

MONIKA JADWIGA KAJA

**Zastosowanie modelu hantli
w badaniach właściwości fizykochemicznych
i strukturalnych układów homo- i heterogenicznych
metodą Monte Carlo**

Application of the dumbbell model in the study of physicochemical
and structural properties of homo- and heterogeneous systems
by means of the Monte Carlo method

Rozprawa doktorska

Promotor

Prof. zw. dr hab. Stanisław Lamperski



Poznań 2016

*Składam serdeczne podziękowania
Panu Profesorowi Stanisławowi Lamperskiemu,
najlepszeemu Mentorowi
oraz cierpliwemu i wyrozumiałemu Szefowi
za przekazywaną z pasją wiedzę,
cenne rady i atmosferę pracy*

*Kochanym Rodzicom
niniejszą rozprawę dedykuję
- wdzięczna za trud, poświęcenie,
wsparcie i przekazane wartości*

SPIS TREŚCI

Symbole użyte w pracy.....	9
I Wstęp.....	11
II Przegląd literaturowy	14
1 Proste modele elektrolitu	14
2 Zaawansowane modele elektrolitu	16
3 Symulacje komputerowe	19
3.1 Dynamika molekularna	21
3.2 Metoda Monte Carlo	22
3.2.1 Metoda Monte Carlo w zespole kanonicznym	23
3.2.2 Monte Carlo w zespole izobaryczno-izotermicznym	25
3.2.3 Monte Carlo w zespole Gibbsa.....	26
3.2.4 Monte Carlo w zespole mikrokanonicznym.....	27
3.2.5 Monte Carlo w zespole makrokanonicznym	27
3.2.6 Współczynnik aktywności metodą Monte Carlo.....	29
3.2.6.1 Metoda Widoma	29
3.2.6.2 Odwrócona metoda GCMC	29
3.2.6.3 Metoda Malasicsa, Gillespi'ego i Body.....	31
III Cel pracy.....	33
IV Model i metoda.....	35
1 Elektrolit w układzie homogenicznym	39
2 Granica faz sztywna ściana hantle pozbawione ładunku.....	44
3 Granica faz elektroda elektrolit zawierający hantle o ładunku dodatnim.....	47
V Wyniki	50
1 Elektrolit w układzie homogenicznym	50
2 Granica faz sztywna ściana hantle pozbawione ładunku	58
3 Granica faz elektroda elektrolit zawierający hantle o ładunku dodatnim.....	67
3.1 Układ podstawowy	67
3.2 Jony o wyższych ładunkach	82
3.2.2 Funkcje orientacji średniej.....	87
3.2.3 Średni potencjału elektrostatyczny	89
3.2.4 Efekt nadmiernego ekranowania	91
3.2.5 Potencjał elektrody	95
3.2.6 Elektryczna pojemność różniczkowa	96
3.3 Asymetria średnic kul hantli	98

3.4	Fuzja kul tworzących hantle	107
3.5	Elektrolit o niecentrycznie umieszczonym ładunku w jonie	112
VI	Podsumowanie	121
VII	Streszczenie rozprawy w języku angielskim	124
	Bibliografia.....	126

Symbole użyte w pracy

a. Wartości stałych występujących w pracy

Liczba π	π	3,141593
Ładunek elementarny	E	$1,602177 \cdot 10^{-19}$ [C]
Przenikalność elektryczna próżni	ϵ_0	$8,854185 \cdot 10^{-12}$ [Fm ⁻¹]
Stała Avogadra	N_A	$6,022137 \cdot 10^{23}$ [mol ⁻¹]
Stała Boltzmana	k_B	$1,380650 \cdot 10^{-23}$ [JK ⁻¹]

b. Zmienne występujące w równaniach

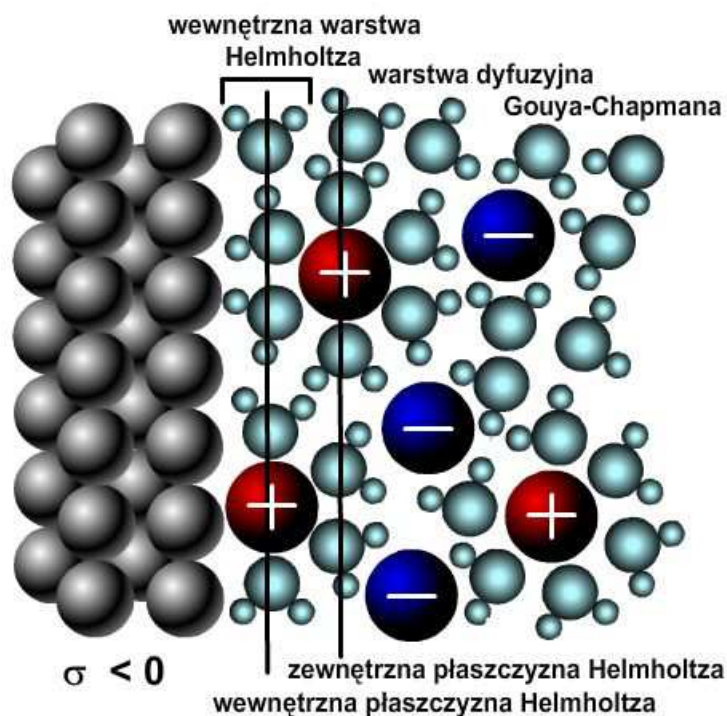
a	- aktywność termodynamiczna
\mathbf{a}	- wektor przyspieszenia cząsteczki
$\langle A \rangle, \bar{A}$	- wartość średnia z wielkości A
c	- stężenie molowe
C_d	- elektryczna pojemność różniczkowa
C_i	- elektryczna pojemność całkowita
d	- średnica jonu
d_l	- odległość między środkami sztywnych kul
E	- całkowita energia układu
\mathbf{F}	- wektor siły działającej na cząsteczkę
$g(r)$	- funkcja rozkładu radialnego
$g(x)$	- funkcja rozkładu singletowego
L	- długość boku boks symulacyjnego
m	- masa cząsteczki
N	- liczba cząsteczek w boksie symulacyjnym
$\langle N \rangle$	- średnia liczba cząsteczek w boksie symulacyjnym
p	- ciśnienie
P	- gęstość prawdopodobieństwa
r	- odległość między środkami sztywnych kul
\mathbf{R}	- wektor położenia cząsteczki

t	- czas
T	- temperatura w skali bezwzględnej
u	- energia potencjalna
\mathbf{v}	- wektor prędkości cząsteczki
V	- objętość boks symulacyjnego
W	- szerokość boku boks symulacyjnego
x, y, z	- współrzędne położenia cząsteczki
z_+	- liczba ładunkowa kationu
z_-	- liczba ładunkowa anionu
γ	- współczynnik aktywności
Γ	- konfiguracja układu
ϵ_r	- względna przenikalność elektryczna
μ	- potencjał chemiczny
$\rho_i(x)$	- lokalna gęstość jonu i w punkcie x odległym od powierzchni elektrody
ρ^0	- średnia gęstość liczbowa
ρ^*	- zredukowana gęstość liczbowa
$\rho_Q(x)$	- lokalna gęstość objętościowa ładunku
σ	- gęstość powierzchniowa ładunku elektrody
σ_Σ	- lokalna gęstość ładunku powierzchniowego jonów
ψ	- średni potencjał elektrostatyczny
ψ_0	- potencjał elektrostatyczny elektrody
ψ_{box}	- potencjał elektrostatyczny jonów w boksie symulacyjnym
ψ_{dal}	- potencjał elektrostatyczny oddziaływań dalekich
Ω	- przestrzeń konfiguracyjna układu

I Wstęp

Przyłożenie różnicy potencjałów do granicy faz elektroda | elektrolit powoduje powstanie obszaru nazywanego podwójną warstwą elektryczną (PWE) [1,2]. Obszar ten tworzony jest z jednej strony przez ładunki elektryczne elektrody, a z drugiej przez jony elektrolitu. PWE zbudowana jest więc z części elektrodowej oraz elektrolitowej. Podwójna warstwa elektryczna odgrywa ogromną rolę w badaniach układów biologicznych, czego przykładem może być adsorpcja jonów na nici DNA [3]. PWE znalazła zastosowanie w przemyśle technologicznym przy konstruowaniu takich urządzeń jak baterie, ogniwa paliwowe czy superkondensatory [4]. Proces przeniesienia ładunku przez granicę faz elektroda | elektrolit zależy od właściwości obszaru międzyfazowego, takich jak powierzchnia elektrody czy rodzaj elektrolitu. Nie bez znaczenia pozostaje gęstość liczbowa jonów, ich ładunek, wielkość oraz kształt. Do poszerzenia wiedzy na temat budowy i właściwości PWE wykorzystuje się między innymi opis teoretyczny, jak i badania oparte na molekularnych symulacjach komputerowych. W obu przypadkach wymagane jest zbudowanie modelu badanego układu. Prostym modelem PWE jest model Helmholtza [5]. Silne oddziaływania pomiędzy elektrodą a jonami znajdującymi się przy jej powierzchni powodują powstanie tak zwanej wewnętrznej warstwy Helmholtza. Płaszczyzna przeprowadzona przez środki tych jonów nazywana jest wewnętrzną płaszczyzną Helmholtza. Środki jonów solwatowanych przez cząsteczki rozpuszczalnika, które zbliżyły się do powierzchni elektrody, wyznaczają zewnętrzną płaszczyznę Helmholtza. Z kolei teoria Gouya-Chapmana (GC) [6,7] uwzględnia ruchy termiczne jonów, co prowadzi do wystąpienia warstwy dyfuzyjnej pominiętej przez Helmholtza. Teoria przewiduje zmiany stężenia jonów w obszarze międzyfazowym w stosunku do ich stężenia w fazie objętościowej. Modelem łączącym teorię GC z założeniami Helmholtza jest model Sterna [8] zwany również modelem Gouya-Chapmana-Sterna (GCS). Stern

założył, że PWE zbudowana jest z elektrody, warstwy Helmholtza oraz warstwy dyfuzyjnej Gouya-Chapmana (rys. 1). Teoria GCS przewiduje paraboliczny kształt krzywej elektrycznej pojemności różniczkowej C_d z minimum przy potencjale zerowego ładunku (PZC, ang. *potential of zero charge*). Obecne badania teoretyczne takie jak teoria pola [9], klasyczna teoria funkcjonału gęstości DFT (ang. *Density Functional Theory*) [10,11], hybrydowa teoria Hendersona [12], modyfikowane równanie Poissona-Boltzmanna MPB (ang. *Modified Poisson-Boltzmann Theory*) [13] oraz techniki symulacyjne [14,15] pokazują, że przewidywania te są słuszne dla elektrolitów rozcieńczonych. Rozszerzenie zakresu badanych ładunków powierzchniowych elektrody (znacznie poza zakres ładunków dostępnych eksperymentalnie) pokazało, że minimum otoczone jest z obu stron symetrycznymi maksimumami. Powstaje krzywa C_d o kształcie określanym w literaturze jako garby wielbłąda [16]. W miarę wzrostu gęstości liczbowej jonów sferycznych o tej samej wielkości i o symetrycznym ładunku następuje inwersja krzywej C_d , która osiąga maksimum w punkcie PZC i przyjmuje tzw. kształt dzwonu. Asymetria wielkości i ładunku jonów zaburza ten obraz. Podobne wyniki dostarcza siatkowy model elektrolitu użyty przez Kornysheva [17] do opisu PWE za pomocą teorii średniego pola MFT (ang. *Mean Field Theory*).



Rys. 1 Graficzna interpretacja modelu podwójnej warstwy elektrycznej

Rodzaj zastosowanej elektrody również wpływa na kształt krzywej C_d . Przykładem mogą być badania, z których otrzymano krzywą o kształcie dzwonu dla elektrody metalicznej oraz krzywą o kształcie garbów wielbłąda dla elektrody grafitowej lub wykonanej z węgla szklanego [18]. Ciekawym modelem elektrody opracowywanym w latach 80. przez Schmicklera [19] jest model żelowy (ang. *jellium*). Elektroda zbudowana jest z jąder metalu pokrytych chmurą elektronową, która może wykraczać poza strukturę jąder i tym samym penetrować elektrolit.

Dokładny opis właściwości PWE wymaga użycia zaawansowanych modeli elektrody i elektrolitu. Badania, w których wykorzystano rozbudowany model jonu, jakim są hantle, jest szczególnym obszarem moich zainteresowań.

II Przegląd literaturowy

1 Proste modele elektrolitu

Najprostszym modelem elektrolitu jest model punktowy. Zakłada on, że jony nie posiadają objętości własnej. Są punktami matematycznymi obdarzonymi punktowym ładunkiem elektrycznym. Rozpuszczalnik stanowi ciągły ośrodek dielektryczny o względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r charakterystycznej dla niego. Model punktowy został wykorzystany przez Gouya [6] i Chapmana [7] w teorii podwójnej warstwy elektrycznej. Z tego powodu teoria GC poprawnie opisuje właściwości PWE dla elektrolitów o małym stężeniu. Pomija nie tylko objętość własną jonów, ale i efekty korelacyjne, dlatego nie sprawdza się w badaniach układów o dużym stężeniu elektrolitu, w których oddziaływania pomiędzy jonami nabierają znaczenia.

Modelem, który uwzględnia objętość własną jonów, jest prymitywny model elektrolitu zwany modelem RPM (ang. *Restricted Primitive Model*) [20]. Jony stanowią sztywne kule o równych średnicach, obdarzone punktowym ładunkiem elektrycznym umieszczonym w środku. Kule zanurzone są w ośrodku o względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r charakterystycznej dla rozpuszczalnika. Model RPM, ze względu na swą prostotę, zyskał zastosowanie w takich teoriach PWE jak DFT [10,21], MPB [13,22], MSA (ang. *Mean Spherical Approximation*) [23] czy HNC (ang. *Hypernetted Chain Equation Theory*) [24,25]. Model RPM jest szeroko stosowany w symulacjach komputerowych opartych na metodzie Monte Carlo (MC) [13,18]. Badania PWE z użyciem modelu RPM przewidują minimum krzywej C_d w PZC dla układów o niskim stężeniu elektrolitu oraz maksimum przy wysokich stężeniach, jak ma to miejsce w przypadku cieczy jonowych [18] czy stopionych soli [26,27].

Przy założeniu różnych wielkości średnic jonów powstaje tak zwany prymitywny model elektrolitu (PM, ang. *Primitive Model*) [28]. Badania PWE z użyciem modelu PM również pokazują inwersję minimum krzywej C_d w maksimum ze wzrostem stężenia elektrolitu [29] oraz tworzenie się wielowarstwowej struktury elektrolitu [30]. Ze względu na asymetrię średnicy jonów, krzywa C_d dla niskich stężeń elektrolitu przybiera zniekształcony kształt garbów wielbłąda. Przy wysokich stężeniach elektrolitu następuje przesunięcie maksimum krzywej C_d w stosunku do PZC. Z uwagi na możliwość zastosowania modeli PM i RPM do badań przy wysokich stężeniach elektrolitu i dużych ładunkach powierzchniowych elektrody, cieszą się one zainteresowaniem tak w badaniach teoretycznych podwójnej warstwy elektrycznej, jak i opartych na molekularnych symulacjach komputerowych [31,32].

W ciągu ostatnich lat do modelowania układów o dużych gęstościach jonowych (np. cieczy jonowych) zaczęto stosować bardziej rozbudowane modele elektrolitu. Duże zainteresowanie wzbudza tak zwany model hantli, który jako temat niniejszej rozprawy zostanie omówiony szerzej w kolejnym rozdziale.

Dalsza rozbudowa modelu elektrolitu polegała na uwzględnieniu cząsteczek rozpuszczalnika. Zastosowanie znalazł prymitywny model rozpuszczalnika (SPM, ang. *Solvent Primitive Model*) [33]. Kationy i aniony w ośrodku o względnej przenikalności elektrycznej otoczone są cząsteczkami rozpuszczalnika, którymi są sztywne kule o tych samych [34,35] bądź różnych średnicach [36] co jony. Jest to najprostszy model uwzględniający objętość własną rozpuszczalnika.

Rozbudowanym modelem elektrolitu, w którym uwzględniane są cząsteczki rozpuszczalnika, jest model NP (ang. *Non-Primitive Model*) [37]. Traktuje on cząsteczki rozpuszczalnika jako sztywne kule z punktowym elektrycznym momentem dipolowym. Model cząsteczki rozpuszczalnika można rozwinąć przez zastosowanie bardziej realistycznych modeli, jak np. cząsteczki wody [38]. Są to modele zbudowane ze wzajemnie oddziałujących ze sobą punktów. Mamy więc modele 2-punktowe [39], 3-punktowe (jak np. SPC, ang. *Simple Point Charge Model* [40]), 4-punktowe [41] czy też przypominające tetraedr 5-punktowe modele wody [42].

2 Zaawansowane modele elektrolitu

Do grupy zaawansowanych modeli cząsteczek należą hantle. Są to dimery utworzone z dwóch stycznie przylegających do siebie sztywnych kul. Hantle można uważać za przykład najprostszego modelu gruboziarnistego (ang. *coarse-grained*) z tą różnicą, że w modelu gruboziarnistym oddziaływania steryczne opisywane są za pomocą potencjału Lennarda-Jonesa, a w modelu hantli potencjałem sztywnych kul. Hantle mogą być stosowane do opisu właściwości cząsteczek liniowych, np. gazów diatomowych takich jak H_2 , O_2 , N_2 . Rozbudowanie modelu hantli poprzez zwiększenie długości łańcucha o kolejne sztywne kule może posłużyć do badania polimerów liniowych. Hantle posiadające trwały elektryczny moment dipolowy mogą reprezentować niewielkie cząsteczki polarne takie jak HCl , HBr . Natomiast hantle obdarzone punktowym ładunkiem elektrycznym stanowią jony OH^- , surfaktanty jonowe czy ciecze jonowe.

Nienaładowane hantle badali Łajtar i wsp. [43]. Analiza dotyczyła dwuwymiarowego układu hantli przy powierzchni płaskiej. Porównano wyniki teorii perturbacji RAM [44] oraz symulacji Monte Carlo stwierdzając dużą zgodność wyników. Sokołowski [45] zastosował zmodyfikowaną teorię DFT do badania uporządkowania orientacyjnego hantli przy powierzchni ściany. Przeprowadzone zostały również badania adsorpcji nienaładowanych hantli w ośrodku porowatym [46]. Potwierdziły one zgodność wyników MC z przewidywaniami teorii Percusa-Yevicka oraz HNC. Badania hantli w pobliżu sztywnej ściany pokazały, że wartość kontaktowa funkcji rozkładu singletowego rozcieńczonego dimeru jest mniejsza niż 1, zbliżona do 0,5 [47].

Do modelowania polimerów o krótkich łańcuchach rozbudowano model hantli o kolejne segmenty [48-51]. Woodward zbadał mieszaninę polimerów i sztywnych kul w porach szczelinowych [52,53]. Marshall i wsp. [54] opracowali technikę MC DFT dla cząsteczek łańcuchowych z wewnątrz- i międzycząsteczkową asocjacją. Zastosowali nową

technikę do opisu tetramerowych polimerów liniowych w sztywnych porach szczelinowych.

Henderson i wsp. [55] wykorzystali w badaniach PWE hantle do modelowania cząsteczek rozpuszczalnika za pomocą teorii DFT. Oprócz sferycznych jonów, w układzie znajdowały się hantle, których styczne sztywne kule obdarzone zostały przeciwnymi ładunkami elektrycznymi. Warto zauważyć, że takie podejście jest odejściem od przybliżenia dipola punktowego. Model ten został także wykorzystany do badania wpływu rozmiaru porów na właściwości superkondensatorów z elektrolitem organicznym [56].

Duże zainteresowanie wzbudzają badania granicy faz z zastosowaniem hantli obdarzonych ładunkiem elektrycznym. Istnieje przekonanie, że ciecze jonowe powinny być rozpatrywane jako jony o kształcie anizotropowym. Jony anizotropowe mogą być modelowane za pomocą hantli z punktowym ładunkiem elektrycznym. Model taki dobrze odtwarza strukturę cieczy jonowych [11]. Na uwagę zasługuje wpływ neutralnej kuli, która modyfikuje właściwości podwójnej warstwy elektrycznej. Dotyczy on zarówno hantli [57], jak i modeli zawierających większą liczbę merów [15,16]. Fedorov i wsp. [15] badali PWE cieczy jonowych, których kation zbudowany był z jednej sztywnej kuli albo dwóch lub trzech połączonych ze sobą sztywnych kul. Autorzy założyli, że jedna z kul w łańcuchu obdarzona jest dodatnim ładunkiem elektrycznym. Obecność neutralnych kul przylegających do kationu powodowała zmiany w przebiegu krzywej pojemności elektrycznej. Dla sferycznego kationu krzywa C_d przyjmowała kształt dzwonu, natomiast dla modelu zbudowanego z dwóch lub trzech kul – kształt garbów wielbłąda. Otrzymane w ten sposób wyniki C_d zbliżone są do wartości eksperymentalnych [58]. Eksperymentalne krzywe C_d sugerują kształt zbliżony do przewidywanego przez teorię Gouya-Chapmana [59,60] z minimum w PZC. Gebbie i wsp. [61] utrzymują, że ciecze jonowe zachowują się jak rozcieńczone elektrolity. Wyniki pomiaru sił powierzchniowych zinterpretowali za pomocą teorii DLVO służącej do opisu układów koloidalnych, stosując długość Debye'a odpowiednią dla niskich stężeń elektrolitu. Zastosowanie teorii DLVO stało się głównym zarzutem Perkin i wsp. [62]. Wątpliwości także budziły obliczenia energii wiązań par jonów bez odniesienia do gęstości cieczy jonowej i założenie występowania par jonowych, z których tylko mała część była zdysocjowana. Jednak Gebbie i wsp. [63] uważają, że jony cieczy jonowych nie powinny być postrzegane jako występujące wyłącznie w parach, w których każdy kation jest skoordynowany z jednym konkretnym anionem, a jako neutralne agregaty podobne do rozpuszczalnika. Fakt braku różnicy pomiędzy rozcieńczonym elektrolitem a cieczą jonową może być zaskakujący. Jednak badania grupy

japońskich elektrochemików [64] dowodzą możliwości przyjmowania różnego typu kształtu krzywej C_d w zależności od budowy cieczy jonowej i materiału, z którego wykonana jest elektroda. Wśród badanych związków widać jednak wyraźną dominację krzywej o kształcie dzwonu.

Georgi i wsp. [65] utrzymują, że w przeciwieństwie do cieczy składającej się ze sferycznych jonów, w modelu anizotropowych jonów odtworzenie krzywej C_d o kształcie podwójnego garbu wielbłąda nie wymaga dużej ściśliwości cieczy. W wyniku efektu nadmiaru ekranowania (ang. *overscreening effect*) [14,66] pojawia się warstwowa struktura cieczy jonowej. Struktura wielowarstwowa została również zaobserwowana w badaniach opartych na dynamice molekularnej, w których użyto modelu gruboziarnistego [67]. Wykazano, że przy pewnej gęstości ładunku powierzchniowego elektrody, wielowarstwowa struktura PWE przybiera postać jednowarstwowej. Breitsprecher i wsp. [68,69] w swoich badaniach przeprowadzonych za pomocą dynamiki molekularnej do opisu jonów o różnych średnicach i wartościach ładunku użyli modelu gruboziarnistego. Wyniki potwierdziły pojawianie się maksimum krzywej C_d przy dużym współczynniku upakowania cząsteczek. Również teoria DFT wskazuje, że krzywa C_d przyjmuje kształt dzwonu, co jest niezgodne z przewidywaniami teorii Gouya-Chapmana [70]. Ciekawy wynik otrzymali Szparaga i wsp. [71] stosując metodę DFT. Porównali pojemność różniczkową PWE czystej cieczy jonowej i jej mieszaniny z obojętnym rozpuszczalnikiem. Stwierdzili, że dla mieszaniny w pobliżu potencjału zerowego ładunku elektrody, możliwy jest gwałtowny wzrost pojemności elektrycznej spowodowany obecnością rozpuszczalnika. Wzrost ten związany jest ze zmianą pokrycia powierzchni elektrody z cieczy jonowej na rozpuszczalnik.

3 Symulacje komputerowe

Symulacje komputerowe stanowią doskonałe narzędzie do zgłębiania wiedzy na temat molekularnej interpretacji fizykochemicznych właściwości układów. Oprócz odtworzenia własności makroskopowych, umożliwiają poznanie struktury układu na poziomie molekularnym. Ważnym atutem symulacji jest możliwość dokładnego rozwiązania numerycznego opisywanych układów. Symulacje pozwalają na zgłębianie problemów, które teoria rozwiązuje w sposób przybliżony. Możliwość modyfikacji warunków oraz modelu analizowanych zagadnień stanowi jedną z zalet symulacji molekularnych. Są one doskonałym narzędziem do opisu cieczy o dużym stężeniu czy lepkości oraz eksperymentów prowadzonych w warunkach wysokiego ciśnienia lub temperatury. Mają tym samym przewagę nad tradycyjnymi a znacznie bardziej kosztownymi metodami doświadczalnymi. Dla rozważanego modelu symulacje komputerowe dają poprawny wynik z dokładnością błędu statystycznego. Dlatego pozwalają ocenić poprawność teorii poprzez porównanie wyników symulacyjnych z teoretycznymi.

Kolejną zaletą molekularnych symulacji komputerowych jest to, że uwzględniają w sposób naturalny korelacje międzycząsteczkowe. Efekty korelacyjne dzielą się na steryczne i elektrostatyczne [72]. Oddziaływania steryczne w elektrolitach wynikają z faktu, że jony nie są punktami matematycznymi, a zajmują określoną objętość. W rozważaniach teoretycznych efekty steryczne opisywane są przez człon objętości wyłączonej. Jony podlegają również oddziaływaniom elektrostatycznym. Jeżeli jony są różnoimiennie, to dominują oddziaływania przyciągające. Jony o tym samym znaku odpychają się. W rezultacie stężenie jonów różnoimiennych wokół wybranego jonu rośnie, a jonów o tym samym znaku maleje. Uwzględnienie oddziaływań elektrostatycznych obniża energię potencjalną poprzez przyciąganie jonów o ładunkach przeciwnych. Jest to efekt korelacji elektrostatycznej. Najprostszym narzędziem pozwalającym wiązać efekt korelacyjny z objętością własną jonów jest tzw. wnęka (ang. *cavity*) [73]. Wnęką jest kula

o promieniu równym średnicy jonów, w środku której znajduje się tylko ładunek jonu centralnego. Efekt wnęki osłabia oddziaływania przyciągające jonów różnoimiennych oraz odpychanie jonów o tym samym ładunku.

Zgodnie z założeniami termodynamiki statystycznej wartość średnią $\langle A \rangle$ wielkości A określa wzór będący rozszerzeniem równania Boltzmann na układ N -cząsteczkowy

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega} A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \exp \left[-\frac{u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T} \right] d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, d\mathbf{r}_3, \dots, d\mathbf{r}_N}{\int_{\Omega} \exp \left[-\frac{u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T} \right] d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, d\mathbf{r}_3, \dots, d\mathbf{r}_N}, \quad (1)$$

w którym u oznacza energię potencjalną układu znajdującego się w konfiguracji opisywanej poprzez wektory położenia $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$ wszystkich N cząsteczek. Oddziaływania międzycząsteczkowe uniemożliwiają analityczne rozwiązanie tego równania. Ze względu na brak możliwości analitycznego rozwiązania wielowymiarowej całki po przestrzeni konfiguracyjnej Ω , do obliczenia wartości średniej $\langle A \rangle$ stosowane są symulacje komputerowe wykorzystujące metody numeryczne.

Klasyczne metody symulacyjne można podzielić na stochastyczne i deterministyczne. Przykładem metody deterministycznej jest dynamika molekularna, natomiast metoda Monte Carlo zaliczana jest do metod stochastycznych. Zostaną one krótko omówione w kolejnych podrozdziałach.

Badania symulacyjne wymagają wyznaczenia fragmentu przestrzeni układu w postaci boks symulacyjnego. Jednak umieszczenie cząsteczek w zamkniętym obszarze powoduje pojawienie się niepożądanych efektów adsorpcyjnych wynikających z obecności ścian boks. Skutecznym rozwiązaniem tego problemu jest procedura nazywana periodycznymi warunkami brzegowymi. Zakłada ona, że boks symulacyjny otoczony jest swoimi replikami, w których liczba cząsteczek oraz ich położenie są identyczne jak w boksie rzeczywistym. Natomiast ściany boks są przenikliwe dla cząsteczek w nim umieszczonych. Z kolei asymetria oddziaływań cząsteczki umieszczonej niecentrycznie w boksie z pozostałymi cząsteczkami niwelowana jest poprzez tzw. konwekcję najbliższego obrazu. Wytyczony zostaje nowy, wirtualny boks tak, aby wybrana cząsteczka znalazła się w jego centrum. Teraz badana cząsteczka może oddziaływać z cząsteczkami znajdującymi się w replikach boks. [74]

3.1 Dynamika molekularna

Dynamika molekularna (MD, ang. *molecular dynamics*) opiera się na modelowaniu ruchu cząsteczek w układzie. W praktyce wyznaczana jest średnia wartość \bar{A} wielkości A danego układu poprzez całkowanie równania ruchu po czasie t'

$$\bar{A} = \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t A(t') dt'. \quad (2)$$

Ruch w dynamice molekularnej opisywany jest przeważnie poprzez numeryczne rozwiązanie dla każdej z cząsteczek równania Newtona, które można wyrazić następującym wzorem:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2}, \quad (3)$$

gdzie \mathbf{F}_i jest wypadkową siłą działającą na cząsteczkę, m_i - jej masą, natomiast przyspieszenie \mathbf{a}_i jest drugą pochodną jej położenia \mathbf{r}_i po czasie t . Po scałkowaniu powyższego równania otrzymujemy wzór na prędkość \mathbf{v} i -tej cząsteczki

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_{0,i} + \frac{\mathbf{F}_i \Delta t}{m_i}. \quad (4)$$

Siłę działającą na i -tą cząsteczkę obliczamy ze wzoru

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i u_{ij}, \quad (5)$$

gdzie ∇ jest operatorem gradientu, a u określa energię potencjalną oddziaływań między i -tą i j -tą cząsteczką.

Popularną metodą całkowania równania (3) jest metoda Verleta [75,76], w której do obliczenia nowych wartości prędkości cząsteczek (równ. (6)) i ich położenia (równ. (7)) wykorzystywane są niewielkie kroki czasowe Δt .

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t-\Delta t)}{2\Delta t}, \quad (6)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{a}(t). \quad (7)$$

Podobnym do algorytmu Verleta jest algorytm przeskokowy (ang. *Leap Frog*)

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \mathbf{a}(t), \quad (8)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right). \quad (9)$$

W porównaniu z metodą Verleta, algorytm przeskokowy daje bardziej precyzyjne wyniki i jest stabilniejszy numerycznie.

Podczas przeprowadzania symulacji metodą dynamiki molekularnej zmianie energii potencjalnej towarzyszy zmiana energii kinetycznej, gdyż energia całkowita układu jest stała. Pojawia się tym samym problem fluktuacji temperatury. W celu przeprowadzenia badań w stałej temperaturze stosowany jest zabieg termostatowania [77]. Popularnym sposobem termostatowania jest algorytm Andersena [78]. Polega on na uwzględnieniu zderzeń z fikcyjnymi cząsteczkami. Jeżeli temperatura układu jest za wysoka, zostanie obniżona przez utratę energii w wyniku zderzeń z fikcyjnymi cząsteczkami. Przy temperaturze za niskiej, zderzenia cząsteczek dostarczą energię w postaci zwiększenia szybkości cząsteczek. Innym algorytmem służącym do utrzymania kontroli temperatury układu jest termostat Nosé–Hoovera [79,80]. W metodzie tej wektory prędkości cząsteczek skalowane są za pomocą dodatkowego parametru kontrolującego prędkość cząsteczek, a tym samym energię kinetyczną i temperaturę układu.

3.2 Metoda Monte Carlo

Metoda Monte Carlo (MC) jako przykład metody stochastycznej nie uwzględnia ruchu cząsteczek. Polega na symulowaniu konfiguracji układu oraz uwzględnianiu ich zmian poprzez użycie sekwencji liczb losowych [81]. Uśrednienie generowanych losowo konfiguracji daje doskonały obraz modelowanego układu.

Do rozwiązania równania (1) można zastosować metodę średniej próby lub próbkowania istotnego. W metodzie średniej próby wartość średnia $\langle A \rangle$ obliczana jest z równania

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M A(\Gamma_i) \exp \left[-\frac{u(\Gamma_i)}{k_B T} \right]}{\sum_{i=1}^M \exp \left[-\frac{u(\Gamma_i)}{k_B T} \right]}, \quad (10)$$

gdzie Γ_i jest to losowo wybrana konfiguracja spośród zbioru wszystkich M konfiguracji danego układu. W przypadku, gdy funkcja gęstości prawdopodobieństwa posiada niejednostajny przebieg, metoda średniej próby jest mało efektywna. Natomiast metoda próbkowania istotnego skupia się tylko na istotnych punktach przestrzeni konfiguracji, dających największy wkład do wartości średniej, co zdecydowanie skraca czas obliczeń. Wartość średnia $\langle A \rangle$ dana jest następującym wzorem:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M A(\Gamma_i) P^{-1}(\Gamma_i) \exp \left[-\frac{u(\Gamma_i)}{k_B T} \right]}{\sum_{i=1}^M P^{-1}(\Gamma_i) \exp \left[-\frac{u(\Gamma_i)}{k_B T} \right]}. \quad (11)$$

Rozkład punktów opisuje funkcja rozkładu gęstości prawdopodobieństwa P konfiguracji Γ_i

$$P(\Gamma_i) = \frac{\exp \left[-\frac{u(\Gamma_i)}{k_B T} \right]}{\int_{\Omega} \exp \left[-\frac{u(\Gamma_i)}{k_B T} \right] d\Gamma}. \quad (12)$$

Przy uwzględnieniu wzoru (12), równanie na wartość średnią $\langle A \rangle$ przybiera postać średniej arytmetycznej

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\Gamma_i), \quad (13)$$

w której M jest liczbą konfiguracji równowagowych Γ_i , czyli konfiguracji o energii zbliżonej do minimum energetycznego.

W celu realizacji badań w różnych układach termodynamicznych symulacje komputerowe typu Monte Carlo można prowadzić w różnych zespołach statystycznych, które są omówione w kolejnych podrozdziałach.

3.2.1 Metoda Monte Carlo w zespole kanonicznym

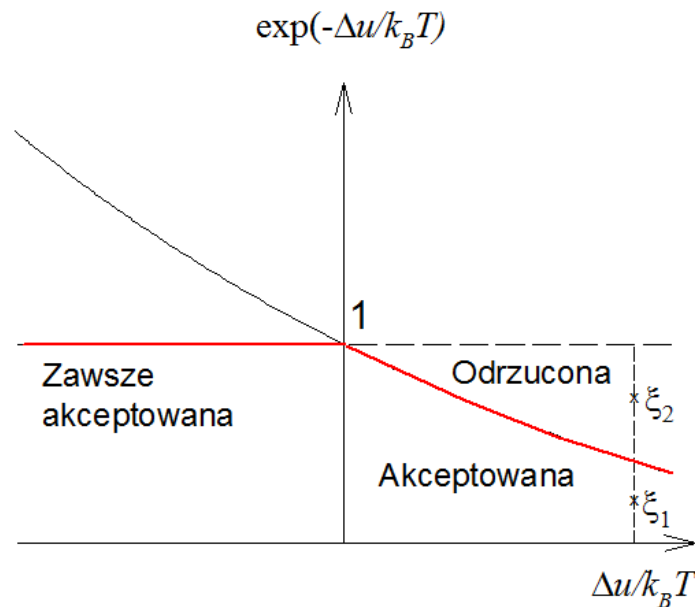
Metoda Monte Carlo realizowana w zespole kanonicznym została zapoczątkowana przez grupę Metropolis [82]. W termodynamice fenomenologicznej odpowiada układowi zamkniętemu. Zakłada stałą liczbę cząsteczek w boksie symulacyjnym, temperaturę i objętość boksu ($N, T, V = const$), natomiast energia potencjalna układu fluktuuje. Po utworzeniu konfiguracji początkowej Γ_0 , zostaje wygenerowany ciąg konfiguracji losowych Γ_i za pomocą procesu Markowa. Polega on na przeprowadzeniu próby wykonania zmiany konfiguracji danego układu. Wynik każdej próby zależy od aktualnej, a nie od poprzedniej konfiguracji. Zmiana konfiguracji Γ_m na konfigurację Γ_n odbywa się poprzez utworzenie konfiguracji próbnej. Spośród N cząsteczek znajdujących się w boksie symulacyjnym, wybierana jest losowo i -ta cząsteczka. Posiada ona współrzędne położenia (x_i^m, y_i^m, z_i^m) . Następnie generowane są trzy losowe liczby rzeczywiste ξ_x, ξ_y, ξ_z z przedziału $(0,1)$, na podstawie których obliczane są nowe współrzędne cząsteczki

$$\begin{aligned}
 x_i^n &= x_i^m + 2\Delta R (\xi_x - 1/2), \\
 y_i^n &= y_i^m + 2\Delta R (\xi_y - 1/2), \\
 z_i^n &= z_i^m + 2\Delta R (\xi_z - 1/2),
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

gdzie ΔR stanowi maksymalną wartość o jaką możliwa jest zmiana współrzędnych położenia cząsteczki. Tak przygotowana nowa próbna konfiguracji jest następnie akceptowana bądź odrzucana. Prawdopodobieństwo akceptacji przejścia z konfiguracji Γ_m do Γ_n opisane jest wzorem

$$\text{acc}(\Gamma_m \rightarrow \Gamma_n) = \min \left\{ 1, \exp \left[-\frac{u_m - u_n}{k_B T} \right] \right\}.
 \tag{15}$$

Nowa konfiguracja jest akceptowana, gdy jej energia u_n jest niższa od energii u_m konfiguracji poprzedniej. Natomiast, gdy $u_n > u_m$, prawdopodobieństwo akceptacji jest mniejsze od 1. Celem podjęcia decyzji o zaakceptowaniu nowej konfiguracji generowana jest rzeczywista liczba losowa ζ z przedziału $(0,1>$. W przypadku, gdy wartość liczby ζ przekracza wartości prawdopodobieństwa akceptacji konfiguracji, poprzednia konfiguracja Γ_m zostaje konfiguracją aktualną. W przeciwnym razie próbna konfiguracja Γ_n staje się następną konfiguracją układu. Proces akceptacji konfiguracji został przedstawiony graficznie na rysunku 2. Linia koloru czerwonego określa prawdopodobieństwo akceptacji konfiguracji próbnej.



Rys. 2 Procedura akceptacji bądź odrzucenia konfiguracji próbnej, $\Delta u = u_n - u_m$

3.2.2 Monte Carlo w zespole izobaryczno-izotermicznym

Metoda Monte Carlo w zespole izobaryczno-izotermicznym zakłada, jak sama nazwa wskazuje, że oprócz stałej liczby cząsteczek, ustalona jest temperatura i ciśnienie układu ($N, T, p = const$), natomiast objętość boksu fluktuuje. Stosuje się ją do badania procesów fizykochemicznych prowadzonych pod stałym ciśnieniem. W metodzie tej, obok losowego przemieszczenia cząsteczki odbywającego się zgodnie z równaniem (15), zmieniana zostaje objętość V_m boksu o pewną losową wartość

$$V_n = V_m + 2\Delta V (\xi - 1/2), \quad (16)$$

gdzie ΔV jest maksymalną zmianą objętości. Zarówno ekspansja jak i kompresja objętości są możliwe. Prawdopodobieństwo akceptacji przejścia układu od objętości V_m do V_n opisuje wzór

$$\text{acc}(V_m \rightarrow V_n) = \min \left\{ 1, \exp \left[-\frac{u_n - u_m}{k_B T} - \frac{p(V_n - V_m)}{k_B T} + N \ln \left(\frac{V_n}{V_m} \right) \right] \right\}. \quad (17)$$

Zmianie objętości boksowi towarzyszą zmiany współrzędnych cząsteczek oraz odległości między nimi, a tym samym również energii potencjalnej. Obliczenie energii oddziaływań pomiędzy wszystkimi cząsteczkami w boksie symulacyjnym jest zabiegiem czasochłonnym, co niewątpliwie stanowi mankament metody. Sugerowanym rozwiązaniem problemu jest zmniejszenie częstości wykonywania zmiany objętości boksowi w stosunku do losowego przemieszczenia cząsteczki. W przypadku badań, w których występują oddziaływania elektrostatyczne typu jon-jon lub do opisu oddziaływań międzycząsteczkowych wykorzystywany jest potencjał Lennarda-Jonesa, całkowitą energię układu można wyrazić jako sumę odległości między cząsteczkami podniesionych do odpowiedniej potęgi

$$u = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{a}{r_{ij}^p}, \quad (18)$$

gdzie a i p są stałymi charakterystycznymi dla danego typu oddziaływań międzycząsteczkowych. Przy zmianie objętości boksowi nowa odległość międzycząsteczkowa $r_{ij,n}$ związana jest ze zmianą długości boksowi z L_m do L_n . Zależność tę opisuje równanie

$$r_{ij,n} = r_{ij,m} \frac{L_n}{L_m}. \quad (19)$$

Po podstawieniu powyższego wzoru do równania (16) otrzymujemy prostą zależność nowej energii potencjalnej u_n od poprzedniej u_m

$$u_n = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{a}{r_{ij,n}^p} = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{a}{r_{ij,m}^p} \left(\frac{L_n}{L_m} \right)^p = \left(\frac{L_n}{L_m} \right)^p \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{a}{r_{ij,m}^p} = \left(\frac{L_n}{L_m} \right)^p u_m. \quad (20)$$

Nie jest więc wymagane ponowne liczenie wszystkich oddziaływań w układzie, a jedynie przeprowadzanie korekty wynikającej ze zmiany długości boku boks. Zabieg ten znacznie skraca czas obliczeń energii u_n .

3.2.3 Monte Carlo w zespole Gibbsa

Metoda Monte Carlo w zespole Gibbsa [83] służy do badania równowag fazowych. Zakłada obecność dwóch boksów, które posiadają objętości V_1 i V_2 oraz zawierają odpowiednio N_1 i N_2 cząsteczek. Symulacja opiera się na trzech losowo wykonywanych krokach

- przemieszczeniu cząsteczki w obrębie jednego z boksów
- zmianie objętości boksów
- przeniesieniu cząsteczki pomiędzy boksami.

Przemieszczenie losowo wybranej cząsteczki wykonywane jest zgodnie z równaniami (14) i (15) analogicznie jak w zespole kanonicznym. Zmiana objętości jednego z boksów (równ. (16)) wymusza zmianę objętości drugiego z nich, gdyż sumaryczna objętość boksów musi pozostać stała. Prawdopodobieństwo akceptacji nowych objętości boksów określa następujący wzór:

$$\text{acc}(m \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \left(\frac{V_1^n}{V_1^m} \right)^{N_1} \left(\frac{V_2^n}{V_2^m} \right)^{N_2} \exp \left[- \frac{u_n - u_m}{k_B T} \right] \right\}. \quad (21)$$

Energie u_m i u_n są sumami energii obydwu boksów odpowiednio przed i po próbie zmiany ich objętości. Przeniesienie cząsteczki pomiędzy boksami polega na usunięciu losowo wybranej cząsteczki z losowo wybranego boksów oraz umieszczeniu jej w boksie drugim, zadając losowe współrzędne. Prawdopodobieństwo akceptacji przeniesienia cząsteczki pomiędzy boksami opisane jest następująco:

$$\text{acc}(m \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{N_1 V_2}{N_2 V_1} \exp \left[- \frac{u_n - u_m}{k_B T} \right] \right\}. \quad (22)$$

Na początku symulacji gęstości w obu boksach są takie same. Po przeprowadzeniu pewnej liczby konfiguracji zaczynają pojawiać się widoczne różnice gęstości w każdym z boksów symulacyjnych. Można rozróżnić fazę ciekłą w jednym z boksów oraz fazę gazową w drugim. Symulacje pozwalają obliczyć równowagowe gęstości substancji w obu fazach oraz jej potencjał chemiczny i ciśnienie przy zadanej temperaturze.

3.2.4 Monte Carlo w zespole mikrokanonicznym

Symulacje Monte Carlo w zespole mikrokanonicznym odpowiadają badaniom w układzie izolowanym. Zespół mikrokanoniczny zakłada więc stałą liczbę cząsteczek, objętość boksu oraz energię całkowitą układu ($N, V, E = \text{const}$), natomiast fluktuują energia potencjalna oraz kinetyczna [84]. Metoda symuluje np. ruchy Browna.

