejrzewano również, że na efekt "zawieszenia" kwarcu może mieć wpływ symetria sił przyciągania przez wodę, która ze względu na periodyczne warunki brzegowe, graniczy z olejem również z drugiej strony (na rys.5.1.3 woda byłaby widoczna pod warstwą oleju). Dlatego też, w obecnym teście kwarc w położeniu początkowym znajdował się bliżej jednej z powierzchni styku cieczy. Oprócz tego, w symulowanym układzie umieszczono dwa identyczne opiłki kwarcu. Miało to na celu jednoczesną obserwację zachowania się kwarcu w oddziaływaniu z samym sobą.

Podobnie, jak w poprzednich obliczeniach dla kwarcu, termostatowano układ przez pierwszych 5 ps, osiągając stan równowagi termodynamicznej dla temperatury 300K i ciśnienia atmosferycznego. Wyniki symulacji, prowadzonej do 50 ps procesu, nie potwierdziły przypuszczeń; woda nie przyciągnęła kwarcu. Opilek kwarcu z niewielkimi zmianami położenia pozostał wewnątrz warstwy oleju (rys.5.1.3). W następnych symulacjach umieszczano kwarc stopniowo coraz bliżej płaszczyzny styku faz próbując wywołać jego ruch w kierunku wody. Obliczenia pokazały, że dopiero pojedyncza warstwa molekuł oleju była dostatecznie cienka, aby leżący pod nią kwarc wy dostał się na powierzchnię kontaktu cieczy.

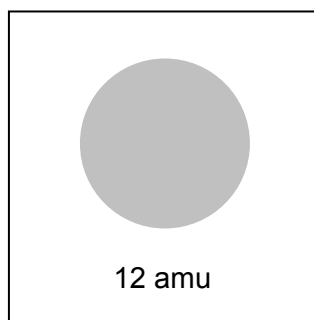


Rys. 5.1.3. Obraz w przekroju symulacji opilków kwarcu w oleju z wodą; od lewej  $t = 0$  i 50 ps procesu.

Podsumowując przeprowadzone obliczenia należy powiedzieć, że kwarc nie posiada właściwości osiadania na granicy faz emulsji woda - olej. Prawdopodobnie zbyt silne oddziaływania elektrostatyczne między jonowym kryształem a wodą, uniemożliwiają przemieszczanie opilków kwarcu na płaszczyznę styku cieczy i utworzenie na niej stabilnej warstwy materiału. Kryształek kwarcu nie jest więc odpowiednią substancją stałą do zbudowania poszukiwanej nanostruktury.

## 5.2. Symulacje zachowania się węgla w emulsji.

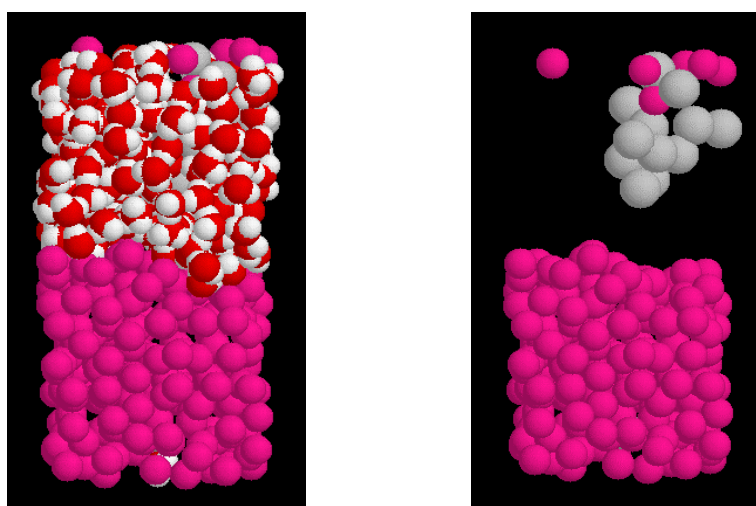
Wyniki testów numerycznych przeprowadzonych z kwarcem pokazały, że spolaryzowana substancja stała, dla której oddziaływania elektrostatyczne są dominujące, nie wykazuje tendencji do osiadania między fazami emulsji. Poszukując innego materiału postanowiono zbadać substancje, których molekuly są słabo spolaryzowane. Opierając się na tym założeniu, do następnych badań wybrano węgiel. Węgiel należy do najpopularniejszych pierwiastków na Ziemi, tworzy wiele związków organicznych i nieorganicznych, kluczowych dla istnienia życia na naszej planecie [28]. Istnieją różne postaci węgla, wśród których można wyodrębnić dwie zasadnicze grupy: alotropowe, do których należą grafit, diament i fulereny oraz amorficzne, do których należy sadza [59]. Badania prowadzone w poszukiwaniu nowoczesnych materiałów zaowocowały odkryciem struktur czystego węgla takich, jak np. nanorurki czy nanopianki, których właściwości, z punktu widzenia zastosowań w medycynie, farmakologii i technice, są bardzo obiecujące. Powszechne występowanie w przyrodzie jak i spontaniczne tworzenie przez węgiel supramolekularnych struktur było dodatkowym argumentem, dla którego podjęto próby wykorzystania go jako substancji osiadającej w procesie tworzenia nanomateriału w emulsji.



Rys.5.2.1. Model atomu węgla.

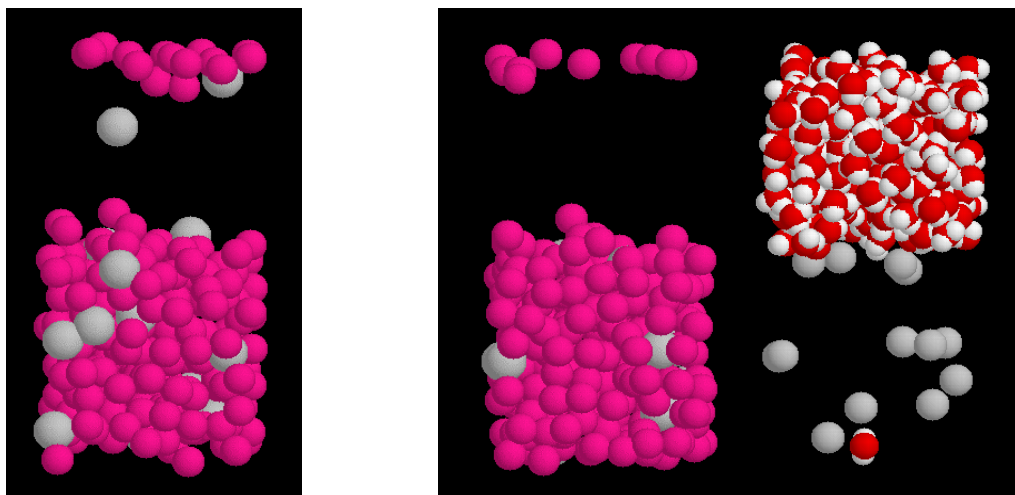
Testy numeryczne zachowania się węgla w kontakcie z emulsją rozpoczęto od zbadania najprostszej, atomowej postaci tego pierwiastka. Przyjęty model atomowy (rys.5.2.1) był elektrycznie obojętną kulą oddziałującą siłami van der Waals'a zgodnie z potencjałem Lennarda - Jonesa o parametrach:  $\epsilon = 0.4257$  i  $\sigma = 3.35$ .

W pierwszej symulacji użyto niewielkiej liczby molekuł emulsji składającej się z 207-iu cząstek wody i 216-tu oleju. W warstwie wody o grubości 1,8 nm umieszczono 13 atomów węgla w konfiguracji charakterystycznej dla grafitu (patrz rys.5.2.5). Atomy węgla oddziaływały ze sobą oraz innymi atomami jedynie siłami van der Waals'a. W trakcie procesu termostatowania do 300K i ciśnienia atmosferycznego, pierwotnie narzucona struktura węgla została rozbita, a atomy utworzyły bezpostaciową grudkę. Siły van der Waals'a są zbyt słabe, aby utrzymać atomy w konfiguracji, która w rzeczywistym kryształ grafitu zachowuje się dzięki wiązaniom kowalencyjnym.



Rys.5.2.2. Obraz układu molekuł w symulacji z węglem w chwili  $t = 0$  ps. Z prawej widok bez molekuł wody.

W czasie trwania symulacji atomy węgla stopniowo przemieszczały się z warstwy wody do oleju. Po 115-tu pikosekundach procesu prawie wszystkie cząstki stałe znajdowały się już w warstwie olejowej. Ostatecznie, w 165-tej pikosekundzie węgiel całkowicie przemieścił się do oleju (rys.5.2.3). Obserwując proces przejścia węgla między fazami zauważono, że w warstwie wody atomy węgla pozostawały blisko siebie tworząc zbitą grudkę, natomiast po przejściu do warstwy oleju grudka węgla ulegała całkowitemu rozpuszczeniu. Obraz procesu ze 165-tej pikosekundy wyraźnie pokazuje rozproszenie atomów węgla. Zjawisko rozpuszczania się węgla w oleju jest zgodne z obserwacjami laboratoryjnymi. Substancja ta ze względu na swoją hydrofobowość nie rozpuszcza się w wodzie, jest za to rozpuszczalna w różnych typach oleju np. silikonowym.

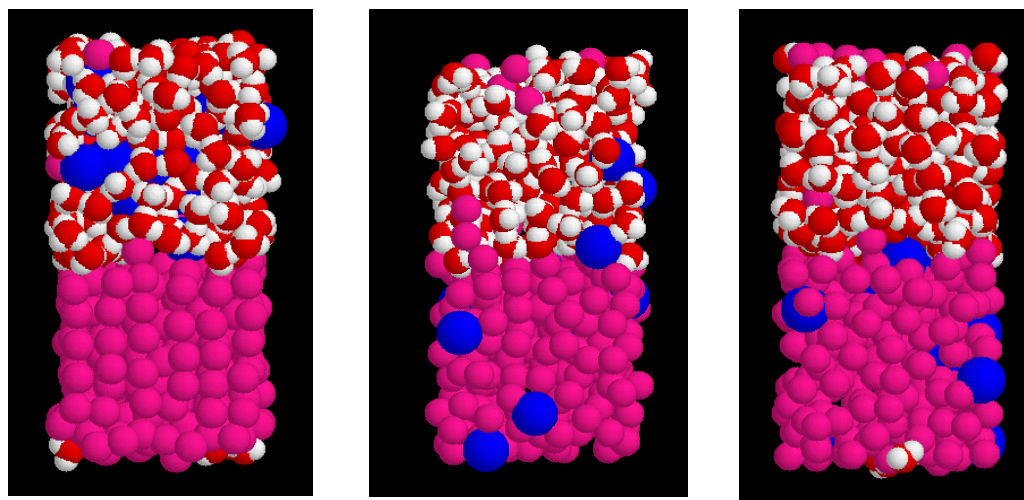


Rys.5.2.3 Obraz procesu przemieszczania się węgla z wody do fazy olejowej; od lewej  $t = 115\text{ps}$ ,  $t = 165\text{ps}$ .

Symulacja bezpostaciowej formy węgla pokazuje, że jego model zachowuje się w przyjętych warunkach zgodnie z oczekiwaniami. Atomowa postać węgla nie tworzy jednak warstwy na granicy faz emulsji. W następnej symulacji zmieniono parametry w modelu oddziaływań atomowych zmniejszając siłę przyciągania między olejem i węglem. Założono, że parametr  $\epsilon$  w potencjale oddziaływań olej - węgiel będzie taki sam, jak dla oddziaływań olej - olej, czyli wyniesie  $\epsilon = 0.05799$ . W poprzednim modelu oddziaływania te były wyliczane zgodnie ze wzorami Lorentza-Berthelota (2.1.2) tak, że przyjęty parametr  $\epsilon$  był prawie trzykrotnie większy i wynosił  $\epsilon = 0.157129$ . Wszystkie pozostałe oddziaływania między molekułami pozostały niezmienione. Osłabienie oddziaływań węgla z olejem miało na celu zmniejszenie tendencji do rozpraszania atomów węgla w tej cieczy, a jeszcze silniejsze stosunkowo oddziaływania z wodą zatrzymanie ich na powierzchni styku faz.

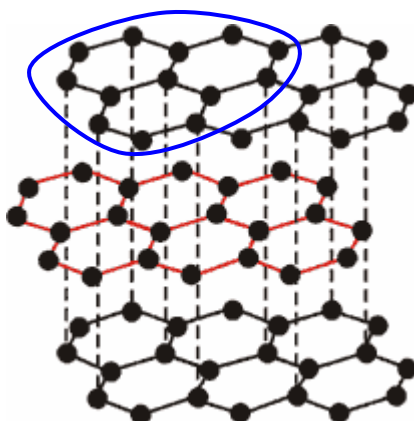
Symulacja startowała z takiego samego układu molekuł jak poprzedni model. W początkowym okresie węgiel stworzył zbitkę w wodzie, podobnie jak we wcześniejszym obliczeniu. Również w analogiczny sposób przebiegał proces przemieszczania się atomów węgla w kierunku warstwy oleju. Jak to pokazują wyniki symulacji, zmiana oddziaływań nie odniosła pożądanego skutku (rys.5.2.4). Osłabienie oddziaływań wpłynęło jedynie na tempo przechodzenia węgla z fazy wody do oleju. Proces ten zakończył się ostatecznie po 224-ech pikosekundach i trwał o około 1/4 czasu dłużej niż w poprzedniej symulacji.

Atomy węgla po przemieszczeniu się do oleju pozostały w nim do końca symulacji trwającej 500 ps.



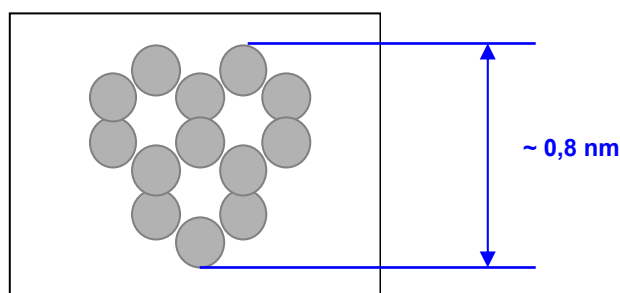
Rys.5.2.4. Symulacja węgla o zmienionych parametrach potencjału oddziaływań (niebieskie kulki) i emulsji; od lewej:  $t = 0, 100, 500\text{ps}$ .

Podsumowując, można stwierdzić, że wyniki testów zachowania się węgla atomowego w emulsji pokazały, że głównym czynnikiem, który nie pozwala na osadzenie się węgla na granicy faz jest jego rozpuszczalność w oleju. Po osłabieniu siły przyciągania między olejem i węglem, atomy węgla w dalszym ciągu nie osiadały na granicy faz. Takie zachowanie się cząstek sugeruje, że dalsze wpływanie na oddziaływania atomowe również może nie przynieść wymiernych skutków. W kolejnych obliczeniach postanowiono więc wpłynąć na proces osadzania substancji w inny sposób, a mianowicie wykorzystując napięcie powierzchniowe na granicy cieczy. W modelu cząstek stałych zmieniono atomową postać węgla na większą, uporządkowaną strukturę. Posłużono się drobnym, sproszkowanym nanopyłkiem o budowie alotropowej grafitu, czyli sadzą. Struktura atomowa grafitu jest zorganizowana płaszczyznowo. Pojedyncza warstwa substancji zbudowana jest z atomów węgla układających się w heksagonalną, krystaliczną sieć związaną wiązaniami kowalencyjnymi. Utworzone w ten sposób krystaliczne powierzchnie są ułożone ściśle jedna na drugiej w sposób widoczny na rys. 5.2.5. Warstwy grafitu są powiązane ze sobą oddziaływaniami van der Waals'a.



Rys. 5.2.5. Układ atomów w graficie. Niebieską linią zaznaczono nanopłatek sadzy wykorzystany w symulacjach.

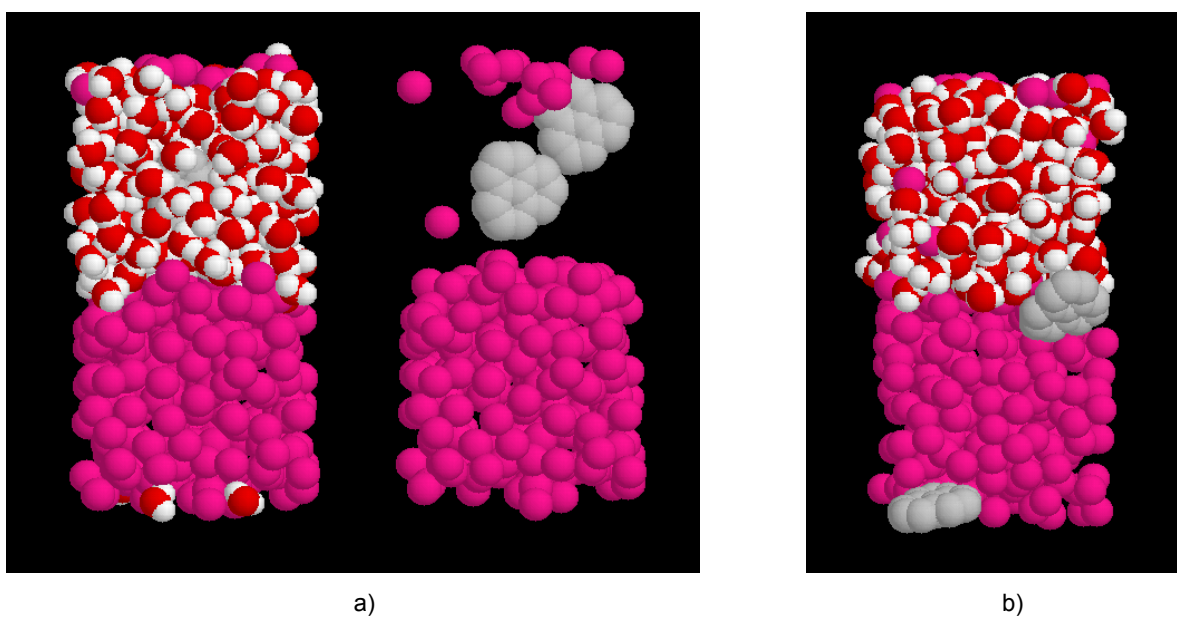
Badając zachowanie się sadzy w emulsji posłużono się nanopłatkem sadzy złożonym z 13-tu atomów (rys.5.2.5, 5.2.6). Atomy ułożono w krystaliczną sieć, zgodnie z budową kowalencyjnych wiązań międzyatomowych w graficie. Odległość między środkami sąsiednich atomów węgla w sześciokątnym pierścieniu wynosi 0,142 nm. Przybliżona średnica płatka grafitu wynosi 0,8 nm. Pojedynczy płatek modelowany jest jako obiekt sztywny. Przyjęcie takiego uproszczenia wynika z siły wiązań między atomami węgla w płatku, które są wielokrotnie mocniejsze niż siły van der Waalsa z jakimi oddziałują atomy węgla z innymi atomami. Podobne uproszczenie zastosowano poprzednio w przypadku modelu cząsteczki wody, czy mydła. Każdy atom węgla w układzie oddziałuje indywidualnie z molekułami emulsji i atomami innych płatków węgla. Ruch całego nanopłatka odbywa się pod wpływem wszystkich oddziaływań jego atomów. Oddziaływania te wpływają również na orientację płatka w przestrzeni.



Rys.5.2.6. Struktura atomowa symulowanego płatka sadzy.

Pierwsza symulacja zachowania się nanopłatka sadzy w emulsji była wzorowana na poprzednim przypadku testu z postacią atomową węgla. Warstwa oleju składała się z 216 molekuł, zaś wody ze 198-u. Wewnątrz fazy wodnej umieszczono dwa płatki węglowe (rys.5.2.7a). Grubość warstwy wody wynosząca 1,8 nm była niewiele większa niż dwie przybliżone średnice nanopłatka sadzy.

W wyniku silnych oddziaływań elektrostatycznych między molekułami wody, po 200-tu pikosekundach hydrofobowe płatki węgla przemieściły się w kierunku oleju i osiadły stabilnie na granicy faz. Pozostały między olejem i wodą do końca obliczeń trwających 506 ps.

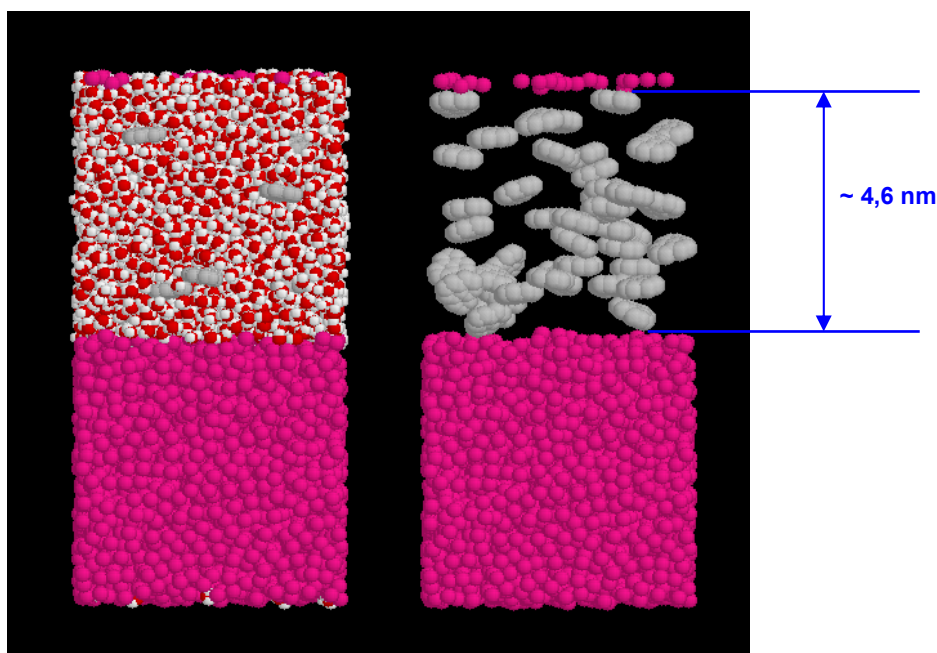


Rys.5.2.7. Płatki węgla osiadające na granicy faz emulsji: a) początek symulacji  $t = 0$  ps (z lewej widok pełnego układu molekuł, z prawej woda niewidoczna); b)  $t = 206$  ps.