W celu określenia akceptacji ruchu w zespole mikrokanonicznym nie są stosowane liczby losowe, a założony jest dodatkowy stopień swobody, który jest losowo przemieszczany. W układzie o konfiguracji początkowej posiadającej energię potencjalną u_n dopasowywana jest całkowita energia układu E przy założeniu, że $E > u_n$. Po każdej próbie przemieszczenia cząsteczki w symulacji MC obliczana jest zmiana energii potencjalnej Δu . Jeżeli $\Delta u < 0$, nowa konfiguracja jest akceptowana. W przeciwnym razie sprawdzane jest, czy dodatkowy stopień swobody rekompensuje różnicę energii. Jeżeli nie wprowadza on istotnych zmian, konfiguracja zostaje odrzucona.

3.2.5 Monte Carlo w zespole makrokanonicznym

Metoda Monte Carlo w zespole makrokanonicznym GCMC (ang. *Grand Canonical Monte Carlo*) odpowiada w termodynamice fenomenologicznej układowi otwartemu, w którym potencjał chemiczny, objętość układ oraz temperatura są stałe ($\mu, V, T = \text{const}$), natomiast fluktuuje liczba cząsteczek.

Metoda GCMC polega na prowadzeniu symulacji w trzech losowo wybieranych krokach

- wstawieniu nowej cząsteczki do boks symulacyjnego ($N \rightarrow N + 1$)
- usunięciu z boks losowo wybranej cząsteczki ($N \rightarrow N - 1$)
- przemieszczeniu losowo wybranej cząsteczki.

Przemieszczenie cząsteczki odbywa się analogicznie jak w zespole kanonicznym. Celem wstawienia nowej cząsteczki generowane losowo są jej współrzędne. Prawdopodobieństwo akceptacji wstawienia nowej cząsteczki opisuje poniższy wzór

$$\text{acc}(N \rightarrow N + 1) = \min \left\{ 1, \frac{aV}{N+1} \exp \left[- \frac{u(N+1) - u(N)}{k_B T} \right] \right\}. \quad (23)$$

W równaniu (23) symbol a określa aktywność termodynamiczną, zadawaną przed wykonywaniem symulacji. Jest ona wyrażana jako iloczyn gęstości liczbowej ρ^0 [1/m³] oraz współczynnika aktywności γ

$$a = \rho^0 \gamma. \quad (24)$$

Prawdopodobieństwo akceptacji usunięcia losowo wybranej cząsteczki z boku podaje wzór

$$\text{acc}(N \rightarrow N - 1) = \min \left\{ 1, \frac{N}{aV} \exp \left[- \frac{u(N - 1) - u(N)}{k_B T} \right] \right\}. \quad (25)$$

Z procesem wstawiania bądź usuwania cząsteczki wiąże się zmiana energii układu. Przy wstawieniu cząsteczki jest ona równa energii oddziaływań pomiędzy wprowadzoną do boku cząsteczką a cząsteczkami pozostałymi. Gdy losowo wybrana cząsteczka ma być usunięta z boku, energia układu pomniejszana jest o wkład energii oddziaływań tej cząsteczki z pozostałymi. Zmiany energii wynikające ze zmian liczby cząsteczek w boksie, są równe lub przeciwne energii oddziaływań odpowiednio dodawanej bądź usuwanej cząsteczki z pozostałymi cząsteczkami w boksie symulacyjnym.

Z fluktuacji liczby cząsteczek badanego układu obliczana jest ich średnia liczba $\langle N \rangle$, a następnie gęstość liczbową ρ^0

$$\rho^0 = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad (26)$$

oraz stężenie c

$$c = \frac{\rho^0}{1000 N_A}. \quad (27)$$

Ze wzoru (24) można obliczyć współczynnik aktywności γ . Ograniczeniem tej metody jest uzyskiwanie współczynnika aktywności dla zadanej aktywności, a nie stężenia elektrolitu. Stężenie znane jest dopiero po zakończeniu symulacji.

Metoda GCMC doskonale sprawdzająca się w opisie układów heterogenicznych. Wykorzystywana jest więc w badaniach adsorpcji na granicy faz, gdzie liczba cząsteczek potrzebnych do uzyskania pożądanego stężenia w głębi roztworu trudna jest do przewidzenia.

3.2.6 Współczynnik aktywności metodą Monte Carlo

W celu przeprowadzenia badań układów heterogenicznych metodą GCMC konieczna jest znajomość współczynnika aktywności. Ze względu na brak możliwości obliczenia współczynnika aktywności dla zadanego stężenia metodą GCMC wykorzystywane są między innymi takie techniki jak metoda Widoma [85], Lamperskiego [86] czy Body i wsp. [87].

3.2.6.1 Metoda Widoma

Metoda Widoma [85] zakłada, że w trakcie symulacji okresowo umieszczana jest w boksie symulacyjnym cząsteczka sondująca, której położenie określone jest losowo. Po wykonaniu każdej operacji wstawienia cząsteczki sondującej obliczana jest energia potencjalna u pomiędzy cząsteczką sondującą a pozostałymi cząsteczkami znajdującymi się w boksie symulacyjnym. Następnie cząsteczka jest usuwana, aby nie mieć wpływu na oddziaływania w kolejno generowanych konfiguracjach. Po zakończeniu symulacji określana jest wartość średnia wyrażenia $\exp(-u/k_B T)$

$$\langle \exp\left(-\frac{u}{k_B T}\right) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \exp\left(-\frac{u_i}{k_B T}\right), \quad (28)$$

gdzie M określa liczbę cykli wstawiania cząsteczki sondującej. Następnie obliczana zostaje wartość współczynnika aktywności γ , którego postać logarymiczną przedstawia następujące równanie:

$$\ln \gamma = -\ln \langle \exp\left(-\frac{u}{k_B T}\right) \rangle. \quad (29)$$

Metodę Widoma można stosować do obliczania indywidualnych współczynników aktywności jonów [88,89], jednak wymaga ona ekstrapolacji wyników do nieskończonej liczby jonów w boksie symulacyjnym, co stanowi jej wadę. Problem ten można ominąć przez zastosowanie jednorodnego neutralizującego podłoża [90].

3.2.6.2 Odwrócona metoda GCMC

Praktyczną metodą obliczania współczynnika aktywności dla zadanego stężenia jest tak zwana odwrócona metoda Monte Carlo w zespole makrokanonicznym IGCMC (ang. *Inverse Grand Canonical Monte Carlo*) zaproponowana przez Lamperskiego [86]. Metoda IGCMC umożliwia obliczenie współczynnika aktywności sztywnych kul [91], cząsteczek

polarnych [92] oraz – w przypadku badania elektrolitu – średniego i indywidualnego współczynnika aktywności elektrolitu [93].

Procedury działania IGCMC oparte są na głównych założeniach metody GCMC. Prawdopodobieństwo akceptacji konfiguracji próbnej przemieszczenia cząstki odbywa się według wzoru (13). Przy obliczaniu indywidualnych współczynników aktywności elektrolitu wstawiany lub usuwany jest jon badanego typu. Prowadzi to do fluktuacji ładunku badanego typu jonu, lecz jego średni ładunek jest kompensowany przez ładunek przeciwjonów. Równania na prawdopodobieństwo akceptacji wstawiania bądź usuwania jonu, dostosowane do potrzeb programu realizującego symulacje typu IGCMC, zostały przedstawione poniżej

$$\text{acc}\left(N_s \rightarrow N_s + 1\right) = \min\left\{1, \exp\left[\frac{-\Delta u_a}{k_B T} + \ln \frac{\gamma_s \rho_s^0}{N_s + 1}\right]\right\}, \quad (30)$$

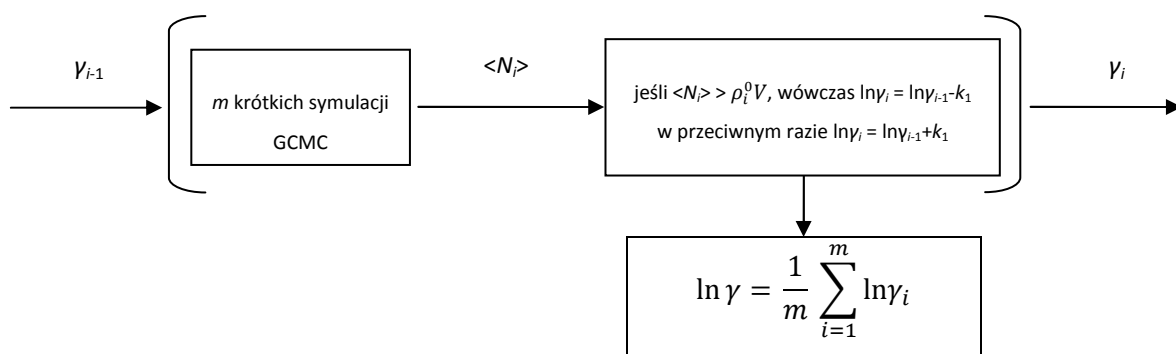
$$\text{acc}\left(N_s \rightarrow N_s - 1\right) = \min\left\{1, \exp\left[\frac{-\Delta u_d}{k_B T} + \ln \frac{N_s}{\gamma_s \rho_s^0}\right]\right\}. \quad (31)$$

Indeks s określa rodzaj jonu (dla kationu $s = +$, dla anionu $s = -$), Δu_a oraz Δu_d oznaczają odpowiednio zmiany energii potencjalnej związane ze wstawianiem bądź usuwaniem cząsteczki, a ρ_s^0 odnosi się do zadanego stężenia c_s ($\rho_s^0 = 1000c_s N_A$).

Założeniem techniki IGCMC jest przeprowadzanie m krótkich symulacji typu GCMC i korygowanie otrzymanych za każdym razem wartości współczynnika aktywności. Na początku symulacji zadawana jest pewna realna wartość współczynnika aktywności γ_{i-1} . Po wykonaniu określonej liczby konfiguracji metodą GCMC, obliczana jest średnia liczba cząsteczek $\langle N_i \rangle$ w boksie symulacyjnym. W zależności od tego, czy jest ona mniejsza czy większa od $\rho_s^0 V$, wartość $\ln \gamma_i$ jest odpowiednio zmniejszana lub zwiększana o niewielką wartość k_1 . Po powtórzeniu procedury m razy, obliczany jest końcowy współczynnik aktywności γ , będący średnią arytmetyczną ze wszystkich wyników pośrednich [86]

$$\ln \gamma = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \ln \gamma_i. \quad (32)$$

Poniżej został przedstawiony algorytm odwróconej metody MC w zespole makrokanonicznym.



Podczas obliczenia średniego współczynnika aktywności γ_{\pm} soli typu MX, wraz ze wstawieniem lub usunięciem kationu M^+ , równocześnie wstawiany bądź usuwany jest anion X^- . W ten sposób cały czas zachowana jest obojętność elektrostatyczna układu cząstki obdarzonej ładunkiem przeciwnym. Dla układu zawierającego N_+ kationów i N_- anionów, równania określające akceptację nowych konfiguracji przy wstawianiu lub usuwaniu p -kationów i q -anionów podczas badania systemu M_pX_q przedstawiane są poniżej

$$\text{acc} \left(N_+ + N_- \rightarrow N_+ + N_- + p + q \right) = \min \left\{ 1, \exp \left[\frac{-\Delta u_a}{k_B T} + \ln \frac{(\gamma_{\pm} \rho_+^0)^p}{\prod_{v=1}^p N_+ + v} + \ln \frac{(\gamma_{\pm} \rho_-^0)^q}{\prod_{v=1}^q N_- + v} \right] \right\}, \quad (33)$$

$$\text{acc} \left(N_+ + N_- \rightarrow N_+ + N_- - p - q \right) = \min \left\{ 1, \exp \left[\frac{-\Delta u_d}{k_B T} + p \ln \frac{N_+}{\gamma_{\pm} \rho_+^0} + q \ln \frac{N_-}{\gamma_{\pm} \rho_-^0} \right] \right\}. \quad (34)$$

3.2.6.3 Metoda Malasicsa, Gillespi'ego i Body

Kolejną metodą iteracyjną służącą do obliczania współczynnika aktywności jest technika zaproponowana przez Malasicsa, Gillespi'ego i Bodę (MGB) [87]. Metoda MGB opiera się na algorytmie GCMC, który pozwala obliczyć potencjał chemiczny odpowiadający żądanej gęstości elektrolitu. Działanie metody MGB polega więc na wyznaczeniu potencjału chemicznego. Przed rozpoczęciem symulacji zadawana jest początkowa wartość nadmiarowego potencjału chemicznego μ_i^{ex} ($\mu_i^{\text{ex}} = k_B T \ln \gamma_i$, dla gazu

doskonałego $\mu_i^{\text{ex}} = 0$). Na podstawie μ_i^{ex} obliczany zostaje potencjał chemiczny μ_i według następującego wzoru:

$$\mu_i = k_B T \ln \rho_i + \mu_i^{\text{ex}} \quad (35)$$

przy założeniu, że część logarytmiczna równania pozostaje stała i jest obliczona na podstawie zadawanej gęstości ρ_i , dla której liczony jest μ_i^{ex} . Przeprowadzona zostaje symulacja GCMC dla potencjału chemicznego $\mu_i(n)$ obliczonego z równania (35). Jej wynikiem jest średnia gęstość $\bar{\rho}_i$, z której otrzymany zostaje średni nadmiarowy potencjał chemiczny $\overline{\mu_i^{\text{ex}}}$

$$\overline{\mu_i^{\text{ex}}} = \mu_i - k_B T \ln \bar{\rho}_i. \quad (36)$$

Jeżeli $\overline{\mu_i^{\text{ex}}} \neq \mu_i^{\text{ex}}$, zostaje on użyty w kolejnej iteracji. Proces powtarzany jest do momentu, gdy $\overline{\mu_i^{\text{ex}}} = \mu_i^{\text{ex}}$.

Kolejnym sposobem otrzymania końcowego potencjału chemicznego jest ekstrapolacja potencjału chemicznego kolejnej iteracji na podstawie wyników poprzedniej. Inna modyfikacja metody MGB [94] polega natomiast na uśrednieniu potencjałów chemicznych w każdej iteracji, zamiast użycia potencjału chemicznego otrzymanego w ostatniej z nich.

III Cel pracy

Aktualne moce obliczeniowe komputerów pozwalają budować zaawansowane modele cząsteczek. Obecnie popularny jest model gruboziarnisty (ang. *coarse-grained*), w którym grupa atomów reprezentowana jest przez obiekt posiadający zmniejszoną liczbę stopni swobody. Hantle, zbudowane z dwóch połączonych ze sobą sztywnych kul, są przykładem najprostszego modelu gruboziarnistego. Zastosowanie hantli w molekularnych badaniach właściwości fizykochemicznych układów homo- i heterogenicznych jest celem mojej pracy. Jako układ homogeniczny przyjmuję elektrolit, w którym jednym z rodzajów jonów są hantle obdarzone ładunkiem dodatnim. Pod pojęciem układ heterogeniczny rozumiem dwa przypadki:

1. granica faz płaska sztywna ściana | hantle pozbawione ładunku,
2. granica faz płaska elektroda | elektrolit zawierający hantle o ładunku dodatnim.

W układzie homogenicznym rozkład jonów opisany jest za pomocą funkcji rozkładu radialnego $g(r)$. Omawiana jest zależność współczynnika aktywności γ , średniej energii potencjalnej $\langle u \rangle$ oraz pojemności cieplnej przy stałej objętości C_v od stężenia elektrolitu c . Otrzymane wartości porównuję z wynikami dwóch podobnych modeli elektrolitu (i) PM (ang. *Primitive Model*) z objętością kationu równą objętości hantli oraz (ii) RPM+SPM (ang. *Restricted Primitive Model + Solvent Primitive Model*), w którym kule hantli są rozłączone.

Struktura obydwu układów heterogenicznych jest przedstawiona za pomocą funkcji rozkładu singletowego $g(x)$ oraz funkcji orientacji $\langle \cos \theta \rangle$. Rozważam wpływ asymetrii średnic kul hantli oraz ich gęstości liczbowej na właściwości układu. W przypadku granicy faz elektroda | elektrolit dodatkowo dokonuję całościowej analizy właściwości podwójnej warstwy elektrycznej dla układów o symetrycznych (jedno- i dwuwartościowych) oraz

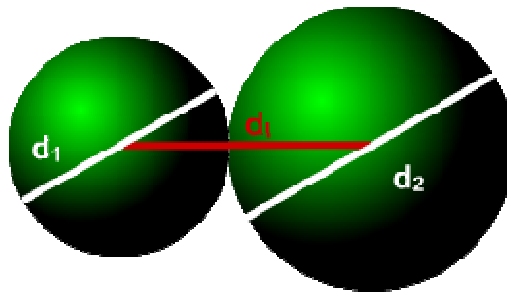
asymetrycznych ładunkach jonów przy różnych wartościach stężenia elektrolitu oraz ładunków powierzchniowych elektrody σ . Układ elektrolitu typu +1:-1 stanowi punkt odniesienia, względem którego porównuję układy +2:-1, +1:-2 oraz +2:-2. Rozważana jest fuzja kul tworzących hantle o równych średnicach i symetrycznych ładunkach. Badam również model, w którym ładunek jednego z jonów został umieszczony w kuli niecentrycznie. Właściwości elektryczne opisuję za pomocą średniego potencjału elektrostatycznego ψ oraz elektrycznej pojemności różniczkowej C_d .

Model hantli może mieć odniesienie do kationów alkilowych pochodnych cyklicznych amin takich jak kation N-butylopirydynowy czy N-metylopirolidynowy. Model o niecentrycznie umieszczonym ładunku jest teoretycznym przybliżeniem kationu pirydynowego lub imidazolowego.

Badania przeprowadzam za pomocą molekularnych symulacji komputerowych metodą Monte Carlo w zespołach kanonicznym oraz makrokanonicznym. Jej zaletą jest duża stabilność numeryczna i możliwość stosunkowo prostego zaprogramowania numerycznego.

IV Model i metoda

Hantle są stosowane do modelowania szeregu prostych cząsteczek. Rysunek 3 pokazuje hantle zbudowane z dwóch przylegających do siebie sztywnych kul o średnicach d_1 i d_2 . Odległość między środkami kul określa zmienna d_i , która zdefiniowana jest jako $d_i = (d_1 + d_2)/2$.



Rys. 3 Model hantli

Energię potencjalną oddziaływań sterycznych między sztywnymi kulami i oraz j opisuje następujący wzór:

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r < d_{ij} \\ 0 & \text{dla } r \geq d_{ij} \end{cases}, \quad (37)$$

gdzie $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$ jest średnią arytmetyczną ze średnic kul, natomiast r jest odległością między środkami sztywnych kul.

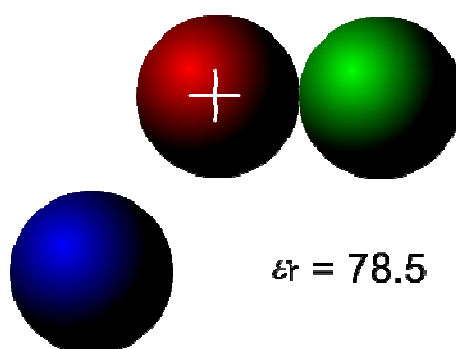
W układach heterogenicznych uwzględnione są oddziaływania steryczne pomiędzy sztywnymi kulami a gładką sztywną ścianą. Energia potencjalna dana jest wzorem

$$u_{wi}(x) = \begin{cases} \infty & \text{dla } x < d_i/2 \\ 0 & \text{dla } x \geq d_i/2 \end{cases}, \quad (38)$$

w którym x oznacza odległość środka kuli od powierzchni ściany. Gdy odległość r między sztywnymi kulami jest większa bądź równa średniej arytmetycznej ze średnic kul lub gdy

odległości x od powierzchni ściany jest większa bądź równa połowie średnicy, energia oddziaływań sterycznych wynosi zero. W przeciwnym razie jest nieskończenie duża.

W przypadku układów obdarzonych ładunkiem elektrycznym sztywna kula hantli o średnicy d_1 posiada punktowy ładunek dodatni i stanowi tzw. głowę. Przylegająca do niej neutralna sztywna kula o średnicy d_2 nazywana jest ogonem. Hantle tworzą w ten sposób kation o strukturze dimeru. W układzie znajdują się sferyczne aniony o średnicy d_3 . Wszystkie jony umieszczone są w jednorodnym ośrodku dielektrycznym o względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r i temperaturze T (rys. 4).



Rys. 4 Model elektrolitu zbudowanego z kationu hantli

W badaniach układów heterogenicznych płaską elektrodą jest sztywna gładka ściana, obdarzona ładunkiem elektrycznym. Energia oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy jonami oraz między jonem i elektrodą opisują odpowiednio następujące wzory:

$$u_{ij}(r') = \frac{e^2 z_i z_j}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r'} , \quad (39)$$

$$u_{wi}(x') = -\frac{\sigma z_i e x'}{\epsilon_r \epsilon_0} , \quad (40)$$

gdzie e określa ładunek elementarny, z – liczbę ładunkową, ϵ_0 – przenikalność elektryczną próżni, σ – gęstość powierzchniowa ładunku elektrody, r' – odległość między ładunkami, a x' – odległość między ładunkiem a elektrodą. W przypadku, gdy ładunki umieszczone są w środku kuli, $r' = r$ i $x' = x$ (patrz równania (37) i (38)).

Z równania (39) wynika, że oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy jonami wolno maleją ze wzrostem odległości r' . Dlatego konieczne jest uwzględnienie oddziaływań z jonami znajdującymi się poza boksem symulacyjnym. Jedną z technik zaproponowaną została przez Torriego i Valleau [20]. Jest równoważna sumie Ewalda, jednak obliczenia są

prostsze i mniej czasochłonne. Polega ona na odjęciu od średniego potencjału elektrostatycznego ψ w punkcie znajdującym się w odległości x od powierzchni elektrody

$$\psi(x) = \frac{-1}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} \left[x\sigma + \int_0^\infty \rho_Q(X)|x-X|dX + \int_0^\infty \rho_Q(X)XdX \right] \quad (41)$$

średniego potencjału pochodzącego od jonów znajdujących się w przestrzeni boku symulacyjnego ψ_{box}

$$\begin{aligned} \psi_{box}(x) &= \int_0^L \int_{-W/2}^{W/2} \int_{-W/2}^{W/2} \frac{1}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \rho_Q(X) \frac{dXdYdZ}{\sqrt{(x-X)^2 + Y^2 + Z^2}} \\ &= \frac{1}{\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \int_0^L \rho_Q(X) KW(|x-X|)dX. \end{aligned} \quad (42)$$

Bok symulacyjny jest w tym przypadku prostopadłością o wymiarach $W \times W \times L$. Funkcja KW jest całką po powierzchni kwadratu w wymiarach $W/2 \times W/2$

$$\begin{aligned} KW(\omega) &= \int_0^{W/2} \int_0^{W/2} \frac{dYdZ}{\sqrt{\omega^2 + Y^2 + Z^2}} \\ &= -\omega \text{ArcTan} \left(\frac{W^2}{2\omega\sqrt{2W^2 + 4\omega^2}} \right) \\ &\quad - W \left[\ln \left(\sqrt{W^2 + 4\omega^2} \right) - \ln 2 \right] + W \ln \left(\frac{W}{2} + \frac{\sqrt{L^2 + 4\omega^2}}{\omega} \right). \end{aligned} \quad (43)$$

Zatem potencjał oddziaływań dalekich jest średnim potencjałem w pustym boksie opisanym wzorem

$$\begin{aligned} \psi_{dal}(x) = \psi(x) - \psi_{box}(x) &= \frac{-1}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} \left\{ x\sigma + \int_0^L \rho_Q(X) \left[|x-X| + X + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \frac{2}{\pi} KW(|x-X|) \right] dX \right\}, \end{aligned} \quad (44)$$

W równaniach (41) – (44) występuje lokalna gęstość objętościowa ładunku

$$\rho_Q(x) = \sum_s z_s e \rho_s^0 g_s(x), \quad (45)$$

gdzie $g_s(x)$ jest funkcją rozkładu singletowego. Zdefiniowana jest ona jako stosunek lokalnej gęstości jonowej $\rho_s(x)$ w punkcie x odległym od powierzchni elektrody do gęstości średniej ρ_s^0 jonów typu s

$$g_s(x) = \frac{\rho_s(x)}{\rho_s^0}. \quad (46)$$

Wartość funkcji rozkładu singletowego przy odległości kontaktowej od powierzchni elektrody otrzymywana jest za pomocą liniowej ekstrapolacji logarytmu funkcji $g_s(x)$ do odległości kontaktowej $x/d = 0,5$ [95].

Do rozwiązania problemów sformułowanych w rozdziale **Cel pracy** opracowałam szereg programów komputerowych opartych na metodzie Monte Carlo w zespołach kanonicznym oraz makrokanonicznym. Programy napisane są w języku *Object Pascal* w środowisku *Delphi 7.2*. Pierwszy program służy do badania właściwości elektrolitu zawierającego hantle w układzie homogenicznym. Kolejne dwa programy przeznaczone są do badania układów heterogenicznych, którymi są następujące granice faz:

- płaska sztywna ściana | hantle pozbawione ładunku,
- płaska sztywna elektroda | elektrolit zawierający hantle o ładunku dodatnim.

Do przeprowadzenia symulacji granicy faz metodą GCMC dla zadanego stężenia konieczne jest wprowadzenie współczynników aktywności badanych jonów lub cząsteczek. W tym celu napisałam dwa programy obliczające współczynniki aktywności hantli pozbawionych ładunku oraz elektrolitu, w których jednym z rodzajów jonów są hantle. Oprócz współczynników aktywności liczone są inne właściwości termodynamiczne i strukturalne badanych modeli w układzie homogenicznym.

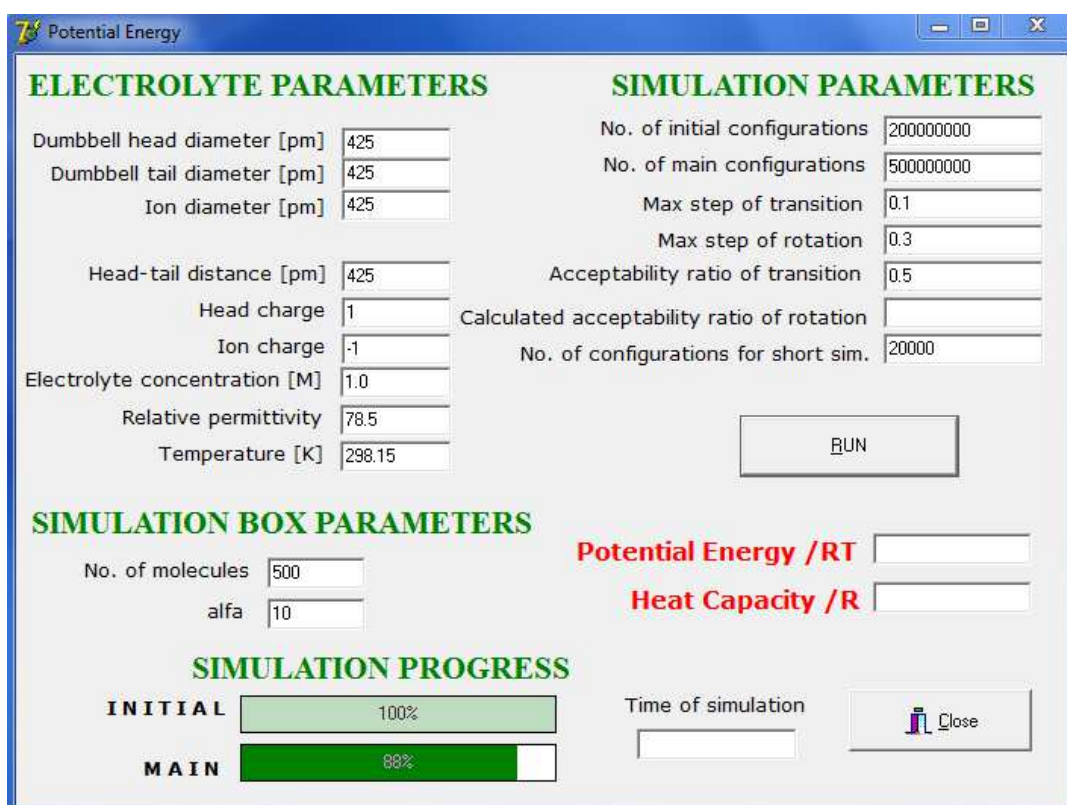
Otrzymanie dużych gęstości elektrolitu wymagało opracowania odpowiedniego algorytmu do upakowania cząsteczek w boksie symulacyjnym. Zastosowano losowe umieszczanie w przestrzeni boksu najpierw większych objętościowo hantli, a następnie sferycznych jonów. Przy każdej próbie wstawienia cząsteczki sprawdzano oddziaływania steryczne.

Obok przemieszczenia hantli w trakcie symulacji w zespole kanonicznym i makrokanonicznym, uwzględniana jest również ich rotacja. Realizowana jest za pomocą procedury *FLIP_3* [96]. Algorytm procedury zawiera generację wektora losowo przesuwanego po powierzchni sfery.

Działanie wymienionych wyżej programów zostanie szczegółowo opisane w kolejnych podrozdziałach.

1 Elektrolit w układzie homogenicznym

Właściwości termodynamiczne i strukturalne elektrolitu w układzie homogenicznym były badane za pomocą programu *Potential_Energy*. Oblicza on średnią energię potencjalną układu $\langle u \rangle$, pojemność cieplną w stałej objętości C_v oraz funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ metodą symulacji Monte Carlo w zespole kanonicznym. Pojemność cieplna C_v obliczana jest z fluktuacji energii potencjalnej [97]. Interfejs graficzny programu przedstawia rysunek 5.



Rys. 5 Interfejs graficzny programu *Potential_Energy* do obliczeń energii potencjalnej, pojemności cieplnej i funkcji rozkładu radialnego

Przed uruchomieniem symulacji konieczne jest wprowadzenie jej parametrów. Program wymaga podania wartości średnicy głowy (ang. *head*) i ogona (ang. *tail*) hantli oraz sferycznego jonu (ang. *ion*). Średnice kul hantli mogą różnić się między sobą, co musi zostać uwzględnione przy podawaniu odległość d_l między środkami kul określonej w programie jako „Head-tail distance”. Wartość d_l nie jest obliczana automatycznie przez program, co daje możliwość wykorzystania go do badań, w których sztywne kule nakładają się. Konieczne jest określenie liczby ładunkowej jonów, stężenia elektrolitu, jego względnej przenikalności elektrycznej oraz temperatury. Boks symulacyjny jest sześcianiem, a długość jego boku obliczana jest przez program na podstawie podawanej liczby cząsteczek i zadanego stężenia. Wprowadzana jest również liczba konfiguracji wstępnych i właściwych, potrzebnych odpowiednio do uzyskania stanu równowagowego oraz do obliczenia wartości średnich. Postęp symulacji pokazany jest w procentach i za pomocą paska postępu.

Po zakończeniu symulacji wyświetlane są wartości średniej energii potencjalnej $\langle u \rangle$ oraz pojemności cieplnej przy stałej objętości C_v , a także czas trwania symulacji. Parametry symulacji oraz wyniki obliczeń gromadzone są w pliku tekstowym w formie raportu. W osobnym pliku zapisywane zostają wartości funkcji rozkładu radialnego $g(r)$, za pomocą których pokazany jest rozkład cząsteczek elektrolitu. W programie funkcja $g(r)$ liczona jest jako stosunek lokalnej gęstości liczbowej $\rho_{ij}(r)$ jonów typu j w odległości r od jonu centralnego i do gęstości średniej ρ_i^0

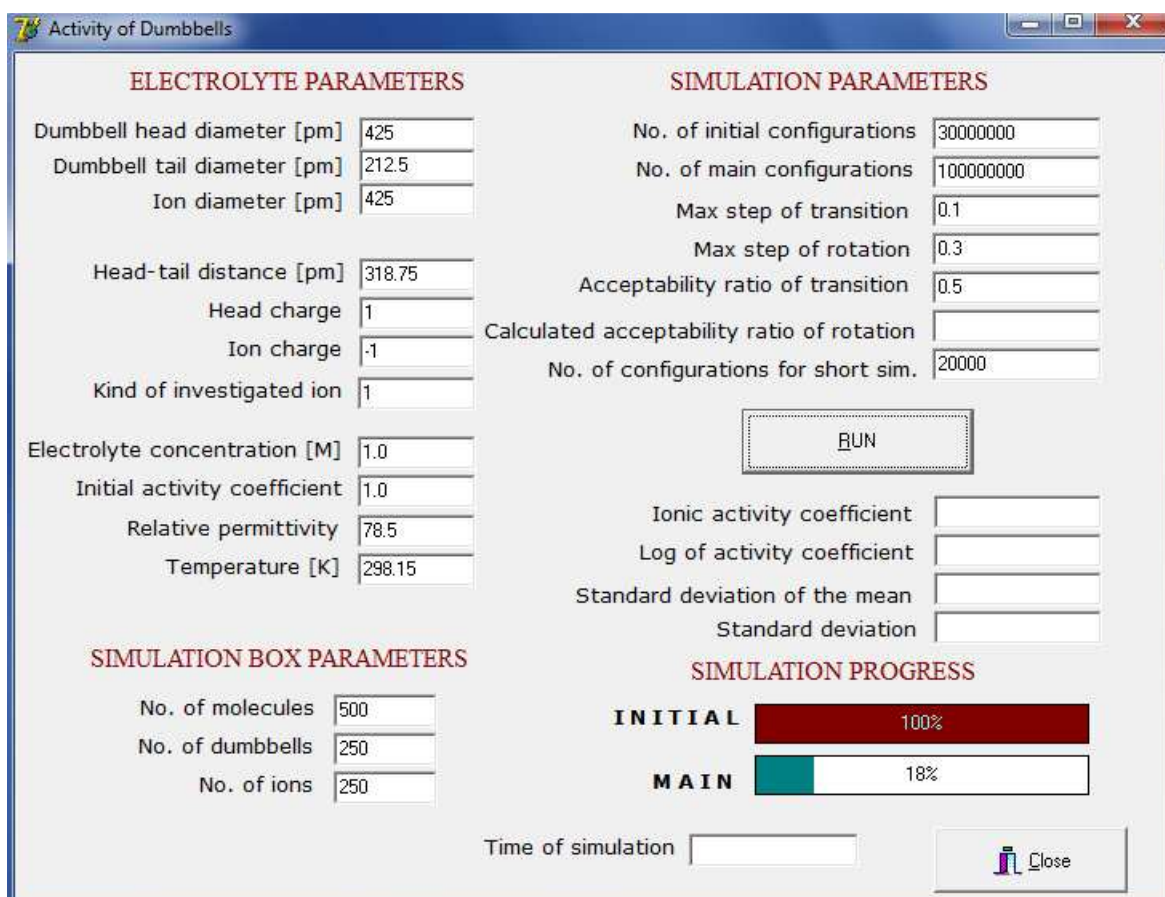
$$g(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{\rho_i^0}. \quad (47)$$

Przykład pliku $g(r)$ pokazany jest na rysunku 6. Cyfry 1, 2, 3 określają odpowiednio głowę, ogon i anion. Za pomocą funkcji rozkładu radialnego opisujemy korelacje pomiędzy wszystkimi kulami znajdującymi się w badanym układzie. Warto zauważyć, że wyniki dla układów (1,2) i (2,1), (1,3) i (3,1) oraz (2,3) i (3,2) przyjmują takie same wartości.

r/d	g(1,1)	g(1,2)	g(2,1)	g(2,2)	g(1,3)	g(3,1)	g(3,3)	g(2,3)	g(3,2)
1.00000	0.57388	1.18711	1.18711	1.01933	2.44273	2.44273	0.54683	1.22022	1.22022
1.05000	0.59614	1.16458	1.16458	1.00414	2.25927	2.25927	0.57178	1.19855	1.19855
1.15000	0.64330	1.12079	1.12079	0.97444	1.93266	1.93266	0.62513	1.15635	1.15635
1.25000	0.68586	1.08577	1.08577	0.95132	1.69785	1.69785	0.66924	1.11947	1.11947
1.35000	0.72208	1.05787	1.05787	0.93380	1.52489	1.52489	0.70789	1.08718	1.08718
1.45000	0.75603	1.03542	1.03542	0.92115	1.39460	1.39460	0.74177	1.06118	1.06118
1.55000	0.78591	1.01896	1.01896	0.91207	1.29377	1.29377	0.77207	1.03969	1.03969
1.65000	0.81185	1.00726	1.00726	0.90758	1.21803	1.21803	0.80024	1.02295	1.02295
1.75000	0.83935	0.99867	0.99867	0.90626	1.16121	1.16121	0.82769	1.01237	1.01237
1.85000	0.86561	0.99623	0.99623	0.90897	1.11918	1.11918	0.85480	1.00552	1.00552
1.95000	0.89263	0.99650	0.99650	0.91516	1.08985	1.08985	0.88192	1.00417	1.00417
2.05000	0.91923	1.00146	1.00146	0.92406	1.07096	1.07096	0.90951	1.00619	1.00619
2.15000	0.93996	1.00559	1.00559	0.93276	1.05517	1.05517	0.93128	1.00820	1.00820
2.25000	0.95491	1.00755	1.00755	0.94046	1.04322	1.04322	0.94761	1.00842	1.00842
2.35000	0.96629	1.00887	1.00887	0.94684	1.03343	1.03343	0.95976	1.00810	1.00810
2.45000	0.97388	1.00879	1.00879	0.95263	1.02556	1.02556	0.96929	1.00702	1.00702
2.55000	0.97933	1.00827	1.00827	0.95783	1.01849	1.01849	0.97596	1.00643	1.00643
2.65000	0.98408	1.00795	1.00795	0.96234	1.01375	1.01375	0.98099	1.00542	1.00542
2.75000	0.98724	1.00742	1.00742	0.96645	1.00962	1.00962	0.98484	1.00470	1.00470
2.85000	0.98916	1.00640	1.00640	0.97037	1.00676	1.00676	0.98780	1.00369	1.00369
2.95000	0.99112	1.00626	1.00626	0.97368	1.00449	1.00449	0.99016	1.00296	1.00296
3.05000	0.99187	1.00529	1.00529	0.97658	1.00273	1.00273	0.99207	1.00255	1.00255
3.15000	0.99312	1.00458	1.00458	0.97901	1.00153	1.00153	0.99348	1.00230	1.00230
3.25000	0.99417	1.00429	1.00429	0.98122	1.00088	1.00088	0.99461	1.00162	1.00162
3.35000	0.99385	1.00357	1.00357	0.98347	1.00006	1.00006	0.99512	1.00152	1.00152
3.45000	0.99470	1.00320	1.00320	0.98568	0.99974	0.99974	0.99608	1.00128	1.00128
3.55000	0.99499	1.00283	1.00283	0.98677	0.99948	0.99948	0.99670	1.00078	1.00078
3.65000	0.99527	1.00240	1.00240	0.98814	0.99945	0.99945	0.99688	1.00080	1.00080
3.75000	0.99563	1.00238	1.00238	0.98925	0.99912	0.99912	0.99720	1.00051	1.00051
3.85000	0.99561	1.00193	1.00193	0.99002	0.99891	0.99891	0.99771	1.00034	1.00034
3.95000	0.99581	1.00136	1.00136	0.99083	0.99892	0.99892	0.99756	1.00040	1.00040
4.05000	0.99636	1.00127	1.00127	0.99178	0.99868	0.99868	0.99804	1.00025	1.00025
4.15000	0.99607	1.00135	1.00135	0.99249	0.99860	0.99860	0.99798	1.00016	1.00016
4.25000	0.99653	1.00093	1.00093	0.99273	0.99868	0.99868	0.99801	1.00001	1.00001
4.35000	0.99663	1.00087	1.00087	0.99327	0.99879	0.99879	0.99818	0.99994	0.99994
4.45000	0.99638	1.00043	1.00043	0.99313	0.99865	0.99865	0.99814	0.99992	0.99992
4.55000	0.99685	1.00041	1.00041	0.99381	0.99858	0.99858	0.99824	0.99966	0.99966
4.65000	0.99731	1.00042	1.00042	0.99424	0.99874	0.99874	0.99818	0.99961	0.99961
4.75000	0.99698	1.00021	1.00021	0.99450	0.99847	0.99847	0.99821	0.99965	0.99965
4.85000	0.99745	1.00015	1.00015	0.99451	0.99858	0.99858	0.99840	0.99955	0.99955
4.95000	0.99743	1.00026	1.00026	0.99479	0.99864	0.99864	0.99828	0.99963	0.99963
5.05000	0.99768	1.00015	1.00015	0.99490	0.99859	0.99859	0.99822	0.99965	0.99965

Rys. 6 Przykładowy plik z wynikami funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ utworzony przez program *Potential_Energy*

Indywidualne współczynniki aktywności, które opisują odstępstwo układu od idealności, obliczane są za pomocą programu *Activity_of_Dumbbells*. Program oparty jest na metodzie IGCMC [86]. Podstawy metody opisane zostały w rozdziale 3.2.6.2. Program pozwala obliczać współczynniki aktywności dla wskazanego stężenia. Jego interfejs graficzny przedstawiony jest na rysunku 7.



Rys. 7 Interfejs graficzny programu *Activity_of_Dumbbells* do obliczania indywidualnych współczynników aktywności elektrolitu opartego na modelu hantli

Obsługa programu jest zbliżona do obsługi programu *Potential_Energy*. Dodatkowo program wymaga podania wstępnej wartości indywidualnego współczynnika aktywności oraz typu badanego jonu („1” oznacza hantle, a „2” – sferyczny jon).

Po zakończeniu symulacji wyświetlana jest wartość indywidualnego współczynnika aktywności, jego logarytmu naturalnego, odchylenia standardowego oraz odchylenia standardowego od wartości średniej. Odchylenie średniej liczby jonów badanego typu od wartości dokładnej stanowi miarę błędu obliczeń. Parametry symulacji oraz wyniki obliczeń zapisywane są do pliku tekstowego w formie raportu, którego przykład pokazany jest na rysunku 8. Otrzymane wartości współczynników aktywności są wykorzystywane do przeprowadzania symulacji granicy faz elektroda | elektrolit zawierający hantle za pomocą osobnego programu.

```

Typ_1_c200_dumbbells — Notatnik
Plik Edycja Format Widok Pomoc

Raport z programu Aktywnosc hantli

TEMPERATURA = 298.150 [K]
WZGL.PRZENIKALNOŚĆ ELEKTR. = 78.50
LICZBA JONÓW W BOKSIE = 500
LICZBA JONÓW BADANEGO TYPU = 250
ADJUSTACJA CO 20000 PRÓB PRZESUNIĘCIA
LICZBA KONFIGURACJI WSTĘPNYCH = 30000000
LICZBA KONFIGURACJI WŁAŚCIWYCH = 100000000
PROMIEŃ GŁOWY /m = 2.125E-0010
PROMIEŃ OGONA /m = 2.125E-0010
PROMIEŃ JONU /m = 2.125E-0010
ODLEGŁOŚĆ d_l /m = 4.250E-0010
WARTOSCIOWOSC GŁOWY = 1
WARTOSCIOWOSC JONU = -1
TYP BADANEJ CZĄSTECZKI = 1

STĘŻENIE ELEKTROLITU c = 2.000000 M
MAKSYMALNY KROK PRZESUNIĘCIA = 0.10000
MAKSYMALNY KROK ROTACJI = 0.30000
ŚREDNICA CHGHS W JEDN. SKALOWANYCH = 0.07178
ŚREDNICA HS W JEDN. SKALOWANYCH = 0.07178
ŚREDNICA JONU W JEDN. SKALOWANYCH = 0.07178
ŚREDNICA D_L W JEDN. SKALOWANYCH = 0.07178

WYNIKI OBLICZEŃ

JONOWY WSPÓŁ. AKTYWNOŚCI = 6.618870
LOGARYTM ZE WSPÓŁCZYNNIKA AKTYWNOŚCI = 1.889925
ODYCHYLENIE STANDARDOWE = 0.000155
ODYCHYLENIE STANDARDOWE ŚREDNIEJ = 0.000176
ŚREDNIA LICZBA JONÓW BADNEGO TYPU = 249.999554
MINIMALNA LICZBA JONÓW BADNEGO TYPU = 241
MAKSYMALNA LICZBA JONÓW BADNEGO TYPU = 259
LICZBA PRÓB PRZESUNIĘĆ = 100000000
LICZBA ZAAKCEPTOWANYCH PRZESUNIĘĆ = 37510755
LICZBA ZAAKCEPTOWANYCH ROTACJI = 3713113
MAKSYMALNY KROK PRZESUNIĘCIA = 0.05968
MAKSYMALNY KROK ROTACJI = 0.30000
WSPÓŁCZYNNIK AKCEPTACJI PRZESUNIĘĆ = 0.50000
WSPÓŁCZYNNIK AKCEPTACJI ROTACJI = 0.14849

DATA:2014-05-22
AKTUALNY CZAS:02:42:52

Czas obliczeń = 15:36:51

```

Rys. 8 Przykładowy raport wyników programu *Activity_of_Dumbbells*

2 Granica faz sztywna ściana | hantle pozbawione ładunku

Właściwości hantli pozbawionych ładunku zostały szczegółowo zbadane w układzie heterogenicznym. Do przeprowadzenia symulacji dla zadanego stężenia również wymagane było obliczenie współczynnika aktywności hantli bez ładunku elektrycznego. Program *Activity_of_uncharged_Dumbbells* (rys. 9) działa w ten sam sposób jak program liczący współczynniki aktywności elektrolitu z tą różnicą, że w układzie znajdują się tylko pozbawione ładunku hantle.

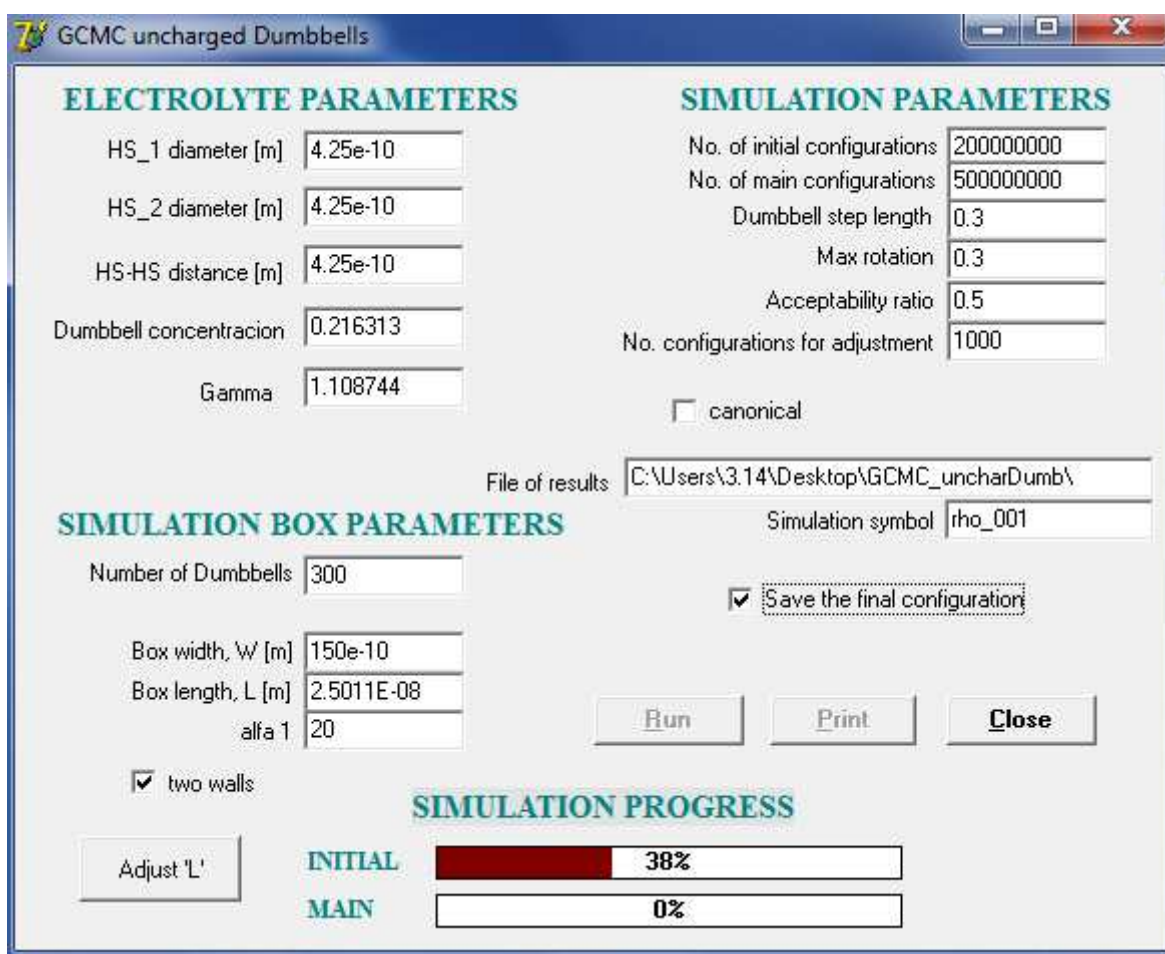
ELECTROLYTE PARAMETERS		SIMULATION PARAMETERS	
HS_1 diameter [pm]	425	No. of initial configurations	30000000
HS_2 diameter [pm]	170	No. of main configurations	100000000
HS 1 - HS 2 distance [pm]	297.5	Max step of transition	0.2
Electrolyte concentration [M]	0.203	Max step of rotation	0.3
Initial activity coefficient	1.0	Acceptability ratio of transition	0.8
		Calculated acceptability ratio of rotation	
		No. of configurations for short sim.	20000

SIMULATION BOX PARAMETERS	
No. of molecules	500

SIMULATION PROGRESS	
INITIAL	85%
MAIN	0%
Time of simulation	

Rys. 9 Interfejs graficzny programu *Activity_of_uncharged_Dumbbells* do obliczania współczynników aktywności hantli bez ładunku elektrycznego

Na podstawie wyznaczonych współczynników aktywności hantli, badałam za pomocą programu *GCMC_uncharged_Dumbbells* (rys. 10) właściwości granicy faz sztywnej ściana | hantle bez ładunku. Program umożliwia przeprowadzenie symulacji zarówno w zespole kanonicznym jak i makrokanonicznym (opcja „canonical”). Parametry boku symulacyjnego zadawane są przez użytkownika. Bok jest prostopadłością o wymiarach $W \times W \times L$, ograniczoną nieprzenikliwymi ścianami o powierzchni W^2 każda. Program pozwala przeprowadzać symulację w pobliżu każdej ze ścian (włączona opcja „two walls”), co po uśrednieniu wyników zwiększa ich dokładność.



Rys. 10 Interfejs graficzny programu *GCMC_uncharged_Dumbbells* do badania nienaładowanych hantli w układzie heterogenicznym

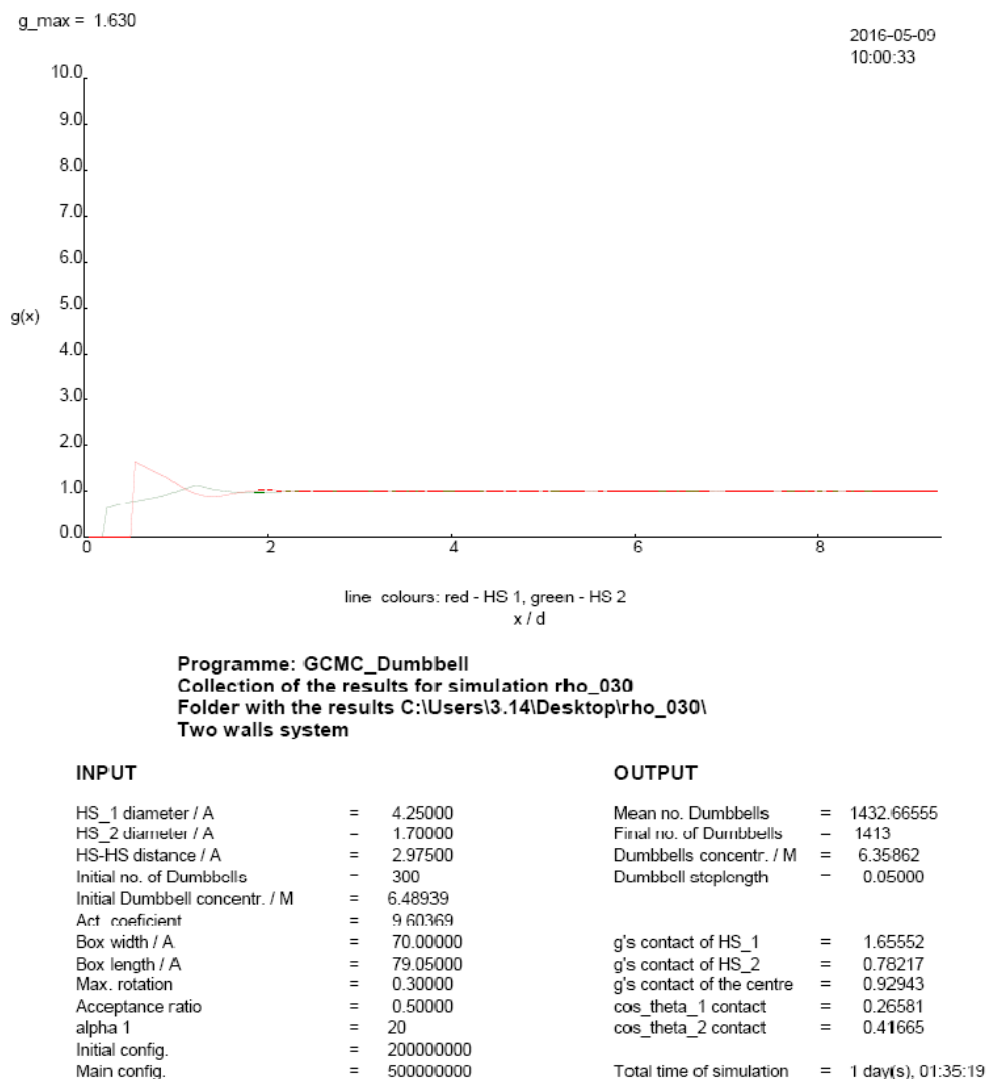
Rozkład hantli względem powierzchni ściany opisuje funkcja rozkładu singletowego $g(x)$, nazywana także gęstością względną. Jest ona określona za pomocą równania (46). Drugą wielkością otrzymywaną w wyniku symulacji komputerowych jest funkcja orientacji średniej $\langle \cos \theta \rangle$ hantli. Stanowi ona średnią wartość cosinusa kąta θ , który jest

kątem pomiędzy normalną do powierzchni ściany, a odległością pomiędzy środkami sztywnych kul hantli. Wierzchołek kąta θ może być zlokalizowany w środku jednej ze sztywnych kul lub w centrum hantli. Po zakończeniu symulacji, w folderze o ścieżce dostępu określonej przed uruchomieniem programu, w osobnych plikach zapisywane są:

- 1) raport końcowy
- 2) funkcje rozkładu singletowego obu sztywnych kul hantli
- 3) funkcje orientacji średnich hantli
- 4) współrzędne hantli dla konfiguracji końcowej (przy wybraniu opcji *Save the final configuration*).

Po naciśnięciu przycisku *Print* drukowany jest drugi raport symulacji z gotowym wykresem obrazującym rozkład gęstości kul hantli względem powierzchni ściany.

Przykład raportu graficznego przedstawiony jest na rysunku 11.

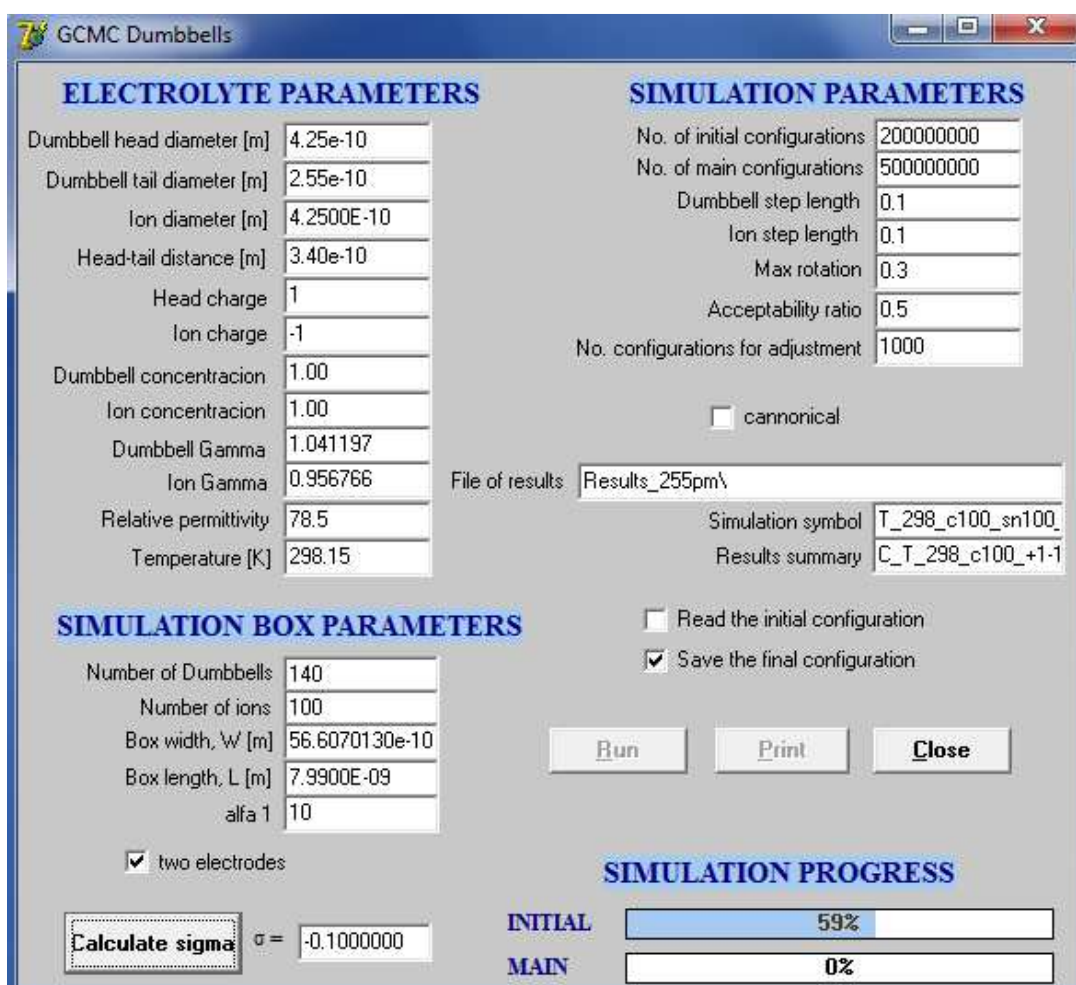


Rys. 11 Przykład raportu graficznego generowanego przez program

GCMC_uncharged_Dumbbells

3 Granica faz elektroda | elektrolit zawierający hantle o ładunku dodatnim

Szeroko zakrojone badania podwójnej warstwy elektrycznej zbudowanej z płaskiej elektrody oraz elektrolitu z kationem modelowanym hantlami, zostały zrealizowane za pomocą programu *GCMC_Dumbbells* (rys. 12).



Rys. 12 Interfejs graficzny programu *GCMC_Dumbbells* do badań podwójnej warstwy elektrycznej modelu hantli

Działanie programu jest zbliżone do programów wcześniej opisanych z tą różnicą, że sztywna ściana obdarzona jest gęstością powierzchniową ładunku elektrycznego σ

$$\sigma = -e \frac{z_- N_- + z_+ N_+}{W^2}. \quad (48)$$

W boksie znajduje się N_+ kationów i N_- anionów. Ich początkowe liczby określone są przez użytkownika w celu uzyskania pożądanej wartości σ . W trakcie symulacji metodą GCMC liczby te zmieniane są tak, aby uzyskać zadane stężenie elektrolitu przy zachowanym warunku elektroobojętności. Symulacje mogą być przeprowadzane dla układu, w którym jedna lub dwie ściany obdarzone są tym samym ładunkiem. W przypadku badania układu z dwiema elektrodami powierzchnię elektrody W^2 w równaniu (48) należy pomnożyć przez dwa.

Uzyskana w wyniku symulacji funkcja rozkładu singletowego $g(x)$ (równ. (46)) służy do obliczenia potencjału elektrostatycznego $\psi(x)$ za pomocą równania (41).

Na podstawie potencjału elektrody $\psi_0 = \psi(x=0)$ oraz jej ładunku powierzchniowego σ , obliczana jest w programie elektryczna pojemność całkowita PWE

$$C_i = \frac{\sigma}{\psi_0}. \quad (49)$$

Obliczenie elektrycznej pojemności różniczkowej PWE

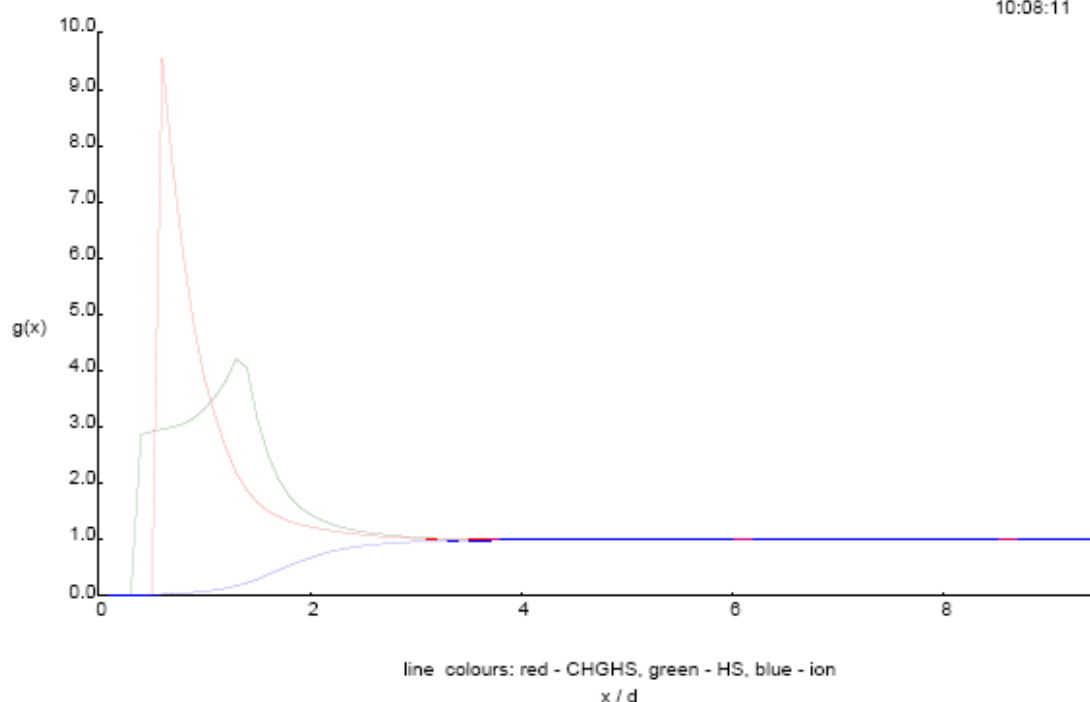
$$C_d = \frac{\partial \sigma}{\partial \psi_0} \quad (50)$$

umożliwia porównania wyników symulacyjnych z wartościami eksperymentalnymi. Pochodna wyznaczana jest numerycznie metodą interpolacji wielomianowej [98].

Po zakończeniu symulacji, oprócz plików zawierających raport końcowy, funkcje rozkładu singletowego $g(x)$, funkcje orientacji średniej $\langle \cos \theta \rangle$, zapisywany jest również profil potencjału $\psi(x)$ oraz plik zbiorczy z informacją o wartości ładunku powierzchniowego elektrody σ , jej potencjału ψ_0 i pojemności całkowitej C_i . Przykładowy raport graficzny drukowany po naciśnięciu przycisku *Print* pokazuje rysunek 13.

g_max = 9.560

2016-05-11
10:08:11



Programme: GCMC Dumbbell
Collection of the results for simulation T_298_c100_sn020_+1-1_d2_255pm
Folder with the results Results_255pm\
Two electrode system

INPUT

Head diameter / A	=	4.25000
Tail diameter / A	=	2.55000
Ion diameter / A	=	4.25000
Head-tail distance / A	=	3.40000
Head valency	=	1
Ion valency	=	-1
Initial no. of Dumbbells	=	180
Initial no. of ions	=	100
Initial Dumbbell concentr. / M	=	1.00000
Initial ions concentr. / M	=	1.00000
Dumbbells Act. coefficient	=	1.04120
Ions Act. coefficient	=	0.95877
Box width / A	=	56.60701
Box length / A	=	79.90000
Max. rotation	=	0.30000
Acceptance ratio	=	0.50000
T / K	=	298.150
epsilon	=	78.50000
alpha 1	=	10
Initial config.	=	400000000
Main config.	=	1000000000

OUTPUT

Final no of Dumbbells	=	223
Final no of Ions	=	143
Mean no. Dumbbells	=	206.50079
Mean no. ions	=	126.50079
Dumbbells concentr. / M	=	1.00575
Ions concentration / M	=	1.00584
Dumbbell steplength	=	0.11855
Ions steplength	=	0.16006
sigma / Cm^-2	=	-0.20000
PSI(x=0) / V	=	-0.11943
PSI(x=d/2) / V	=	-0.05829
C_integral / Fm^-2	=	1.67456
g's contact of head	=	10.71014
g's contact of tail	=	2.84445
g's contact of ions	=	0.02943
theta_1 contact	=	0.41810
theta_3 contact	=	-0.33542
Total time of simulation	=	1 day(s), 09:47:53

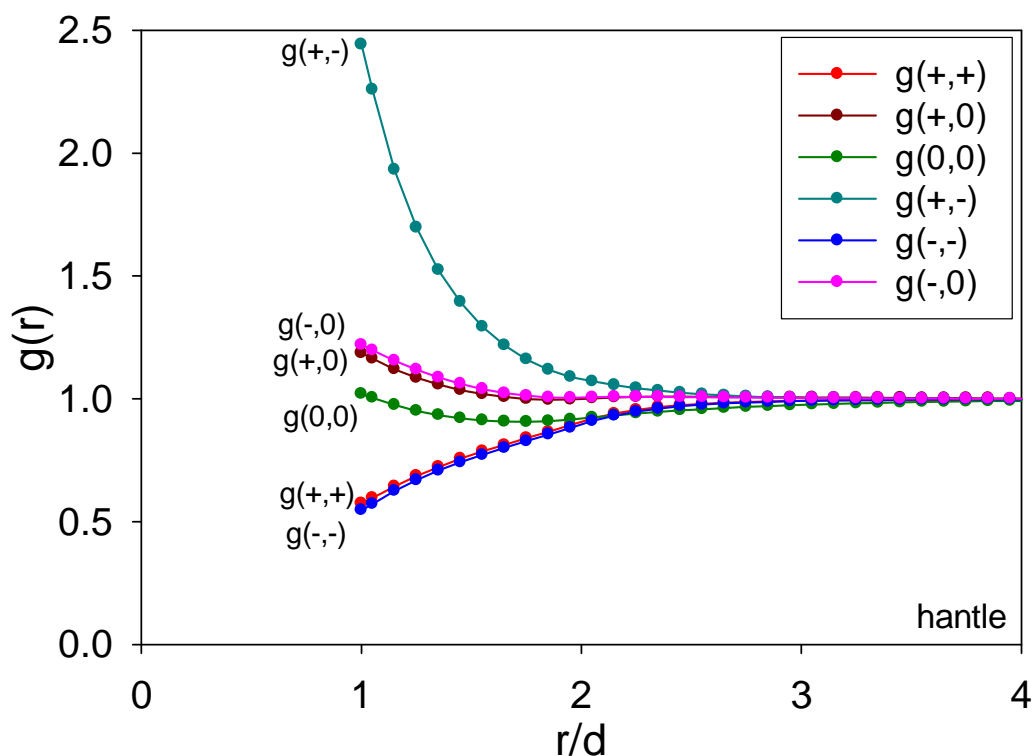
Rys. 13 Przykład raportu graficznego generowanego przez program *GCMC_Dumbbells*

V Wyniki

1 Elektrolit w układzie homogenicznym

Hantle, jako model elektrolitu w układzie homogenicznym, zostały zbadane w zakresie stężeń od 0,01 M do 3,24 M przy względnej przenikalności elektrycznej $\epsilon_r = 78,5$ i temperaturze $T = 298,15$ K. Badania dotyczyły elektrolitu o symetrycznych liczbach ładunkowych +1:-1 i średnicach wynoszących 425 pm.

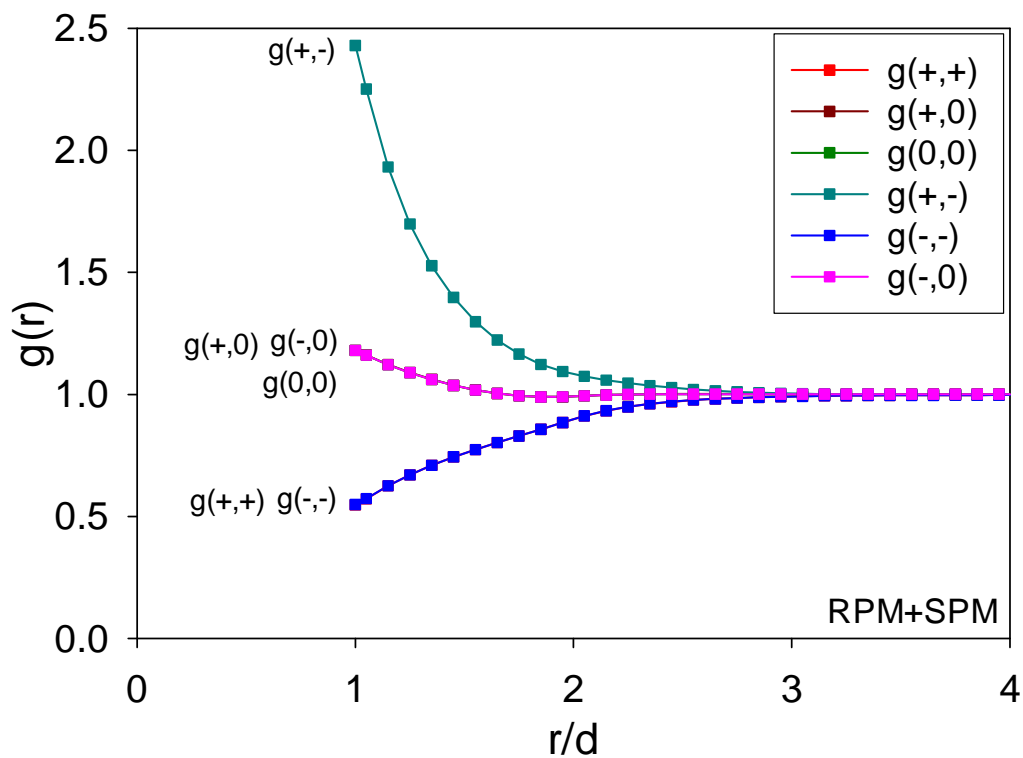
Rozkład wszystkich cząsteczek obecnych w układzie elektrolitu został opisany za pomocą funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ obliczonej ze wzoru (47). Rysunek 14 przedstawia wykres zależności funkcji rozkładu radialnego cząsteczek od odległości pomiędzy nimi w elektrolicie o stężeniu $c = 1,00$ M. Wysoki pik $g(+,-)$ przy odległości kontaktowej $r/d = 1$ związany jest z oddziaływaniami między kationem będącym głową hantli oraz sferycznym anionem i wskazuje na dominację oddziaływań przyciągających. Wartości $g(r) < 1$ dla cząsteczek o tym samym ładunku potwierdzają dominację oddziaływań odpychających. Krzywa oddziaływania kation-kation $g(+,+)$ przyjmuje nieco wyższe wartości niż krzywa oddziaływania anion-anion $g(-,-)$. Jest to spowodowane obecnością ogonów hantli przylegających do dodatnio naładowanej głowy. Krzywa $g(+,0)$ przyjmuje niższe wartości w porównaniu z $g(-,0)$, co jest wynikiem większej objętości kationu o kształcie hantli. Krzywa $g(0,0)$ oddziaływań ogon-ogon leży poniżej $g(+,0)$ oraz $g(-,0)$, gdyż uwzględnia odpychania pomiędzy ładunkami przylegającej głowy hantli. Przy większych odległościach pomiędzy cząsteczkami wszystkie krzywe zbiegają się, dążąc do wartości $g(r) = 1$.



Rys. 14 Funkcja rozkładu radialnego cząsteczek dla modelu hantli przy $c = 1,00 \text{ M}$

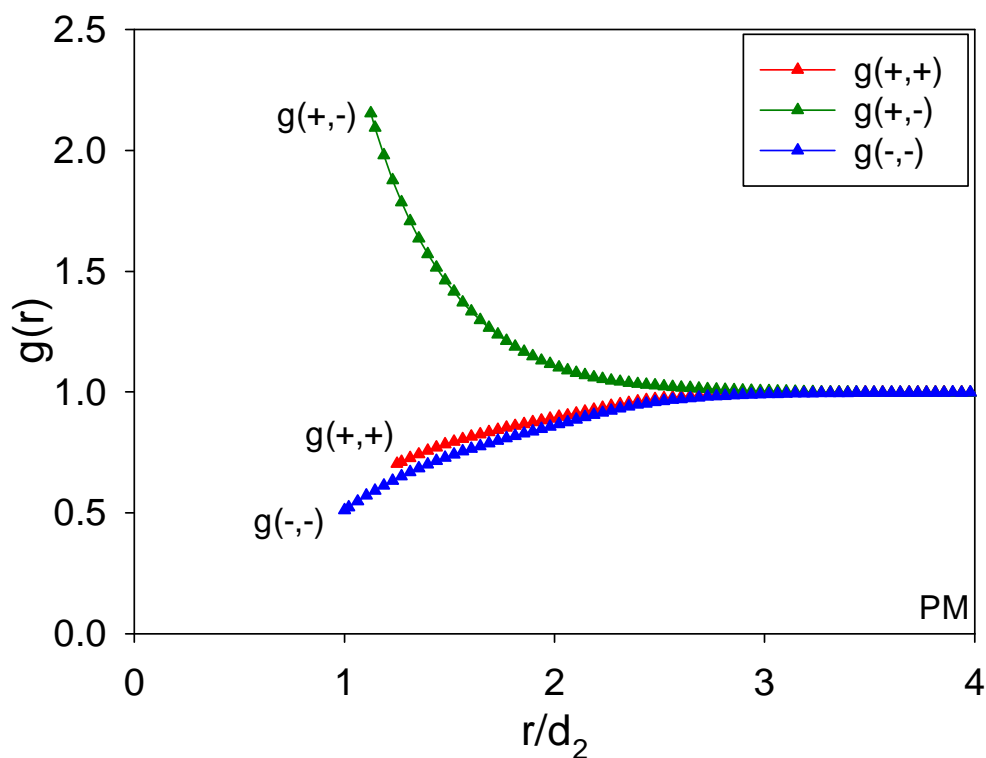
Wyniki dla modelu hantli zostały porównane z dwoma podobnymi modelami elektrolitu. W pierwszym z nich założyłam, że głowa i ogon hantli są rozdzielone. Otrzymałam w ten sposób tak zwany model RPM elektrolitu połączony z prymitywnym modelem rozpuszczalnika SPM. Wszystkie cząsteczki posiadają równe średnice. Drugi model porównawczy to model PM, w którym jony mają różne średnice, przy czym objętość kationu jest równa objętości głowy i ogona w modelu hantli. Daje to średnicę kationu równą $d_1 = 535,5 \text{ pm}$. Średnica anionu d_3 wynosi 425 pm .

Rysunek 15 przedstawia funkcje $g(r)$ dla modelu RPM+SPM przy stężeniu $c = 1,00 \text{ M}$. Ze względu na symetrię ładunku i wielkości jonów w układzie krzywe $g(+,+)$ i $g(-,-)$ pokrywają się. Również krzywe $g(+,0)$, $g(-,0)$ oraz $g(0,0)$ mają zbliżony przebieg i przyjmują wyższe wartości niż krzywa $g(0,0)$ dla modelu hantli (rys. 14). Pik funkcji $g(+,-)$ dla modelu RPM+SPM posiada podobną wartość do wartości dla modelu hantli. Fakt rozłączenia głowy od ogona hantli nie ma w tym wypadku większego znaczenia.



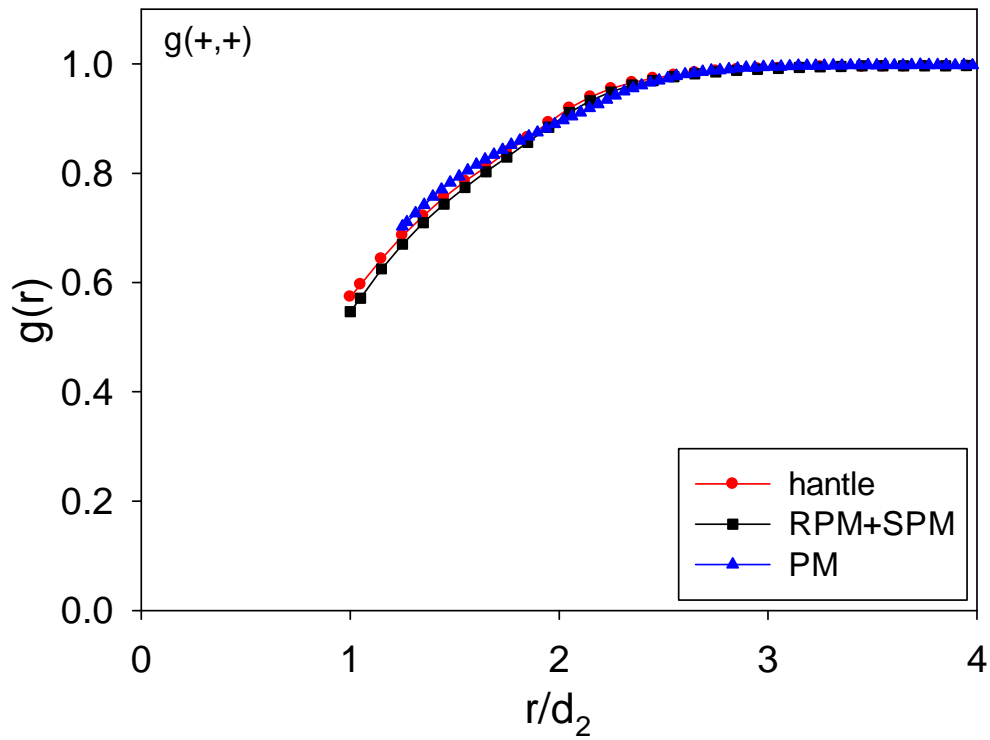
Rys. 15 Funkcja rozkładu radialnego cząsteczek dla modelu RPM+SPM przy $c = 1,00 \text{ M}$

W przypadku modelu PM (rys. 16) asymetria wielkości jonów zmienia wartości odległości kontaktowej funkcji $g(r)$. Przy małych odległościach r/d , krzywa $g(+,+)$ dla kationów przyjmuje wyższe wartości w porównaniu z krzywą $g(-,-)$ dla anionów. Jest to efekt większej średnicy kationu, który osłabia odpychania elektrostatyczne.

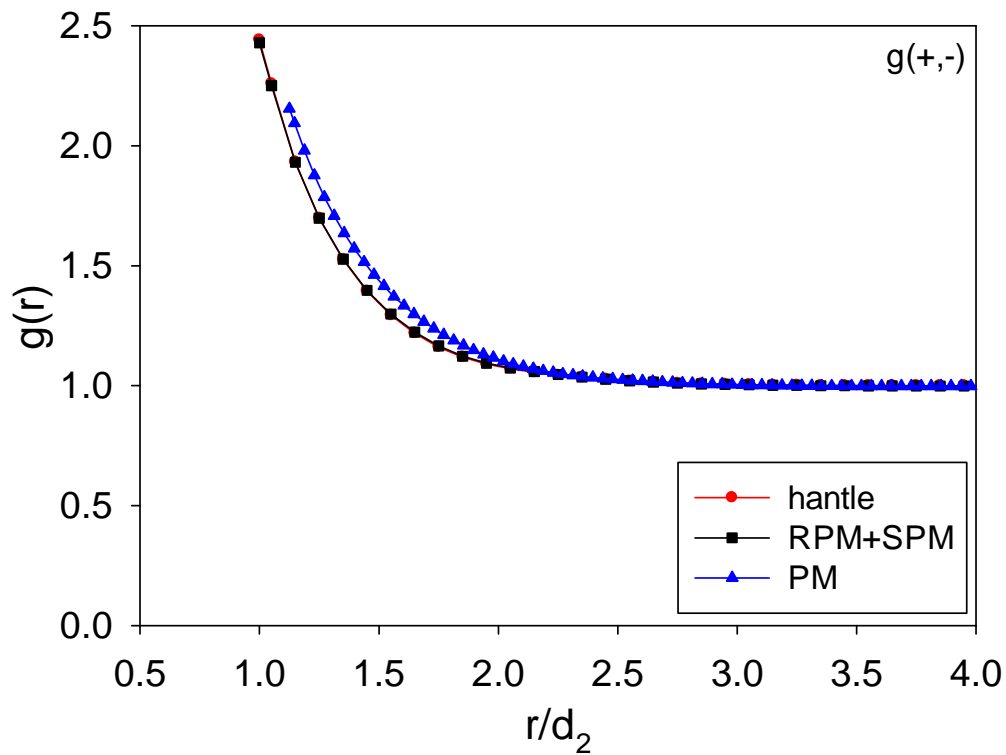


Rys. 16 Funkcja rozkładu radialnego cząsteczek dla modelu PM przy $c = 1,00 \text{ M}$

Na rysunku 17 przedstawiam porównanie funkcji rozkładu radialnego kationów dla modelu hantli, RPM+SPM i PM przy stężeniu $c = 1,00 \text{ M}$. Krzywe dla modelu hantli oraz RPM+SPM mają zbliżony przebieg. Krzywa PM, z powodu większej odległości kontaktowej pomiędzy kationami, przyjmuje nieco wyższe wartości. Podobna tendencja jest widoczna w przypadku funkcji rozkładu radialnego $g(+,-)$ przedstawionych na rysunku 18. Krzywe dla modeli hantli i RPM+SPM praktycznie pokrywają się. Natomiast wartość $g(+,-)$ dla modelu PM w obszarze małych odległości międzyjonowych jest wyraźnie niższa również z powodu większej średnicy kationu.



Rys. 17 Funkcje rozkładu radialnego kationów modelu hantli, RPM+SPM i PM przy $c = 1,00$ M



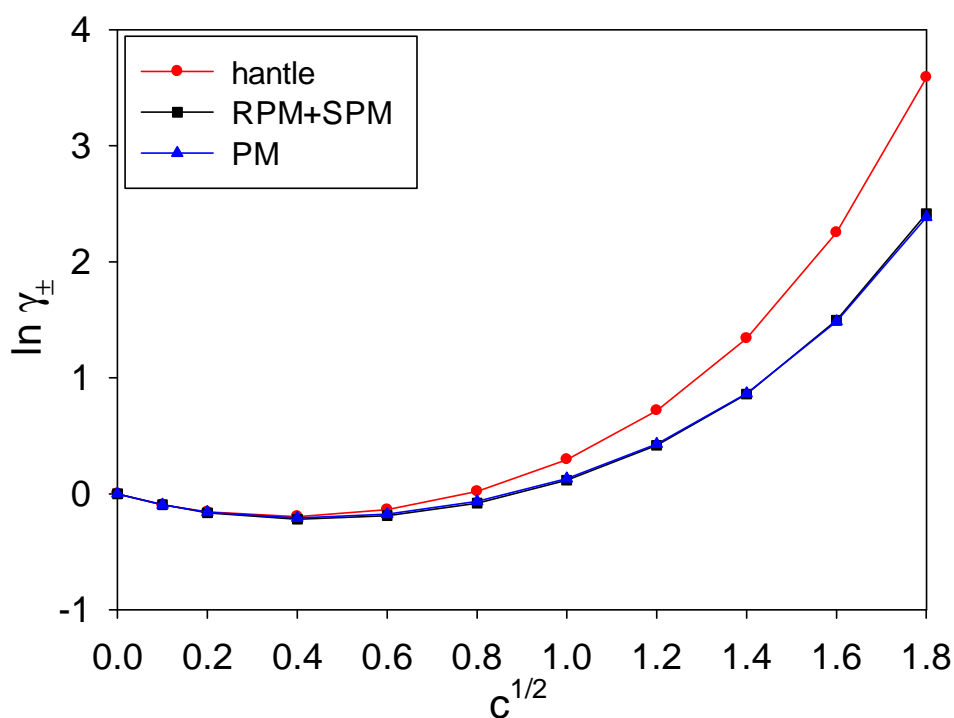
Rys. 18 Funkcja rozkładu radialnego jonów o ładunku przeciwnym modelu hantli, RPM+SPM i PM przy $c = 1,00$ M

Indywidualne współczynniki aktywności dla kationu o kształcie hantli oraz sferycznego anionu zostały przedstawione na wykresie zależności logarytmu naturalnego z indywidualnego współczynnika aktywności γ_i od pierwiastka kwadratowego ze stężenia c (rys. 19). Symulacje przeprowadzone były dla następujących stężeń elektrolitu: 0,01, 0,04, 0,16, 0,36, 0,64, 1,00, 1,44, 1,96, 2,56, 3,24 M. Indywidualne współczynniki aktywności dla hantli przy danym stężeniu przyjmują wartości wyższe niż dla anionu. Różnica zwiększa się w miarę wzrostu stężenia elektrolitu. Efekt ten jest spowodowany budową hantli, tj. obecnością kuli pozbawionej ładunku, przylegającej do głowy hantli.



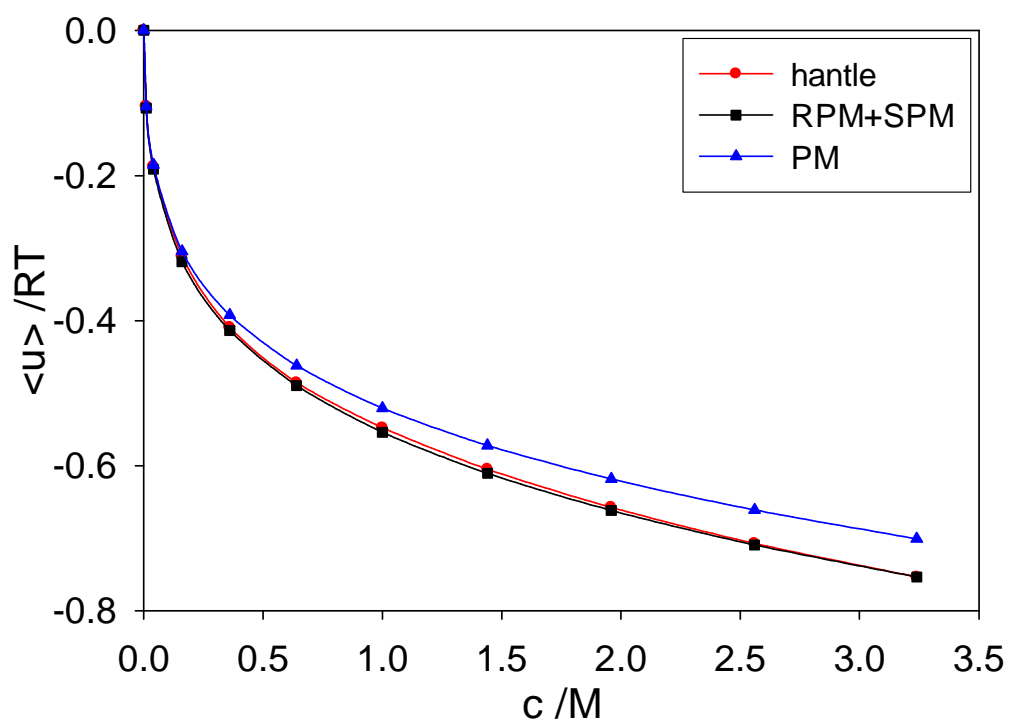
Rys. 19. Zależność logarytmu z indywidualnego współczynnika aktywności od pierwiastka kwadratowego ze stężenia dla modelu hantli

Rysunek 20 przedstawia zależność logarytmu naturalnego ze średniego współczynnika aktywności $\ln \gamma_{\pm}$ od pierwiastka ze stężenia. Porównuję na nim wartości średnich współczynników aktywności dla hantli, modelu RPM+SPM i PM. Dla modelu RPM+SPM oraz PM wartości te są zbliżone. Największy wpływ na zmianę wartości γ_{\pm} ma pozbawiona ładunku sztywna kula przylegająca do głowy hantli.

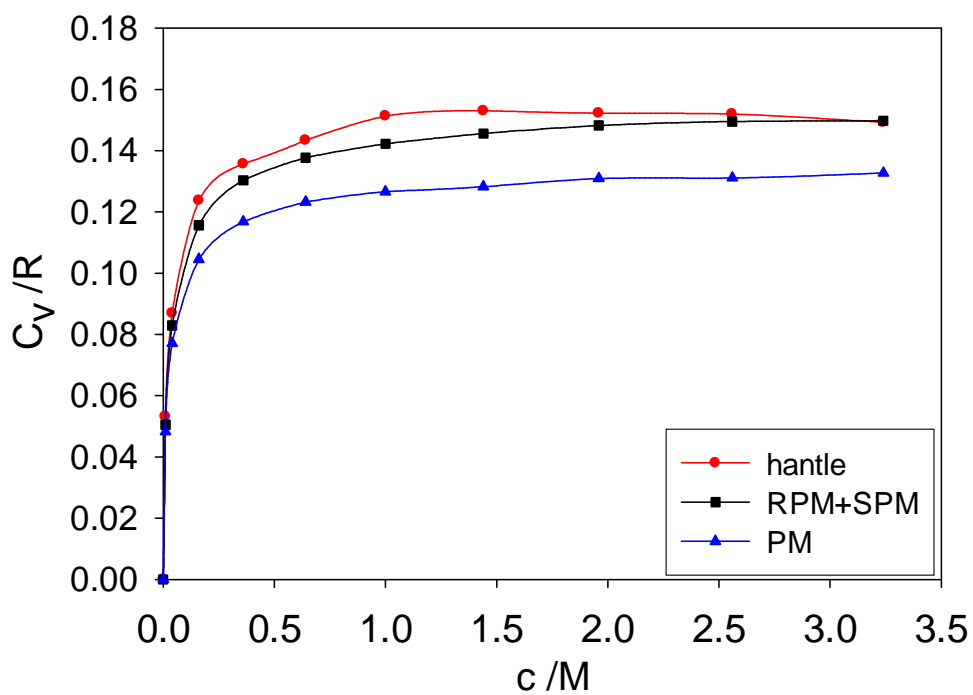


Rys. 20 Zależność logarytmu ze średniego współczynnika aktywności od pierwiastka kwadratowego ze stężenia dla modelu hantli, RPM+SPM oraz PM

Wartości średniej energii potencjalnej $\langle u \rangle$ (rys. 21) w zależności od stężenia c dla modelu hantli zbliżone są do wartości dla modelu RPM+SPM. Obecność przylegającego ogona do głowy hantli nie ma większego znaczenia. Ponownie model PM daje wyższe wartości wyników. Zależność pojemności cieplnej C_v od stężenia została przedstawiona na rysunku 22. Różnica w wynikach nieznacznie powiększa się.