Rezultaty obliczeń dla nanopłatków sadzy wskazują, że węgiel w takiej postaci osiada na granicy faz emulsji. Stan zawieszenia płatka między cieczami wynika z większej symetrii sił jakie działają sumarycznie na atomy węgla. Kompleks atomów wymaga większych sił ze strony przylegających cieczy, aby przemieścił się w kierunku jednej z nich. Molekuły wody dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym wytwarzają dostateczną presję na zanurzony w niej początkowo węgiel i dążąc do otoczenia się innymi molekułami wody wypychają go ze swej objętości. Proces ten traci na sile na granicy faz cieczy, gdzie zwiększa się wpływ oddziaływań krótko-zasięgowych między olejem i węglem. Olej



przyciągając atomy nanopłatka, utrzymuje go na powierzchni kontaktu cieczy. Jednoczesne wypychanie przez wodę i przyciąganie przez olej jest wspomagane przez dodatkowy efekt wynikający z budowy molekularnej sadzy. Pojedynczy atom z poprzednich symulacji, który znajdował się na granicy faz był bardziej podatny na chwilowe, lokalne zmiany sił, które wciągały go w fazę oleju. Oddalając się od warstwy wody atom węgla pozostawał pod wpływem van der Waalsowskich oddziaływań z olejem co powodowało rozpuszczanie się węgla w oleju. Podobny proces dla płatka sadzy musiałby się wiązać z kilkunastokrotnie większą chwilową dysproporcją sił między cieczami, która umożliwiłaby zanurzenie całego płatka w oleju. W stanie równowagi termodynamicznej, bez wpływu sił zewnętrznych na układ molekuł, prawdopodobieństwo wystąpienia tak dużej dysproporcji sił na powierzchni oleju jest bardzo małe. Dlatego też płatek sadzy stabilnie osiada na granicy faz emulsji.



Rys.5.2.8. Początkowy układ molekuł w symulacji emulsji z płatkami węgla:  $t = 0$  ps.

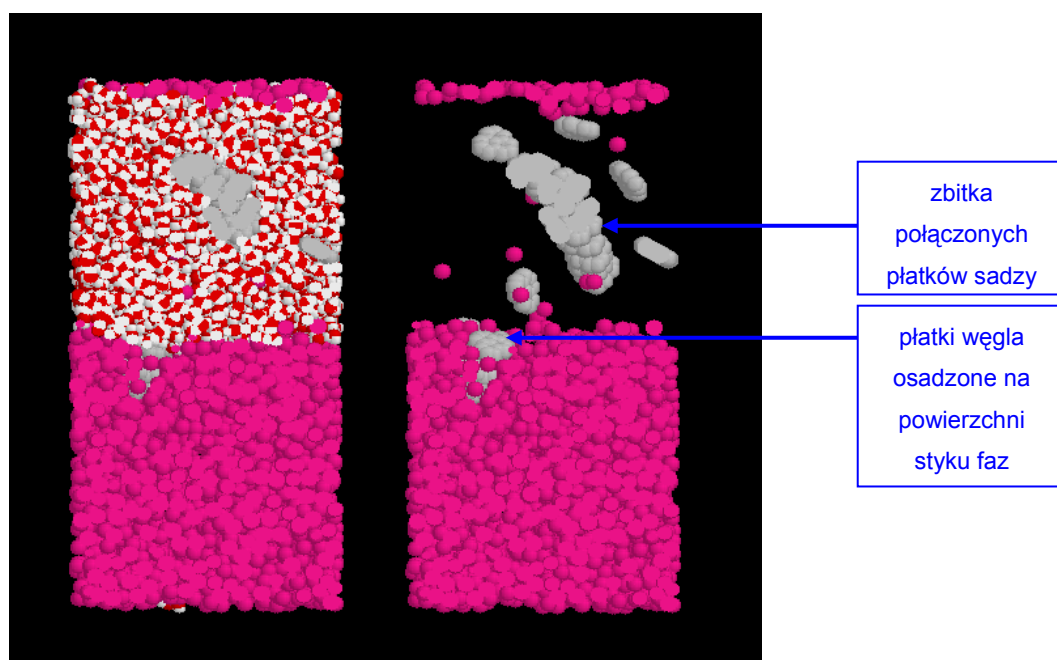
Następnym krokiem w badaniu zachowania nanopłatków węgla było zwiększenie liczby symulowanych molekuł w układzie. W kolejnej symulacji olej w emulsji składał się z 3375-iu atomów, tworząc warstwę o grubości ok. 4,6 nm. W warstwie wody, o takiej samej grubości jak olej i złożonej z 3082 cząsteczek, rozmieszczono jednorodnie 42 kompleksy węgla (rys.5.2.8). Grubość warstwy wody równa jest prawie sześciu

przybliżonym średnicom nanopłatków węgla. Układ molekuł był tradycyjnie doprowadzany do stanu równowagi termodynamicznej dla temperatury 300K i ciśnienia 1Atm. Jak pokazały wyniki symulacji, zwiększenie liczby molekuł w układzie spowodowało zmianę w zachowaniu się cząstek sadzy. Kompleksy węgla, które znajdowały się najbliżej powierzchni styku faz emulsji, podobnie jak w poprzednim obliczeniu, osiadły stabilnie między olejem i wodą. Pozostałe pyłki sadzy znajdujące się od warstwy oleju w odległości większej niż średnica płatka, nie osiadały na powierzchni styku faz. Pozostając w wodzie łączyły się z innymi kompleksami węgla, tworząc zbitki sadzy. Ułożenie sadzy w zbitkach odzwierciedlało budowę grafitu, gdzie kolejne warstwy związanych kowalencyjnie atomów węgla łączą się płaszczyznowo dzięki oddziaływaniom van der Waals'a. Symulacja pokazała, że węgiel gromadząc się tworzy struktury na tyle duże, że woda nie jest w stanie wypchnąć ich w kierunku granicy faz. Zbitki węgla zostają wewnątrz warstwy wody (rys.5.2.9) i jak widać z obliczeń, od 80-tej pikosekundy układ położenia cząstek w emulsji jest stabilny.

Porównując wyniki opisanej wyżej pierwszej, próbnej symulacji osadzania się nanopłatków węgla z wynikami ostatniej symulacji dużego układu łatwo zauważyć, że kluczową rolę w procesie migrowania sadzy w kierunku oleju ma grubość warstwy wody. Im grubsza warstwa wody tym łatwiej płatki węgla łączą się w trudne do przemieszczania obiekty. Podobnie na proces tworzenia zbitki wpływa liczba znajdujących się wewnątrz wody płatków sadzy. Im jest ich więcej, tym większe jest prawdopodobieństwo połączenia się w większe grupy, ograniczając mobilność węgla i możliwość migracji w kierunku styku faz. Z drugiej strony, kompleksy węgla, które osiadają na powierzchni kontaktu cieczy tworzą stabilny osad nie dryfując ponownie w kierunku wody.

Podsumowując wyniki przedstawione w tym rozdziale można powiedzieć że, aby uzyskać stabilną warstwę węgla na powierzchni styku oleju i wody należy posłużyć się postacią węgla bardziej złożoną niż atomowa. W obliczeniach posłużono się sadzą, której cząstki mają tendencję do osiadania na powierzchni kontaktu faz. W procesie tworzenia warstwy zbudowanej z nanopłatków węgla należy posłużyć się emulsją, w której warstwa wody jest dostatecznie cienka w stosunku do średnicy przyjętego płatka sadzy. Jednocześnie zawartość węgla w wodzie nie powinno być zbyt duża tak, aby nie stwarzało

sposobności do łączenia się w zbitki, które nie mają tendencji do migrowania w kierunku powierzchni styku faz emulsji.



Rys.5.2.9. Obraz symulacji z płatkami węgla w czasie  $t = 132\text{ps}$ .

Badając zjawisko powstawania warstwy węgla na granicy kontaktu oleju i wody w emulsji nasuwa się również kilka innych uwag dotyczących wpływu parametrów i zjawisk zewnętrznych na proces. Jednym z nich jest temperatura układu. Przy wyższej temperaturze energia kinetyczna cząsteczek jest większa, a zatem ich mobilność wzrasta. Zwiększając temperaturę można wpłynąć na migrację węgla w kierunku oleju. Podnosząc temperaturę wpływamy jednak na stabilność emulsji, która w wyniku zwiększonej aktywności cząstek może zostać zachwiana. Innym sposobem na wymuszenie ruchu węgla w kierunku oleju mogłoby być działanie zewnętrznej siły, która np. wywoła przepływ. Również ten sposób wiąże się jednak z destabilizacją powierzchni styku faz. Rozpatrując badane zjawisko w makroskopowej skali czasu można przypuszczać, że ruchy Browna nanocząstek węgla, mogłyby przemieścić je w kierunku oleju. Na podstawie wyników symulacji widać, że płatki sadzy umieszczone dostatecznie blisko powierzchni rozdziału ciecchy, osiadają na niej stabilnie. Niestety badanie ruchów Browna metodą dynamiki molekularnej jest zbyt czasochłonne, ze względu na długi czas charakterystyczny dla tego zjawiska. Takie ruchy można symulować z powodzeniem wykorzystując metody hybrydowe, które wymagają

dokładnego obliczenia torów ruchu molekuł tylko w bliskim sąsiedztwie obserwowanych cząstek, bądź całych grup atomów tworzących rodzaj supramolekuły. Wymienione tu sposoby wspomagania procesu osiadania węgla pozostają otwartymi problemami do szczegółowych badań nie tylko numerycznych, ale również teoretycznych i laboratoryjnych.

### **5.3. Modelowanie tworzenia monowarstwy w emulsji limonen - woda.**

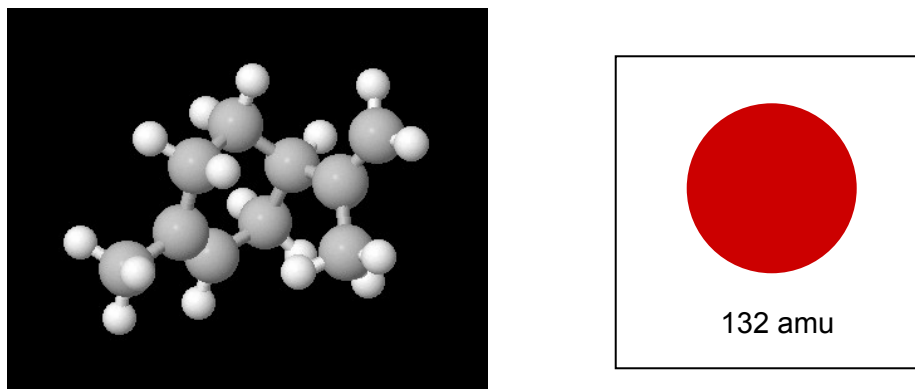
W poprzednich rozdziałach opisano proces powstawania modelu emulsji i kształtowania oddziaływań z przykładowymi substancjami mogącymi stanowić nanomateriał. Model emulsji złożonej z kropeł oleju w wodzie zakładał szczegółowy opis molekuł wody i prosty model oleju. Podstawową właściwością modelu cieczy była ich niemieszalność, która gwarantowała powstawanie i stabilność emulsji. Wyniki prezentowanych wyżej symulacji pokazują, że zastosowany model oleju jako cieczy prostej jest wystarczającym opisem w zakresie specyfiki badanego procesu. Na zjawisko rozdzielania cieczy nie wpłynęły wprowadzone w symulacjach substancje osiadające, jak również zmiana geometrii układu z kulistej kropli oleju wewnątrz wody do periodycznej płaszczyzny styku cieczy.

Idea wytwarzania nanomateriału metodą przedstawioną w pracy zakłada, usunięcie emulsji z pożądanej struktury cieczy i substancji osiadającej na granicy faz. Odparowanie wody z misternej kompozycji trzech składników wydaje się nie nastroczać większych trudności. Więcej problemów może wystąpić przy usuwaniu kropeł oleju otoczonego warstwą substancji tworzącej nanomateriał. Oczywiście nie w każdej sytuacji usuwanie emulsji jest konieczne. W dużej mierze zależy to od rodzaju materiału i sposobu jego wykorzystania. W zastosowaniach medycznych, np. jako opatrunek w postaci płynnej, na którym dzięki nanostrukturze dużo łatwiej regenerują się tkanki, może zostać wchłonięta przez organizm, a dzięki odpowiednim właściwościom farmaceutycznym np. antyseptycznym, może wspomagać gojenie ran. Kluczowe jest tu oczywiście zastosowanie odpowiedniego komponentu w emulsji z wodą, ale pamiętając, że wszystkie symulacje przeprowadzane były dla wody z cieczą prostą, można przy niewielkich zmianach zastosować ten model również do opisu substancji innych niż olej. Podstawową cechą takiej substancji powinna być nierozpuszczalność w wodzie, która gwarantuje rozdział

cieczy w emulsji.

W przypadku, gdy emulsja jednak powinna zostać usunięta, aby otrzymać np. tworzywo sztuczne, istotne jest zastosowanie oleju, którego właściwości pozwolą na nieinwazyjne uwolnienie go z nanostruktury. Większość stosowanych w przemyśle chemicznym i spożywczym olejów jest trudno usuwalna nawet w makroskali. Poszukując odpowiedniego typu oleju zwrócono uwagę na naturalny proces uwalniania się substancji, czyli parowanie. Większość olejów naturalnych i syntetycznych paruje dopiero w wysokich temperaturach. Podgrzewanie układu emulsji z materiałem może zburzyć tę strukturę. Z uwagi na to, w dalszych testach numerycznych postanowiono użyć modelu szczególnego oleju o nazwie limonen.

Limonen jest olejem naturalnym, pozyskiwanym z cytrusów, który paruje w temperaturze pokojowej, dlatego też ma silne właściwości aromatyczne. Jest substancją szeroko stosowaną we współczesnym przemyśle chemicznym i spożywczym ze względu na dostępność, nietoksyczność i łatwość przetwarzania [54]. Jest to olej ekologiczny, mający bogate właściwości smakowe, jak również chemiczne; jest stosowany jako emulgator i substancja aromatyzująca w napojach, przetworach mlecznych, a także jako komponent środków czystości, czyli detergentów.



Rys.5.3.1. Molekularna struktura cząsteczki limonenu (kule białe-tlen, szare-węgiel) i postać przyjętego modelu substancji.

Własności fizyczne limonenu (patrz tab.5.3.2), w szczególności aromatyczność, a także szeroki zakres temperatur, w których olej ten jest cieczą (co może mieć znaczenie technologiczne), zdecydowało o przyjęciu go jako substancji testowej w dalszych obliczeniach numerycznych.

Postać atomowa cząsteczki limonenu:  $C_{10}H_{16}$ , w budowie molekularnej jest zwarta i, w przeciwieństwie do większości olejów tworzących długie łańcuchy, zbliżona geometrycznie do kuli (rys.5.3.1). Ze względu na taką budowę, w modelu całą cząsteczkę limonenu zastąpiono pojedynczym atomem. Podobnie, jak w przypadku poprzedniego modelu oleju, niewielka polaryzacja molekuly została pominięta. W przyjętym modelu cząsteczka limonenu ma masę zgodną z sumaryczną masą atomów wynoszącą 136 amu.

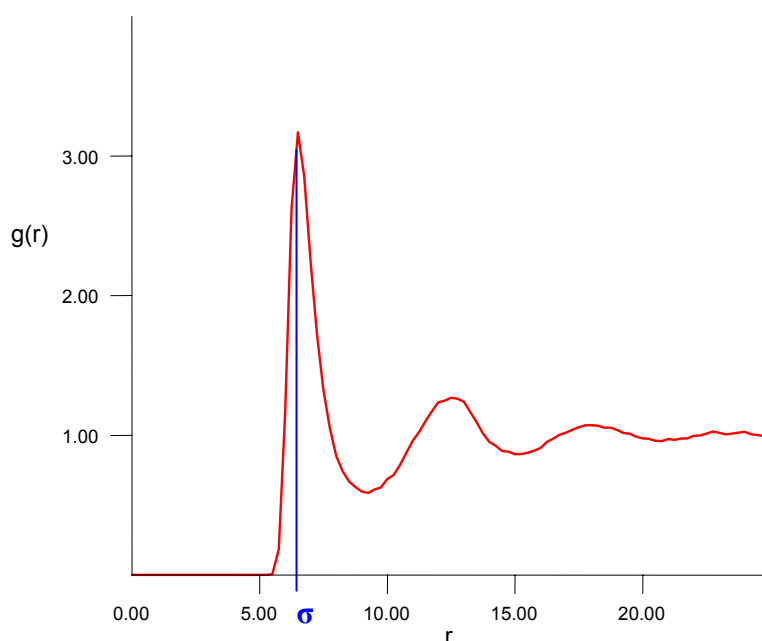
Model oddziałuje siłami van der Waals'a, liczonymi zgodnie z potencjałem Lennarda - Jonesa. Współczynniki potencjału określono na podstawie makroskopowych parametrów fizycznych takich, jak temperatura topnienia i objętość molowa substancji w tej temperaturze [10]. Wyliczone tą drogą wartości to:  $\epsilon = 2$  i  $\sigma = 6,195$ . Wiedząc o niedokładnościach, jakie dają makroskopowe metody wyznaczania oddziaływań atomowych, wartość  $\epsilon = 2$  jest przyjętym przybliżeniem kilku różnych obliczeń teoretycznych, którą postanowiono zweryfikować numerycznie.

Pierwszym etapem weryfikacji modelu limonenu było wykreślenie funkcji RDF, której przebieg charakteryzuje rodzaj substancji. Wykres 5.3.3. pokazuje przebieg funkcji RDF dla limonenu w pobliżu punktu potrójnego. Widoczny na nim charakterystyczny kształt trzech maksimum oznacza, że testowany model limonenu jest cieczą. W kolejnych testach numerycznych modelu weryfikowano dwie właściwości fizyczne oleju, najistotniejsze z punktu widzenia procesu emulsyfikacji, tzn.: lepkość i napięcie powierzchniowe.

Tab.5.3.2. Parametry fizyczne limonenu zaczerpnięte ze wzorów tablicowych [75].

Temperatura zamarzania	199 K	
Temperatura wrzenia	449,65 K	
Punkt potrójny	199 K ; 14,396 mPa	
	w temp. 293 K	w temp. 199 K
Gęstość	0,841 kg/m <sup>3</sup>	0,873 kg/m <sup>3</sup>
Lepkość	0,995 mPa·s	6,995 mPa·s
Napięcie powierzchniowe	27,24 mN/m	36,43 mN/m

Do określenia lepkości modelowanej substancji posłużono się metodą statystyczną podaną w rozdz.2.4. Korzystając ze wzoru (2.4.2) wyznaczono numerycznie lepkość modelowanego limonenu i porównano ją z wartościami tabelarycznymi oraz eksperymentalnymi dla temperatury 293K. Wyznaczona eksperymentalnie wartość lepkości dla tej temperatury wynosi 0,8 mPa·s [57] i jest niższa od wartości przewidzianej teoretycznie (patrz tab.5.3.2). Lepkość określona na podstawie przeprowadzonych obliczeń numerycznych wyniosła 0,77 mPa·s. Jest to wynik bardzo bliski wyniku otrzymanego z eksperymentu.



Rys.5.3.3. Przebieg funkcji RDF dla limonenu wyznaczony w pobliżu punktu potrójnego.

Wyznaczając napięcie powierzchniowe dla modelu limonenu posłużono się metodą różnicy energii pokazaną w rozdz.2.4. W obliczeniach numerycznych testowano krople o średnicach w przedziale 5,15 - 12,9 nm. Umieszczano je w próżni, w temperaturze bliskiej temperatury zamarzania limonenu, czyli 199K. Fluktuacje temperatury, po osiągnięciu przez układ stanu równowagi termodynamicznej, nie przekraczały 2-ch Kalwinów. Wyznaczono energię całkowitą kropli cieczy i porównywano ją z energią całkowitą układu ciągłego, bez brzegu. Określając wartość energii układu ciągłego posłużono się periodycznym układem molekuł składającym się z takiej samej liczby molekuł, jak porównywana kropla. Następnie, na podstawie wzoru 2.4.7, wyznaczono wartość napięcia

powierzchniowego modelowanego limonenu. W przeprowadzonych testach wartości napięcia powierzchniowego dla poszczególnych kropeł zawierały się w przedziale 30 - 33 mN/m. Przewidywane napięcie powierzchniowe dla kropli makroskopowych, otrzymane ze wzorów tablicowych wynosi 36,4 mN/m. Średni wynik uzyskany w obliczeniach numerycznych wyniósł 32 mN/m i jest niewiele mniejszy niż wartość tablicowa wyznaczona dla tej substancji eksperymentalnie.

Biorąc pod uwagę dobrą zgodność właściwości fizycznych modelu limonenu, obliczonych za pomocą symulacji, z właściwościami rzeczywistego oleju, jak również prostą formę modelu cieczy, dzięki której obliczenia numeryczne są szybsze niż w przypadku molekuł wieloatomowych, wykorzystano badany model w dalszej części badań.

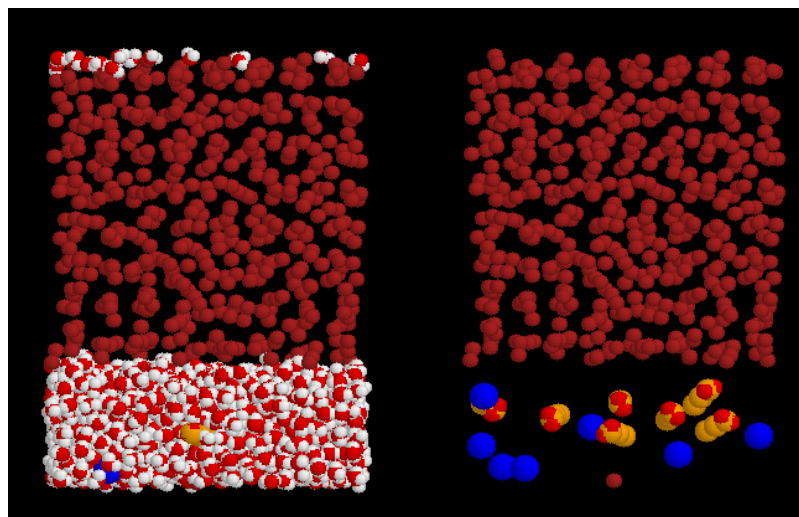
Jak wiemy, z testów przeprowadzonych dla cieczy prostych, rozdzielenie wody i oleju w emulsji zachodzi wtedy, gdy wodę opisuje model molekularny uwzględniający polarność cieczy. Modelowanie oleju jako cieczy prostej z pominięciem polaryzacji molekuł wystarcza do zagwarantowania rozdzielania oleju i wody w symulacjach tak opisanej emulsji. Zmiany wielkości molekuł, ciężaru czy parametrów potencjału nie wpływają na proces rozdzielania cieczy w takim stopniu, jak polaryzacja jednej z nich. W związku z tym, dla modelu limonenu, który w przyjętej formie jest cieczą prostą, nie ma potrzeby sprawdzać, czy będzie on mieszał się z wodą. Badanie zachowania się oleju rozpoczęto od razu od interakcji między emulsją a surfaktantem z długim łańcuchem olejowym.

W testach numerycznych, których wyniki pokazano w rozdziale 4, molekuly surfaktantu układane były bezpośrednio na powierzchni styku cieczy. Obserwowano tam zmianę orientacji cząsteczek w stosunku do warstw emulsji. Znając prawidłową orientację molekuł z wydłużonym łańcuchem oleju w stosunku do warstw cieczy, w badaniach emulsji z limonenem zaczęto od sprawdzenia, czy molekuly mydła oddalone od powierzchni styku faz będą dążyły do osadzenia się tam. Do obliczeń w chwili początkowej molekuly surfaktantu ułożono w warstwie wody w przypadkowych położeniach (rys.5.3.4).