Rys. 21 Zależność średniej energii potencjalnej od stężenia dla modelu hantli, RPM+SPM oraz PM



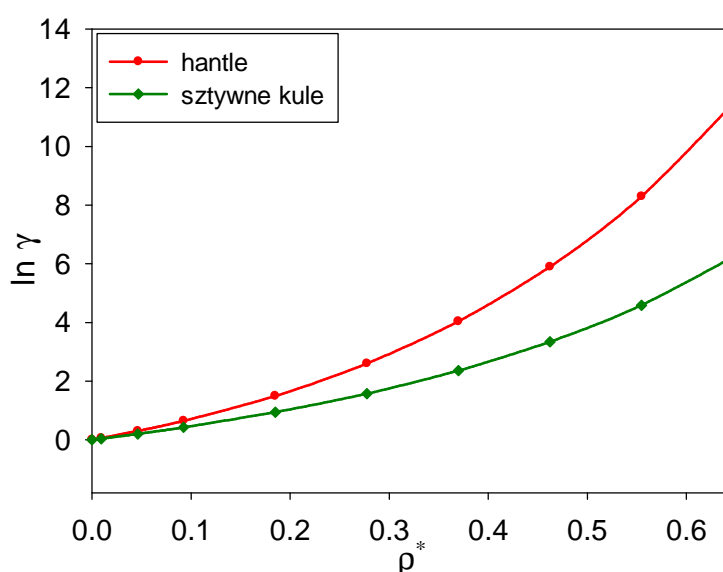
Rys. 22 Zależność pojemności cieplnej przy stałej objętości od stężenia dla modelu hantli, RPM+SPM oraz PM

2 Granica faz sztywna ściana | hantle pozbawione ładunku [99]

Badanie granicy faz sztywna ściana | hantle metodą GCMC wymaga znajomości współczynników aktywności dla równych oraz różnych wartości średnic hantli. Wykres przedstawiony na rysunku 23 pokazuje zależność logarytmu współczynnika aktywności sztywnej kuli w modelu hantli w funkcji gęstości zredukowanej ρ^*

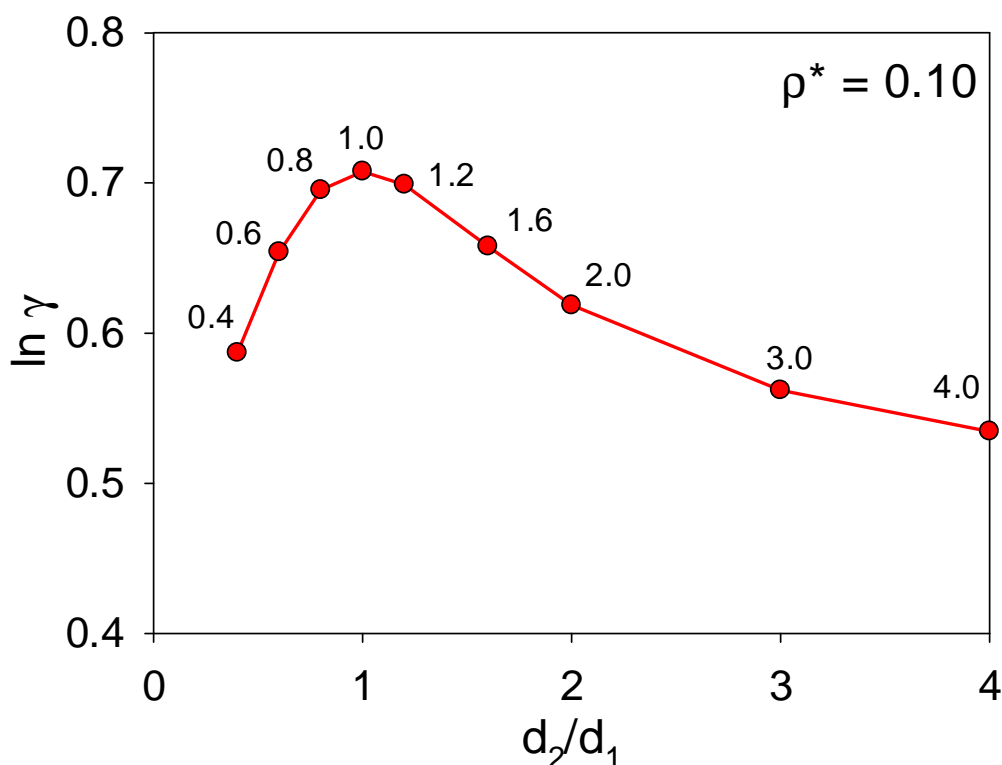
$$\rho^* = \rho(d_1^3 + d_2^3), \quad (51)$$

gdzie ρ jest gęstością liczbową hantli. Obliczone wartości współczynników aktywności hantli porównałam z wynikami otrzymanymi dla pojedynczych sztywnych kul, zachowując tą samą gęstość zredukowaną. Zarówno obie kule hantli, jak i pojedyncza sztywna kula posiadają te same średnice równe 425 pm. W miarę wzrostu gęstości zredukowanej widoczny jest wpływ przylegania neutralnych kul w modelu hantli, który zwiększa wartości współczynnika aktywności hantli przy danej wartości zredukowanej gęstości liczbowej.



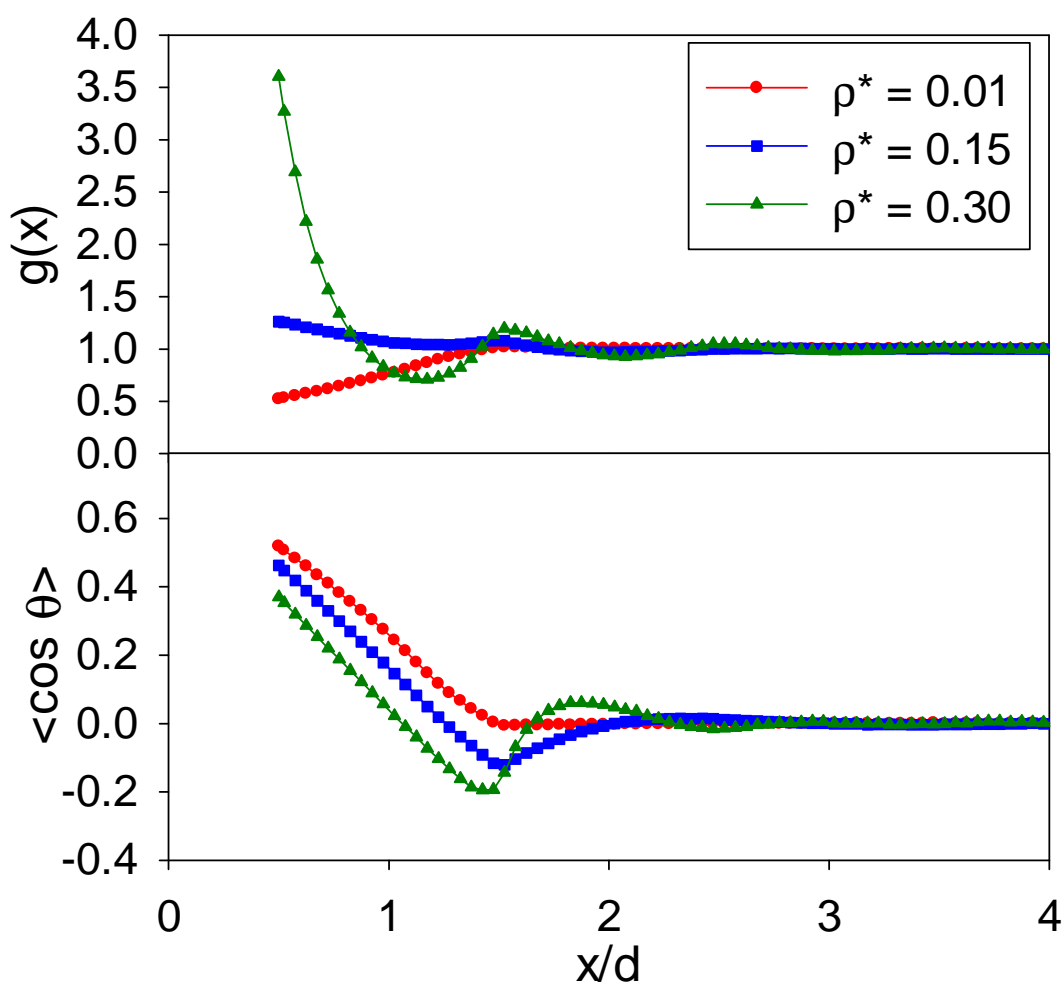
Rys. 23 Zależność logarytmu ze współczynnika aktywności hantli i sztywnych kul od gęstości zredukowanej

W badaniach asymetrii sztywnych kul hantli założyłam stałą średnicę jednej z kul, $d_1 = 425$ pm. Wartości średnic drugiej kuli d_2 wynosiły: 170, 255, 340, 425, 510, 680, 850, 1700 pm. Na rysunku 24 przedstawiam wykres zależności logarytmu współczynnika aktywności modelu hantli od stosunku średnic sztywnych kul hantli. Symulacje zostały wykonane przy stałej gęstości zredukowanej $\rho^* = 0,10$. Wzrost wartości d_2 powoduje początkowe zwiększenie współczynnika aktywności, który osiąga maksimum dla przypadku równych średnic kul hantli. Następnie wartość współczynnika aktywności stopniowo spada.



Rys. 24 Zależność logarytmu ze współczynnika aktywności hantli od stosunku średnic sztywnych kul hantli

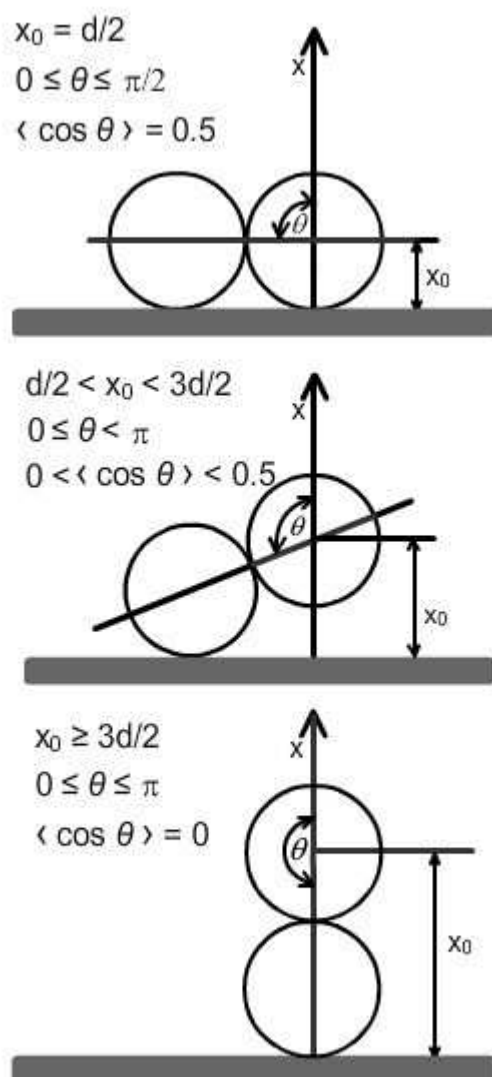
Rysunek 25 pokazuje funkcje rozkładu singletowego hantli $g(x)$ (górny panel) zdefiniowane wzorem (46) oraz funkcje orientacji średniej $\langle \cos \theta \rangle$ (panel dolny) dla wybranych trzech gęstości zredukowanych. Wartości funkcji rozkładu singletowego oraz wierzchołek kąta θ zostały wyznaczone dla środka jednej ze sztywnych kul przy założeniu, że ich średnice są sobie równe. Wówczas kule hantli są nierozróżnialne i nie ma znaczenia, która z nich zostanie wybrana do obliczenia wartości funkcji orientacyjnej.



Rys. 25 Funkcja rozkładu singletowego (panel górny) oraz funkcja orientacji średniej (panel dolny) hantli wyznaczone dla środka jednej ze sztywnych kul przy różnych wartościach gęstości zredukowanej

Wartość kontaktowa funkcji $g(x)$ dla najniższej gęstości zredukowanej $\rho^* = 0,01$ jest bliska 0,5. Ze względu na hamowaną rotację entropia hantli w pobliżu ściany jest niższa niż w fazie objętościowej. Powoduje to wyciąganie hantli z pobliża ściany. Przy niskiej gęstości można zaniedbać oddziaływania międzycząsteczkowe i rozważyć hantle jako niezależne cząsteczki. Wartość kontaktowa funkcji $\langle \cos \theta \rangle$ również wynosi 0,5. Wyniki te wskazują, że gdy jedna ze sztywnych kul hantli znajduje się w odległości kontaktowej, liczba konfiguracji, które może przyjmować druga z nich zmniejsza się do połowy w stosunku do sytuacji, kiedy hantle są oddalone od powierzchni sztywnej ściany. Gdy odległość od ściany rośnie do $x/d \approx 1,5$, liczba dostępnych konfiguracji również wzrasta, co powoduje zmniejszenie wartości funkcji $\langle \cos \theta \rangle$ do zera i wzrost wartości funkcji $g(x)$

do jeden. Przy dużej odległości, w której możliwe są wszystkie konfiguracje, $\langle \cos \theta \rangle = 0$ i $g(x) = 1$. Rysunek 26 przedstawia analizę graficzną wpływu odległości x_0 środka kuli od sztywnej ściany na wartość $\langle \cos \theta \rangle$, tłumacząc zachowanie opisane powyżej. Z rysunku wynika, że gdy kula, której środek jest wierzchołkiem kąta θ , znajduje się przy powierzchni ściany ($x_0 = d/2$), kąt θ może przyjmować wartości od 0 do $\pi/2$, a tym samym średnia wartość $\cos \theta$ równa jest 0,5. W miarę wzrostu odległości od powierzchni ściany, wzrasta zakres możliwych wartości kąta θ , a tym samym spada wartość $\langle \cos \theta \rangle$. Gdy odległość x_0 jest większa lub równa wartości półtorojej średnicy, $\langle \cos \theta \rangle$ jest równy 0.



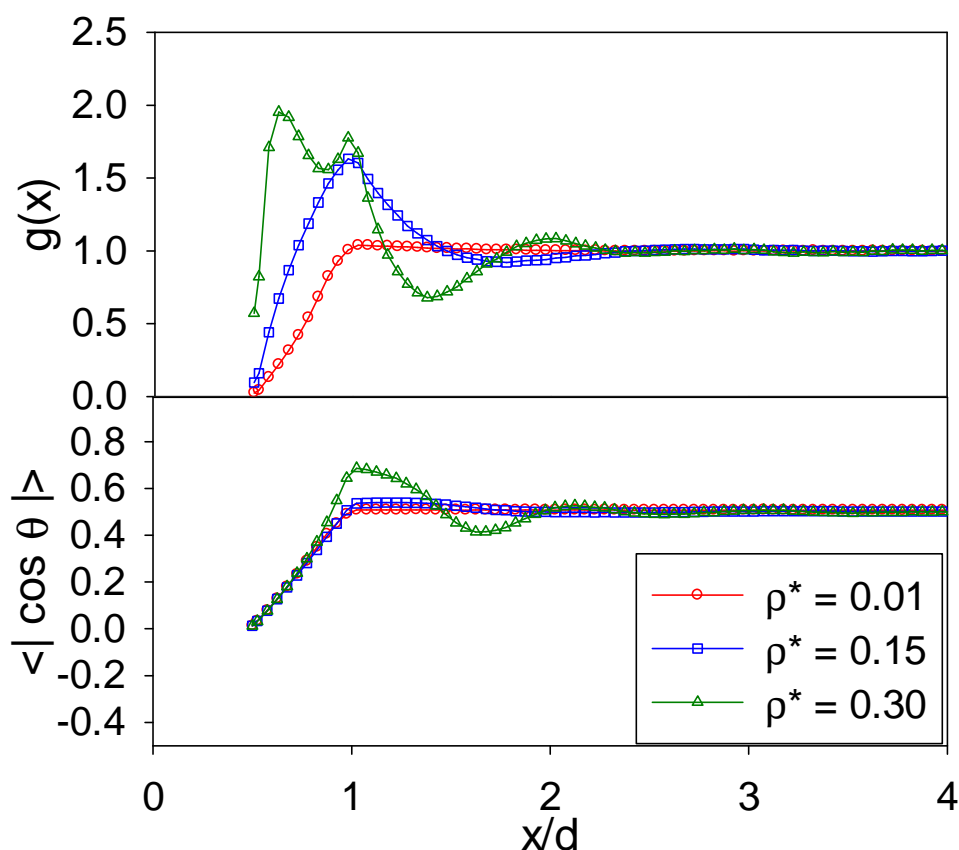
Rys. 26 Analiza graficzna dozwolonych orientacji hantli, gdy wierzchołek kąta θ umieszczony jest w środku jednej ze sztywnych kul

Do podobnych wniosków doszli Marechal i wsp. [100], którzy badali symetryczny dimer modyfikując odległość pomiędzy środkami jego sztywnych kul. Badacze twierdzili, że przy niskich gęstościach wydłużenie tej odległości redukuje liczbę dostępnych orientacji, co obniża entropię względem entropii hantli w fazie objętościowej. Z termodynamiki wiadomo, że układ samorzutnie dąży do równowagi. Dlatego obserwujemy efekt wyciągania cząsteczek z pobliża ściany. Badania wskazują, że liczba dostępnych konfiguracji prowadzi do różnych zachowań liniowych oraz sferycznych cząsteczek w pobliżu ściany.

Przy wyższych wartościach ρ^* oddziaływania międzycząsteczkowe nie mogą być pominięte. Cząsteczki leżące dalej od ściany przyciskają do niej hantle. Powoduje to zwiększenie gęstości hantli w pobliżu obszaru granicy faz, która przejawia się przez wzrost wartości kontaktowej funkcji $g(x)$. Duża gęstość układu dodatkowo hamuje swobodną rotację hantli. W ten sposób zostaje zmniejszone prawdopodobieństwo wystąpienia orientacji prostopadłej. Preferowana staje się orientacja równoległa. Efekt ten obserwowany jest od odległości kontaktowej, przy której $\langle \cos \theta \rangle < 0,5$ do około $x/d = 1,5$, przy której funkcje orientacji średniej dla $\rho^* = 0,15$ i $0,30$ mają ujemne minima. Przy tej odległości pojawia się druga warstwa hantli. Przy większych odległościach funkcja orientacji wzrasta i osiąga dodatnie maksimum. Oznacza to, że preferowane ułożenie cząsteczek znajdujących się w drugiej warstwie jest prostopadłe.

Podobne wyniki dla funkcji rozkładu singletowego dimeru otrzymał Labík i wsp. (rys. 6, [47]). Przy większych gęstościach widoczna jest nieciągłość nachylenia krzywej około $x/d = 1,1$, co jest niezgodne z wynikami przedstawionymi na rysunku 25. Autorzy również obserwują preferowaną równoległą do ściany orientację dimeru. Jednak w pracy nie badano przypadku niskiej gęstości, gdzie liczba dostępnych konfiguracji jest wyraźnie wyższa.

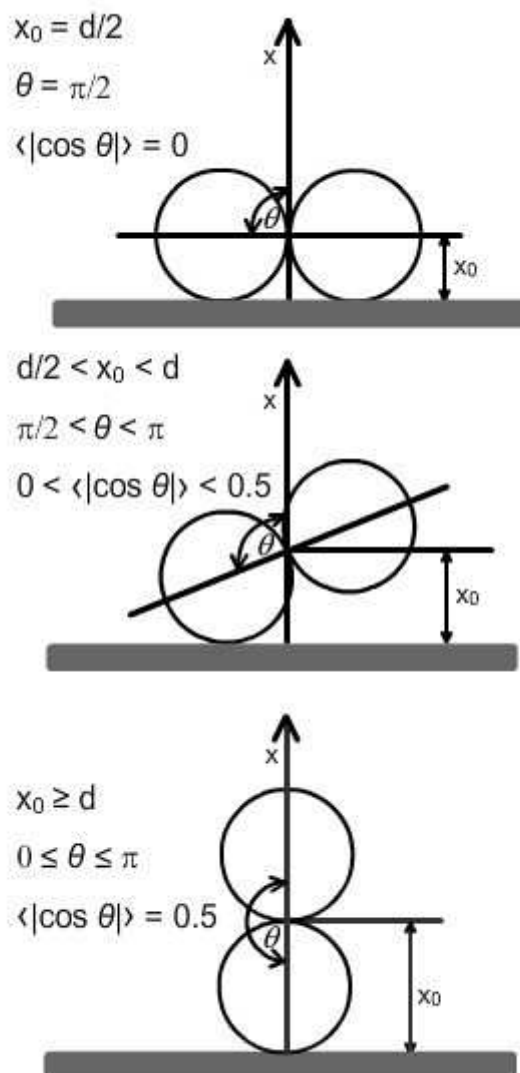
Rysunek 27 przedstawia funkcje rozkładu singletowego $g(x)$ (panel górny) oraz funkcje orientacji średniej $\langle \cos \theta \rangle$ (panel dolny) obliczane tym razem dla środka hantli przy takich samych gęstościach zredukowanych jak poprzednio. W tym przypadku rozważana jest wartość średnia z bezwzględnej wartości cosinusa kąta θ , ponieważ w przeciwnym przypadku funkcja orientacji jest równa zero przy każdej odległości od ściany. Otrzymane wartości potwierdzają prostopadłe ułożenie hantli do powierzchni ściany.



Rys. 27 Funkcja rozkładu singletowego (panel górny) oraz funkcja orientacji średniej (panel dolny) wyznaczone dla środka hantli przy różnych wartościach gęstości zredukowanej

Jak wynika z analizy geometrycznej przedstawionej na rysunku 28, w odległości kontaktowej możliwa jest jedynie równoległa orientacja hantli. Orientację tę potwierdzają wartości funkcji $\langle |\cos \theta| \rangle$ równe zero. Jednak jak pokazują funkcje rozkładu singletowego (rys. 27, panel górny) prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki w tej konfiguracji jest bliskie zero dla $\rho^* = 0,01$ i $0,15$. Dla $\rho^* = 0,30$ prawdopodobieństwo to jest nieco większe. Wraz ze wzrostem odległości środka hantli od powierzchni ściany do $x/d = 1$, ściana przestaje hamować rotację hantli, co daje wzrost wartości funkcji orientacji. Przy niższym stężeniu, przy którym możemy pominąć oddziaływania międzycząsteczkowe, obserwowany jest liniowy wzrost wartości funkcji $\langle |\cos \theta| \rangle$. Gdy $x/d = 1$, funkcja $\langle |\cos \theta| \rangle = 0,5$. Przy większych odległościach od powierzchni ściany funkcja orientacji pozostaje na tym samym poziomie, co przewiduje analiza przedstawiona na rysunku 28. Tym samym żadna orientacja hantli nie jest orientacją dominującą. Dla $\rho^* = 0,15$ i $0,30$ funkcje orientacji przy $x/d \approx 1$ przyjmują maksimum, które następnie przekształca się w minimum. Maksimum

świadczy o dominacji orientacji prostopadłej, a minimum wskazuje na dominację równoległego ułożenia hantli. Równoległa orientacja w tym obszarze spowodowana jest bliskim sąsiedztwem hantli w układzie o dużej gęstości.

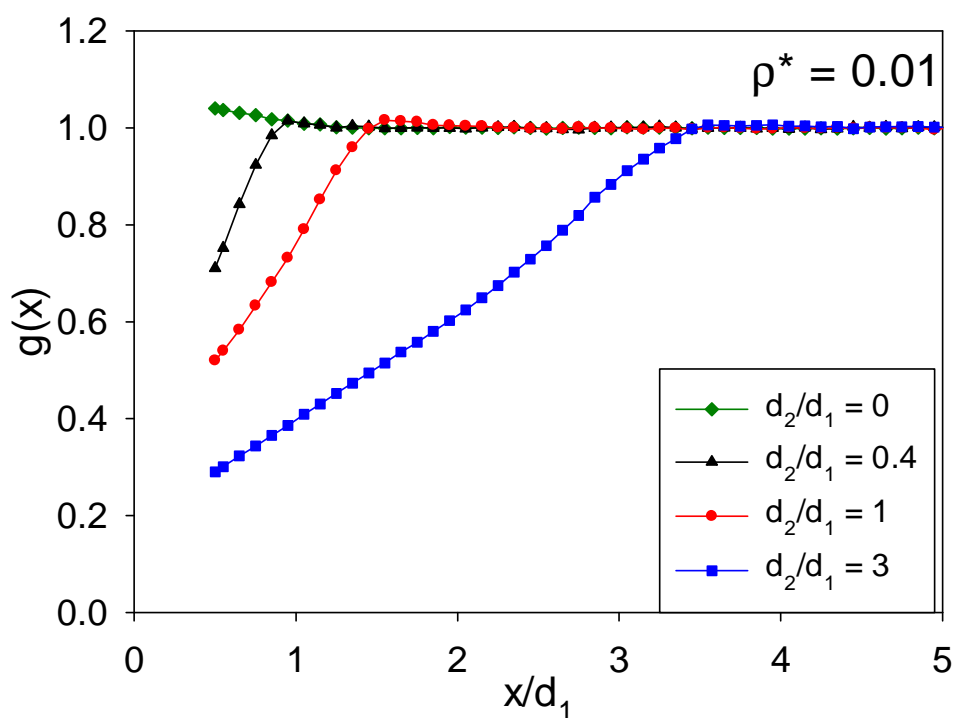


Rys. 28 Analiza graficzna dozwolonych orientacji hantli, gdy wierzchołek kąta θ umieszczony jest w jej centrum

Porównanie funkcji rozkładu singletowego oraz funkcji orientacji wskazuje, że prostopadła orientacja hantli w pobliżu ściany jest bardziej prawdopodobna niż równoległa, co jest zgodne z wynikami Hendersona i wsp. [101]. Trudno jednoznacznie określić, która z przeprowadzonych analiz ułożenia hantli jest bardziej wartościowa. Umieszczenie wierzchołka kąta θ w centrum hantli daje wartości funkcji $g(x)$ przy odległości kontaktowej zbliżone do zera, co utrudnia interpretację wyników.

Gdy $x/d = 0,5$, analiza graficzna (rys. 28) również może wskazywać na dominację orientacji równoległej w każdym z przypadków. Wątpliwości te skłaniają do wybrania sytuacji, kiedy wierzchołek kąta θ umiejscowiony jest w środku jednej ze sztywnych kul.

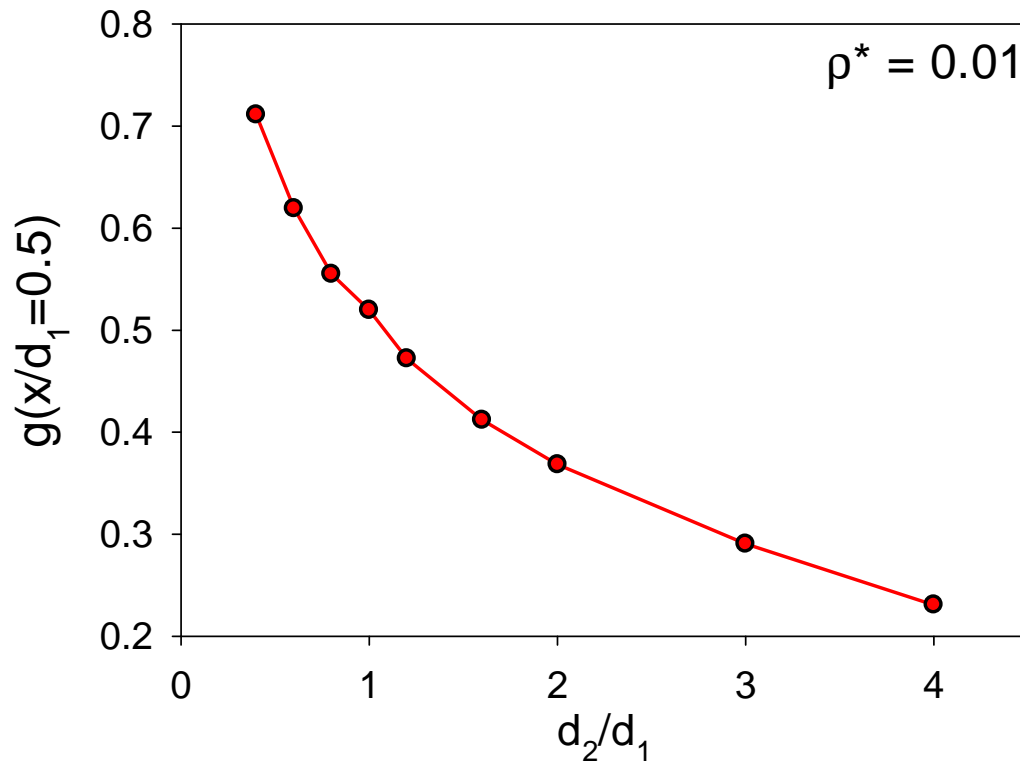
Ciekawym zagadnieniem jest sytuacja, w której średnice hantli przyjmują różne wartości. Temat ten był poruszany przez Boublíka i wsp. [102], jednak tylko dla dużej gęstości układu. Rysunek 29 przedstawia funkcje rozkładu singletowego $g(x)$ hantli dla asymetrycznych wielkości średnic sztywnych kul. Obliczenia funkcji $g(x)$ były prowadzone przy gęstości zredukowanej $\rho^* = 0,01$ i stałej średnicy pierwszej kuli, $d_1 = 425$ pm. Średnica d_2 była modyfikowana tak, aby stosunek średnic d_2/d_1 wyniósł 0, 0,4, 1 i 3. Przy założeniu, że $d_2/d_1 = 0$, uzyskujemy model RPM. Zgodnie z rysunkiem 29, zwiększenie średnicy drugiej kuli zmniejsza wartość kontaktową funkcji $g(x)$ pierwszej kuli w przybliżeniu od 1 do 0,3.



Rys. 29 Funkcja rozkładu singletowego dla różnych wartości d_2/d_1 przy $\rho^* = 0,01$

Regularny spadek wartości kontaktowej wraz ze wzrostem średnicy d_2 potwierdza rysunek 30, przedstawiający zależność kontaktowej wartości funkcji rozkładu singletowego $g(x)$ od wartości stosunku średnic d_2/d_1 . Wartości kontaktowe $g(x)$ zmniejszają się od około 1 do 0, gdy wartość d_2 wzrasta od 0 do ∞ . Hantle mogą przyjmować dowolne ułożenie, gdy

średnica drugiej kuli dąży do zera. Wówczas każda konfiguracja drugiej kuli jest dostępna, a hantle zachowują się jak sztywne kule.



Rys. 30 Wartości kontaktowe funkcji rozkładu singletowego w zależności od wartości stosunku średnic d_2/d_1

3 Granica faz elektroda | elektrolit zawierający hantle o ładunku dodatnim

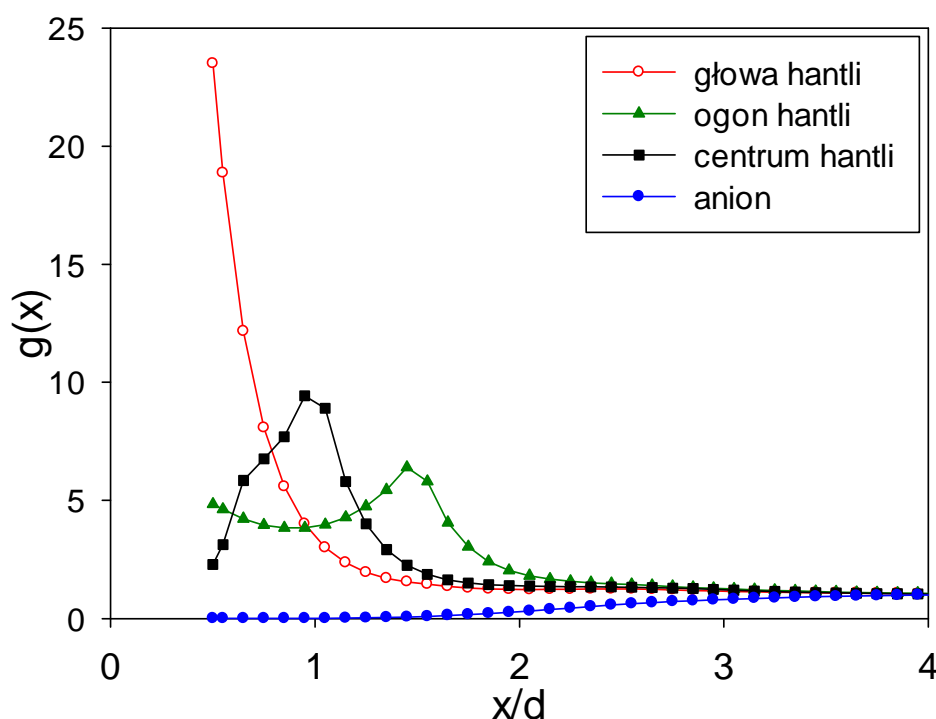
3.1 Układ podstawowy [103]

Prezentację i dyskusję wyników podwójnej warstwy elektrycznej rozpoczynam od omówienia właściwości układu podstawowego, który stanowić będzie punkt odniesienia do porównania wyników z układami bardziej rozbudowanymi. Jest to płaska, niespolaryzowana elektroda zanurzona w elektrolicie typu +1:-1 (liczby ładunkowe: $z_+ = +1$, $z_- = -1$) o średnicach kul hantli i anionu $d = 425$ pm. Cząsteczki umieszczone są w jednorodnym ośrodku dielektrycznym o względnej przenikalności elektrycznej $\epsilon_r = 78,5$. Jest to więc wodny roztwór elektrolitu o temperaturze standardowej $T = 298,15$ K. Stężenia elektrolitu wynoszą 0,01, 0,10, 1,00 i 2,00 M, a ładunki powierzchniowe elektrody mieszczą się w przedziale od -1,00 do +1,00 Cm^{-2} .

Zbadany został wpływ elektrolitu, w którym kationy mają strukturę anizotropową przypominającą hantle, na właściwości podwójnej warstwy elektrycznej. Przy ujemnym ładunku powierzchniowym elektrody anizotropowy kształt kationów prowadzi do powstania rozbudowanej struktury podwójnej warstwy elektrycznej.

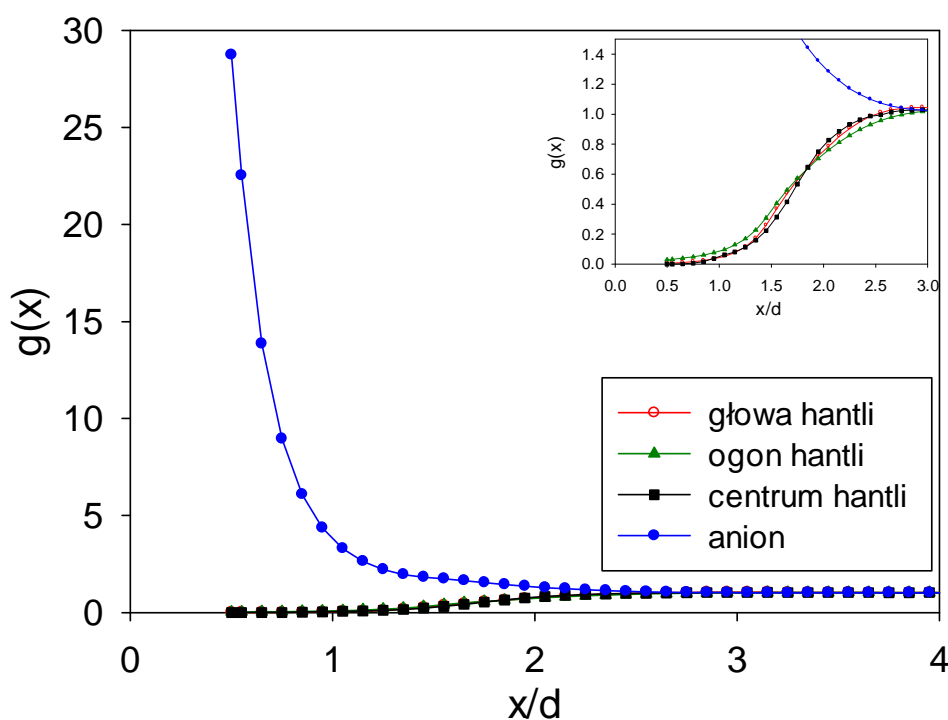
Struktura PWE opisana została za pomocą funkcji rozkładu singletowego $g(x)$ cząsteczek względem odległości x od powierzchni elektrody (równ. (46)). Rysunek 31 przedstawia rozkład głowy, ogona i centrum hantli oraz sferycznego anionu przy $c = 1,00$ M i gęstości powierzchniowej ładunku elektrody $\sigma = -0,30$ Cm^{-2} . Przy ujemnych wartościach ładunku powierzchniowego elektrody, podwójna warstwa elektryczna tworzona jest głównie przez hantle obdarzone ładunkiem dodatnim, o czym świadczą duże wartości funkcji rozkładu singletowego dla głowy, ogona i centrum hantli. W obszarze przyelektrodowym dominują głowy. Nie bez znaczenia jest udział ogona i centrum hantli. Wartość kontaktowa krzywej dla centrum hantli pokazuje udział orientacji płaskiej przy

powierzchni elektrody. Z różnicy wartości kontaktowych ogona i centrum hantli można wnioskować o udziale hantli, których ogon zwrócony jest w kierunku powierzchni elektrody. Drugą warstwę tworzą głównie ogony, na co wskazuje pik przy $x/d = 1,5$. Na podstawie jego wysokości oraz pików dla centrum hantli przy $x/d = 1$ można wnioskować o dominacji prostopadłego ułożenia hantli względem powierzchni elektrody z ogonem skierowanym w stronę elektrolitu i głową przylegającą do elektrody. Aniony są wypychane z obszaru przyelektrodowego siłami elektrostatycznymi. Obecność neutralnego ogona hantli dodatkowo ogranicza dostęp anionów do powierzchni elektrody.



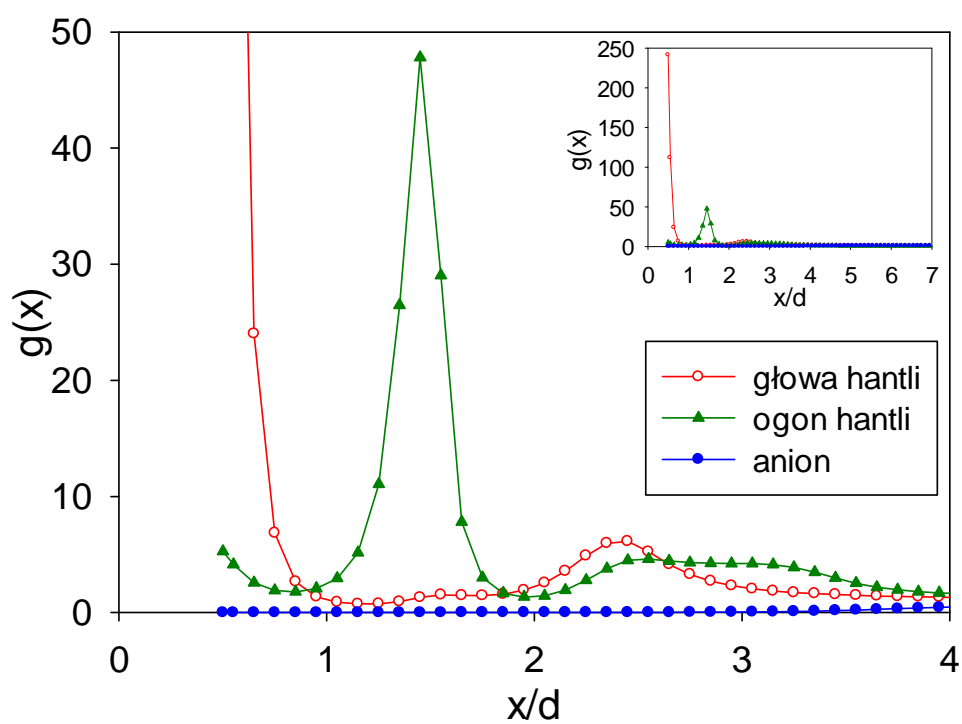
Rys 31 Funkcja rozkładu singletowej cząsteczki przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Rysunek 32 pokazuje rozkład głowy, ogona i centrum hantli oraz sferycznego anionu przy powierzchni elektrody o ładunku $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$. Wysoki pik przy odległości kontaktowej $x/d \approx 0,5$ świadczy o silnej adsorpcji anionów. Hantle zostają wypchnięte z obszaru przyelektrodowego. Okienko rysunku 32 pokazuje, że większe stężenie przy powierzchni elektrody wykazują ogony hantli. Świadczy to o dominacji orientacji hantli, w której głowa odpychana przez ładunek elektrody zwrócona jest w stronę elektrolitu.

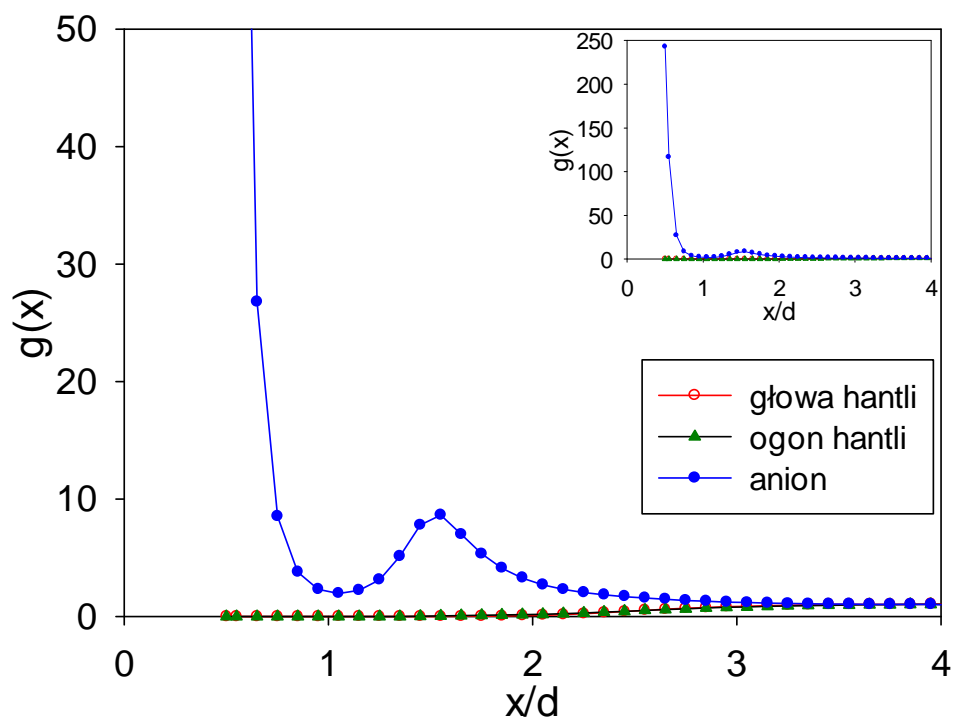


Rys. 32 Funkcja rozkładu singletowego cząsteczek przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Funkcje rozkładu singletowego przy $c = 1,00 \text{ M}$ i dużych ładunkach elektrody równych $-0,90$ i $+0,90 \text{ Cm}^{-2}$ zostały przedstawione odpowiednio na rysunkach 33 i 34. Duże wartości ładunku elektrody powodują wzrost w jej pobliżu stężenia cząsteczek przeciwnie naładowanych. Powstaje struktura wielowarstwowa. Przy ładunku $\sigma = -0,90 \text{ Cm}^{-2}$ kolejna warstwa hantli tworzona jest w pobliżu $x/d \approx 2,4$ (rys. 33). Przy ładunku $\sigma = +0,90 \text{ Cm}^{-2}$ druga warstwa sferycznych anionów, z powodu braku zawady sterycznej w postaci przylegającej neutralnej kuli, widoczna jest już przy $x/d \approx 1,5$ (rys. 34).

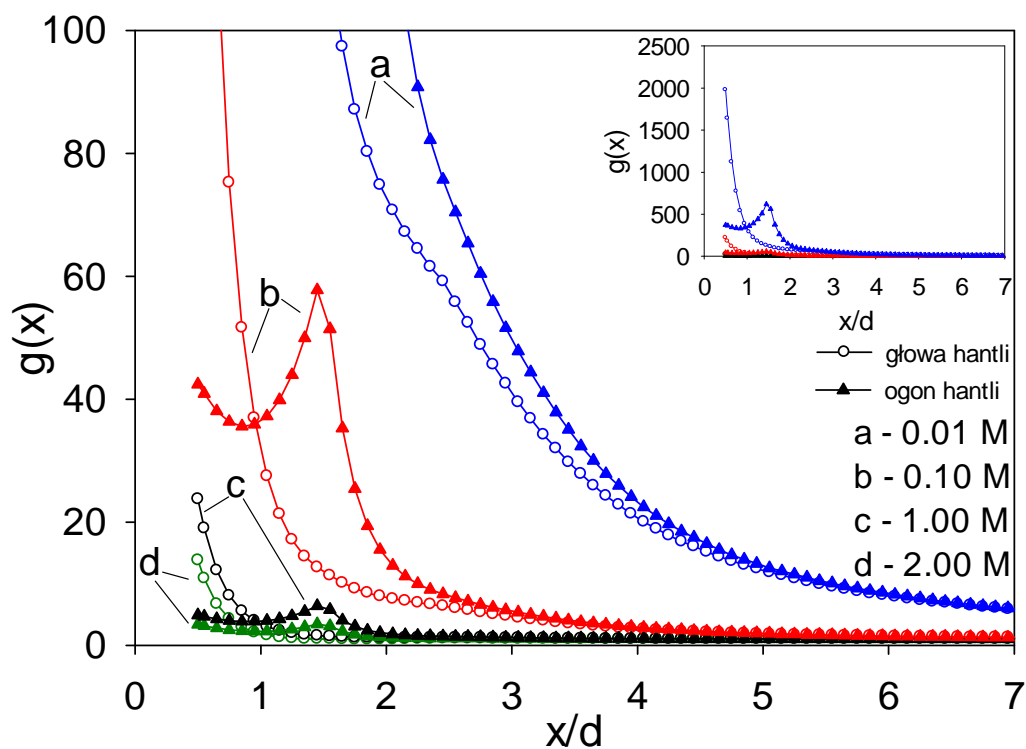


Rys. 33 Funkcja rozkładu singletowego cząsteczek przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,90 \text{ Cm}^{-2}$

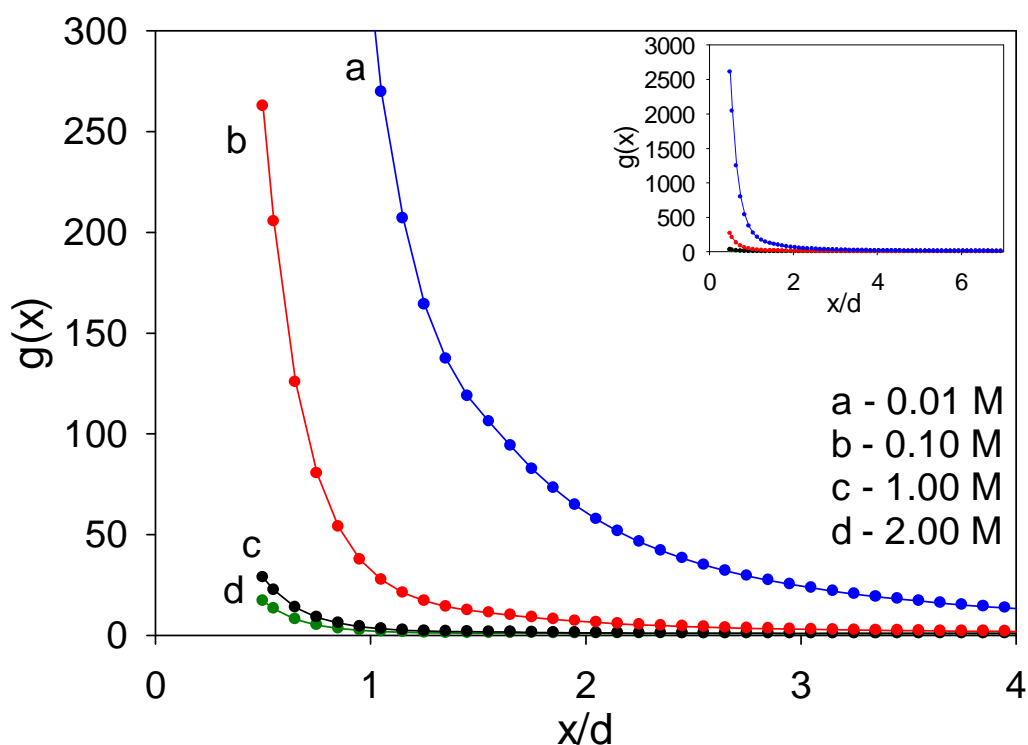


Rys. 34 Funkcja rozkładu singletowego cząsteczek przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = +0,90 \text{ Cm}^{-2}$

Na rysunkach 35 i 36 przedstawiam funkcje rozkładu singletowego przy czterech różnych wartościach stężeń molowych elektrolitu ($c = 0,01, 0,10, 1,00$ i $2,00$ M) i ładunkach elektrody wynoszących odpowiednio $\sigma = -0,30$ i $+0,30$ Cm⁻². W każdym przypadku wraz ze wzrostem stężenia maleją wartości funkcji rozkładu singletowego poszczególnych cząsteczek, co wynika z definicji $g(x)$, zgodnie z którą stężenie lokalne jest odnoszone do stężenia w fazie objętościowej (równ. (46)).

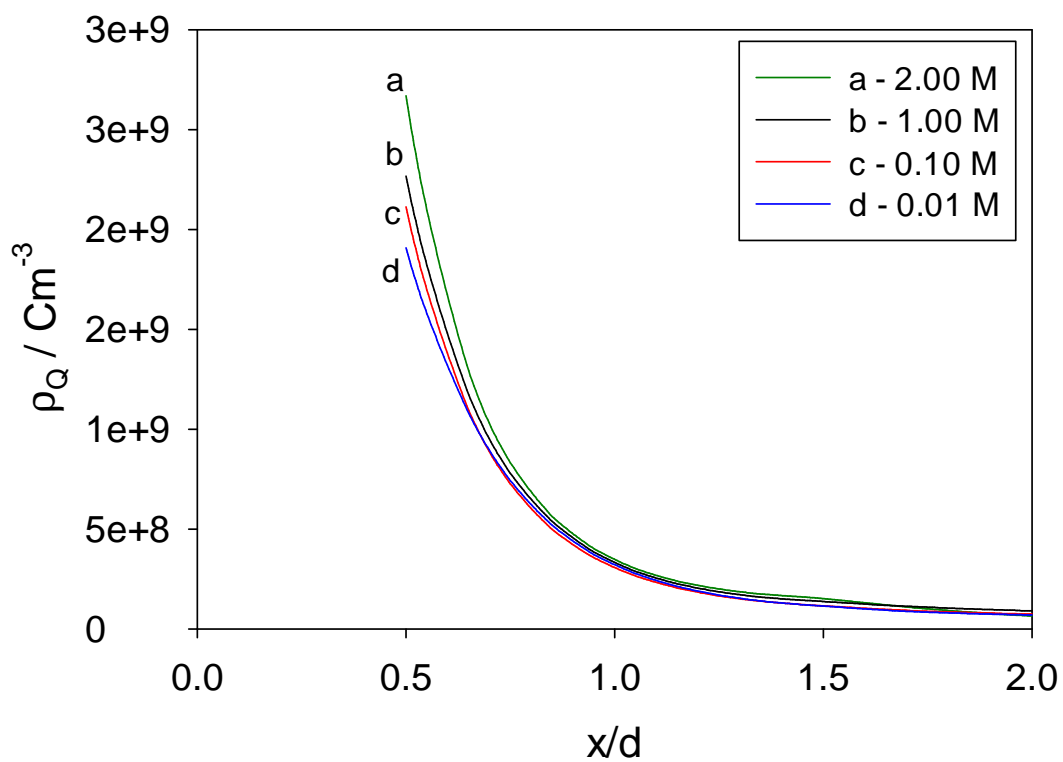


Rys. 35 Funkcja rozkładu singletowego hantli przy $\sigma = -0,30$ Cm⁻² i różnych wartościach stężenia elektrolitu

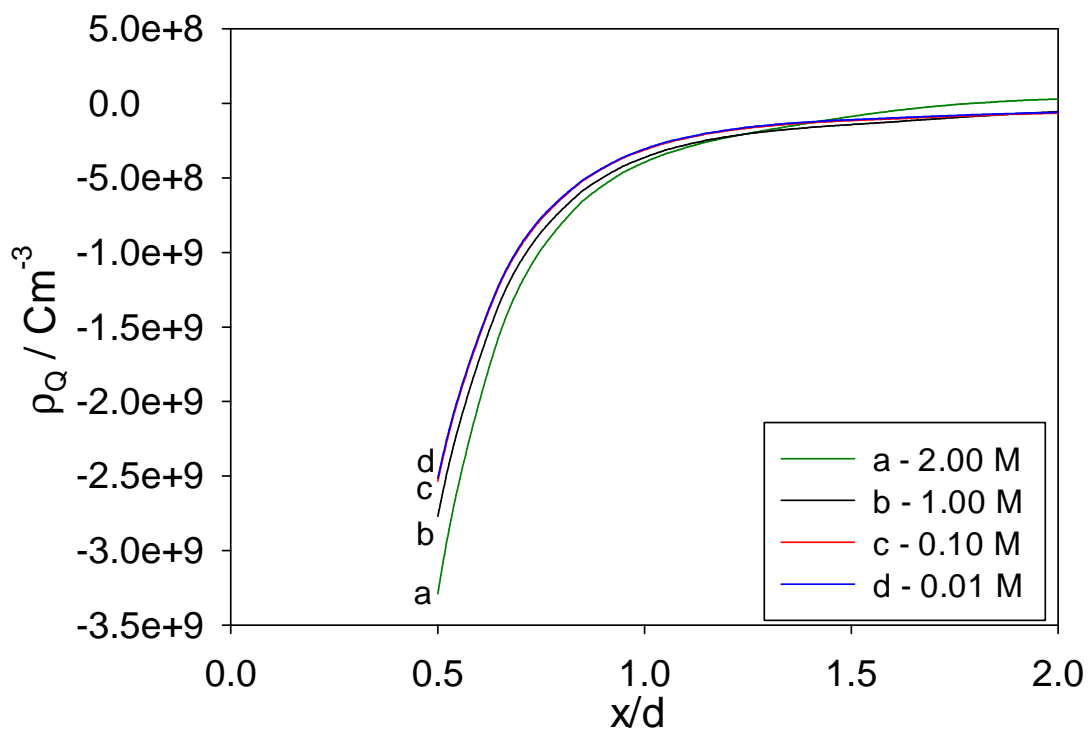


Rys. 36 Funkcja rozkładu singletowego hantli przy $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$ i różnych wartościach stężenia elektrolitu

Rozkład ładunku w PWE obliczony został ze wzoru (45). Rysunki 37 i 38 przedstawiają zależność gęstości objętościowej ładunku ρ_Q od odległości x dla różnych stężeń elektrolitu, przy ładunkach elektrody $\sigma = -0,30$ i $+0,30 \text{ Cm}^{-2}$. Pominięte są znaki graficzne celem zwiększenia czytelności wyników. W przeciwieństwie do wyników $g(x)$ pokazanych na rysunkach 35 i 36, krzywe ρ_Q dla wyższych stężeń przyjmują wyższe wartości w okolicy odległości kontaktowej. Przebieg krzywych pokazuje, że ze wzrostem stężenia elektrolitu rośnie gęstość ładunku jonów w pobliżu elektrody.



Rys. 37 Rozkład gęstości objętościowej ładunku przy $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$ i różnych wartościach stężenia elektrolitu



Rys. 38 Rozkład gęstości objętościowej ładunku przy $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$ i różnych wartościach stężenia elektrolitu

Orientację hantli względem powierzchni elektrody opisałam za pomocą średniej wartości cosinusa kąta θ , $\langle \cos \theta \rangle$. Funkcja orientacji średniej $\langle \cos \theta \rangle$ została obliczona dla wierzchołka kąta θ umieszczonego w centrum hantli, w środku głowy i w środku ogona hantli. Otrzymane wyniki symulacji porównuję z teoretycznymi wartościami $\langle \cos \theta \rangle$, które uwzględniają zawadę przestrzenną w postaci powierzchni elektrody, a pomijają oddziaływania międzycząsteczkowe. Funkcje orientacji średniej zostały obliczone ze wzoru

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^{\theta_m} \cos \theta \sin \theta \, d\theta}{\int_0^{\theta_m} \sin \theta \, d\theta}, \quad (52)$$

gdzie θ_m oznacza maksymalną wartość kąta θ dla zadanej odległości x od powierzchni elektrody i określana jest następującym wzorem:

$$\cos \theta_m = \frac{d - 2x}{2d}, \quad (53)$$

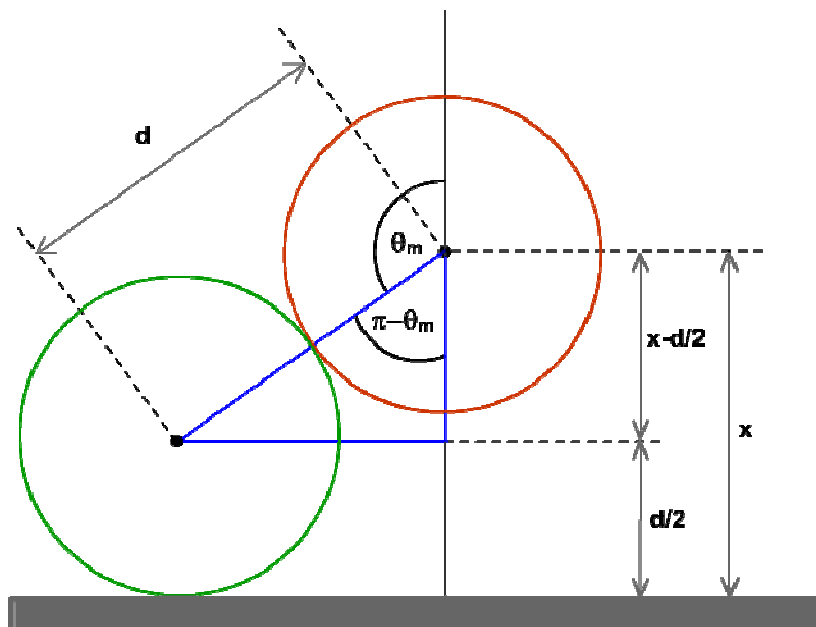
który wynika z rozważań teoretycznych przedstawionych na rysunku 39. Przeniesienie wierzchołka kąta θ ze środka głowy do środka ogona powoduje zmianę znaku funkcji $\langle \cos \theta \rangle$.

Wykres na rysunku 40 przedstawia wyniki dla ujemnego ładunku powierzchniowego elektrody ($\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$). Wartości symulacyjne funkcji $\langle \cos \theta \rangle$ dla głowy hantli przy małej odległości od powierzchni elektrody wskazują na dominację orientacji prostopadłej z ogonem hantli zwróconym w stronę elektrolitu (rys. 40). Podobny, choć słabszy efekt widoczny jest w pobliżu $x/d = 1,9$. Z dalszym wzrostem odległości od powierzchni elektrody ginie dominacja uprzywilejowanej orientacji hantli. Przy większych odległościach $\langle \cos \theta \rangle = 0$, co świadczy o tym, że każda orientacja hantli jest równie prawdopodobna. Krzywa symulacyjna leży powyżej teoretycznej, co oznacza, że oddziaływania międzycząsteczkowe oraz ładunek elektrody sprzyjają orientacji prostopadłej.

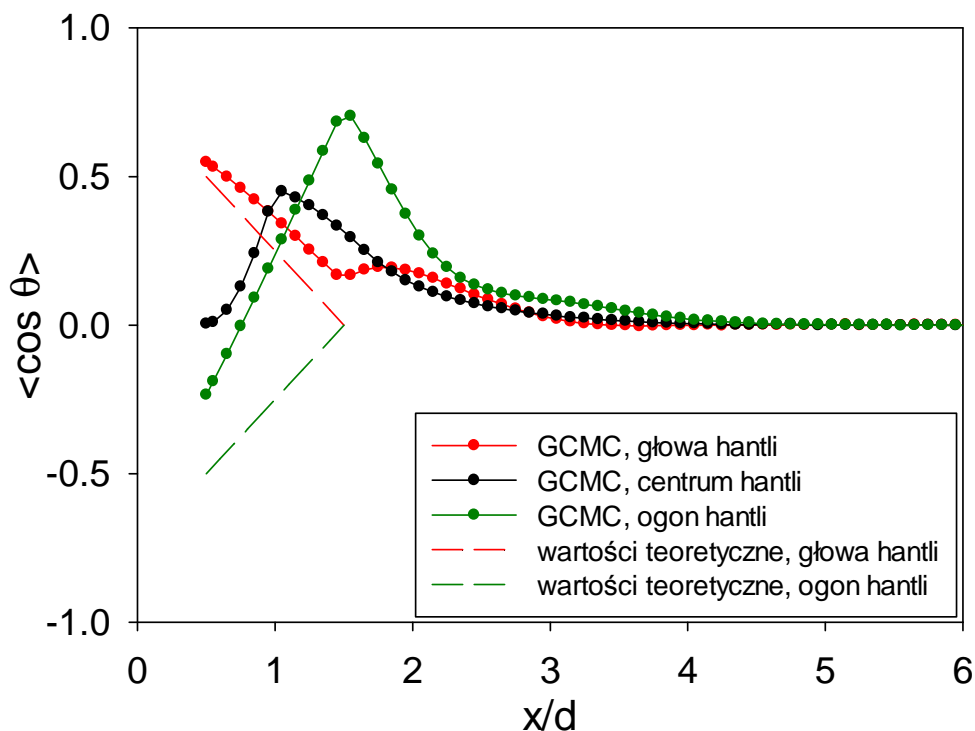
Przebieg symulacyjnej krzywej $\langle \cos \theta \rangle$ dla ogona w zakresie małych odległości od powierzchni elektrody opisuje zachowanie hantli zwróconych głową w stronę elektrolitu. Rozbieżność z krzywą teoretyczną wskazuje na silne przyciąganie głowy przez ładunek elektrody. Ze wzrostem odległości hantle odwracają się, by przy odległości $x/d = 1,5$ ogona od powierzchni elektrody przyjąć orientację prostopadłą z głową zwróconą w kierunku elektrody i przylegającą do niej.

Krzywa symulacyjna dla centrum hantli początkowo wskazuje na orientację równoległą do powierzchni elektrody. Ze wzrostem odległości ogon oddala się od elektrody tak, że

przy $x/d = 1$ hantle przyjmują orientację prostopadłą z ogonem zwróconym w stronę elektrolitu.

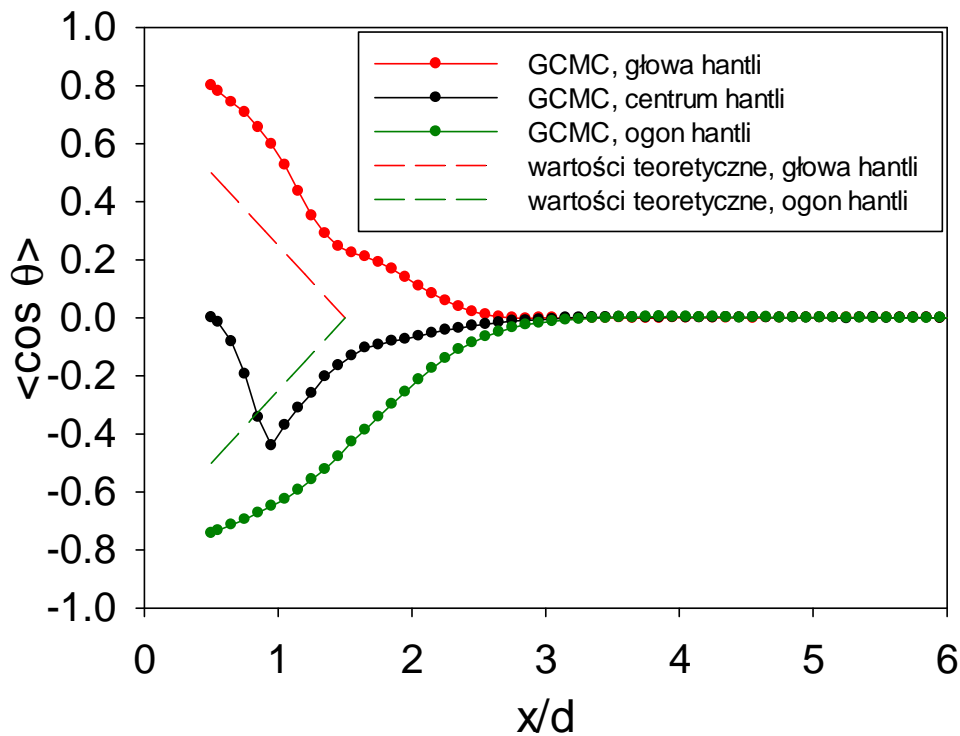


Rys. 39 Analiza graficzna do obliczania teoretycznych wartości funkcji orientacji średniej hantli. Czerwone i zielone koła oznaczają odpowiednio głowę i ogon hantli



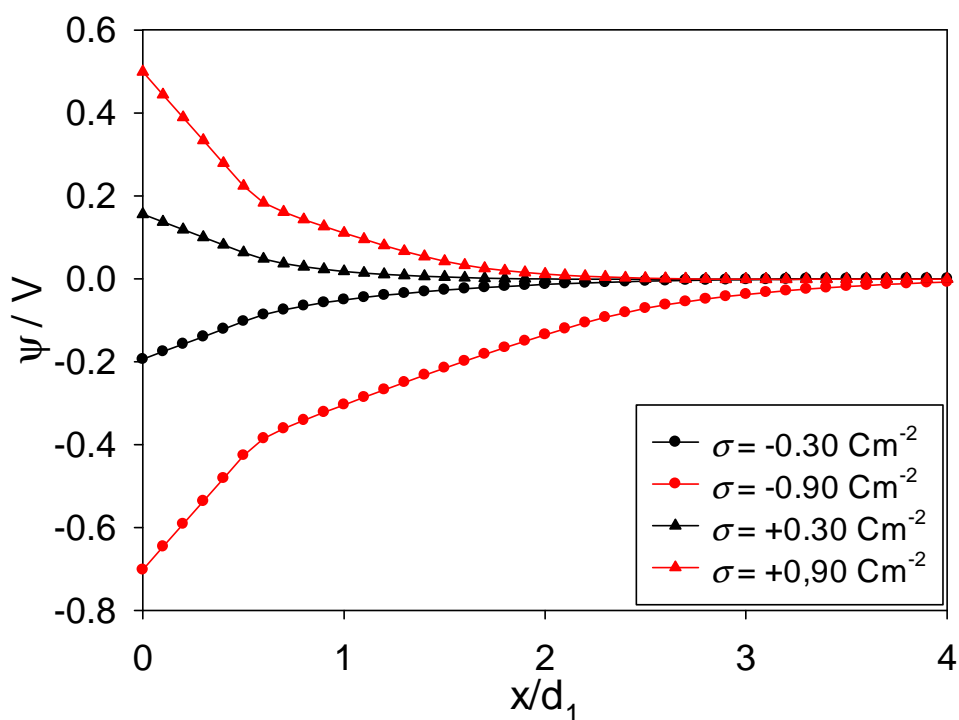
Rys. 40 Funkcja orientacji średniej hantli przy $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Na rysunku 41 pokazana została średnia orientacja hantli dla wierzchołka kąta θ umieszczonego w centrum hantli, w środku głowy i w środku ogona hantli przy dodatnim ładunku elektrody ($\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$), czyli kiedy dodatnio naładowane hantle są wypchnięte z obszaru PWE. Wyniki pokazane na rysunku 32 wskazują na przewagę ogonów nad głowami w bezpośrednim sąsiedztwie elektrody. Dlatego celowe jest rozważanie funkcji $\langle \cos \theta \rangle$ z wierzchołkiem kąta θ umiejscowionym w centrum ogona. Wyniki symulacyjne wskazują na przewagę orientacji prostopadłej z głowami zwróconymi w kierunku elektrolitu. Porównanie z krzywą teoretyczną pokazuje, że orientacja ta stabilizowana jest przez oddziaływania międzycząsteczkowe i przez ładunek elektrody.



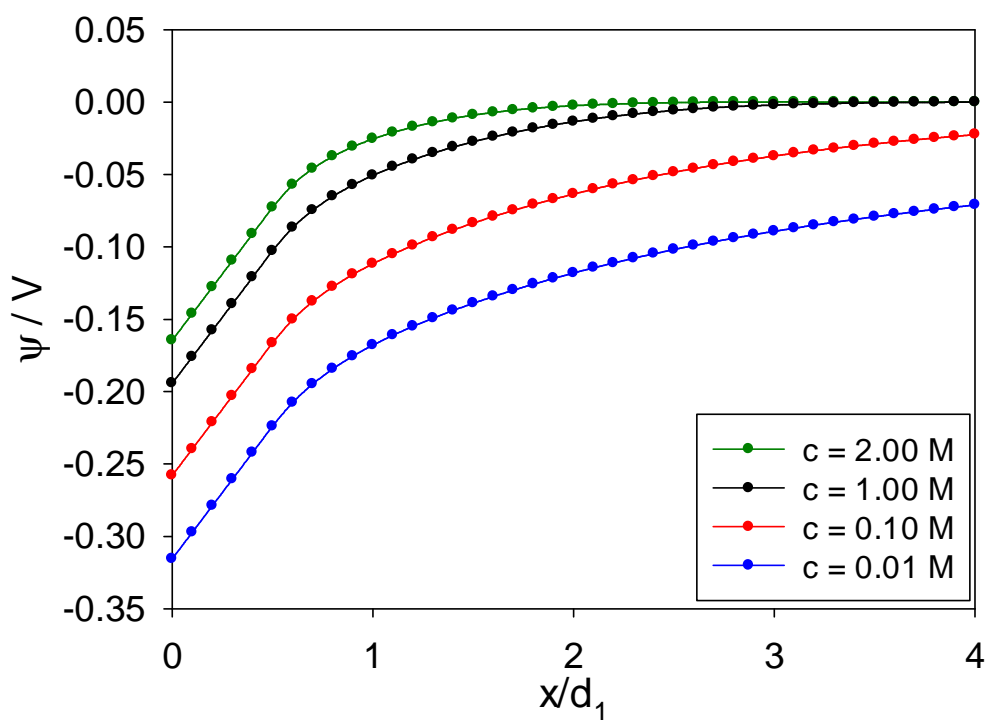
Rys. 41 Funkcja orientacji średniej hantli przy $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$

W oparciu o uzyskane z symulacji funkcje rozkładu singletowego jonów, korzystając ze wzoru (41), został obliczony średni potencjał elektrostatyczny ψ jako funkcja odległości od powierzchni elektrody. Profile potencjału dla wybranych wartości σ pokazane są na rysunku 42. W miarę wzrostu odległości od powierzchni naładowanej ściany potencjał ψ maleje i dąży do 0. W obszarze $x/d \leq 0,5$ spadek ten jest liniowy. Dalej zależy od znaku ładunku elektrody. Przy mniejszych ładunkach dalszy spadek potencjału jest zbliżony do eksponencjalnego. Z kolei przy ładunkach większych w zakresie $0,5 < x/d < 1,5$ również obserwuje się zbliżony do liniowego przebieg potencjału, lecz o innym nachyleniu. Dla $\sigma = -0,9 \text{ Cm}^{-2}$ przebieg prostoliniowy w zakresie $1 < x/d < 2$ związany jest z wypchnięciem ładunku elektrycznego przez ogony hantli (rys. 33).

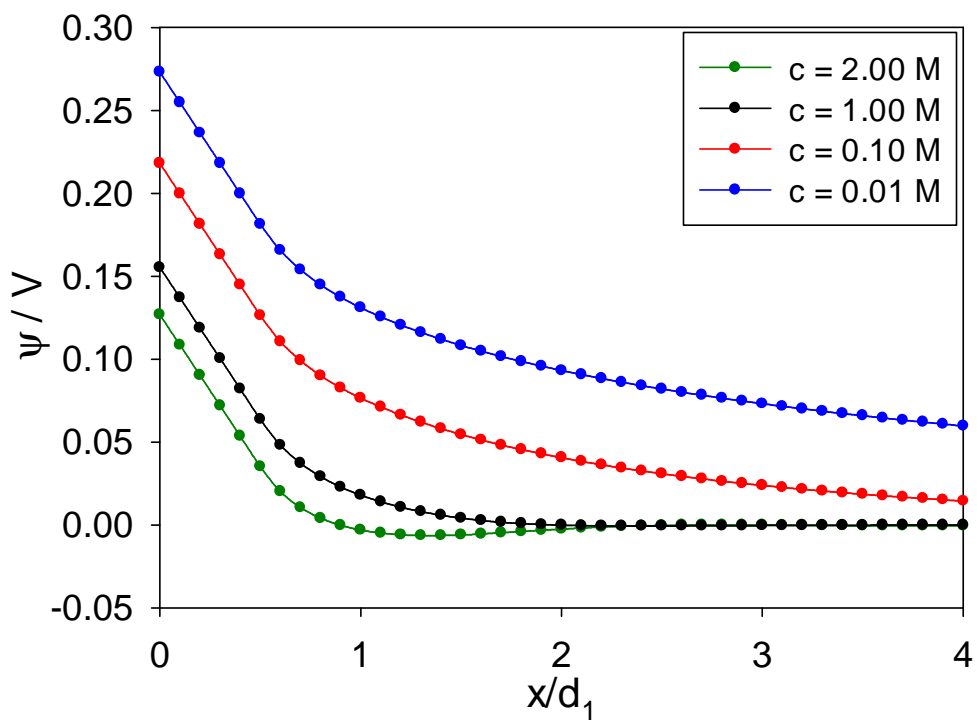


Rys. 42 Profil średniego potencjału elektrostatycznego przy $c = 1,00 \text{ M}$ i wybranych wartościach ładunku powierzchniowego elektrody

Na rysunkach 43 i 44 porównuję profile potencjału dla czterech badanych wartości stężenia elektrolitu odpowiednio przy ujemnych i dodatnich wartościach ładunku powierzchniowego elektrody. Przy wyższych stężeniach krzywe znacznie szybciej dążą do zera. Krzywa dla $c = 2,00 \text{ M}$ i $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$ przechodzi przez płytkie minimum. Wraz ze wzrostem stężenia maleją wartości potencjałów w obszarze przyelektrodowym, co świadczy o zmniejszeniu grubości PWE.

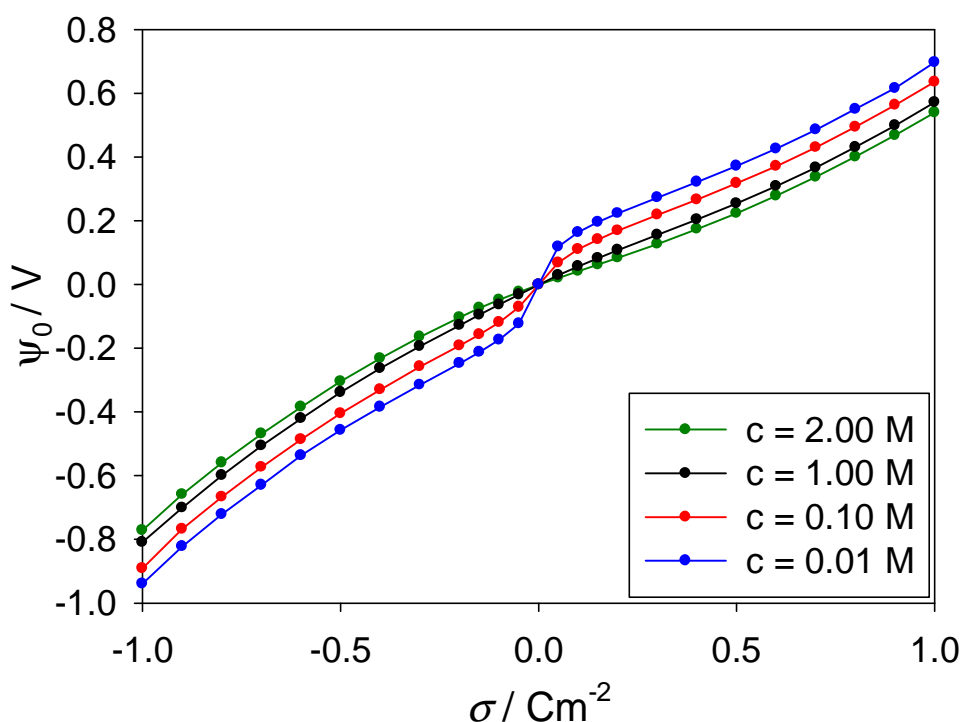


Rys. 43. Profil średniego potencjału elektrostatycznego przy $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$ i różnych wartościach stężenia elektrolitu



Rys. 44 Profil średniego potencjału elektrostatycznego przy $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$ i różnych wartościach stężenia elektrolitu

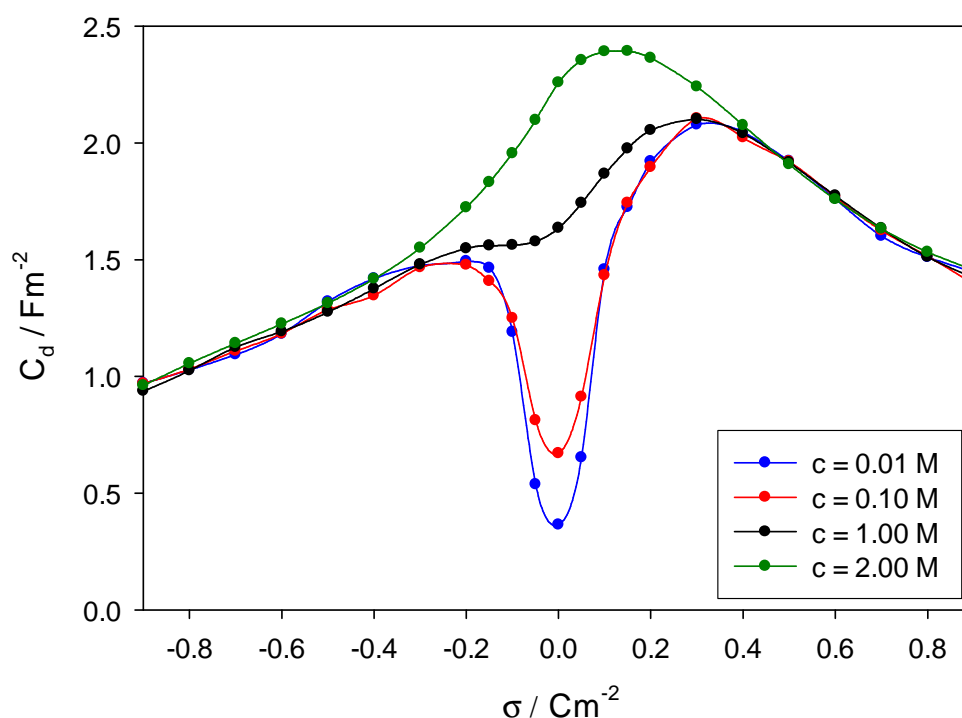
Potencjał ψ przy $x = 0$ jest potencjałem elektrody ψ_0 . Zależność potencjału ψ_0 w funkcji σ dla czterech rozważanych wartości stężenia elektrolitu pokazana została na rysunku 45. Dla najniższych stężeń zmiana nachylenia ψ_0 względem σ w pobliżu zerowego ładunku elektrody jest większa niż dla wyższych stężeń elektrolitu, co wskazuje na małą pojemność elektryczną. Ze wzrostem ładunku do $|\sigma| \approx 0,20 \text{ Cm}^{-2}$ nachylenie ψ_0 maleje, co świadczy o wzroście wartości pojemności elektrycznej w tym obszarze. W przypadku wyższych wartości stężeń ($c = 1,00$ i $2,00 \text{ M}$), potencjał rośnie stosunkowo wolniej sugerując większe wartości pojemności elektrycznej. Jednak przy każdej z badanych wartości stężeń istnieje tendencja do zwiększania nachylenia przy wysokich wartościach σ . Efekt ten prowadzi do spadku pojemności elektrycznej w tych obszarach. Analizę tę potwierdza wykres pojemności różniczkowej C_d w funkcji powierzchniowej gęstości ładunku elektrody σ przedstawiony na rysunku 46.



Rys 45 Potencjał elektrody przy różnych wartościach stężenia elektrolitu

Dla układów zawierających asymetryczne jony charakterystyczną cechą jest asymetryczny przebieg krzywej C_d . Przy niskich stężeniach elektrolitu w pobliżu potencjału zerowego ładunku obserwujemy głębokie minimum otoczone dwoma maksimumami. Prawe maksimum jest wyższe. Taki kształt krzywej określany jest w literaturze jako zniekształcony kształt garbu wielbłąda (ang. *camel-shaped*) [17]. Lewe

skrzydło charakteryzuje się niższymi wartościami, co jest spowodowane obecnością neutralnych ogonów dodatnio naładowanej hantli przyciąganej przez ujemny ładunek elektrody. Wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu minimum krzywej stopniowo wypełnia się i przechodzi w maksimum położone przy dodatnich ładunkach elektrody. Krzywa przybiera kształt dzwonu (ang. *bell-shaped*). Dalszy wzrost stężenia przesunęła maksimum krzywej w kierunku niższych wartości σ . Jest to wynik asymetrycznej budowy jonów i został zaobserwowany również w przypadku modelu PM [29]. Dla każdej wartości stężenia widoczna jest wyraźna tendencja spadku pojemności elektrycznej przy wyższych wartościach gęstości powierzchniowej ładunku elektrody. Efekt ten spowodowany jest tworzeniem się przy powierzchni elektrody drugiej i/lub kolejnych warstw jonów [104] widocznych na wykresach funkcji rozkładu singletowego (rys. 33 i 34). Niesymetryczny przebieg krzywych $\psi_0 - \sigma$ (rys. 45) i $C_d - \sigma$ (rys. 46) jest konsekwencją asymetrycznej budowy jonów i potwierdzony został eksperymentalnie [58, 64] oraz metodą DFT [11, 103].



Rys. 46 Elektryczna pojemność różniczkowa przy różnych wartościach stężenia elektrolitu

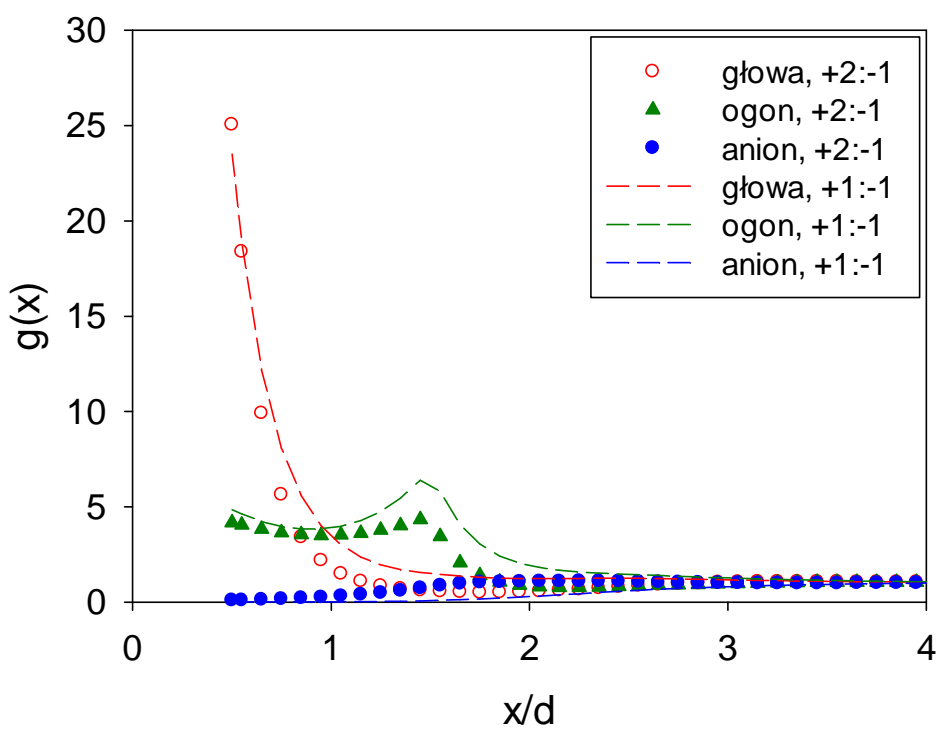
3.2 Jony o wyższych ładunkach [105,106,107,108]

Badania PWE elektrolitu opartego na modelu hantli przeprowadzone zostały dla wyższych liczb ładunkowych: +2:-2, +2:-1 oraz +1:-2 przy stężeniach $c = 0,10, 1,00, 2,00$ M w szerokim zakresie ładunku powierzchniowego elektrody σ . Wybrane wyniki zostaną porównane z uzyskanymi dla układu podstawowego o liczbach ładunkowych +1:-1 i przedstawione w kolejnych podrozdziałach. Wyniki dla elektrolitów typu +2:-2, +2:-1 oraz +1:-2 oznaczone zostały za pomocą symboli, natomiast typu +1:-1 – linią przerywaną.

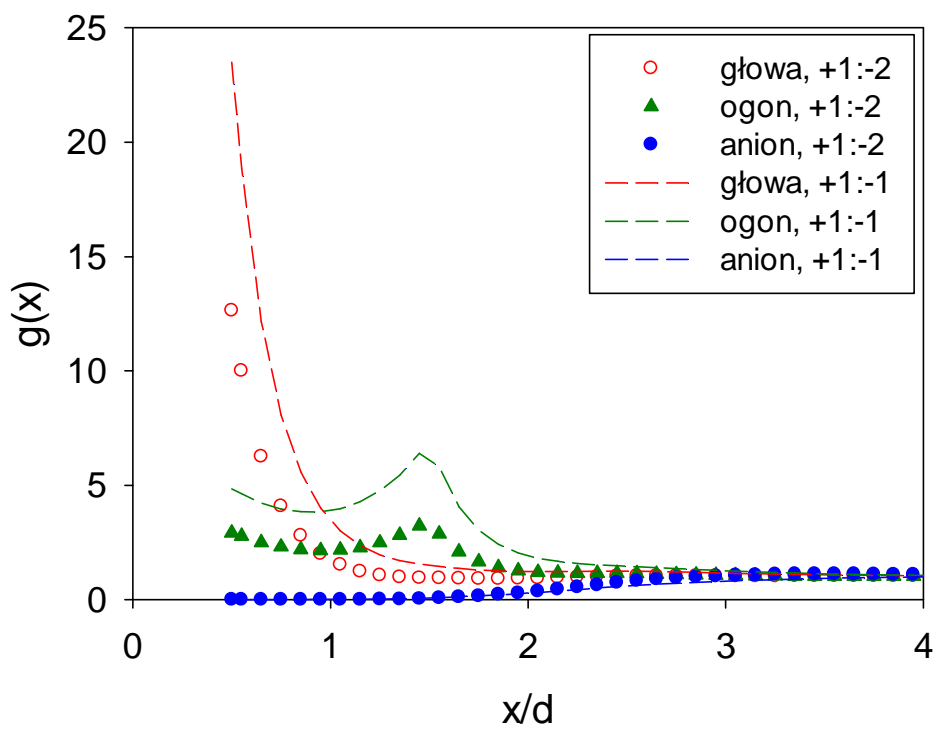
3.2.1. Funkcje rozkładu singletowego

Zarówno asymetria ładunków jak i zwiększenie ich wartości, powiązane z anizotropowym kształtem jonów prowadzą do otrzymania bogatej, wielowarstwowej struktury podwójnej warstwy elektrycznej. Na rysunkach 47 - 52 dokonałam porównania struktur układów elektrolitu opartego na modelu hantli o liczbach ładunkowych +2:-2, +2:-1 oraz +1:-2 z przedstawionymi w poprzednim rozdziale wynikami dla elektrolitu o liczbach ładunkowych +1:-1 przy $c = 1,00$ M i ładunkach powierzchniowych $\sigma = -0,30$ oraz $+0,30$ Cm⁻².