Warstwa wody w symulacji składała się z 1480-ciu cząsteczek i miała grubość w przybliżeniu 1,5 nm. Przyjęta grubość warstwy wody była ponad dwukrotnie większa niż długość molekuly znajdującego się wewnątrz niej mydła. Sąsiadująca z nią warstwa limonenu, złożona z 488-iu atomów, była trzykrotnie grubsza. Wprowadzenie cienkiej

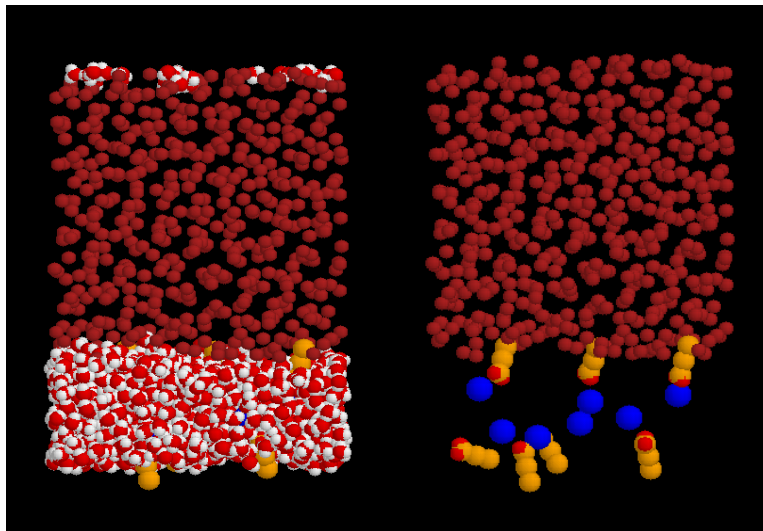


warstwy wody podyktowane było wnioskami, jakie wysunięto na podstawie wyników testów przeprowadzonych dla modelu oleju z węglem. Zaobserwowano tam tendencję do zbijania się cząstek węgla w warstwie wody, która uniemożliwiała skuteczne przesuwanie ich ku powierzchni kontaktu z olejem. Układ zbudowano tak, aby zapobiec grupowaniu się molekuł surfaktantu. Przyjęto taką grubość warstwy wody, która pozwalała na swobodne poruszanie się molekuł surfaktantu bez kontaktu z powierzchnią styku faz, a jednocześnie utrudniała tworzenie się skupisk cząstek. W fazie wodnej umieszczono 7 zjonizowanych molekuł mydła, które oddziaływały z limonenem i wodą zgodnie z regułami Lorentza-Berthelota (2.1.2). Symulację prowadzono dla temperatury 300K i ciśnienia atmosferycznego 1Atm; warunki te były nakładane standardowo dla wszystkich następnych testów numerycznych.



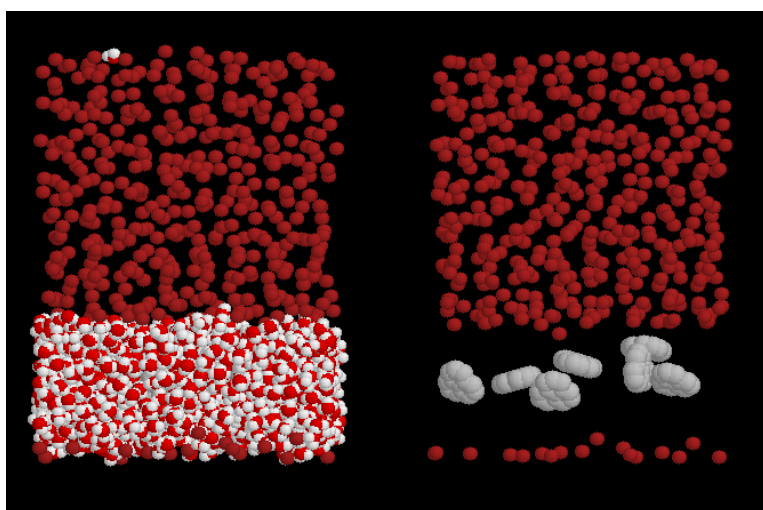
Rys.5.3.4. Początkowy układ molekuł w symulacji emulsji z limonenem i mydłem: z prawej - molekuły wody niewidoczne.

Przeprowadzone obliczenia pokazały, że mydło przemieszcza się w kierunku styku faz emulsji. Proces ten zachodził przez ok. 300 ps kiedy to wszystkie znajdujące się początkowo w wodzie cząstki surfaktantu osiadły na powierzchni kontaktu limonenu i wody. Od 300-nej pikosekundy do końca obliczeń - 349 ps procesu - orientacja molekuł mydła nie zmieniła się. Części olejowe mydła skierowane były w stronę warstwy limonenu, a zjonizowane w kierunku wody (rys.5.3.5). Proces przemieszczania się cząsteczek mydła na powierzchnię styku faz, a następnie ich prawidłowa orientacja pokazują, że oddziaływania pomiędzy limonenem, wodą i mydłem są opisane w sposób prawidłowy.



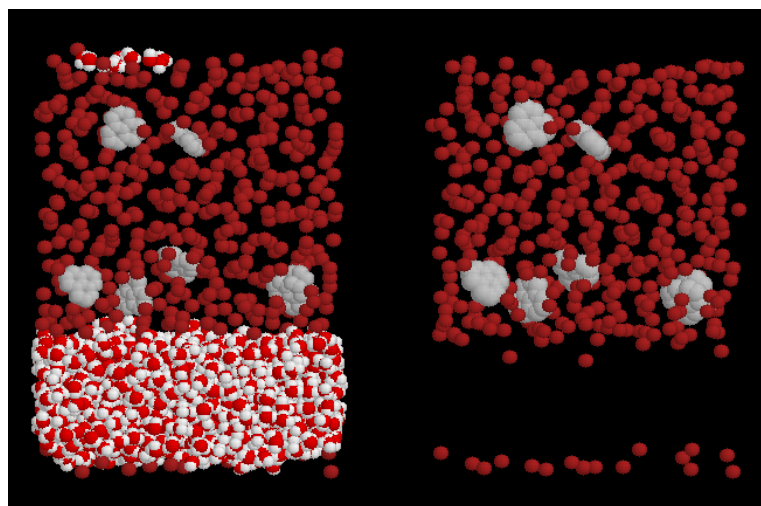
Rys.5.3.5. Orientacja molekuł mydła na powierzchniach styku faz emulsji:  $t = 300\text{ps}$ ; z prawej molekuly wody niewidoczne.

Dalsze badania modelu emulsji wody z limonenem dotyczyły zachowania się cieczy w kontakcie z węglem. Opierając się na wynikach symulacji węgla z emulsją złożoną z wody i poprzedniego modelu oleju, nie podjęto badań nad atomową postacią węgla. Jak pokazano w rozdziale 5.2, węgiel w postaci atomowej nie wykazuje tendencji do osiadania na granicy faz emulsji.



Rys.5.3.6. Początkowy układ molekuł w symulacji nanosadzy w emulsji z limonenem:  $t = 0\text{ps}$ , z prawej woda niewidoczna.

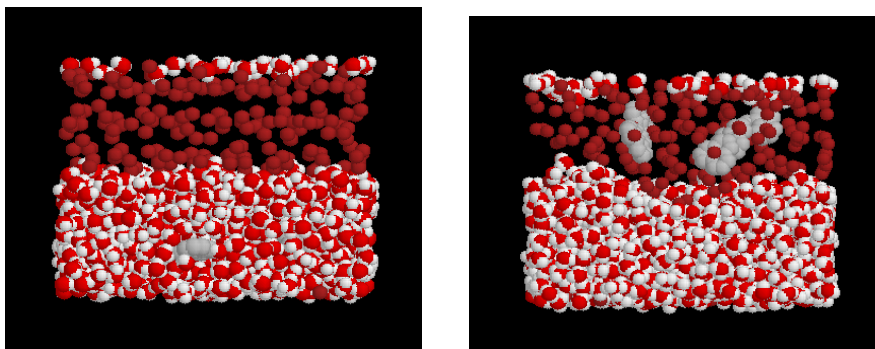
Testy numeryczne rozpoczęto od symulacji zachowania się emulsji w kontakcie z nanopłatkami sadzy. W pierwszym obliczeniu posłużono się układem molekuł analogicznym do układu emulsji z surfaktantem (rys.5.3.6). W warstwie wody, losowo umieszczono 7 nanopłatków węgla. Warstwa ta, podobnie jak w przypadku testów z mydłem, miała grubość ok. 2 nm i składała się z 1487-iu cząsteczek wody. Faza limonenu, złożona z 488-iu molekuł, była trzykrotnie grubsza od warstwy wody. Wyniki symulacji zachowania się węgla w emulsji olejowo-wodnej przedstawione w rozdz.5.2 pokazują, że proces przemieszczania się węgla z wody do oleju zachodził tylko dla płatków położonych blisko granicy faz emulsji. Jeśli warstwa wody była dostatecznie gruba, płatki łączyły się w grudki nie migrując, w czasie przeprowadzonych obliczeń, w kierunku styku cieczy. W obecnej symulacji woda - limonen zmniejszając grubość warstwy wody zwiększono prawdopodobieństwo migracji węgla, który w tych nowych warunkach już w ciągu pierwszych 100-u pikosekund wytrącił się na granicy faz. W ciągu kolejnych 90-iu pikosekund procesu nanopłatki sadzy wniknęły w warstwę limonenu (rys.5.3.7).



Rys.5.3.7. Obraz symulacji nanosadzy w emulsji:  $t = 190$  ps; z prawej woda niewidoczna.

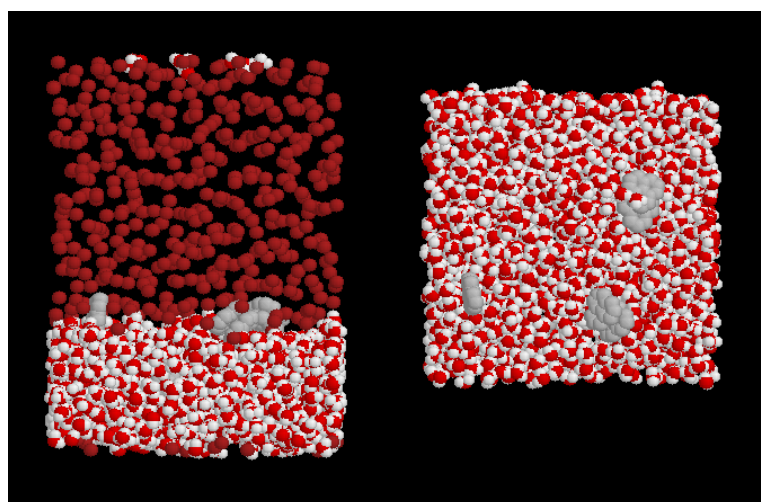
Przemieszczenie węgla w kierunku powierzchni styku faz wynika z tendencji dipolarnej wody do otaczania się polarnymi molekułami, co prowadzi do wypychania niepolarnych cząstek poza objętość cieczy. Cząstki sadzy znajdujące się blisko powierzchni limonenu są przezeń silnie przyciągane, zaś oddziaływania płatków z wodą jest dwukrotnie słabsze (tab.5.3.10). Powstała nierównowaga sił na powierzchni powoduje porywanie nanopłatków węgla w głąb warstwy limonenu. Ze względu na krótki zasięg oddziaływań

van der Waals, zmniejszenie grubości warstwy limonenu nie zmniejsza siły przyciągania między nim a węglem.