Funkcje rozkładu singletowego $g(x)$ przy $\sigma = -0,30$ Cm⁻² dla modelu elektrolitu o liczbach ładunkowych +2:-1 (rys. 47) oraz +1:-2 (rys. 48) mają przebieg różny od krzywych dla modelu +1:-1. Rozważany jest przypadek, w którym dodatnio naładowane hantle przyciągane są do powierzchni elektrody. W sytuacji, gdy głowa hantli posiada ładunek $+2e$ (rys. 47), w obszarze przyelektrodowym jest mniej kationów niż w układzie odniesienia +1:-1. Do zneutralizowania ładunku elektrody potrzebna jest mniejsza liczba kationów typu $+2e$. Są one silniej przyciągane i krzywa $g(x)$ jest bardziej smukła. Natomiast, kiedy sferyczny anion posiada ładunek $-2e$ (rys. 48) krzywa $g(x)$ hantli ma niższy przebieg niż dla +1:-1, co wynika z definicji funkcji $g(x)$, gdyż stężenie kationów w fazie objętościowej jest w tym przypadku dwa razy większe.

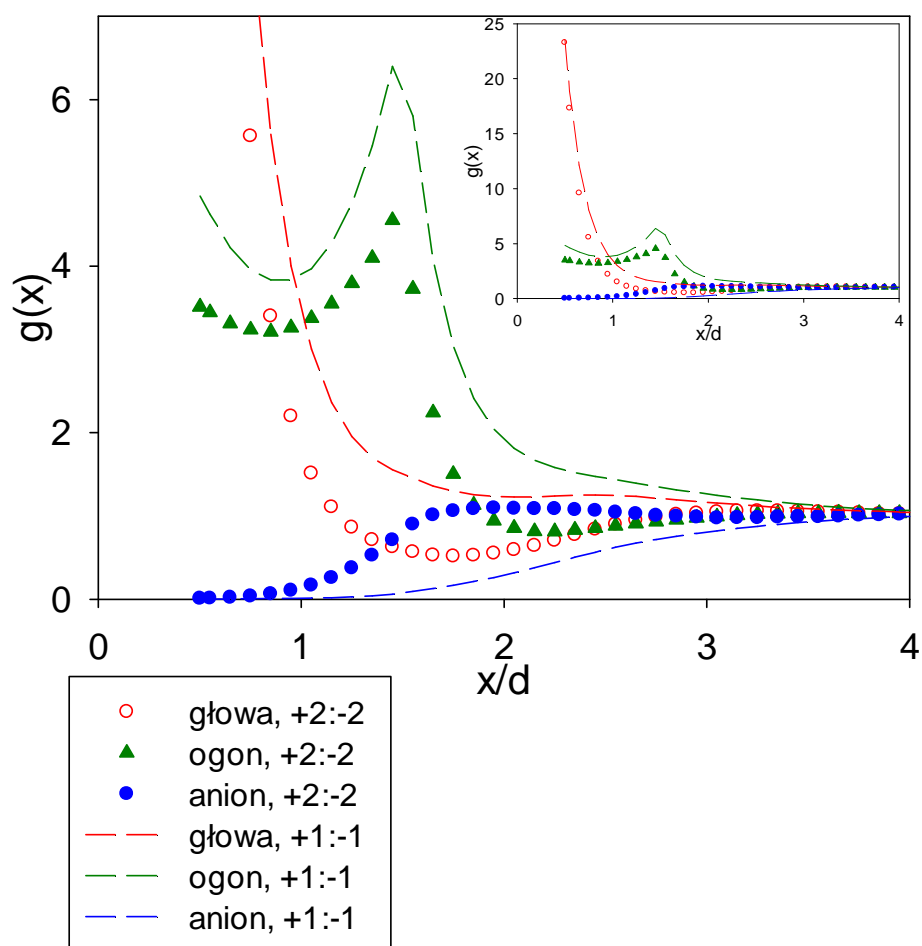


Rys. 47 Funkcja rozkładu singletowego cząsteczek o liczbach ładunkowych +2:-1 oraz +1:-1 przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$



Rys. 48 Funkcja rozkładu singletowego cząsteczek o liczbach ładunkowych +1:-2 oraz +1:-1 przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

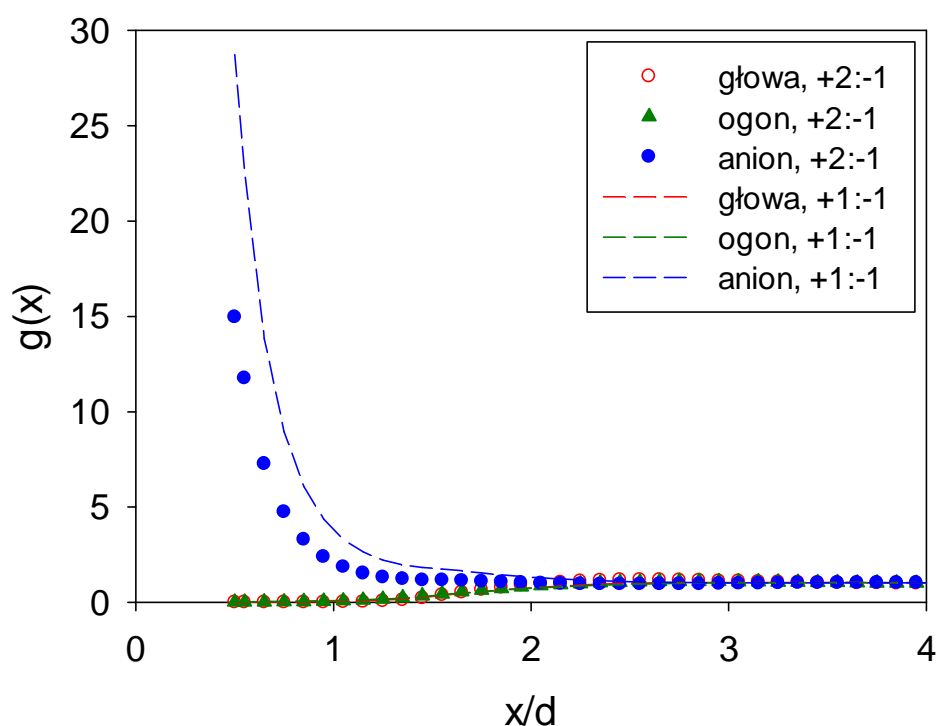
Porównanie funkcji rozkładu singletowego układu hantli o liczbach ładunkowych +2:-2 z układem podstawowym +1:-1 dla $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$ zostało przedstawione na rysunku 49. Funkcje $g(x)$ głowy i ogona hantli układu o wyższej wartościowości przyjmują wartości niższe. Do zrównoważenia ładunku elektrody potrzebna jest mniejsza liczba hantli niż w przypadku układu +1:-1. Natomiast sferyczne aniony $-2e$ nie są tak silnie wypierane z obszaru przyelektrodowego jak aniony $-1e$, o czym świadczą wyższe wartości krzywej $g(x)$. Zjawisko to należy prawdopodobnie tłumaczyć silnym przyciąganiem dwuwartościowych anionów przez zaadsorbowane na powierzchni elektrody dwuwartościowe kationy.



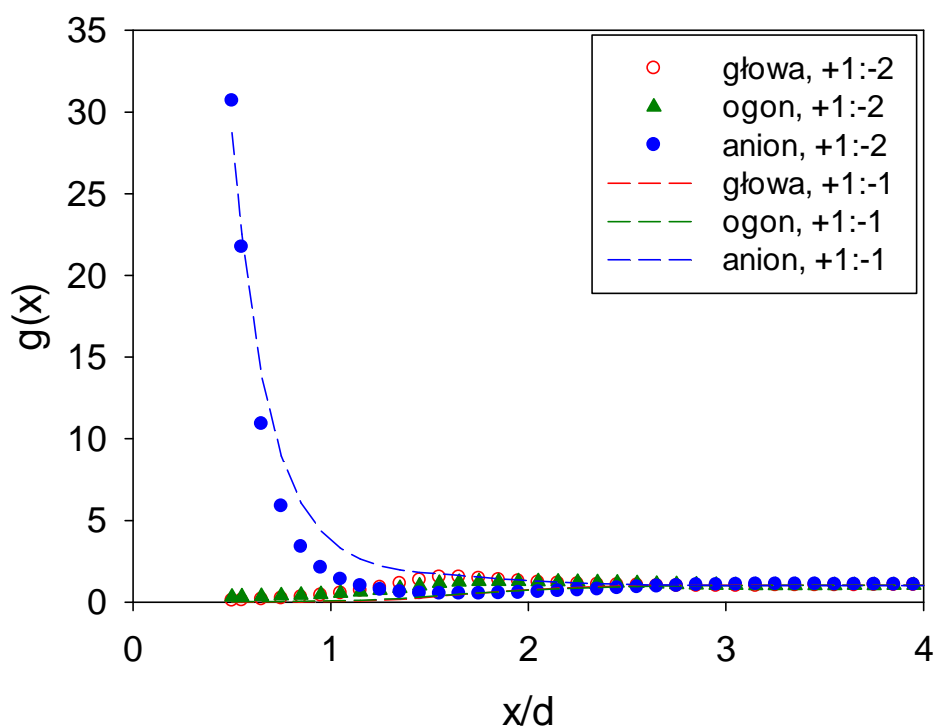
Rys. 49 Funkcja rozkładu singletowego cząsteczek dla elektrolitu o liczbach ładunkowych +2:-2 oraz +1:-1 przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Rysunki 50 - 52 pokazują właściwości strukturalne układów typu +2:-1, +1:-2, +2:-2 w porównaniu z wynikami dla układu +1:-1 tym razem przy dodatnim ładunku powierzchniowym elektrody. Funkcje rozkładu singletowego ewidentnie wskazują na

adsorpcję sferycznych anionów w obszarze podwójnej warstwy elektrycznej. Dodatnio naładowane hantle są wypchnięte z obszaru przyelektrodowego. Sytuacja, w której hantle posiadają ładunek $+2e$, obniża przebieg krzywych anionów $-1e$ względem układu porównawczego (rys. 50). Niższe wartości krzywych anionu wynikają z dwukrotnie większego stężenia anionów w fazie objętościowej, co wpływa na wartość funkcji $g(x)$, zgodnie z jej definicją. W przypadku układu typu $+1:-2$ (rys. 51) stężenia anionów w porównaniu z $+1:-1$ są równe, dlatego można ocenić efektywność neutralizowania ładunku dodatniej elektrody. Anionów o ładunku $-2e$ potrzeba mniej do zneutralizowania ładunku elektrody niż jonów $-1e$, co objawia się mniejszą szerokością piku i wyższym maksimum krzywej przy odległości kontaktowej.

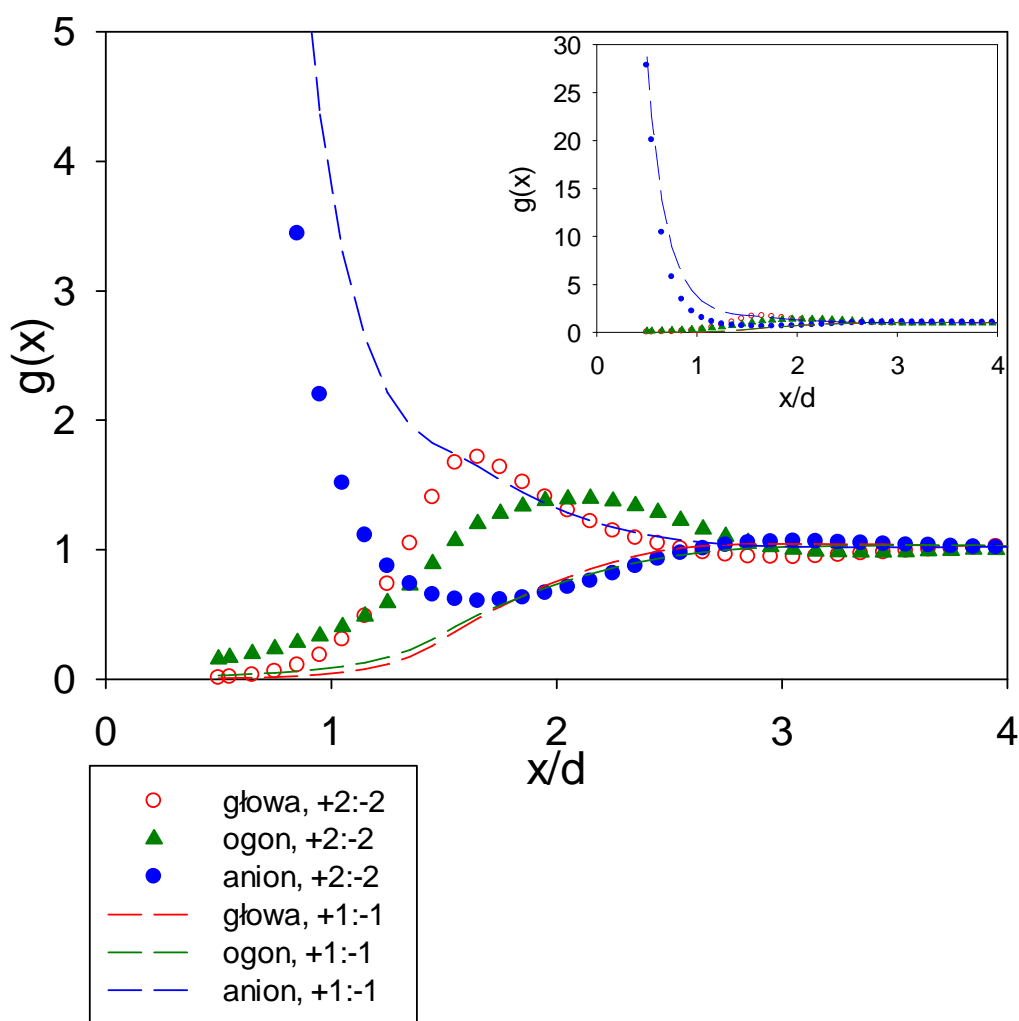


Rys. 50 Funkcja rozkładu singletowego cząsteczek układów $+2:-1$ oraz $+1:-1$ przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$



Rys. 51 Funkcja rozkładu singletowego cząsteczek układów +1:-2 oraz +1:-1 przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Funkcje rozkładu singletowego cząsteczek układu +2:-2 i +1:-1 przy dodatnim ładunku elektrody $+0,30 \text{ Cm}^{-2}$ (rys. 52) potwierdzają fakt mniejszej obecności przeciwnionów o wyższej wartościowości w obszarze przyelektrodowym oraz silniejszego wypierania jonów o tym samym znaku i mniejszej wartościowości. Nieco wyższe wartości $g(x)$ ogona hantli w porównaniu z wartościami $g(x)$ głowy przy odległości kontaktowej $x/d = 0,5$ świadczą o prostopadłym ustawieniu hantli z głowami zwróconymi w stronę elektrolitu. W obszarze $x/d \approx 1,5$ sytuacja ulega zmianie. Dodatnio naładowane głowy są przyciągane przez zaadsorbowaną na powierzchni elektrody warstwę anionów. Efekt ten jest bardziej widoczny w przypadku układu dwuwartościowego niż jednowartościowego.

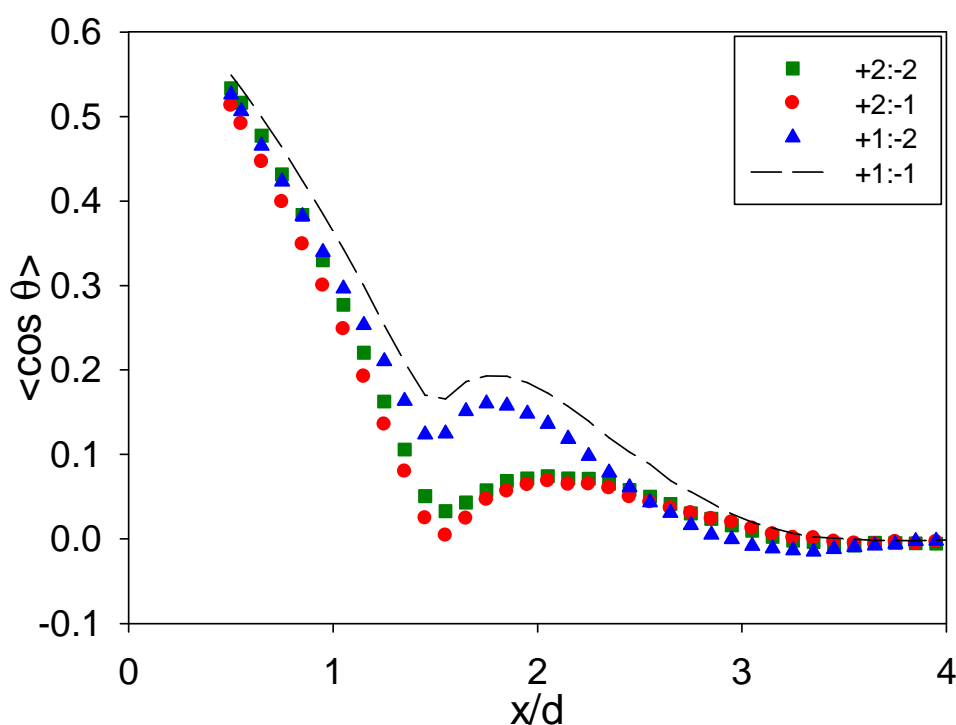


Rys. 52 Funkcja rozkładu singletowego cząsteczek układów +2:-2 oraz +1:-1 przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$

3.2.2 Funkcje orientacji średniej

Jak wynika z funkcji rozkładu singletowego przy $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$ pokazanych na rysunkach 47 - 49, piki ogonków hantli w obszarze $x/d \approx 1,5$ sugerują przewagę prostopadłej orientacji hantli do powierzchni elektrody. Potwierdzenie tego założenia można uzyskać z funkcji orientacji średniej $\langle \cos \theta \rangle$ przedstawionych na rysunku 53. Tutaj funkcje $\langle \cos \theta \rangle$ zostały obliczone dla wierzchołka kąta θ umieszczonego w środku głowy hantli. Dodatkowo wartości każdej z krzywych w obszarze przyelektrodowym informują o przewadze prostopadłej orientacji hantli z ogonami skierowanymi w stronę elektrolitu.

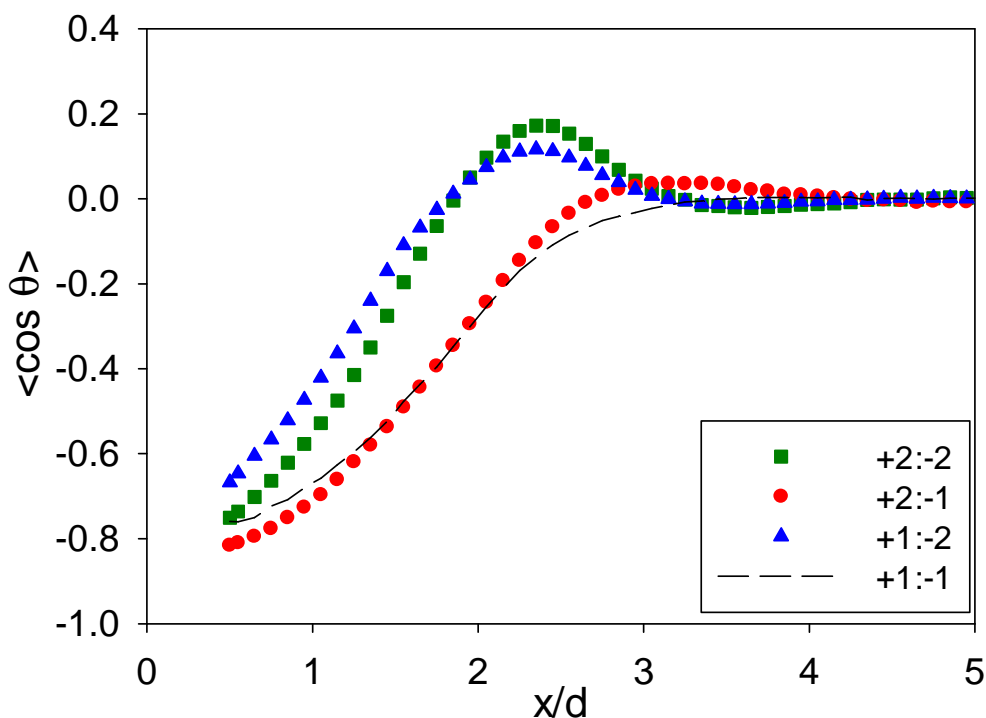
Niższe wartości dla krzywych +2:-2 i +2:-1 niż dla +1:-1 można wyjaśnić następująco. W sytuacji, kiedy adsorbowane są dwuwartościowe kationy, nagromadzenie jonów jest mniejsze niż w przypadku hantli jednowartościowych. Stwarza to większą możliwość usytuowania neutralnych ogonków hantli bliżej powierzchni elektrody, a tym samym mniejsza prawdopodobieństwo wystąpienia prostopadłej orientacji hantli, co jest również widoczne na wykresach funkcji $g(x)$ (rys. 47 - 49). Przy dalszej odległości od elektrody nie jest obserwowana dominacja którejkolwiek z orientacji hantli, krzywa $\langle \cos \theta \rangle$ dąży do zera. Krzywe dla układów, w których kationy mają ten sam ładunek ponownie wykazują podobny przebieg.



Rys. 53 Funkcja orientacji średniej hantli układów o liczbach ładunkowych +2:-2, +2:-1, +1:-2 oraz +1:-1 przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Dla dodatniej wartości ładunku powierzchniowego elektrody ($\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$) funkcje rozkładu singletowego (rys. 50 - 52) informują o niewielkiej liczbie hantli w obszarze przyelektrodowym. Mimo tego została sprawdzona ich orientacja względem powierzchni elektrody (rys. 54). Podobnie jak w przypadku +1:-1, dyskusję wyników ograniczam do analizy przebiegu krzywych funkcji $\langle \cos \theta \rangle$ z wierzchołkiem kąta θ umieszczonym w środku ogona hantli. W każdym przypadku widać dominację orientacji prostopadłej z ogonem przylegającym do powierzchni elektrody. Podwyższenie ładunku anionu

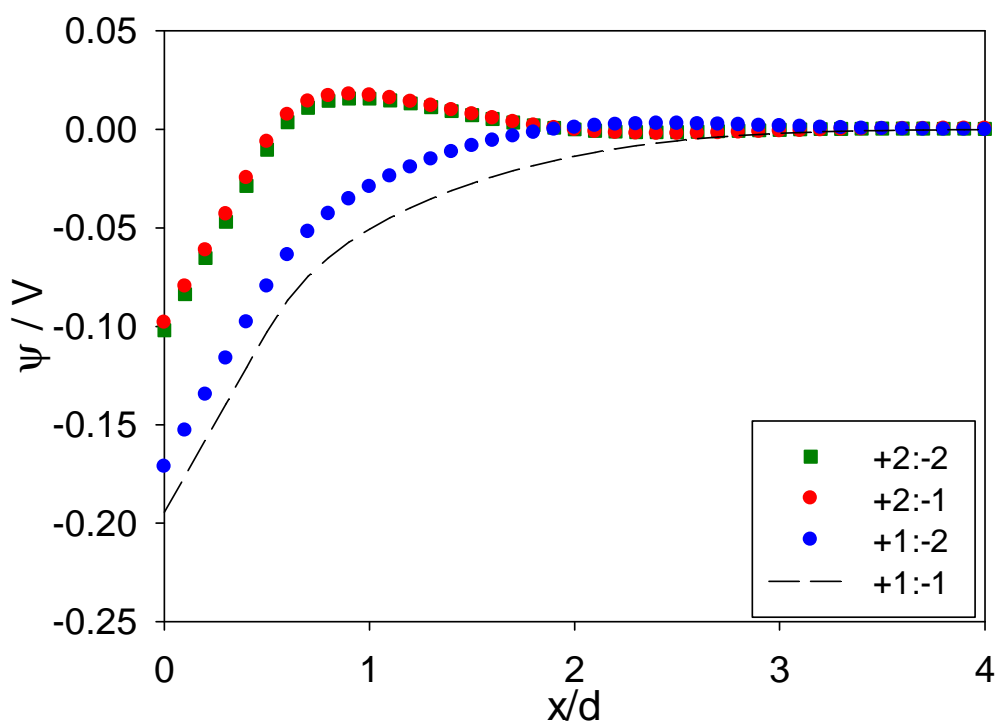
przyciąganego przez powierzchnię dodatniej elektrody wpływa na obniżenie wartości funkcji orientacyjnych średniej hantli.



Rys. 54 Funkcja orientacji średniej hantli układów o liczbach ładunkowych +2:-2, +2:-1, +1:-2 oraz +1:-1 przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$

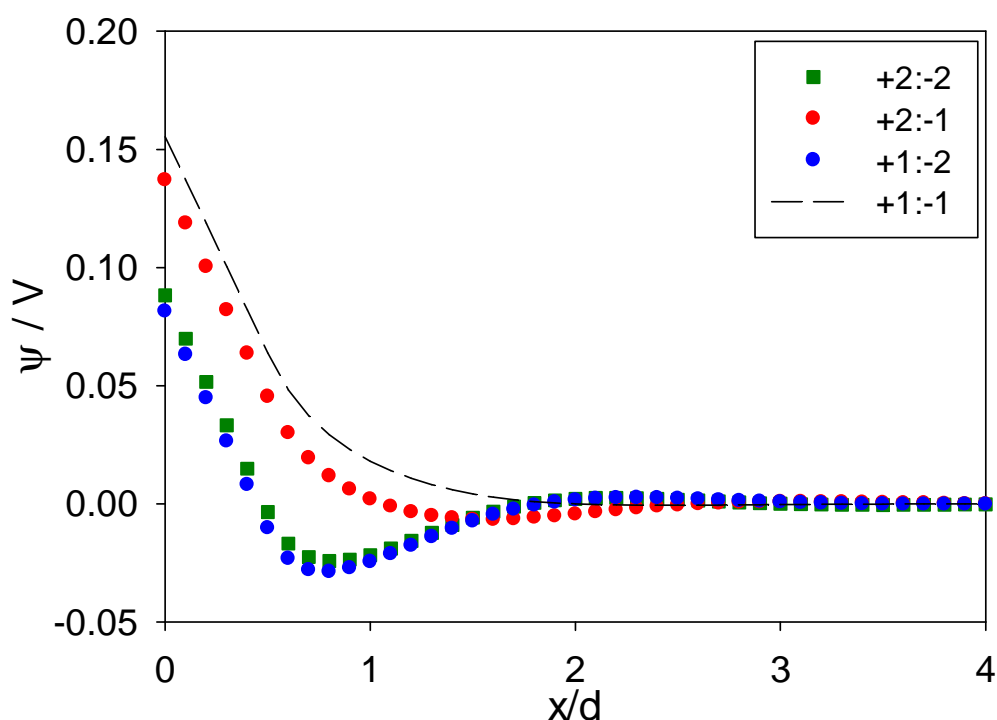
3.2.3 Średni potencjał elektrostatyczny

Wielkością charakteryzującą podwójną warstwę elektryczną jest średni potencjał elektrostatyczny ψ . Jego zależność od odległości od powierzchni elektrody przy tych samych ujemnych i dodatnich wartości σ pokazana jest na rysunkach 55 i 56. Krzywe dla +2:-1 i +2:-2 mają zbliżony przebieg (rys. 55). Hantle o ładunku +2e wykazują w okolicy $x/d \approx 0,9$ małe maksimum. Krzywe hantli o ładunku +1e posiadają przebieg bardziej monotoniczny. Jednak w przypadku elektrolitu typu +1:-2 stężenie hantli jest dwa razy większe, co wpływa na podwyższenie wartości potencjału w porównaniu z układem +1:-1.



Rys. 55 Profil średniego potencjału elektrostatycznego układów o liczbach ładunkowych +2:-2, +2:-1, +1:-2 oraz +1:-1 przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Profil potencjału dla $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$ pokazany jest na rysunku 56. Podobnie jak poprzednio, krzywe przyjmują zbliżone wartości dla układów o tej samej wartościowości tym razem anionów. Pojawiające się minimum krzywej w obszarze przyelektrodowym dla modeli +2:-2 i +1:-2 związane jest ze zmianą siły oddziaływań w układzie, w którym anion przyciągany przez dodatnio naładowaną powierzchnię elektrody jest dwuwartościowy. Na rysunkach 55 i 56 widoczne jest odpowiednio maksimum lub minimum. Związane są one z efektem nadmiernego ekranowania. Zjawisko to jest omówione w kolejnym podrozdziale.



Rys.56 Profil średniego potencjału elektrostatycznego układów o liczbach ładunkowych +2:-2, +2:-1, +1:-2 oraz +1:-1 przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$

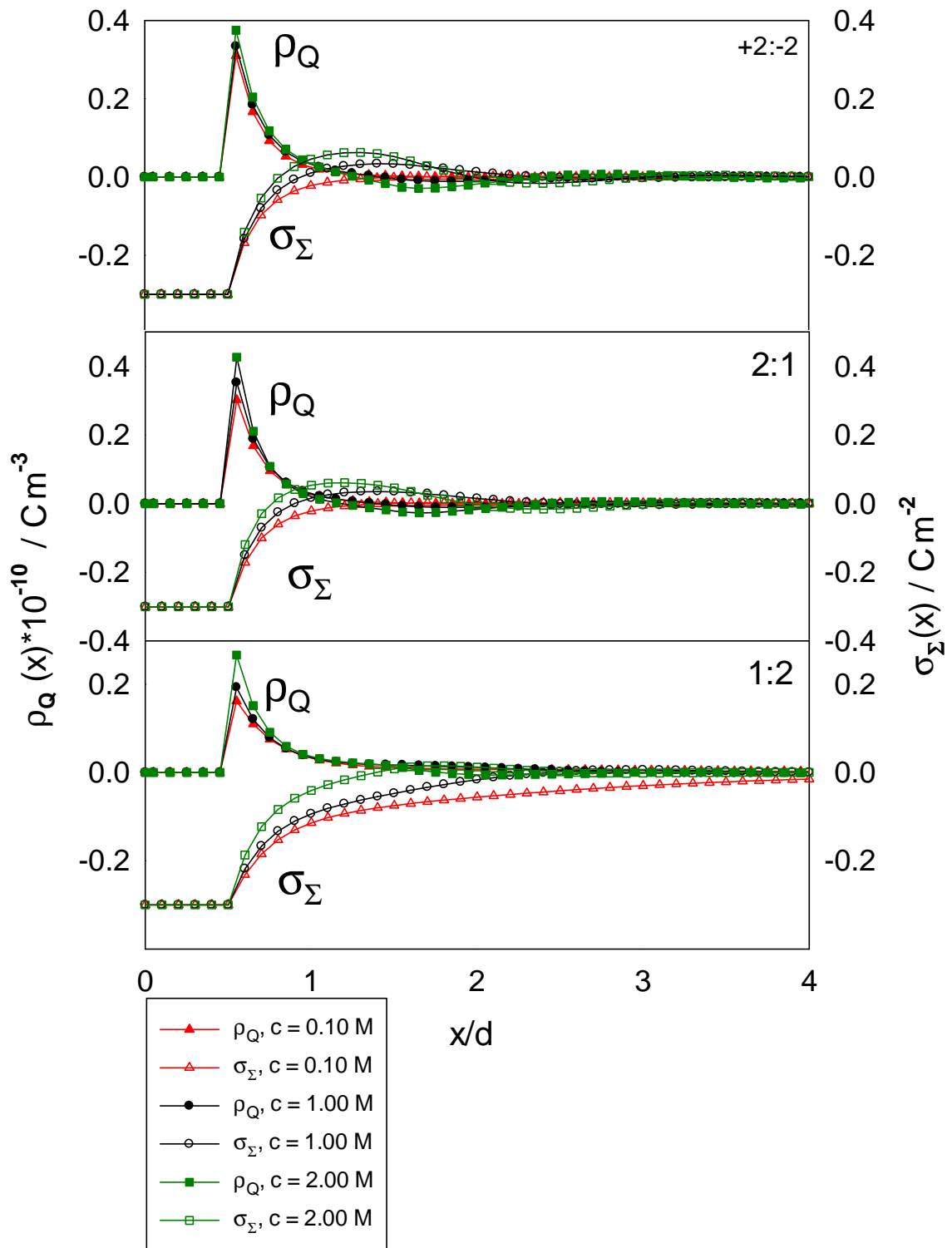
3.2.4 Efekt nadmiernego ekranowania

Lokalna gęstość objętościowa ładunku ρ_Q (równ. (45)) i lokalna gęstość ładunku powierzchniowego σ_Σ definiowana jako

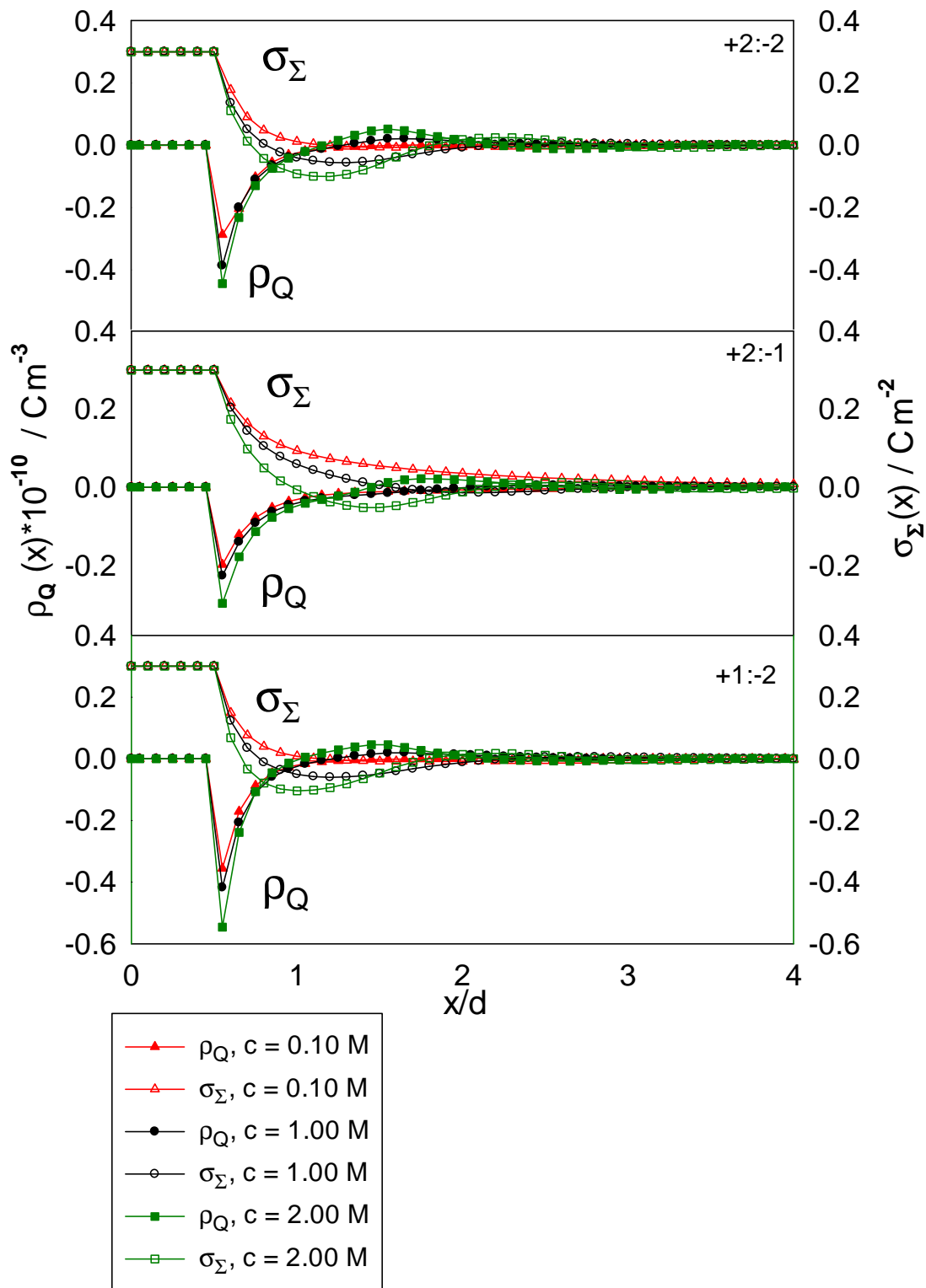
$$\sigma_\Sigma(x) = \sigma + \int_0^x \rho_Q(x') dx \quad (54)$$

zostały wykorzystane do opisanego inwersji ładunku CI (ang. *charge inversion*) oraz inwersji pola elektrycznego CR (ang. *charge reversal*) [109, 110]. Efekt CI pojawia się, gdy ładunek elektrody i gęstość ładunku drugiej warstwy jonów przy elektrodzie posiadają ten sam znak. Sytuacja taka ma miejsce, gdy ładunek jonów tworzących pierwszą warstwę elektryczną o znaku przeciwnym do elektrody, przewyższa wartość ładunku elektrody. Wówczas jony o tym samym znaku co elektroda zostają przyciągane tworząc drugą warstwę jonów. Następuje inwersja potencjału. Natomiast efekt CR polega na zmianie zwrotu wektora natężenia pola elektrycznego spowodowanej nadmiarem przeciwnonów

pojawiających się w obszarze przyelektrodowym. Wówczas funkcja σ_{Σ} ma ładunek o znaku przeciwnym do ładunku elektrody σ . Zjawiska CI i CR często nazywane są w literaturze efektem nadmiernego ekranowania (ang. *overscreening*). Występuje on przy większych ładunkach jonów i dużych stężeniach elektrolitu. Rysunki 57 i 58 przedstawiają zależności σ_{Σ} i ρ_Q w funkcji odległość od powierzchni elektrody układu dla stężenia 0,10, 1,00 i 2,00 M odpowiednio przy $\sigma = -0,30$ i $+0,30 \text{ Cm}^{-2}$. Wyniki zostały przedstawione dla elektrolitu typu +2:-1 i +1:-2 oraz +2:-2. Obliczenia σ_{Σ} i ρ_Q potwierdzają, że za wyjątkiem krzywej dla +1:-2 przy stężeniu $c = 0,10 \text{ M}$, efekty CI i CR są obserwowane i zwiększają się wraz ze wzrostem stężenia.



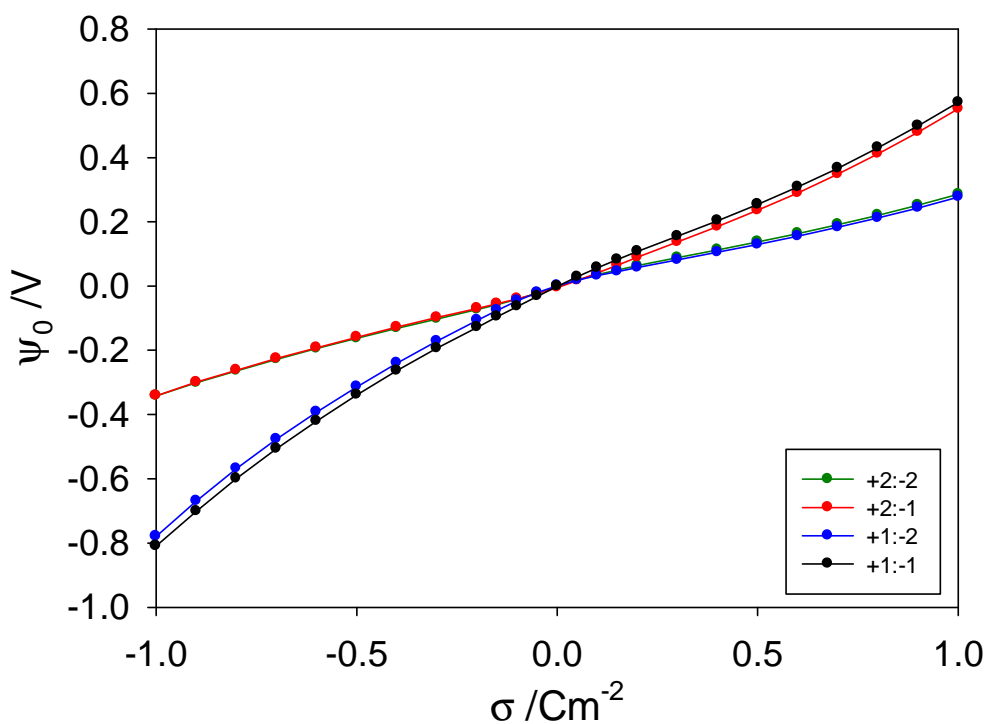
Rys. 57 Gęstości objętościowej ładunku ρ_Q (pełne symbole) oraz sumaryczna gęstość powierzchniowa ładunku σ_Σ (puste symbole) przy $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$ i różnych wartościach stężenia elektrolitu



Rys. 58 Gęstość objętościowej ładunku ρ_Q (pełne symbole) oraz sumaryczna gęstość powierzchniowa ładunku σ_Σ (puste symbole) przy $\sigma = +0,30 \text{ Cm}^{-2}$ i różnych wartościach stężenia elektrolitu

3.2.5 Potencjał elektrody

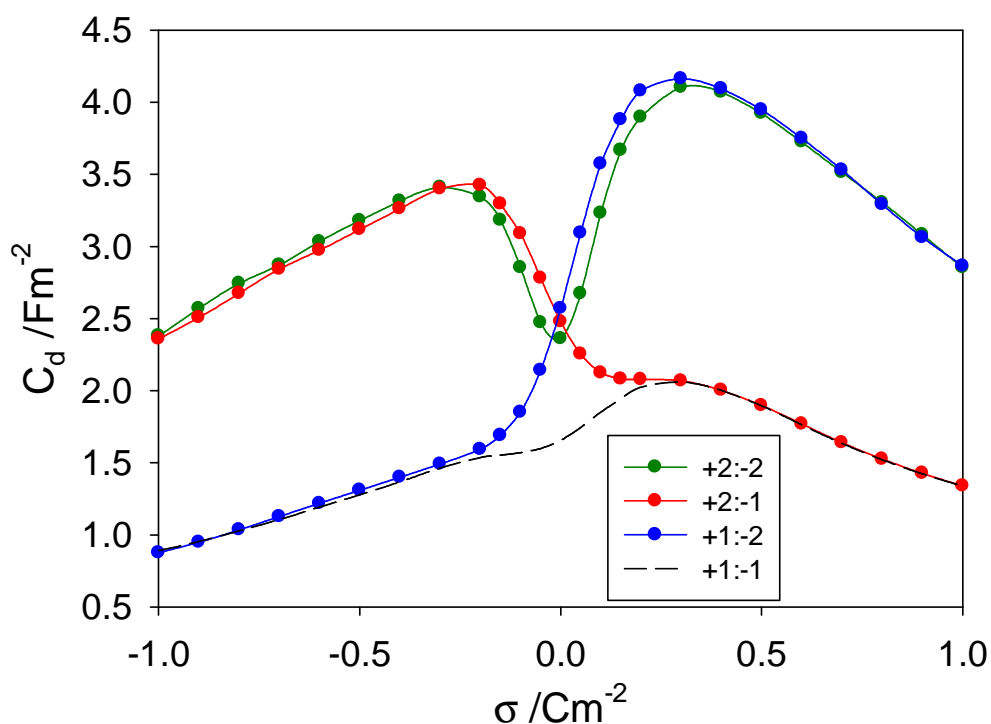
Rysunek 59 przedstawia zależność potencjału elektrody ψ_0 od jej ładunku powierzchniowego σ . Ponownie dokonałam porównania układów o asymetrycznych i symetrycznych ładunkach jonów. Podwyższenie ładunku jonów wpływa na zmniejszenie nachylenia zależności ψ_0 od σ . Krzywe symbolizujące układy +2:-1 i +1:-1 mają podobny przebieg w obszarze dodatnich ładunków powierzchniowych, natomiast krzywa +1:-2 jest zbliżona do krzywej +1:-1 w obszarze ładunków ujemnych. Krzywa +2:-2 zbiega się z krzywą +2:-1 w obszarze adsorpcji hantli, a z krzywą +1:-2 w obszarze adsorpcji anionów.



Rys. 59 Potencjał elektrody układów o liczbach ładunkowych +2:-2, +2:-1, +1:-2 oraz +1:-1 przy $c = 1,00 \text{ M}$

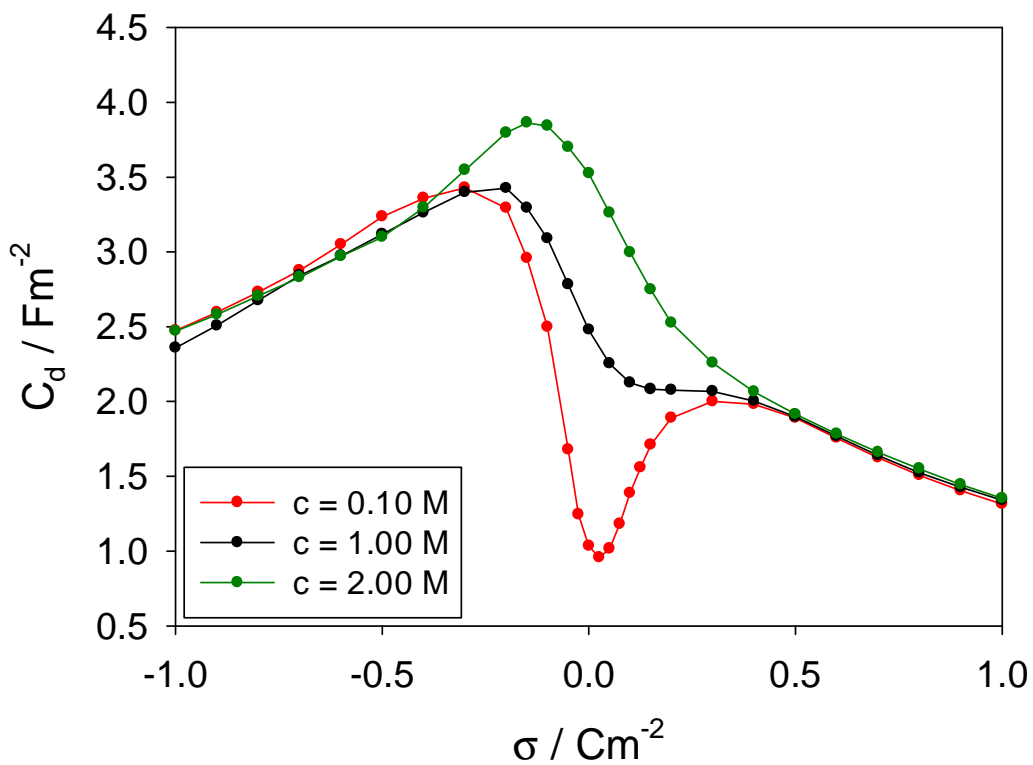
3.2.6 Elektryczna pojemność różniczkowa

Opisane wyżej zachowanie potencjału elektrody w funkcji ładunku powierzchniowego odzwierciedla zależność elektrycznej pojemności różniczkowej C_d od ładunku powierzchniowego elektrody σ , pokazaną na rysunku 60. Wzrost wartościowości jonów wpływa na wzrost wartości pojemności różniczkowej w obszarze adsorpcji jonów dwuwartościowych. Krzywa +2:-2 przyjmuje zniekształcony kształt garbu wielbłąda.

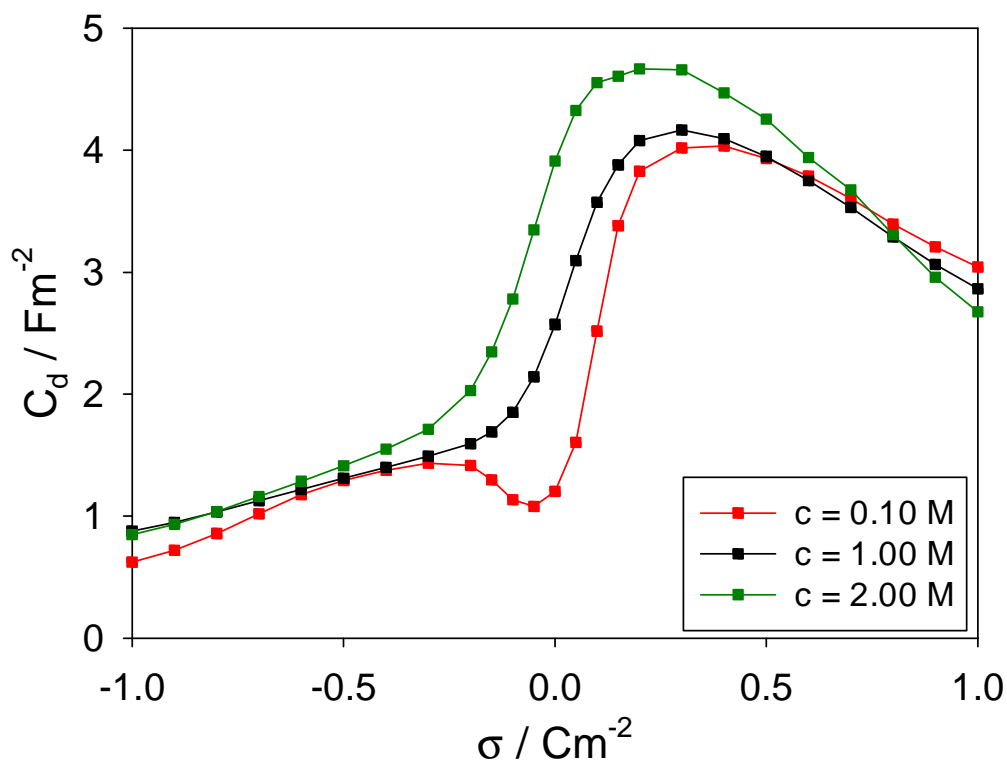


Rys. 60. Elektryczna pojemność różniczkowa układów o liczbach ładunkowych +2:-2, +2:-1, +1:-2 oraz +1:-1 przy $c = 1,00$ M

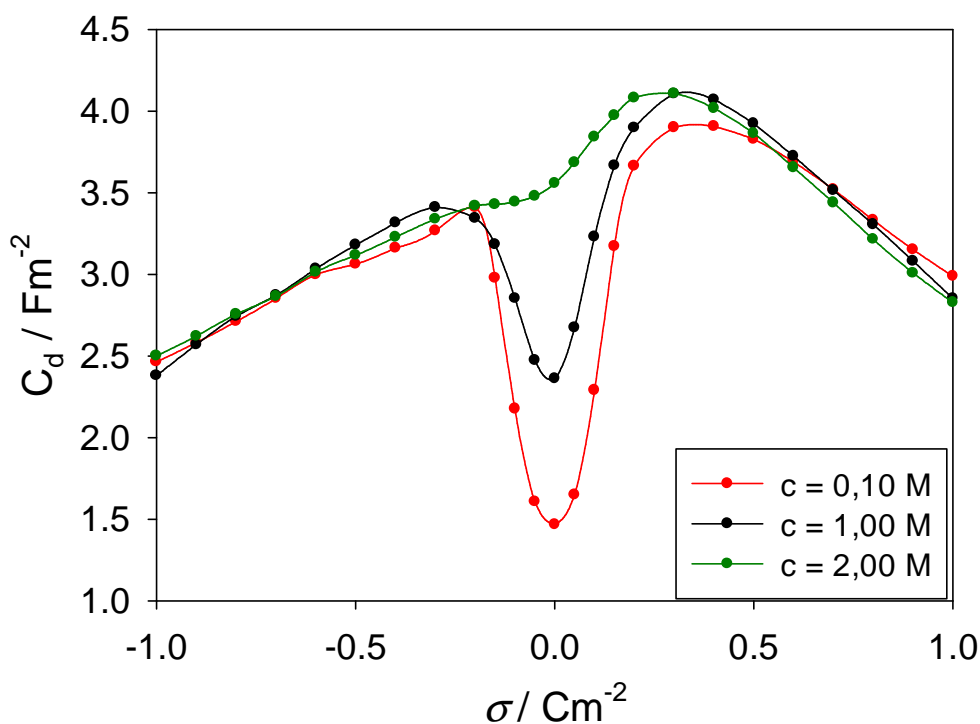
Dokonałam również porównania krzywych C_d dla różnych stężeń. Symulacje przeprowadziłam przy stężeniach równych 0,10, 1,00 oraz 2,00 M. Wyniki dla modeli +2:-1, +1:-2 i +2:-2 przedstawione są odpowiednio na rysunkach 61, 62 i 63. Potwierdzają one wcześniej zaobserwowaną tendencję, że ze wzrostem stężenia elektrolitu krzywa o kształcie garbu wielbłąda przekształca się w krzywą o kształcie dzwonu.



Rys. 61 Elektryczna pojemność różniczkowa układu o liczbach ładunkowych +2:-1 przy różnych wartościach stężenia elektrolitu



Rys. 62 Elektryczna pojemność różniczkowa układu o liczbach ładunkowych +1:-2 przy różnych wartościach stężenia elektrolitu



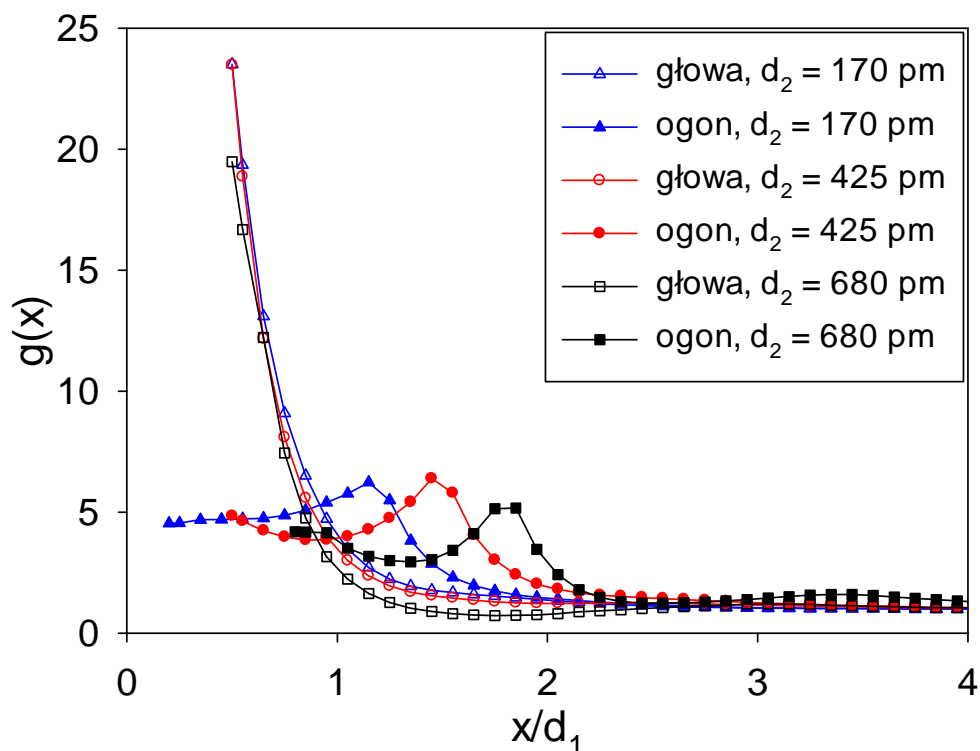
Rys. 63 Elektryczna pojemność różniczkowa układu o liczbach ładunkowych +2:-2 przy różnych wartościach stężenia elektrolitu

3.3 Asymetria średnic kul hantli

Badanie wpływu asymetrii średnic kul hantli na właściwości PWE przeprowadziłam przy założeniu stałych średnic głowy hantli i sferycznego anionu równych 425 pm. Zmieniana była średnica ogona hantli d_2 , która przyjmowała wartości: 170, 255, 340, 510, 680 pm. Jony posiadały symetryczne ładunki $+1e:-1e$. Symulacje zostały przeprowadzone dla stężenia $c = 1,00 \text{ M}$. Wyniki porównuję z wartościami dla symetrycznych kul hantli, gdy $d_2 = 425 \text{ pm}$ oraz dla modelu RPM ($d_2 = 0 \text{ pm}$).

Rysunek 64 pokazuje funkcje rozkładu singletowego głowy i ogona hantli dla trzech wybranych średnic d_2 przy powierzchniowym ładunku elektrody $\sigma = -0.30 \text{ Cm}^{-2}$. Widzimy tu, że funkcje $g(x)$ dla głowy hantli mają podobny przebieg. Wartość $g(x)$ w odległości kontaktowej dla największej średnicy ogona ($d_2 = 680 \text{ pm}$) jest nieco niższa. Duży rozmiar ogona hantli utrudnia jej dostęp do powierzchni elektrody. Odległość kontaktowa kuli reprezentującej ogon hantli zależna jest od jej rozmiaru. Krzywe ogonów posiadają dwa maksima, przy czym drugie z nich jest większe. Wskazuje ono na nieznaczną dominację

prostopadłego ułożenia hantli do powierzchni elektrody z ogonami skierowanymi w stronę elektrolitu.

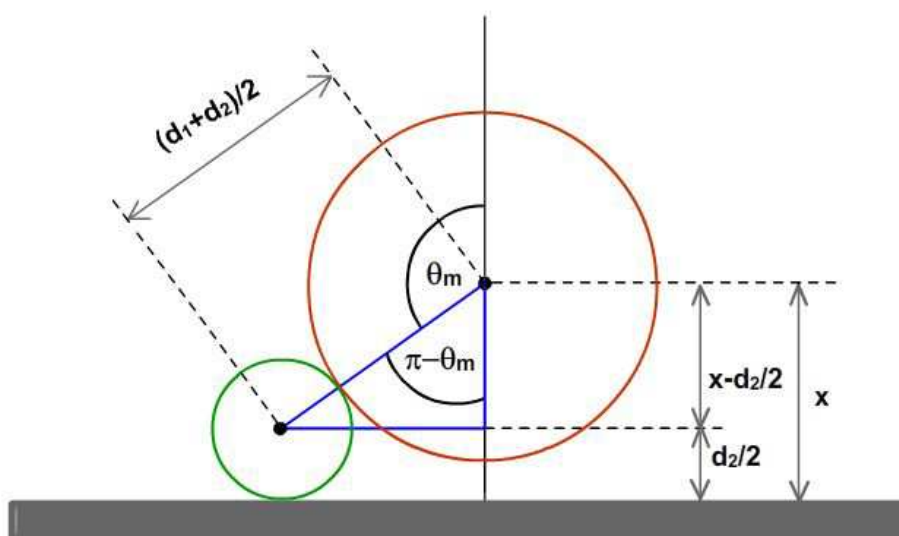


Rys. 64 Funkcja rozkładu singletowego hantli dla wybranych średnic d_2 przy $c = 1,00$ M i $\sigma = -0,30$ Cm⁻²

Wniosek ten potwierdzają krzywe $\langle \cos \theta \rangle$ z wierzchołkiem kąta θ umiejscowionym w środku głowy hantli. Wyniki symulacji porównałam z wartościami teoretycznymi funkcji $\langle \cos \theta \rangle$ obliczonymi za pomocą równania (52). Obliczenia uwzględniają zawadę steryczną w postaci powierzchni elektrody, a pomijają oddziaływania międzycząsteczkowe. Występująca w równaniu (52) θ_m oznacza maksymalną wartość kąta θ dla danej odległości x i określana jest następującym wzorem:

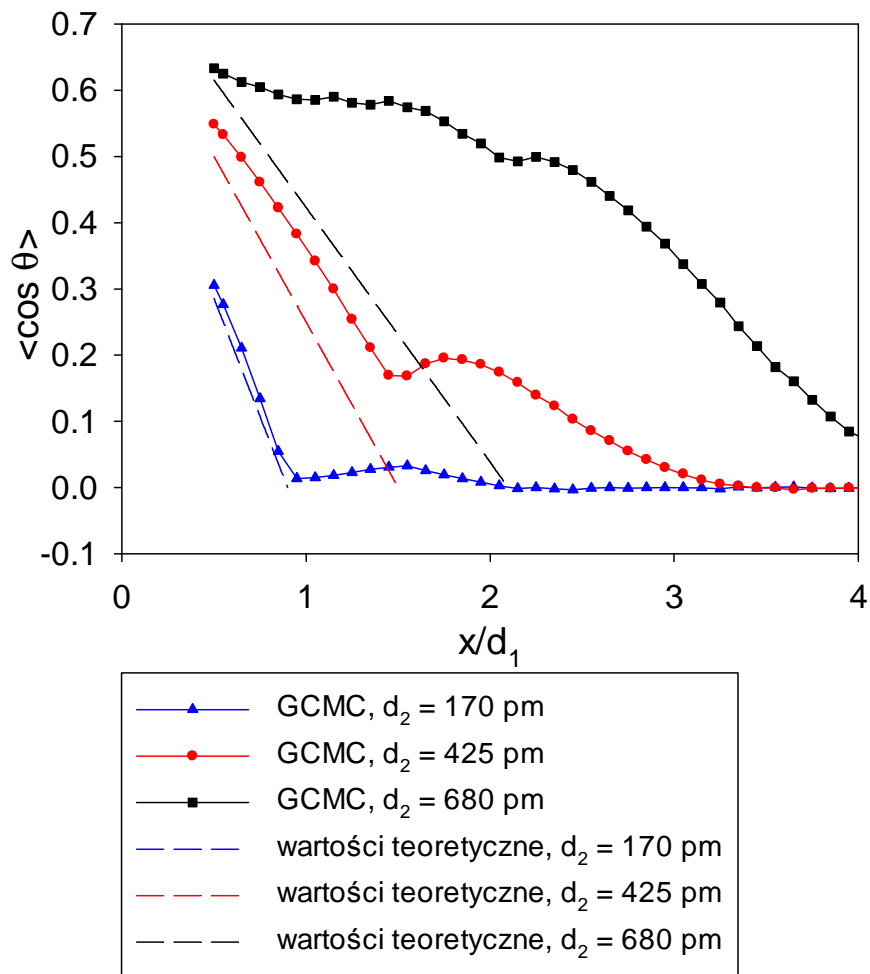
$$\cos \theta_m = \frac{d_2 - 2x}{d_2 + d_1}, \quad (55)$$

który wynika z rozważań teoretycznych przedstawionych na rysunku 65.



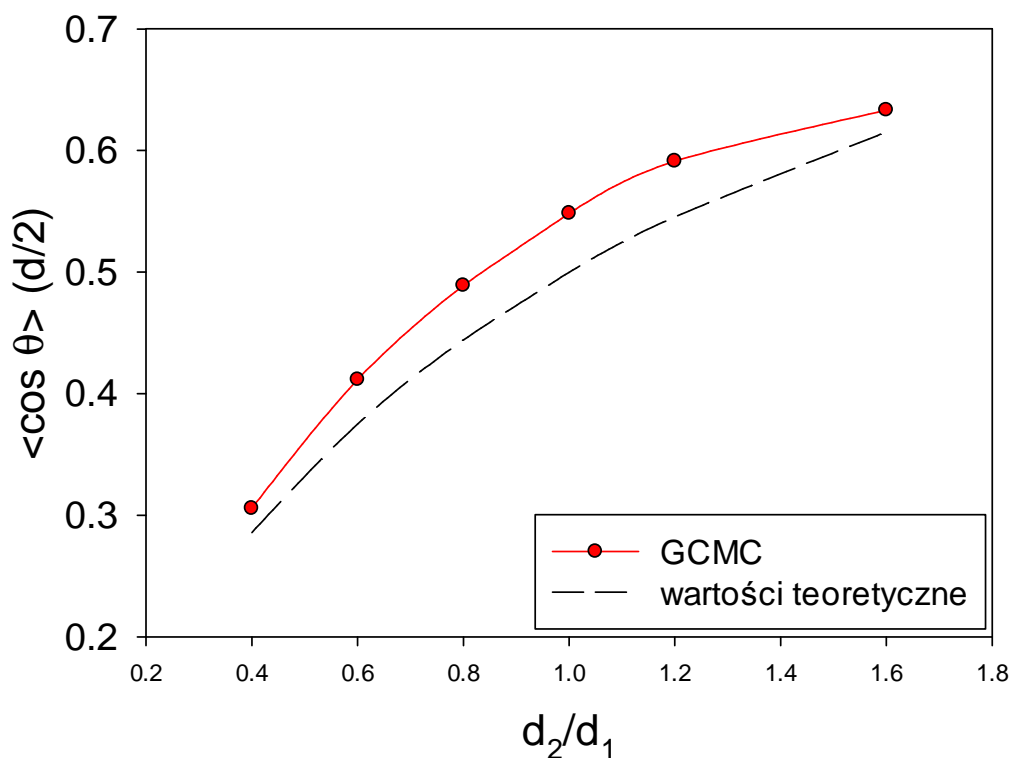
Rys. 65 Analiza graficzna do obliczania teoretycznych wartości funkcji orientacji średniej hantli. Czerwone i zielone koła oznaczają odpowiednio głowę i ogon hantli

Wykres na rysunku 66 przedstawia wyniki $\langle \cos \theta \rangle$ przy ładunku powierzchniowym elektrody $\sigma = -0.30 \text{ Cm}^{-2}$. Krzywe dla wartości $d_2 = 170$ i 425 pm posiadają liniowy przebieg od odległości kontaktowej do odległości, przy której znajduje się drugie maksimum $g(x)$ neutralnej kuli. Dla wartości d_2 równych 170 i 425 pm wykres pokazuje dużą zgodność wyników symulacyjnych z teoretycznymi. Nieznaczna różnica wynika z pominięcia w rozważaniach teoretycznych oddziaływań międzycząsteczkowych, które hamują rotację. W okolicy drugiej warstwy neutralnych ogonów znajduje się minimum funkcji, które następnie przekształca się w maksimum. Obecność maksimum świadczy o preferowanej orientacji prostopadłej z głowami hantli skierowanymi w stronę elektrody. Obszar, w którym funkcja $\langle \cos \theta \rangle$ dąży do zera, wskazuje na brak preferowanej orientacji hantli. Dla $d_2 = 680$ pm przebieg funkcji znacznie odbiega od wartości obliczonych z równania (52). Różnica zwiększa się wraz ze wzrostem odległości od powierzchni elektrody. Wyniki wskazują na znaczną dominację prostopadłej orientacji hantli, a wzrost średnicy d_2 wpływa na zwiększenie zakresu jej dominacji.



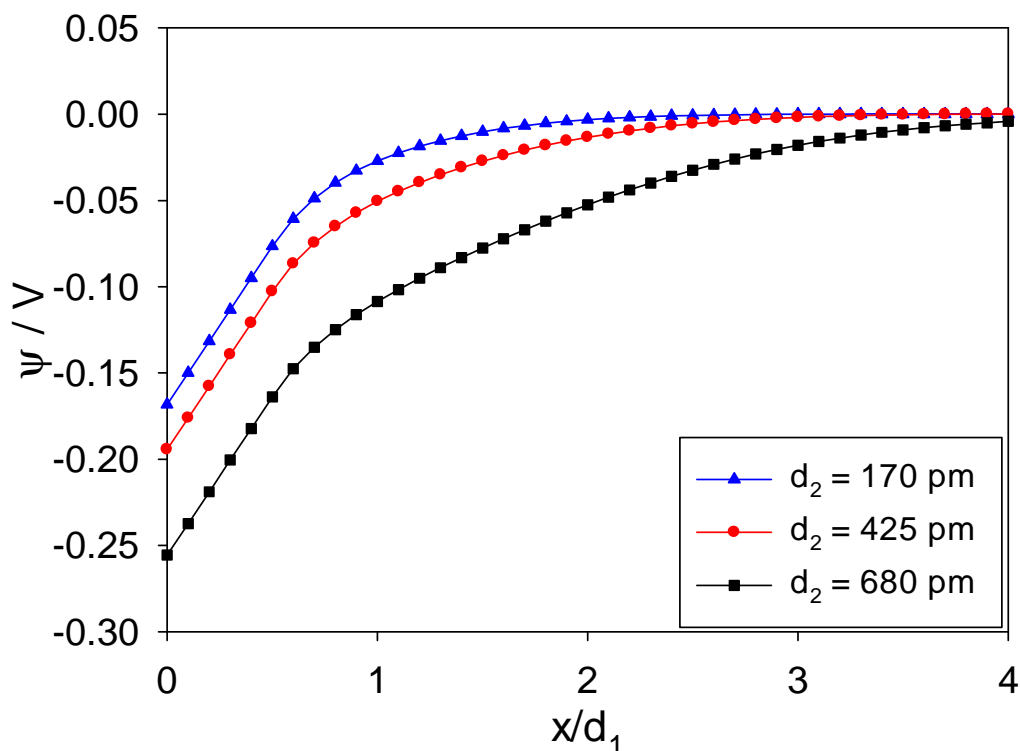
Rys. 66 Funkcja orientacji średniej hantli dla wybranych średnic d_2 przy $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Rysunek 67 przedstawia zależności kontaktowych wartości funkcji $\langle \cos \theta \rangle$ od ilorazu d_2/d_1 otrzymane z symulacji oraz obliczeń teoretycznych. Wraz ze wzrostem średnicy d_2 rośnie wartość funkcji $\langle \cos \theta \rangle$ przy odległości kontaktowej, co świadczy o stabilizowaniu się orientacji prostopadłej przy dużych wartościach d_2 . Podobnie jak na rysunku 66, krzywe symulacyjne są położone powyżej teoretycznych.



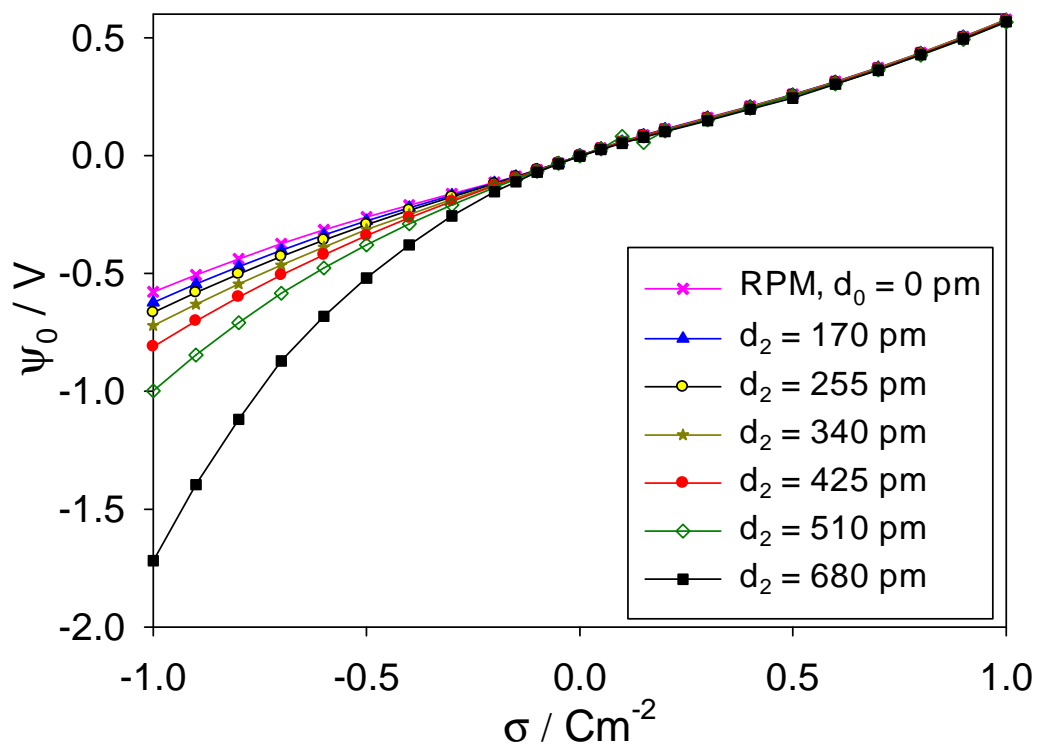
Rys. 67 Kontaktowe wartości funkcji orientacji średniej hantli w zależności od stosunku średnic d_2/d_1 $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Zależność średniego potencjału elektrostatycznego od odległości od powierzchni elektrody dla tych samych wartości d_2 , co wcześniej i przy $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$ została przedstawiona na rysunku 68. Krzywe przyjmują wartości ujemne i posiadają w miarę jednostajny przebieg nie wykazując maksimum, a tym samym inwersji znaku potencjału. Wraz ze wzrostem średnicy d_2 wartość bezwzględna potencjału rośnie, rozszerzając obszar występowania PWE.



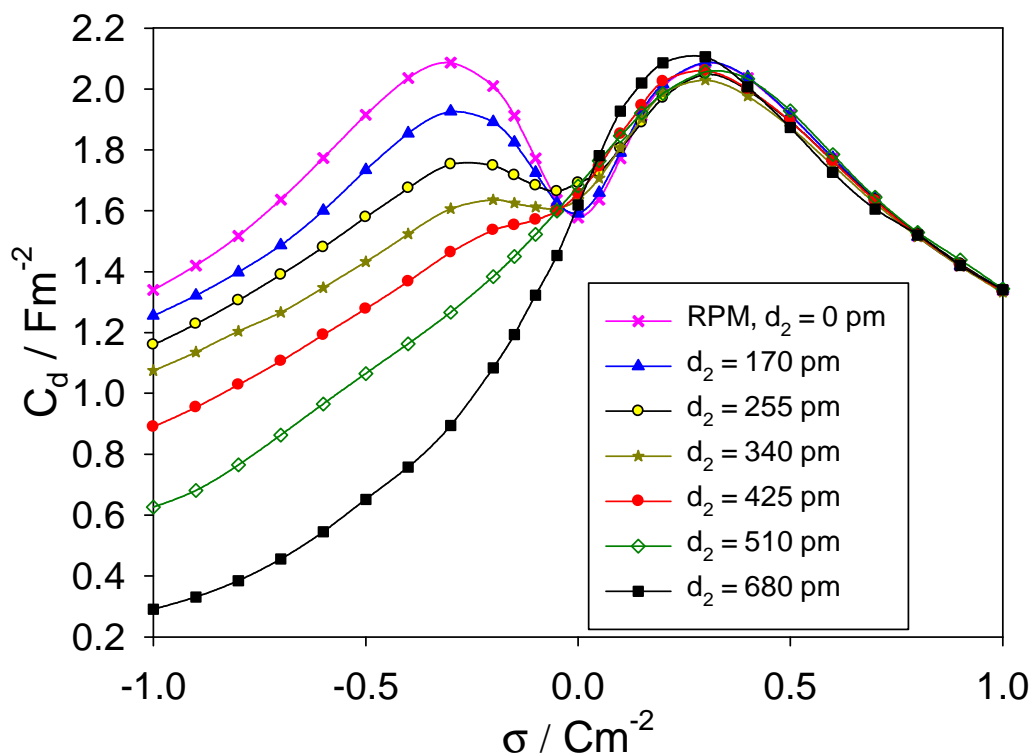
Rys. 68 Profil średniego potencjału elektrostatycznego dla wybranych wartości średnicy ogona hantli d_2 przy $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Na rysunku 69 przedstawiam zależność potencjału elektrody od jej ładunku dla wszystkich badanych średnic ogona hantli. Przy założeniu, że $d_2 = 0$ pm, hantle jako anizotropowe kationy ulegają przekształceniu w sferyczne jony i powstaje model RPM. Przy dodatnich ładunkach elektrody krzywe pokrywają się. W obszarze adsorpcji hantli (ujemne wartości ładunku elektrody) przebieg krzywy różni się. Wraz ze wzrostem średnicy d_2 potencjał elektrody przyjmuje coraz niższe wartości.



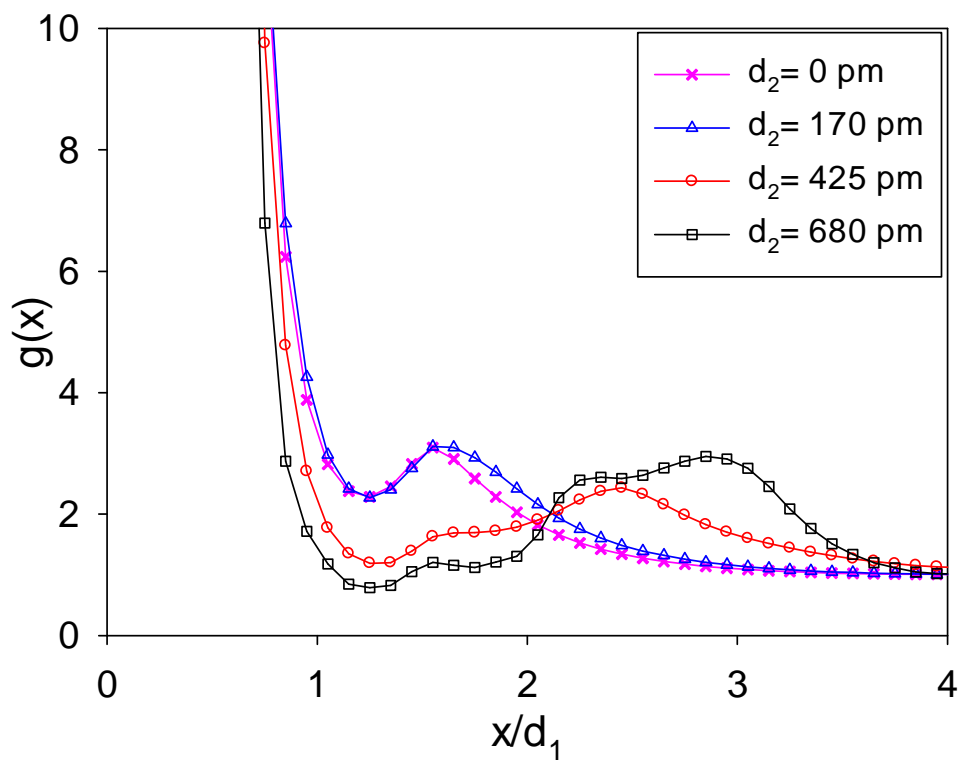
Rys. 69 Potencjał elektrody dla układów o różnych wartościach średnicy d_2 przy $c = 1,00 \text{ M}$

Rysunek 70 przedstawia krzywe pojemności różniczkowej C_d modelu hantli przy różnych wartościach średnicy d_2 . Krzywa C_d dla $d_2 = 0 \text{ pm}$ przyjmuje symetryczny kształt garbów wielbłąda z minimum w punkcie PZC. Wraz ze wzrostem średnicy neutralnej kuli hantli krzywa C_d ulega przekształceniu. W zakresie ujemnych ładunków powierzchniowych elektrody następuje obniżenie krzywych C_d prowadzące do zaniku lewego maksimum. Przy dużych wartościach d_2 krzywa posiada tylko jedno maksimum po stronie dodatnich ładunków σ .

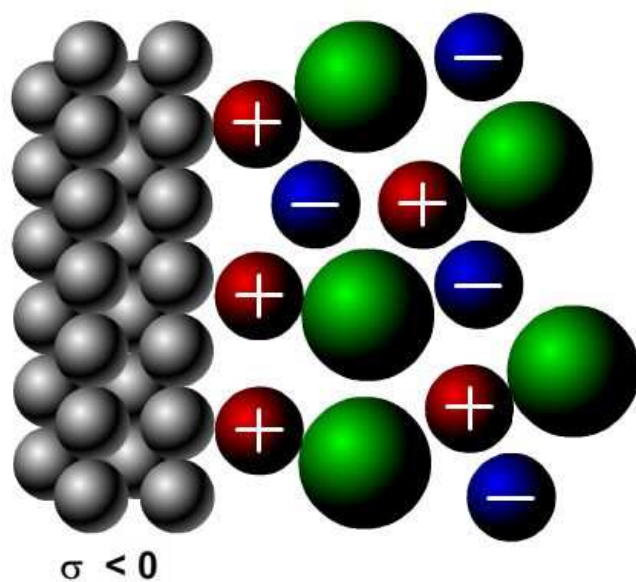


Rys. 70 Elektryczna pojemność różniczkowa układów o różnych wartościach średnicy d_2 przy $c = 1,00 \text{ M}$

W przypadku jonów modelowanych hantlami grubość podwójnej warstwy elektrycznej zależy między innymi od wielkości średnicy neutralnej kuli. Rysunek 71 pokazuje, jak zmienia się struktura PWE wraz ze wzrostem wartości d_2 . Na wykresie zależności funkcji rozkładu singletowego od odległości od powierzchni elektrody porównujemy rozkład głowy hantli dla różnych wartości średnicy ogona przy $\sigma = -0,60 \text{ Cm}^{-2}$. Przy tej wartości ładunku powierzchniowego elektrody wyraźnie widoczna jest wielowarstwowa struktura PWE. Rozkład głowy hantli dla $d_2 = 170 \text{ pm}$ ma podobny przebieg do krzywej dla modelu RPM ($d_2 = 0 \text{ pm}$), która stanowi krzywą odniesienia. Drugie maksimum świadczące o powstawaniu drugiej warstwy kationów jest jednak nieznacznie bardziej przesunięte w prawo, co świadczy o niewielkim wpływie neutralnej kuli hantli na strukturę PWE. Sytuacja zmienia się, gdy wartość d_2 zostaje zwiększona. Ze względu na obecność większej neutralnej kuli przylegającej to naładowanej głowy hantli, druga warstwa ładunku zostaje przesunięta w stronę elektrolitu, a przesunięcie równe jest w przybliżeniu wartości średnicy d_2 . Dwie warstwy ładunku zostają oddzielone warstwą neutralnych kul hantli. Obrazuje to rysunek 72.



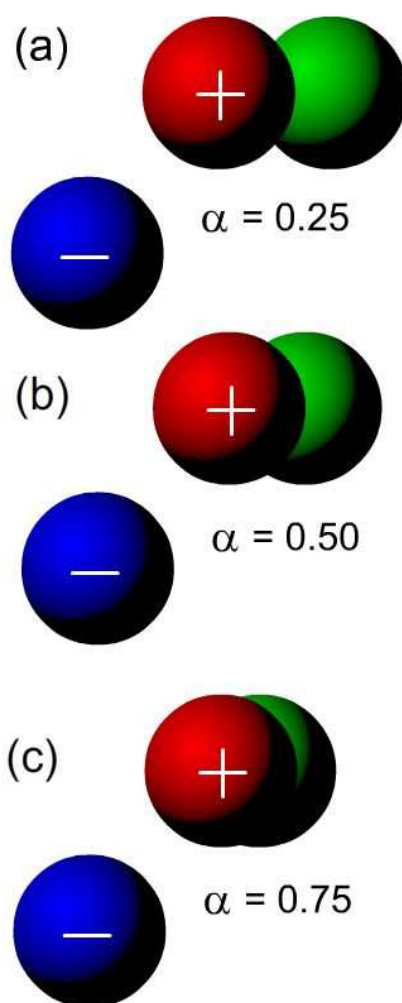
Rys. 71 Funkcja rozkładu singletowego głowy hantli dla wybranych średnic d_2 przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,60 \text{ Cm}^{-2}$



Rys. 72 Graficzna interpretacja rozkładu cząsteczek przy $\sigma = -0,60 \text{ Cm}^{-2}$

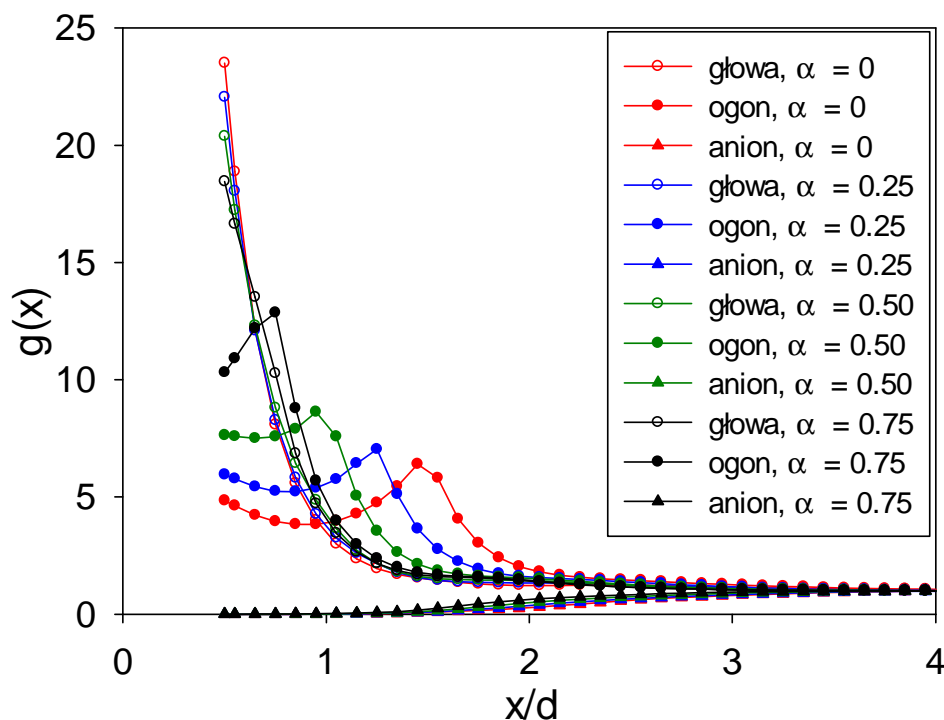
3.4 Fuzja kul tworzących hantle [111]

Odmianą dotychczas rozważanego modelu hantli jest model, w którym wystąpiła częściowa fuzja kul tworzących hantle, czyli głowa i ogon nałożyły się wzajemnie na siebie. Stopień zajścia fuzji opisywać będę za pomocą parametru $\alpha = 1 - d_l/d$, gdzie d_l jest odległością pomiędzy środkami kul hantli o równych średnicach $d = 425$ pm (rys. 73). Parametr α wyraża stopień zbliżenia środków kul hantli. W przypadku, gdy $\alpha = 0$, nie ma fuzji, a dla $\alpha = 1,00$, fuzja jest pełna. W moich badaniach α wyniosła 0,25, 0,50 i 0,75. Symulacje zostały przeprowadzone dla temperatury $T = 298,15$ K, względnej przenikalności elektrycznej $\epsilon_r = 78,5$ przy stężeniu $c = 1,00$ M oraz symetrycznych liczb ładunkowych jonów +1:-1. Wyniki porównuję z podstawowym modelem hantli, czyli przy założeniu, że $\alpha = 0$.



Rys. 73 Model hantli opierający się na fuzji głowy i ogona

Rysunek 74 przedstawia funkcje rozkładu singletowego hantli i anionów przy ładunku powierzchniowym elektrody $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$. Wraz ze wzrostem parametru α wartość kontaktowa funkcji $g(x)$ głowy maleje, natomiast ogona hantli rośnie. Jednocześnie drugie maksimum ogonów hantli zbliża się do elektrody.



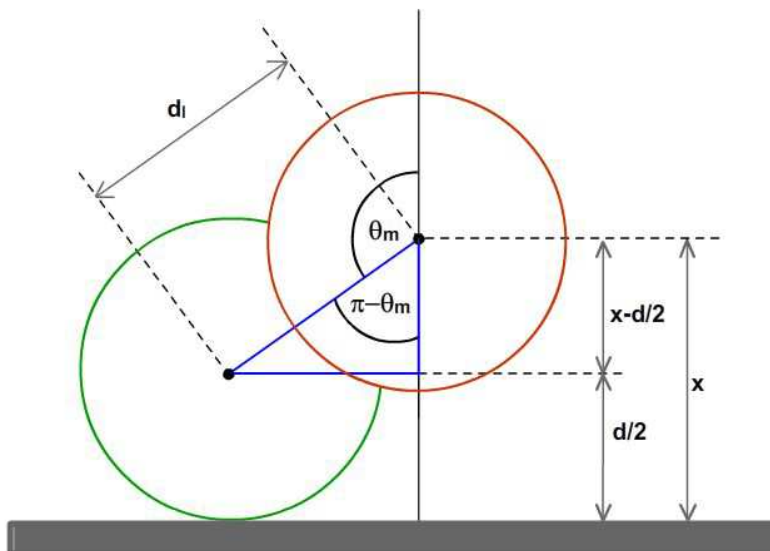
Rys. 74 Funkcje rozkładu singletowego hantli i anionów dla różnego stopnia fuzji głowy i ogona hantli przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Przebieg funkcji orientacji średniej $\langle \cos \theta \rangle$ z wierzchołkiem kąta θ w środku głowy hantli dla różnego stopnia fuzji α otrzymany w wyniku symulacji porównałam z wartościami teoretycznymi obliczonymi za pomocą równania (52). Obliczenia uwzględniają zawadę steryczną w postaci powierzchni elektrody, a pomijają oddziaływania międzycząsteczkowe. Występujący w równaniu (52) kąt θ_m oznacza maksymalną wartość θ dla danej odległości x i w przypadku fuzji określany jest następującym wzorem:

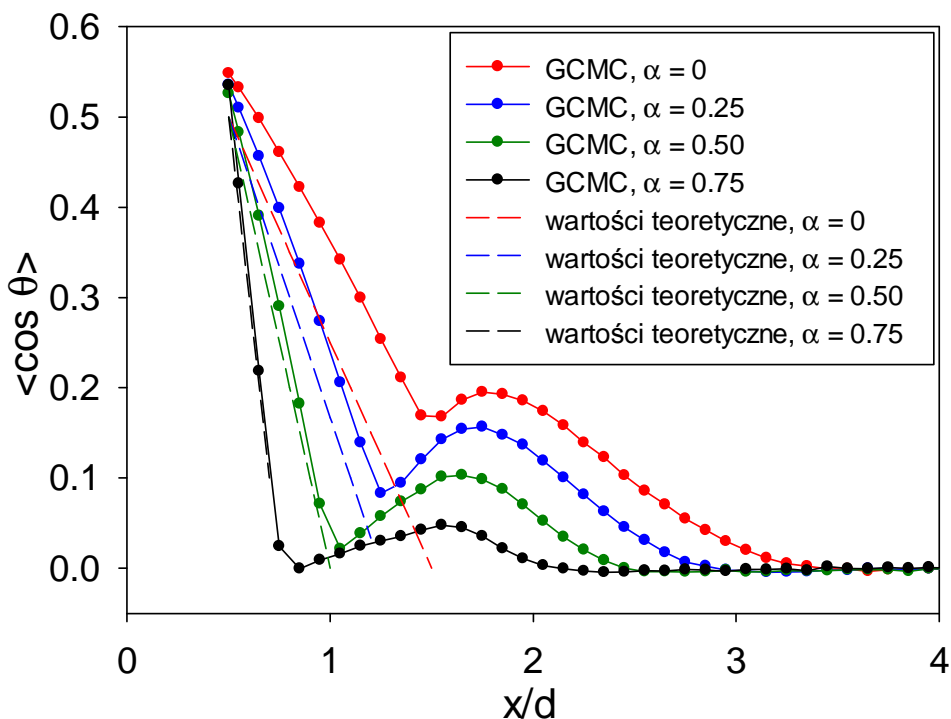
$$\cos \theta_m = \frac{d/2 - x}{d_l}, \quad (56)$$

który wynika z rozważań teoretycznych przedstawionych na rysunku 75. Funkcje orientacji $\langle \cos \theta \rangle$ przedstawione są na rysunku 76. W odległości kontaktowej funkcja orientacyjna dla $\alpha = 0,25, 0,50, 0,75$ przyjmuje nieznacznie niższe wartości niż, gdy

parametr $\alpha = 0$. Wartości funkcji maleją wraz ze wzrostem parametru α . Mniejszy ogon hantli słabiej ogranicza jej rotację w obszarze przyelektrodowym. Dla rosnących wartości α funkcja szybciej dąży do zera, co oznacza, że zasięg wpływu ogona hantli na jej orientację maleje. Wartości symulacyjne funkcji orientacji wykazują dużą zgodność z wartościami teoretycznymi. Zgodność zwiększa się wraz ze wzrostem stopnia funkcji.