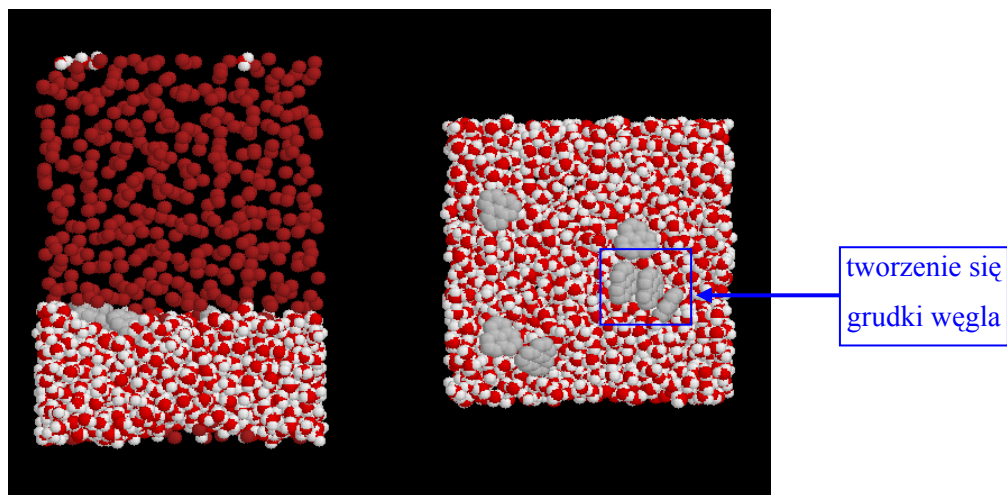
Rys.5.3.8. Symulacja zachowania się nanopłatków węgla w emulsji z wąskim pasem limonenu; od lewej:  $t = 0\text{ps}$ ,  $t = 180\text{ps}$ .

Test, w którym warstwa limonenu miała grubość porównywalną z warstwą wody pokazał, że grubość ta nie wpływa na zachowanie się węgla. Nanopłatki sadzy mimo dwu- i półkrotnego zmniejszenia warstwy limonenu „rozpuściły się” w nim po 180 ps (rys.5.3.8). Na podstawie rezultatów przeprowadzonych obliczeń uznano, że sposobem na wyrównanie sił przyciągania na powierzchni styku faz emulsji może być osłabienie oddziaływań między olejem i węglem.



Rys.5.3.9a. Obraz symulacji nanopłatków sadzy w emulsji ze zmienionymi oddziaływaniami węgiel-limonen:  $t = 200\text{ps}$ ; z prawej obraz widziany z góry z niewidocznym limonenem.

Sprawdzając wysuniętą hipotezę przeprowadzono test zachowania się sadzy w emulsji w początkowym, nie zmniejszonym układzie molekuł. W modelu oddziaływań molekularnych między węglem a limonenem zmieniono parametr potencjału  $\epsilon$ , zmniejszając siły oddziaływań do poziomu oddziaływań między węglem i wodą. Wyniki symulacji pokazały, że w zmienionym modelu molekularnym proces przemieszczania się sadzy z wody do oleju trwał dłużej. Po 100-u pikosekundach na płaszczyźnie styku cieczy osadziły się pierwsze dwa nanopłatki węgla; po kolejnych 100-u pikosekundach osadziły się 3 następne płatki węgla (rys.5.3.9a). Pozostałe dwa płatki osadziły się w ciągu kolejnych 80-ciu pikosekund. Do końca trwającej 300 ps symulacji wszystkie kompleksy węgla nadal leżały na powierzchni kontaktu cieczy. Biorąc pod uwagę tempo przemieszczania się płatków w tej, jak i poprzednich symulacjach, można stwierdzić, że węgiel osiadł na styku faz w sposób stabilny. Zauważono jednocześnie, widoczną również w poprzednich obliczeniach, tendencję do łączenia się węgla w grafitowe struktury (rys.5.3.9b).



Rys.5.3.9b. Obraz symulacji nanopłatków sadzy w emulsji ze zmienionymi oddziaływaniami węgiel-limonen:  $t = 280\text{ps}$ ; z prawej obraz widziany z góry z niewidocznym limonenem.

Przedstawione symulacje pokazały, że emulsja limonenu i wody w kontakcie z węglem zachowuje się podobnie jak emulsja z uogólnionym modelem oleju. Nanopłatki sadzy osiadają na płaszczyźnie styku oleju i wody, gdy spełnione są odpowiednie warunki. Jednym z nich jest wytworzenie emulsji, w której faza wodna jest bardzo cienka. Grubość fazy oleju nie wpływa na proces osiadania węgla. Można zatem przypuszczać, że krople

oleju powinny być przestrzennie rozmieszczone w taki sposób, aby zagwarantować minimalizację grubości warstw wody pomiędzy nimi. Konieczność wprowadzenia zmian w modelu oddziaływań między limonenem a węglem może oznaczać wprowadzenie w praktyce dodatkowej substancji powierzchniowo czynnej, która zmieni parametry oleju tak, aby płatki węgla po dotarciu na granicę faz nie przemieszczały się w głąb warstwy oleju. Substancja taka może mieć strukturę podobną do omawianych wcześniej surfaktantów. Innym sposobem wywołania efektu osadzania węgla może być użycie innego typu oleju, którego oddziaływania molekularne z węglem będą słabsze niż limonenu. Jak pokazują wyniki symulacji dla limonenu i oleju uogólnionego efekt osadzania węgla na powierzchni styku faz zachodzi przy dostatecznie słabym przyciąganiu między nanopłatkami i olejem.

Stworzenie monowarstwy zbudowanej z cząstek węgla ma wiele interesujących aspektów. Jednym z nich jest widoczne w symulacjach grupowanie się płatków. Płaszczyznowe sklejanie się cząstek węgla na powierzchniach kropeł może zwiększyć wytrzymałość zbudowanego w ten sposób materiału.

Tabela 5.3.10. Parametry potencjału Lennarda-Jonesa dla poszczególnych modeli molekularnych stosowane w obliczeniach.

Nazwa oddziałujących molekul	$\epsilon$ (kJ/mol)	$\sigma$ ( nm)
Tlen – Tlen	0,51799	0,32407
Olej – Olej	0,051799	0,32407
Limonen – Limonen	2	0,6195
Sód – Sód	0,95178	0,32407
Węgiel – Węgiel	0,4257	0,335
Tlen – Olej	0,1638	0,32407
Tlen – Limonen	1,018	0,4718
Tlen – Sód	0,70215	0,32407
Tlen – Węgiel	0,46958	0,32953
Olej – Sód	0,222	0,32407
Olej – Węgiel	0,082	0,32953
Limonen - Sód	1,379	0,4718
Limonen – Węgiel	0,9227	0,47725

### III. PODSUMOWANIE

W prezentowanej pracy poszukiwano substancji, która dzięki molekularnym właściwościom będzie osiadała między fazami emulsji. Do opisu zachowania się emulsji w kontakcie z innymi cieczami i nanocząsteczkami stałymi wykorzystano metodę Dynamiki Molekularnej. Emulsję tworzyły drobne krople oleju w wodzie. Poszukując właściwej substancji tworzącej monowarstwę na granicy faz emulsji zbudowano modele molekularne odpowiednich cieczy i ciał stałych. Modele te następnie testowano w obliczeniach numerycznych. Za pomocą symulacji numerycznych zbadano zgodność przyjętych modeli substancji z ich rzeczywistymi odpowiednikami określając współczynniki fizyczne cieczy i ciał stałych, jak również testując zachowanie się substancji w takich procesach fizycznych jak np. zamarzanie, mieszanie z innymi substancjami, parowanie w próżni. Testując numerycznie zaproponowane substancje znaleziono model cieczy mającej charakter surfaktantu oraz nanocząstek stałych zbudowanych z węgla, które osiadają na granicy oleju i wody.

Pierwszy zaproponowany model emulsji zbudowany był z dwóch cieczy prostych, których wzajemne oddziaływania oparto na modelu wody cząsteczkowej. W potencjale opisującym oddziaływania atomowe cieczy wprowadzono parametryzację, dzięki której atomy należące do różnych faz odpychały się. Testy numeryczne tak opisanych cieczy prostych pokazały, że model ze sparametryzowanym potencjałem zachowuje rozdzielność faz, charakterystyczną dla emulsji. Zaproponowany model cieczy prostych z odpychającym potencjałem, dobrze opisuje zjawisko emulsyfikacji w przypadku, gdy najistotniejszą cechą układu cieczy jest ich separacja. Model ten można wykorzystać np. w symulacjach zmian struktury faz emulsji w przepływie, podczas podgrzewania cieczy lub parowania. Ze względu na dużą prostotę jest on wygodny w obliczeniach numerycznych. Do opisu zachowania się emulsji w kontakcie z innymi substancjami posłużono się jednak bardziej szczegółowymi opisami emulsji tak, aby jak najwierniej oddać charakter zjawisk zachodzących w cieczach i na płaszczyźnie styku faz.

Rozbudowując modele emulsji skoncentrowano się na istotnych cechach oleju i wody, dzięki którym tworzą one rozdzielone warstwy, czyli zjawisku polarność molekularnej. Do poprzedniego opisu emulsji wprowadzono polarny model wody - TIPS2,

zaś olej reprezentowała ciecz prosta. Przeprowadzono serie symulacji dla dwóch zasadniczych rodzajów oleju. Pierwszy z nich był uogólnionym typem oleju; drugi model opisywał olej aromatyczny o nazwie limonen. Weryfikując zgodność przyjętych modeli olejów i wody zbadano numerycznie stabilność rozdzielenia faz emulsji, a także obliczenia mające na celu weryfikację zachowania się emulsji w kontakcie z surfaktantem. Testy te potwierdziły poprawność użytych modeli wody i oleju. Oprócz tego wykonano szereg symulacji testowych dla limonenu, które pokazały dobrą zgodność przyjętych parametrów fizycznych obliczonych numerycznie dla tego modelu ze współczynnikami fizycznymi otrzymanymi eksperymentalnie dla rzeczywistej substancji.

Badania mające na celu znalezienie substancji stałej tworzącej molekularną warstwę między fazami emulsji rozpoczęto od testów zachowania się kwarcu w emulsji. Przeprowadzone symulacje pokazały, że kwarc w postaci nanopylek złożonych z kilkunastu atomów nie osiada na granicy faz cieczy. Najprawdopodobniej silna polaryzacja kwarcu powoduje, że te stosunkowo duże cząstki nie przemieszczają się ani z oleju w kierunku wody, ani z wody w stronę płaszczyzny styku z olejem. Stabilne zawieszenie kwarcu w cieczach, związane z silnymi oddziaływaniami z warstwą wody, można przypuszczalnie zaburzyć wpływając elektrostatycznie na układ, bądź wspomagając ruchy Browna, które przy krótkich stosunkowo czasach symulacji numerycznych są nie obserwowalne. Charakter interakcji między emulsją a kwarcem pokazuje, że poszukując substancji, która osiądzie na granicy oleju i wody, należy raczej stosować materiały, których molekuly odznaczają się niewielką polarnością. Kierując się tą sugestią, w testach z emulsją zastosowano słabo spolaryzowaną substancję - węgiel. Badana na początku postać atomowa węgla nie miała tendencji do osiadania na płaszczyźnie styku faz emulsji. Węgiel przemieszczał się z warstwy wody do oleju i rozpuszczał w nim. Zmiany w modelu oddziaływań jakie czyniono w celu zatrzymania atomów węgla między cieczami nie odniosły pożądanego skutku. Zmieniony model atomowy węgla (zmienione oddziaływania), również nie osiadał na granicy faz. Zmiana oddziaływań okazała się nieistotna dla tego procesu. Wprowadzono, więc nową postać węgla - nanopłatki sadzy.

Testy numeryczne węgla w nowej, krystalicznej postaci, pokazały, że substancja ta ma tendencję do osiadania na płaszczyźnie styku cieczy, o ile warstwa wody jest dostatecznie cienka i uniemożliwia płątkom zbitcie się w struktury o budowie grafitu.



Powstanie takiej dużej zbitki uniemożliwia wodzie wyparcie jej w kierunku oleju. Spontaniczne tworzenie się grudek węgla jest zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi i świadczy o prawidłowości przyjętego modelu płatków węgla. Testy przeprowadzone dla emulsji z uogólnionym typem oleju pokazują, że zmniejszanie warstwy wody do grubości rzędu trzech średnic płatków sadzy wystarcza, aby osiadły one stabilnie na granicy faz. Grubość warstwy oleju nie wpływa na charakter zjawiska. Dla emulsji złożonej z limonenu i wody zauważono tendencję do przemieszczania się węgla w kierunku oleju i rozpuszczania w nim. Zmieniony model oddziaływań między limonem i węglem, osłabiający siłę przyciągania atomowego między substancjami, stabilizuje proces przemieszczania się płatków i zapobiega ich mieszaniu się. Nanopłatki węgla w kontakcie z emulsją złożoną z wody i limonenu o zmodyfikowanym potencjale oddziaływań osiadają stabilnie między cieczami.

W praktycznym zastosowaniu, przeprowadzone badania sugerują wykorzystanie do stworzenia warstwy materiału emulsji złożonej z kropli oleju w jak najmniejszej objętości wody, która nie pozwoli płatkom sadzy zbijać się w grafitowe kompleksy wewnątrz warstwy wody. Wyniki symulacji emulsji z limonem wskazują na konieczność osłabienia oddziaływań między olejem i węglem np. poprzez wprowadzenie substancji powierzchniowo czynnej, która zablokuje przemieszczanie się płatków z płaszczyzny styku cieczy w warstwę oleju. Innym sposobem stabilizacji procesu tworzenia się warstwy jest zmiana struktury molekularnej limonenu przez zmieszanie go z inną cieczą zmniejszając w ten sposób siłę molekularnego przyciągania oleju i węgla. Symulacje przeprowadzone dla uogólnionego typu oleju sugerują również wykorzystanie emulsji złożonej z innych rodzajów oleju niż limonen. Należy jednocześnie zastrzec, że wyznaczone dla wszystkich modeli olejów parametry potencjału Lennarda-Jonesa uzyskuje się z obserwacji współczynników makroskopowych takich, jak temperatura wrzenia, czy ciśnienie krytyczne. W związku z tym współczynniki, jakie opisują użyte w symulacjach modele są przybliżeniami rzeczywistych parametrów molekuł i ich bardziej szczegółowego, kwantowego opisu. Charakter zjawisk na poziomie atomowym nie jest bowiem jednoznacznym odzwierciedleniem procesów makroskopowych.

Zbudowany w pracy molekularny model emulsji może być w dalszych badaniach wykorzystany na wiele sposobów. Jednym z takich kierunków jest zastąpienie

uogólnionego oleju bardziej rzeczywistym modelem długiego łańcucha atomów. Ciecz w takiej postaci ma większą lepkość i napięcie powierzchniowe, które są istotne z punktu widzenia procesu osiadania na granicy faz emulsji. Olej jako łańcuch powinien również przeciwdziałać przemieszczaniu się cząstek stałych do warstwy olejowej, co było obserwowane w symulacjach z atomowym węglem. Trudnością, na jaką napotykamy przy używaniu olejów w takiej postaci, jest praktyczne usunięcie go z wnętrza nanomateriału bez niszczenia połączeń molekularnych cząstek stałych. Wydaje się jednak, że w pewnych zastosowaniach odpowiedni olej mineralny można by pozostawić w strukturze materiału. W przypadku, gdy usunięcie oleju jest konieczne, należy się zastanowić nad możliwością wykorzystania innych związków np. węglowodorów, których łańcuchy są krótsze.

Gdy decydujemy się na wykorzystanie emulsji złożonej z limonenu i wody, interesującym aspektem dalszych prac nad procesem tworzenia się warstwy jest przeprowadzenie obliczeń dla szczegółowego modelu atomowego cieczy. Ze względu na praktyczne właściwości limonenu, o których pisano w rozdz.5.3, istotne jest dokładniejsze zbadanie interakcji między tym olejem a węglem w postaci nanopłatków. Może się okazać, że wprowadzona w pracy parametryzacja potencjału oddziaływań nie będzie konieczna do osiągnięcia efektu osiadania węgla na płaszczyźnie styku limonenu i wody. Interesujące jest również jak zachowałby się układ cieczy w kontakcie z surfaktantem i substancją stałą jednocześnie.

Bazując na modelu, jaki zbudowano w prezentowanej pracy, jak również na wnioskach z przeprowadzonych symulacji można badać całą gamę różnych zagadnień wiążących się z procesem osiadania i pozyskiwania nanomateriału. Jednym z nich jest możliwość przeprowadzenia testów wytrzymałościowych dla monowarstw molekularnych węgla tworzących materiał. Innym zagadnieniem jest wprowadzenie do cieczy innych niż testowane substancji, które ten materiał stworzą. W końcu można badać proces usuwania emulsji ze struktury materiału, badając optymalne warunki dla tego procesu.

Model emulsji i cząstek stałych zbudowany w pracy można wykorzystać do przeprowadzenia symulacji dużej liczby cząstek. Obliczenia wykonane na dużych systemach molekuł można w przyszłości porównać z danymi uzyskanymi na drodze eksperymentu. Wyniki takich obliczeń można również porównać z rezultatami otrzymanymi z modelowania procesu osiadania inną metodą np. multipolową.

Zaproponowane porównanie parametrów procesu uzyskanych dzięki kilku różnym metodom obliczeniowym z eksperymentem pokaże zakres stosowalności przyjętych metod badawczych.

## Spis oznaczeń

$U(r)$	- potencjał oddziaływań międzymolekularnych
$T$	- temperatura
$i, j, \alpha, \beta$	- indeksy
$r_{i\alpha}$	- odległość między środkami atomów $i$ - $\alpha$
$R_i$	- środek masy molekuly $i$
$\varepsilon$	- stała w potencjale Lennarda - Jonesa (głębokość jamy potencjału)
$\sigma$	- stała w potencjale Lennarda - Jonesa ("średnica molekuly")
$A$	- parametr potencjału Lennarda - Jonesa
$F_i$	- całkowita siła działająca na molekulę $i$
$f_{i\alpha j\beta}$	- siła z jaką atom $\alpha$ w molekule $i$ działa na atom $\beta$ w molekule $j$
$S_i$	- moment obrotowy molekuly $i$
$M_i$	- całkowita masa molekuly $i$
$m_{i\alpha}$	- masa atomu $\alpha$ w $i$ - tej molekule
$p_{i\alpha}$	- współrzędne położenia atomu $\alpha$ w $i$ - tej molekule
$\omega_i$	- prędkość kątowna molekuly $i$
$I_i$	- tensor jednostkowy
$g(r)$	- funkcja RDF ("promieniowa funkcja rozkładu")
$V$	- objętość zajmowana przez układ molekuł
$N$	- liczba molekuł
$\delta$	- delta Dirac'a
$\eta$	- lepkość postaciowa
$k_B$	- stała Boltzmannna
$P_{\alpha\beta}(t)$	- pozadiagonalna współrzędna tensora naprężeń
$D$	- współczynnik auto-dyfuzji
$v_i$	- wektor prędkości molekuly $i$
$\lambda$	- współczynnik przewodnictwa cieplnego
$J_q$	- strumień energii układu molekuł
$\eta_V$	- lepkość objętościowa
$p$	- ciśnienie układu molekuł
$P(t)$	- tensor ciśnienia
$E$	- energia układu molekuł
$E_b$	- energia pojedynczej molekuly w układzie bez brzegu
$\theta, \phi$	- współrzędne katowe położenia atomów w molekule
$q_i$	- wartość ładunku w atomie $i$
$B, C, D, G, H, K$	- parametry uogólnionego potencjału oddziaływań międzymolekularnych ("generic")

## Literatura

- [1] Adamczyk Z. - "Particles at Interfaces: Interactions, deposition, structure", Elsevier Academic Press (2006)
- [2] Allen M. P., Tildesley D. J. - "Computer simulation of liquids" Clarendon Press, Oxford, (1987)
- [3] Babin V., Hołyst R. - "Evaporation of a thin liquid film" J.Chem. Phys., 122, 024713 (2005)
- [4] Babin V., Hołyst R. - "Evaporation of sub-micrometer droplet" J.Phys. Chem. B, 109 (2005): 11367-11372
- [5] Banerjee R. K., Bungay P. M., Sarntinoranont M., Chippada S. - "Generalizing the theory of microdialysis" Proceedings of IMECE2002 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition November 17-22 (2002) New Orleans, Louisiana
- [6] Barrat J.-L., Chiaruttini F. - "Kapitza resistance at the liquid-solid interface" Molecular Physics, vol. 101, No. 11, (2003): 1605-1610
- [7] Becker E., Brosa U., Kowalewski T.A. - „Reduction of nonlinear dynamic systems by phase space analysis“ Comp. Assis. Mech. Eng. Scien. 1 (1994): 1-11
- [8] Blonski S., Blasinska A., Kowalewski T. A. - "Electrospinning of Liquid Jets" Mechanics of 21st Century, ICTAM2004 CD-ROM, eds. W. Gutkowski, T.A. Kowalewski, Springer Verlg. (2005)
- [9] Błoński S., Korczyk P., Kowalewski T.A.- "Analysis of turbulence in a micro-channel emulsifier" Int. J. Thermal Scs, doi: 10.1016/j.ijthermalsci. 2007.01.028 (2007).
- [10] Błoński S., Kowalewski T.A. - "Micro-flows investigations in production process of emulsions containing nanoparticles" Conference Proceedings: Euromech Colloquium, Grenoble, France, September 6-8 (2005)
- [11] Brenn G. - "Emulsions with Nanoparticles for New Materials" Scientific Report of EMMA Project, University of Technology, Graz Austria (2005).
- [12] Bretsznajder S. - "Własności gazów i cieczy" Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa (1962)
- [13] Cercigniani C. - "Theory and application of the boltzmann equation" Scottish Academic Press (1975)
- [14] Cieplak M., Koplik J., Banavar J.R. - "Applications of statistical mechanics in subcontinuum fluid dynamics" Physica A 274 (1999): 281-293
- [15] Cieplak M., Koplik J., Bavanar J.R. - "Molecular dynamics of flows in the Knudsen regime" Physica A, vol.287 (2000): 153-160
- [16] Cieplak M., Sienkiewicz A. - "Białka" artykuł z Encyklopedii fizyki współczesnej PWN (2004)
- [17] de Coninck J., de Ruijter M.J., Voue M.- "Dynamics of wetting" Current Opinion in Colloid & Interface Science 6 (2001): 49-53
- [18] Christov N.C., Ganchev D.N., Vassileva N.D., Denkov N.D., Danov K.D., Kralchevsky P.A. - "Capillary mechanism in membrane emulsification: oil-in-water emulsions stabilized by Tween 20 and milk proteins" Colloids and Surface A:Physicochem. Eng. Aspects 209, (2002): 83-104

- [19] Czerwinska J. - "Self diffusion effects in micro scale liquids. Numerical study by a dissipative particle dynamics method", Bull. of Pol. Acad. of Scs. Tech. Scs. Vol. 55, No. 2 (2007): 159-172
- [20] Czerwinska J., Adams N.A. - "Simulations of micro-and nano- channel flows by a dissipative particle dynamics method" Mechanics of 21st Century, ICTAM2004 CD-ROM, eds. W. Gutkowski, T.A. Kowalewski, Springer Verlag. (2005)
- [21] Danov K.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A. - "Particle-interface interaction across a nonpolar medium in relation to the production of particle-stabilized emulsions" Langmuir 22, (2006): 106-115.
- [22] DiLuzio W. R. , Turner L., Mayer M. , Garstecki P., Weibel D. B., Berg H. C., Whitesides G. M. - "Escherichia coli swim on the right-hand side" Nature 435 (2005): 1271-1274
- [23] Drazer G., Khusid B., Koplik J., Acrivos A. - "Wetting and particle adsorption in nanoflows" Physics of Fluids, vol. 17 (2005)
- [24] Eijkel J.C.T., van den Berg A., "Nanofluidics: what is it and what can we expect from it?" Microfluidics and Nanofluidics 1, (2005): 249-267
- [25] Emerson D.R., Cieřlicki K., Barber R.W., "Hydrodynamic scaling approaches for the biomimetic design of microfluidic channels" Proceedings of ASME ICNMM2006 (2006), Limerick, Ireland
- [26] Euromech Colloquium 472 on "Microfluidics and transfer" September 6-8 (2005) Grenoble, France, Booklet of abstracts
- [27] Evans D.J., Choen E.G.D., Morriss G.P. - "Viscosity of a simple fluid from its maximal Lyapunov exponents" Physical Review vol.42 No. 10 (1990) : 5990-5997
- [28] Filipowicz B. - "Biochemia dziś i jutro" PWN (1973)
- [29] Formin N., Bazulev N., Fuentes C., Saulnier J.B., Tuhault J.L. - "Blood flow monitoring by speckle velocimetry" 4th International Symposium on Particle Image Velocimetry Göttingen, Germany, September 17-19 (2001)
- [30] Formin N., Fuentes C., Saulnier J.B., Tuhault J.L., "Tissue blood flux monitoring by laser speckle photography" Laser Physics, vol.11, No.3 (2001), 1-5,
- [31] Frenkel D, Smit B. - "Understanding Molecular Simulation" Academic Press, (2002).
- [32] Gao F., Sonin A.A.- "Precise deposition of molten microdrops: the physics of digital microfabrication" Proc. R. Soc. Lond. A (1994) 444: 533-554
- [33] Garstecki P. - "Formation of bubbles and droplets in microfluidic systems" Bull. Pol. Ac.: Tech. 53 (2005) 361-372.
- [34] Garstecki P., Fuerstman M., Fischbach M.A., Sia S.K., Whitesides G.M. - "Mixing with bubbles: a practical technology for use with portable microfluidic devices" Lab Chip 5, (2005): 1-7
- [35] Gohlke H., Thorpe M.F. - "A natural coarse graining for simulating large biomolecular motion" Biophysical J. vol.91 (2006): 2115-2120
- [36] Gravesen P., Branebjerg J., Jensen O.S. - "Microfluidics - a review" J.Micromech. Microeng. 3 (1993): 168-182
- [37] Hiller W.J., Kowalewski T.A. - "Optical investigation of oscillating liquid droplets" ZAMM, Z.Angew.Math.Mech. 69 (1989) 6: 629-630
- [38] Hoogerbrugge P.J., Koelman J. M. V. A. - "Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics" Europhys. Lett. 19, (1992): 155-160.

- [39] Hung W.Ch., Chen F.Y. - "The hydrophobic - hydrophilic interface of phospholipid membranes studied by lamellar X-ray diffraction" Chinese Journal of Physics vol.41, No.1 (2003)
- [40] Hunter R.J. - „Foundations of colloid science”, Oxford University Press (2002)
- [41] Jorgensen W.L., “Revised TIPS model for simulations of liquid water and aqueous solutions” J. Chem. Phys. 77 (1982): 4156 – 63.
- [42] Karakurt I., Boneberg J., Leiderer P. - “Electrochromic switching of WO<sub>3</sub> nanostructures and thin films” Appl. Phys. A 83, (2006): 1–3
- [43] Koo J., Kleinstreuer C. - "Liquid flows in microchannels: experimental observations and computational analysis of microfluidics effect" J. Micromech. Microeng, 13, (2003): 568-579.
- [44] Koplik J. - “The tracer transit-time tail in multipole reservoir flows” Transport in Porous Media 42 (2001): 199–209
- [45] Korczyk P.M., Malinowski Sz.P., Kowalewski T.A.: “Particle Image Velocimetry (PIV) for Cloud Droplets - Laboratory Investigations”, Mechanics of the 21st Century, Proceedings of the 21<sup>st</sup> International Congress of Theoretical and Applied Mechanics Warsaw, Poland, August 15-21, 2004.
- [46] Kralchevsky P.A., Nagayama K. – “Particles at Fluid Interface and Membranes” Attachment of Colloid Particles and Proteins to Interfaces and Formation of Two-dimensional Arrays. Stud. Interface Sci. 10 (2001): 1-654
- [47] Kucaba – Piętał A. - "Modelowanie mikrop przepływów na gruncie teorii płynów mikropolarnych" Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej (2004)
- [48] Kucaba-Piętał A., Walenta Z., Peradzyński Z. – “Wall and size effect on water flows in nanochannels”, 472 kolokwium Euromech: Microfluidics and Transfer, (2005) Grenoble, Francja
- [49] Kupershtokh A. L., Medvedev D. A. - “Electrohydrodynamic Instability of Dielectric Liquids in High Electric Fields and Decay into an Anisotropic Two-Phase Vapor–Liquid System” Doklady Physics, Vol. 51, No. 12, (2006): 662–666.
- [50] Kususnoki K. - "Melting at crystal interfaces with large lattice mismatch" Proceedings of the Japan-Central Europe Joint Workshop on Advanced Computing in Engineering, September 26-29 (1994), Pułtusk, Poland
- [51] Luzzati L, Husson F. - “The structure of the liquid - crystalline phases of lipid - water system" Journal of Cell Biology, vol.12, (1962): 207-219
- [52] Mahmoudi M., Zamankhan P., Polashenski Jr. W. - „Simulations of synaptic transmission using lattice boltzmann methods” Proceedings of IMECE2002 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition November 17-22, 2002, New Orleans, Louisiana
- [53] Mariani P., Luzzati V., Delacroix H. - "Cubic phases of lipid-containing systems. Structure analysis and biological implications." J Mol Biol. (1988): 165-89
- [54] Mościcki J., Alda W., Bubak M., Dzwiniel W., Kitowski J., Pogada M., Yuen D.A. - "Molecular dynamics simulations of Rayleigh - Taylor instability" Annual Review of Computational Physics, vol. V, (1997)
- [55] Nagayama G., Cheng P. - "Effects of interface wettability on microscale flow by molecular dynamics simulation" International Journal of Heat and Mass Transfer vol.47 (2004): 501-513

- [56] Nagayama G., Tsuruta T., Cheng P. - "Molecular dynamics simulation on bubble formation in a nanochannel" *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006): 4437–4443
- [57] Nguyen T.T., Biadillah Y., Mongrain R., Brunette J., Tardif J.-C., Bertrand O.F.- "A method for matching the refractive index and kinematic viscosity of blood analog for flow visualization in hydraulic cardiovascular models" *J. Biomech. Eng.* vol.126 (2004): 529-535
- [58] Prandtl L. - "Dynamika przepływów" PWN (1956)
- [59] Przygocki W., Włochowicz A.- "Fulery i nanorurki" Wydawnictwa Naukowo Techniczne Warszawa (2001)
- [60] Qiao R., Aluru N.R. – "Ion concentrations and velocity profiles in nanochannel electroosmotic flows" *J. Chem. Phys.* 118, 4692 (2003)
- [61] Refson K. – "Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers" *Comput. Phys. Commun.* 126 (3) (2000): 309 – 328.
- [62] Regis E. - "Nanotechnologia. Narodziny nowej nauki, czyli świat cząsteczka po cząsteczce" Prószyński i S-ka, Warszawa (2001)
- [63] Rytkonen A., Valkealahti S., Mainninen M., "Melting and evaporation of argon cluster" *J.Chem. Phys.* vol.106, No.5 (1997)
- [64] Seydel U., Labischinski H., Kastowsky M., Branderburg K. - "Phase behaviour, supramolecular structure and molecular confirmation of lipopolysaccharide" *Immunobiology* 187 (1993): 191-211
- [65] Shin Ch., Chase G.G. - "Nanofibers from recycle waste expanded polystyrene using natural solvent" *Polymer Bulletin* 55 (2005): 209-215
- [66] Shipley G.G. - "Bilayers and nonbilayers: structure, forces and protein crystallization" Elsevier Science (2000)
- [67] Słowicka A., Walenta Z.A. - "Creating thin layers at the contact surface of two nonmixing liquids" *Bulletin of The Polish Academy of Science Technical Science*, vol. 55, No. 2 (2007)
- [68] Subramaniam A.B., Abkarian M., Stone H.A. - "Controlled assembly of jammed colloidal shells on fluid droplets" online publication, [www.nature.com/naturematerials](http://www.nature.com/naturematerials), (2005)
- [69] Szymański J., Patkowski A., Wilk A., Garstecki P., Hołyst R. - "Diffusion and viscosity in a crowded environment: from nano- to macroscale" *J. Phys. Chem. B*, (2006), 110(51):25593-7
- [70] Tcholakova S., Denkov N.D., Sidzakova D., Ivanov I.B., Campbell B. - "Interrelation between drop size and protein adsorption at various emulsification conditions" *Langmuir*, vol.19, No.14 (2003)
- [71] Viscardy S., Gaspard P. - "Viscosity in molecular dynamics with periodic boundary conditions" *Physical Review*, E 68 (2003)
- [72] Walenta Z., Słowicka A. – "Simulation of cooling the walls of a nanochannel by fluid flowing inside", CD-ROM Proc. 2nd Intern. Conf. on Transp. Phenom. in Micro and Nanodevices, 11-15 June (2006) Barga, Italy
- [73] Walther J.H., Koumoutsakos P. - "Molecular dynamics simulation of nanodroplet evaporation" *Journal of Heat Transfer*, vol.123, (2001):741-748
- [74] Weiss V.C., Indekeu J.O. - "Transition temperatures and contact angles in the sequential-wetting scenario of n-alkenes on (salt) water" *Fluid Phase Equilibria*, vol.222-223 (2004): 269-274



- [75] Wilding V.W., Daubert T.E., Danner R.P., Adams M.E. - "Physical and Thermodynamical Properties of Pure Chemicals. Data Compilation", Taylor & Francis, (2002)
- [76] Xu S., Nie Z., Seo M., Lewis P., Kumacheva E., Stone H.A., Garstecki P., Weibel D.B., Gitlin I., Whitesides G.M. - "Generation of Monodisperse Particles by Using Microfluidics: Control over Size, Shape, and Composition" *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005): 724 –728
- [77] Yang L., Huang H.W. - "Observation of a membrane fusion intermediate structure" *Science* vol.297 (2002)
- [78] <http://www.umass.edu/microbio/rasmol/index2.htm>
- [79] <http://jmol.sourceforge.net/>