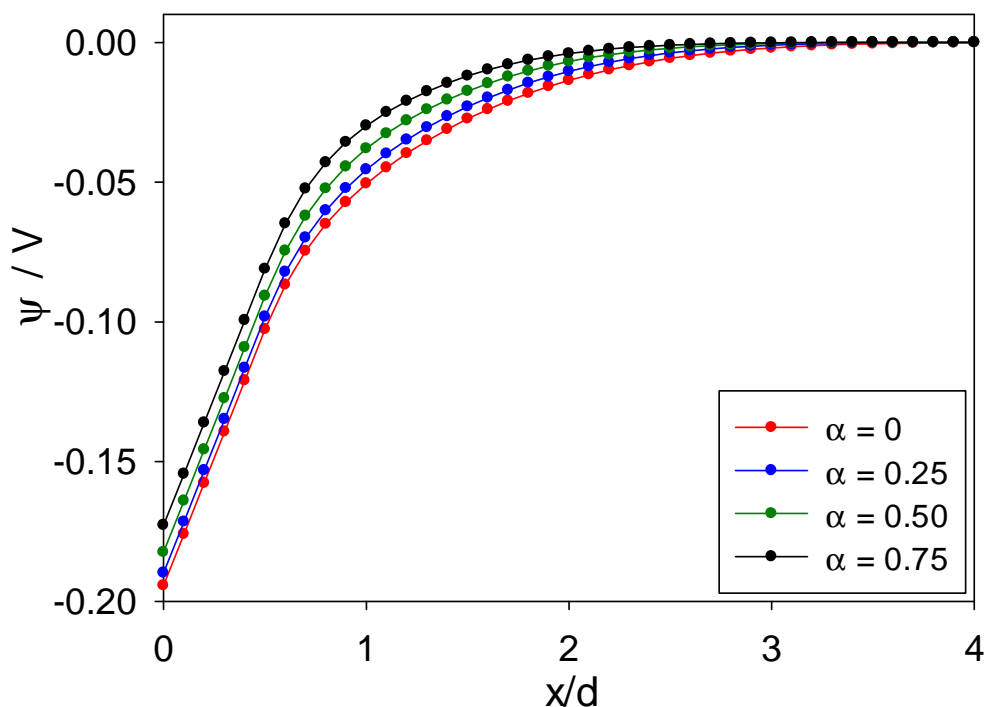


Rys. 75 Analiza graficzna do obliczania teoretycznych wartości funkcji orientacji średniej hantli. Czerwone i zielone koła oznaczają odpowiednio głowę i ogon hantli



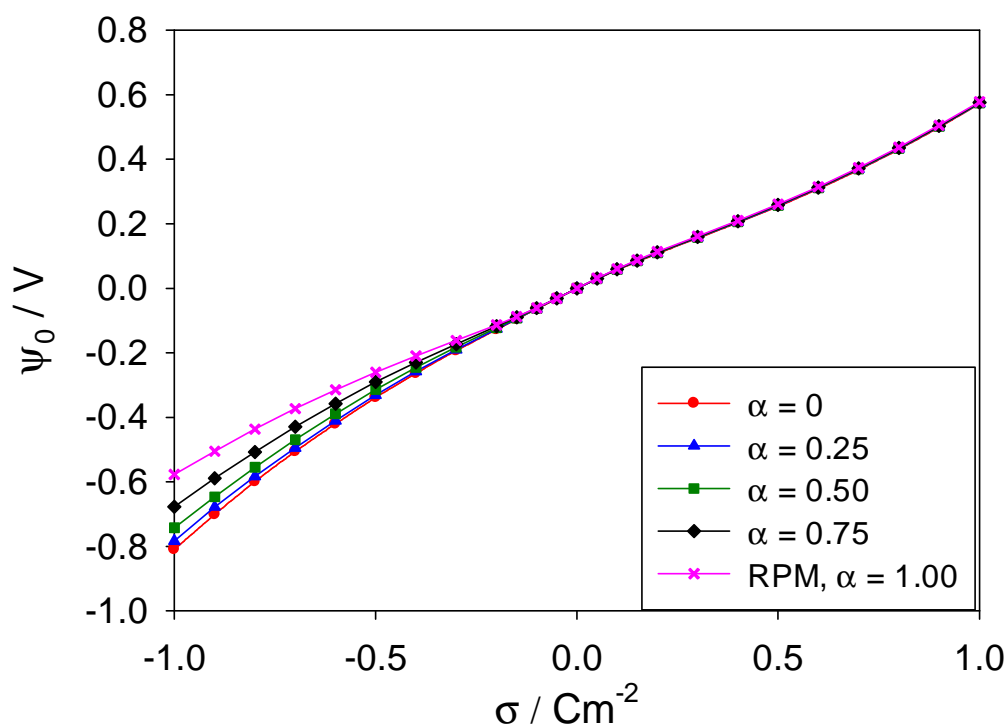
Rys. 76 Funkcje orientacji średniej dla różnego stopnia fuzji głowy i ogona hantli przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Rysunek 77 pokazuje zależność średniego potencjału elektrostatycznego od odległości od powierzchni elektrody dla różnych wartości α przy tych samych wartościach stężenia i ładunku powierzchniowego elektrody. Krzywe posiadają zbliżony przebieg. Dla większych wartości parametru α , w obszarze przyelektrodowym potencjał przyjmuje nieznacznie wyższe wartości. Jednak efekt fuzji ma niewielki wpływ na przebieg krzywych potencjału.



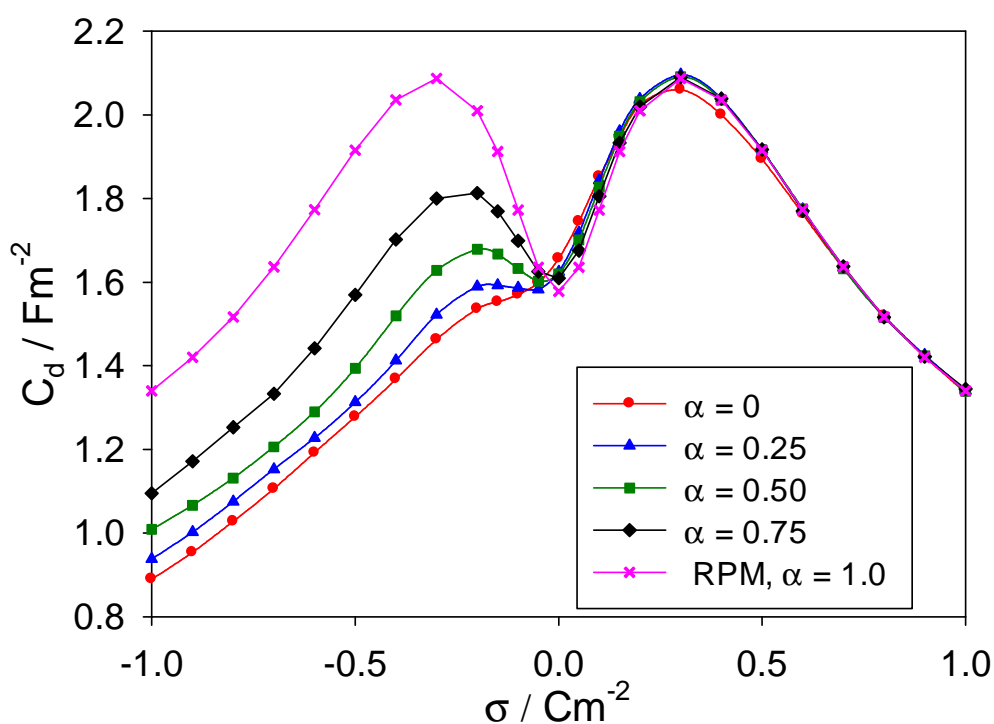
Rys. 77 Profil średniego potencjału elektrostatycznego dla różnego stopnia fuzji głowy i ogona hantli przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Zależność potencjału elektrody od jej ładunku powierzchniowego przedstawiam na rysunku 78. Dodatkowo pokazuję wyniki dla modelu RPM, czyli dla przypadku, gdy $\alpha = 1,00$. W obszarze adsorpcji hantli (ujemne ładunki powierzchniowe elektrody) wartości potencjału nieznacznie różnią się w zależności od stopnia fuzji. Dla modelu RPM różnica ta jest znaczna i powiększa się idąc w kierunku bardziej ujemnych ładunków powierzchniowych elektrody.



Rys. 78 Potencjał elektrody dla różnego stopnia fuzji głowy i ogona hantli przy $c = 1,00 \text{ M}$

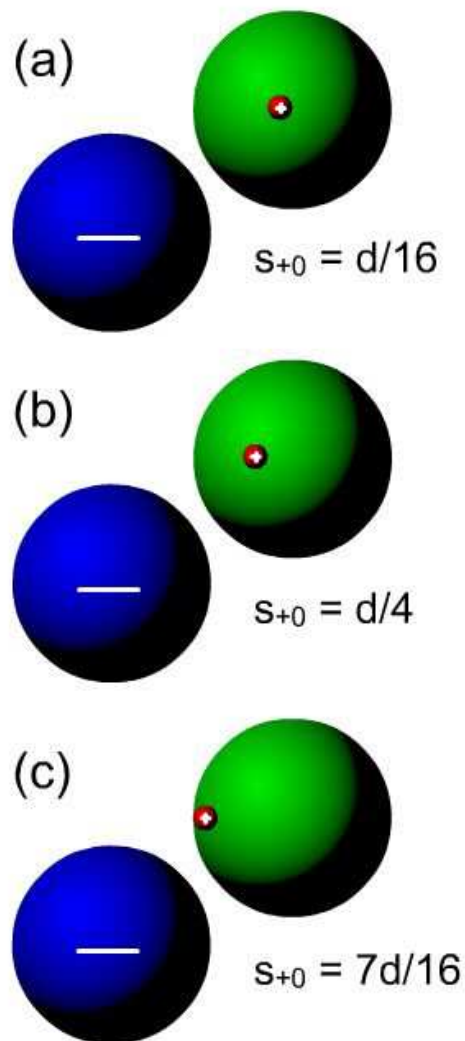
Wyniki elektrycznej pojemności różniczkowej pokazane są na rysunku 79. Krzywe po stronie dodatnich ładunków elektrody, czyli w obszarze adsorpcji anionów, pokrywają się. Przy $\alpha = 1,00$ (model RPM) krzywa C_d przyjmuje kształt garbów wielbłąda. Symetria garbów zostaje zaburzona w modelu hantli. Neutralny ogon obniża pojemność różniczkową, która zmniejsza się wraz ze spadkiem wartości parametru α .



Rys. 79 Elektryczna pojemność różniczkowa dla różnego stopnia fuzji głowy i ogona hantli przy $c = 1,00 \text{ M}$

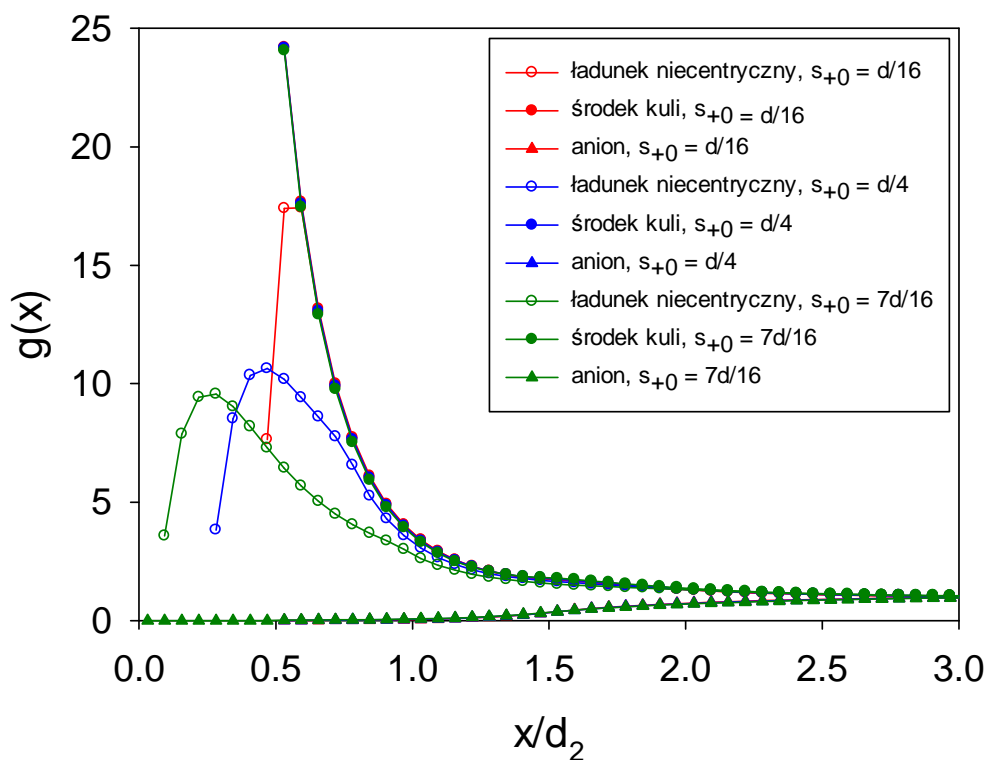
3.5 Elektrolit o niecentrycznie umieszczonym ładunku w jonie

W kolejnym etapie badań PWE rozważałam model hantli, w którym zaszła fuzja nieskończenie małej głowy z ogonem. W ten sposób utworzony został model sferycznego jonu z niecentrycznie umieszczonym ładunkiem wewnątrz kuli. Założyłam, że jonem tym jest kation. Natomiast anion posiada ładunek umieszczony w centrum kuli. Jony mają równe średnice, $d = 425 \text{ pm}$. Przeprowadziłam badania dla trzech wartości przesunięcia ładunku względem środka kuli s_{+0} : $d/16$, $d/4$ i $7d/16$ (rys. 80). Badania zostały wykonane dla następujących stężeń elektrolitu: 0,50, 1,00, 2,00 i 3,00 M przy $T = 298,15 \text{ K}$ i $\epsilon_r = 78,5$ oraz symetrycznych liczbach ładunkowych jonów $+1:-1$.



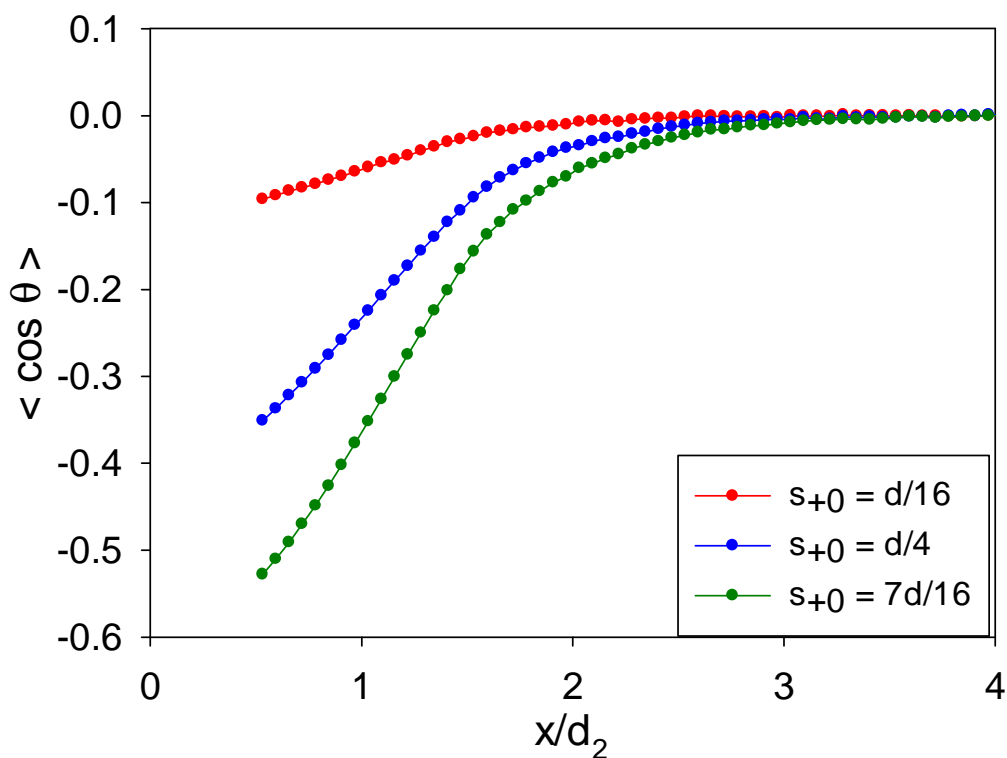
Rys. 80 Model elektrolitu z przesuniętym ładunkiem kationu względem środka kuli

Rysunek 81 przedstawia funkcje rozkładu singletowego dla trzech badanych wartości parametru s_{+0} przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,3 \text{ Cm}^{-2}$. Krzywe rozkładu kationów (środków kul) mają przebieg typowy dla przeciwjonów i pokrywają się. Podobnie aniony, które zostają wypchnięte z obszaru przyelektrodowego. Krzywe rozkładu ładunku dodatniego posiadają zaokrąglone maksimum. Ze wzrostem przesunięcia ładunku s_{+0} maksimum zmniejsza się i przesuwa w kierunku powierzchni elektrody. Wartość odległości kontaktowej maleje.



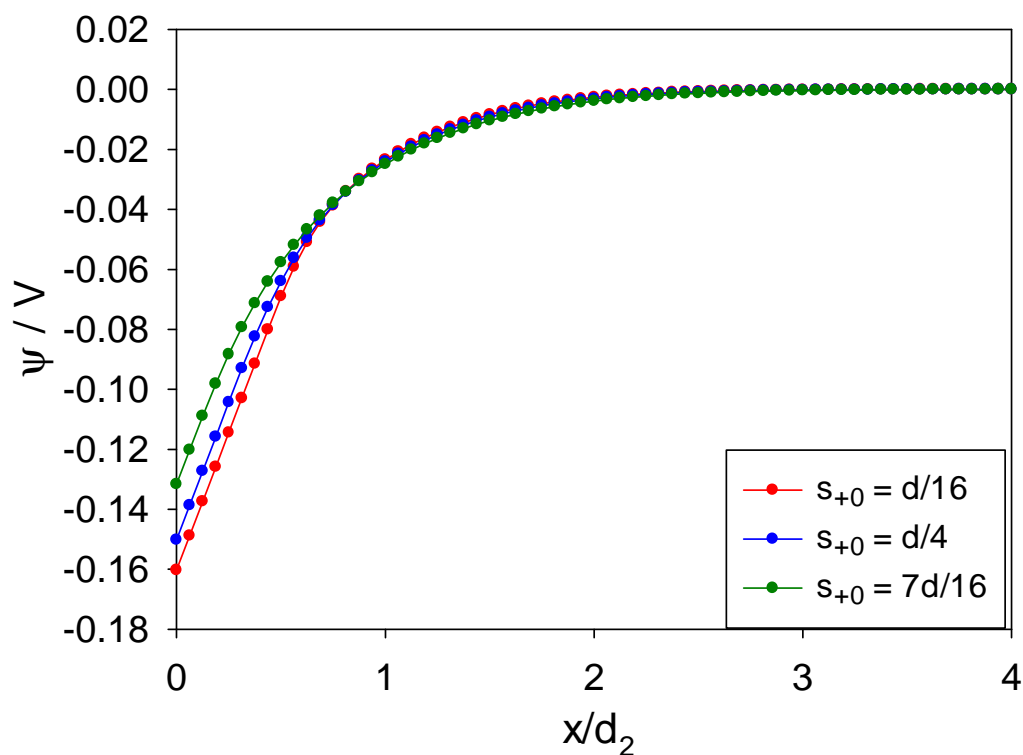
Rys. 81 Funkcja rozkładu singletowego hantli i anionu dla różnych przesunięć ładunku w kuli przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Rysunek 82 przedstawia profil funkcji orientacji średniej $\langle \cos \theta \rangle$ z wierzchołkiem kąta θ umieszczonym w środku kuli kationu (odwrotnie niż w poprzednim przypadku) dla różnych wartości przesunięcia ładunku s_{+0} środka kuli. Wyniki pokazują, że wraz ze wzrostem wartości s_{+0} średnie położenie ładunku kationu przesuwa się w kierunku powierzchni elektrody. W badaniach modelu o niecentrycznie umieszczonym ładunku w kuli nie ma zawady przestrzennej w postaci ogona. Przebieg krzywych funkcji orientacji $\langle \cos \theta \rangle$ zależy od oddziaływań elektrostatycznych, dlatego nie są pokazane krzywe teoretyczne.



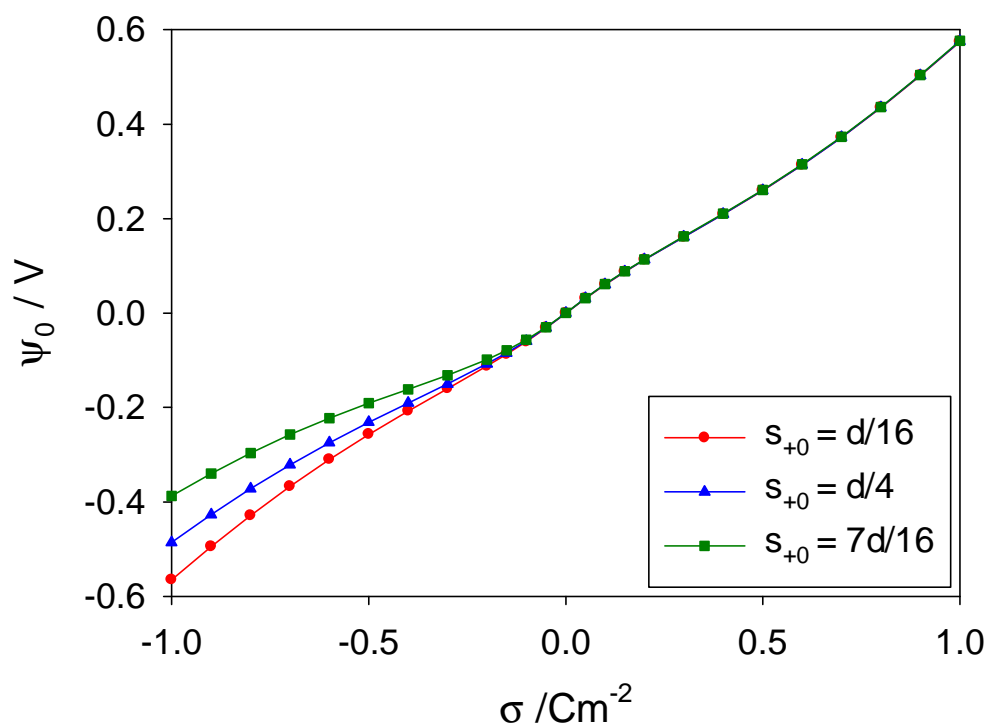
Rys. 82 Funkcja orientacji średniej hantli dla różnych przesunięć ładunku w kuli przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Zależność średniego potencjału elektrostatycznego od odległości od powierzchni elektrody dla różnych wartości przesunięcia ładunku w kationie przy stężeniu $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,3 \text{ Cm}^{-2}$ została przedstawiona na rysunku 83. Przy małej odległości od powierzchni elektrody, ze wzrostem przesunięcia ładunku od środka strefy, potencjał przyjmuje nieco mniejsze ujemne wartości. Różnica ta jest niewielka.



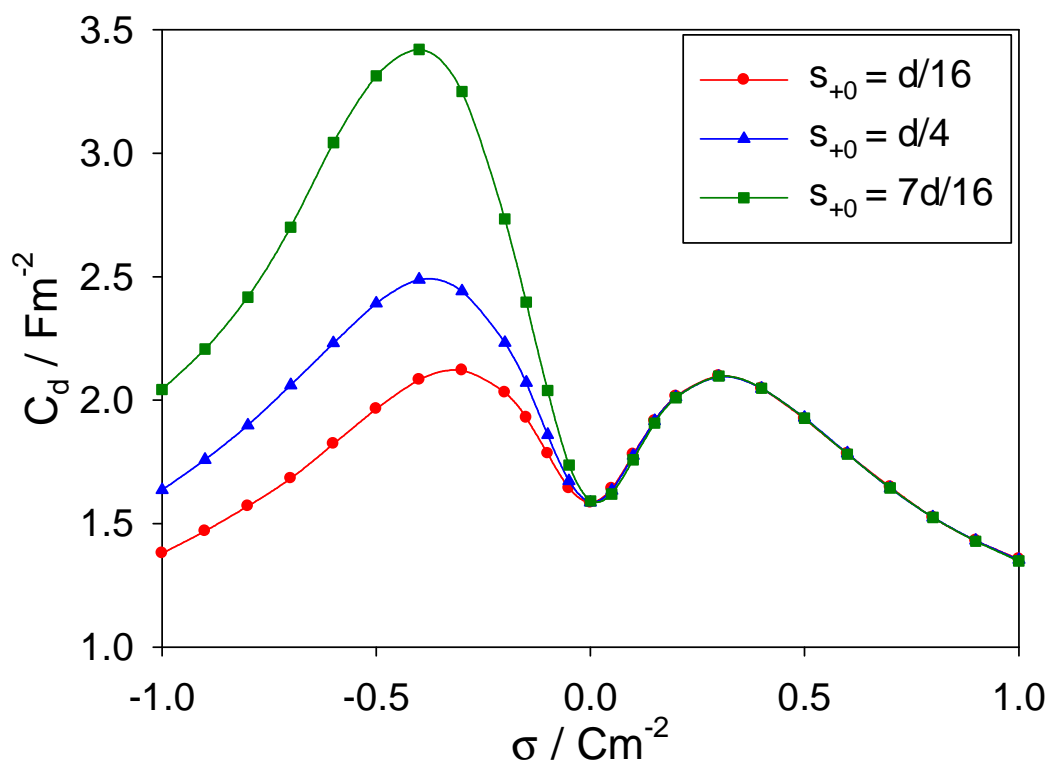
Rys. 83 Profil średniego potencjału elektrostatycznego dla różnych przesunięć ładunku w kuli przy $c = 1,00 \text{ M}$ i $\sigma = -0,30 \text{ Cm}^{-2}$

Rysunek 84 pokazuje zależność potencjału elektrody od jej ładunku powierzchniowego dla różnych wartości przesunięcia ładunku względem środka kuli przy stężeniu $c = 1,00 \text{ M}$. W obszarze ujemnych wartości σ ze wzrostem przesunięcia ładunku s_{+0} , potencjał elektrody rośnie. Różnica jest większa przy bardziej ujemnych wartościach ładunku elektrody. Przy dodatnich wartościach σ , gdzie adsorbowane są aniony, krzywe posiadają taki sam przebieg.



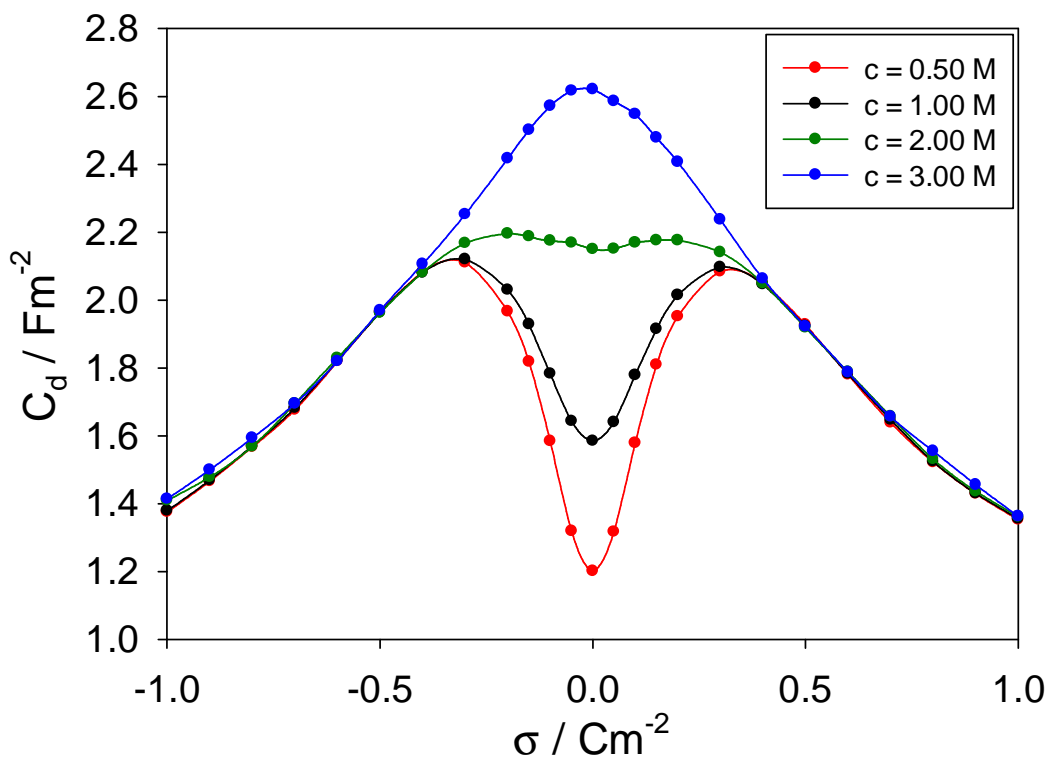
Rys. 84 Potencjał elektrody dla różnych przesunięć s_{+0} w kuli przy $c = 1,00 \text{ M}$

Wyżej opisana tendencja widoczna jest również na rysunku 85, przedstawiającym zależność elektrycznej pojemności różniczkowej PWE od ładunku powierzchniowego elektrody. W obszarze adsorpcji kationów krzywa przyjmuje większe wartości dla ładunku kationu przesuniętego dalej od środka kuli. Powoduje to, że krzywe pojemności przyjmują kształt zniekształconych garbów wielbłąda, przy czym asymetria krzywej dla ładunku znajdującego się blisko środka kuli ($s_{+0}=d/16$) jest słabo widoczna.

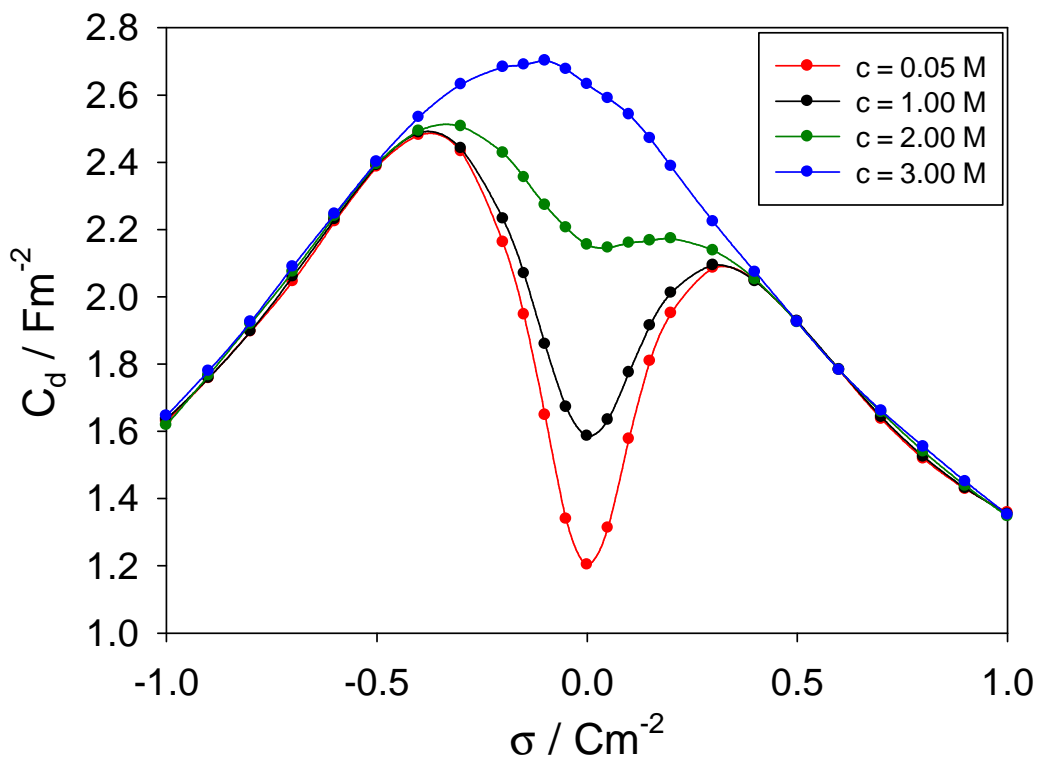


Rys. 85 Elektryczna pojemność różniczkowa dla różnych przesunięć ładunku w kuli przy $c = 1,00 \text{ M}$

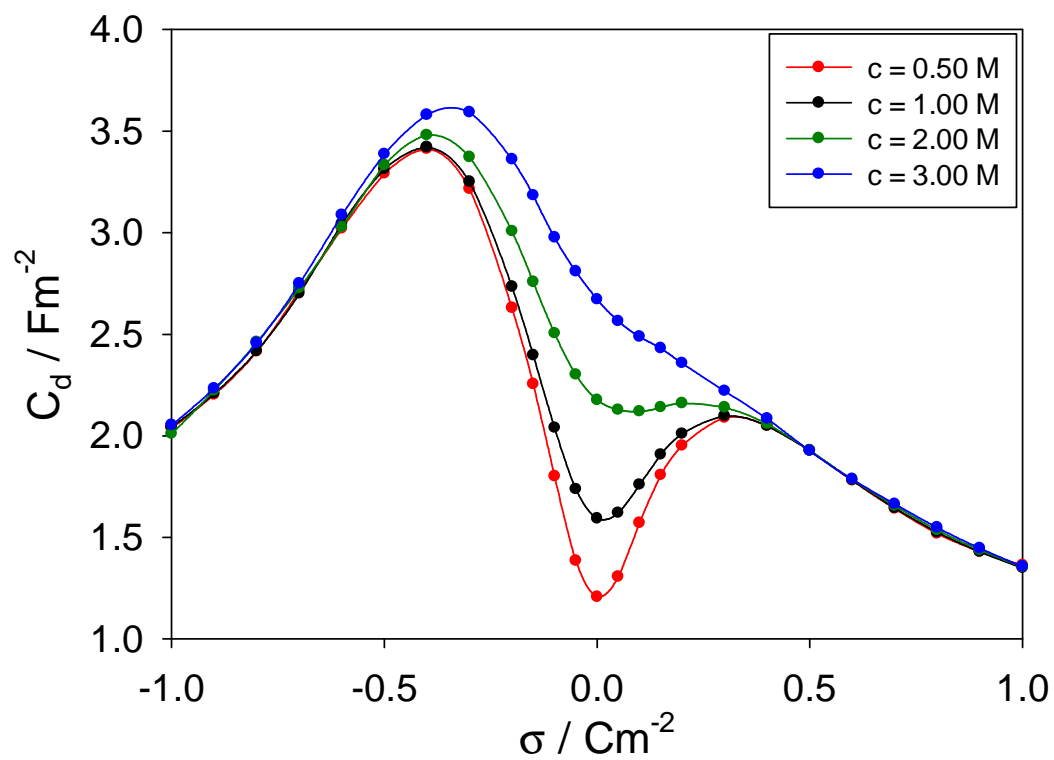
Kolejne trzy wykresy (rys. 86 - 88) pokazują, jak zmienia się elektryczna pojemność różniczkowa od ładunku elektrody przy czterech różnych wartościach stężenia elektrolitu: $c = 0,50, 1,00, 2,00, 3,00 \text{ M}$. Wraz ze wzrostem stężenia minimum krzywej pojemności różniczkowej w okolicy PZC przechodzi w maksimum. Dla przesunięcia ładunku $s_{+0}=d/16$ (rys. 86) asymetria krzywych jest słabo zauważalna. Przy największym przesunięciu ładunku $s_{+0}=7d/16$ (rys. 88) maksimum krzywej przy $c = 3,00 \text{ M}$ jest przesunięte w stronę ujemnych ładunków elektrody.



Rys. 86 Elektryczna pojemność różniczkowa dla różnych wartości stężenia elektrolitu przy przesunięciu ładunku $s_{+0} = d/16$



Rys. 87 Elektryczna pojemność różniczkowa dla różnych wartości stężenia elektrolitu przy przesunięciu ładunku $s_{+0} = d/4$



Rys. 88 Elektryczna pojemność różniczkowa dla różnych wartości stężenia elektrolitu przy przesunięciu ładunku $s_{+0} = 7d/16$

VI Podsumowanie

Celem mojej pracy było zbadanie właściwości fizykochemicznych i strukturalnych układów zbudowanych na bazie modelu hantli. Przeprowadzenie badań wymagało opracowania szeregu programów komputerowych. Są one oparte na metodzie Monte Carlo w zespołach kanonicznym i makrokanonicznym. Badania prowadzone były w trzech grupach tematycznych.

1. Elektrolit w układzie homogenicznym

Obliczone zostały współczynniki aktywności, średnia energia potencjalna, pojemność cieplna przy stałej objętości oraz funkcje rozkładu radialnego. Symulacje przeprowadziłam dla elektrolitu o liczbach ładunkowych $+1:-1$ w zakresie stężeń od 0,01 M do 3,24 M. Stwierdziłam, że przyłączenie sztywnej kuli do sferycznego kationu (utworzenie hantli) zwiększa wartość indywidualnego współczynnika aktywności. Z kolei rozdzielanie kul tworzących hantle zasadniczo nie ma wpływu na wartości współczynnika aktywności anionu. Wartości energii potencjalnej i pojemności cieplnej dla modeli hantli oraz RPM+SPM są zbliżone.

2. Granica faz sztywna ściana | hantle pozbawione ładunku

Obliczyłam, funkcje rozkładu singletowego, funkcje orientacji oraz współczynniki aktywności dla różnych średnic kul hantli przy gęstościach zredukowanych 0,01, 0,10 i 0,30. Założyłam, że średnica jednej z kul była stała i wynosiła 425 pm, a druga zmieniała się w zakresie od 170 pm do 1700 pm. Zauważyłam, że współczynnik aktywności, potrzebny do dalszych obliczeń, przy stałej gęstości zredukowanej osiąga wartość największą, gdy średnice kul hantli są równe. Wartość kontaktowa funkcji rozkładu

singletowego dla niskich gęstości zredukowanych jest bliska 0,5. Jest to związane z niższą entropią hantli na granicy faz niż w fazie objętościowej, co jest spowodowane hamowaną rotacją hantli w pobliżu ściany. Funkcje rozkładu singletowego oraz funkcje orientacji wskazują na przewagę orientacji prostopadłych w pobliżu ściany przy niskich gęstościach liczbowych. Wraz ze wzrostem gęstości orientacja równoległa staje się orientacją preferowaną. Efekt entropowy przestaje mieć znaczenie i rośnie stężenie hantli w obszarze granicznym. Dla tej samej gęstości zredukowanej, zwiększenie średnicy jednej z kul zmniejsza wartość kontaktową funkcji rozkładu singletowego kuli drugiej. Gdy średnica jednej z kul hantli dąży do zera, hantle mogą przyjmować dowolną orientację.

3. Granica faz elektroda | elektrolit zawierający hantle o ładunku dodatnim

Obliczyłam współczynniki aktywności, funkcje rozkładu singletowego, funkcje orientacji średniej, średni potencjał elektrostatyczny oraz pojemność różniczkową PWE. Przeprowadziłam symulacje komputerowe dla

- symetrycznego elektrolitu o liczbach ładunkowych +1:-1 i równych średnicach cząsteczek w zakresie stężeń od 0,01 M do 2,00 M
- elektrolitu o liczbach ładunkowych +2:-1, -1:+2 i +2:-2 w zakresie stężeń od 0,10 M do 2,00 M
- elektrolitu o asymetrycznych średnicach kul hantli dla średnicy kuli pozbawionej ładunku w zakresie od 0 do 680 pm przy stężeniu 1,00 M i liczbach ładunkowych +1:-1
- elektrolitu, w którym kule tworzące hantle ulegają fuzji, określonej za pomocą parametru α równego 0,25, 0,05 i 0,75 przy stężeniu 1,00 M i liczbach ładunkowych +1:-1
- elektrolitu o asymetrycznie umieszczonym ładunku w sferycznym kationie dla trzech wartości przesunięcia ładunku względem środka kuli: $d/16$, $d/4$ i $7d/16$ przy stężeniach 0,50, 1,00, 2,00, 3,00 M i liczbach ładunkowych +1:-1.

Stwierdziłam, że przy małych ładunkach elektrody hantle mogą przybierać zarówno prostopadłą, jak i równoległą orientację. Przy dużych ujemnych ładunkach elektrody dominuje orientacja prostopadła z neutralnym ogonem skierowanym w stronę elektrolitu. Ogony hantli wypychają aniony z obszaru drugiej warstwy przyelektrodowej, w którym spadek potencjału zbliżony jest do liniowego. Krzywa pojemności różniczkowej PWE w funkcji ładunku powierzchniowego elektrody przyjmuje niższe wartości w obszarze

adsorpcji hantli z powodu obecności w hantli sztywnej kuli pozbawionej ładunku. Przy niskich stężeniach elektrolitu krzywa pojemności różniczkowej przyjmuje kształt zniekształconego garbu wielbłąda z minimum położonym w pobliżu zerowego ładunku elektrody. Ze wzrostem stężenia minimum przekształca się w maksimum. Jony o większych ładunkach dają efekt inwersji ładunku i powodują wzrost pojemności elektrycznej.

Wzrost średnicy ogona hamuje rotację hantli przy powierzchni elektrody, stabilizuje jej prostopadłą orientację oraz obniża pojemność różniczkową do tego stopnia, że zanika maksimum położone przy ujemnych ładunkach elektrody. Krzywa posiadająca dwa maksima przyjmuje kształt z jednym maksimum.

Fuzja kul tworzących hantle prowadzi do stopniowego zaniku preferencji orientacyjnej. Wraz ze wzrostem fuzji rośnie elektryczna pojemność różniczkowa. Najmniejszy wzrost pojemności obserwowany jest dla małych stopni fuzji.

Krzywe rozkładu niecentrycznie umieszczonego w kuli ładunku dodatniego posiadają zaokrąglone maksimum. Ze wzrostem przesunięcia ładunku maksimum zmniejsza się i przesuwa w kierunku powierzchni elektrody. Wartość odległości kontaktowej maleje. Przesunięcie ładunku względem środka kuli zwiększa pojemność różniczkową oraz asymetrię krzywych.

Wiele jonów, zwłaszcza organicznych, ma kształt bardziej złożony niż zakładają to modele PM i RPM. Hantle doskonale nadają się do modelowania takich jonów. Możliwość dalszej modyfikacji modelu hantli poprzez zwiększenie liczby neutralnych kul przylegających do kationu, zmianę ich wielkości lub kształtu na elipsoidalny otwiera nowe perspektywy badań teoretycznych podwójnej warstwy elektrycznej opartych na technice molekularnych symulacji komputerowych.

VII Streszczenie rozprawy w języku angielskim

Thermodynamic and structural properties of linear molecules and linear ions modelled by a dumbbell model in homogeneous and heterogeneous systems are investigated by means of the Monte Carlo simulations in canonical and grand canonical ensembles. The dumbbells are composed of two tangentially tethered hard spheres. An uncharged dumbbell is more advanced model of a chemical molecule than a hard sphere. This model is appropriate for simple diatomic gases like H₂, O₂, N₂. A dumbbell with an immersed point electric dipole moment represents small polar molecules like HCl, HBr etc., while that with the electric charge can represent the OH⁻ ion, ionic surfactants or ionic liquids. In more realistic model, the diameters of joined hard spheres are different. In the model of linear ions, one of the hard spheres has a positive point charge while the second is neutral. The counter-ions are modelled by hard spheres with the negative point charge. The ions are immersed in the continuous dielectric medium of the relative permittivity $\epsilon_r = 78.5$.

The homogeneous system is considered as an electrolyte, wherein one of the ions is the positively charged dumbbell. Distribution of the dumbbells is described by the radial distribution function $g(r)$. The concentration dependence of activity coefficient, average potential energy, and heat capacity at constant volume is discussed. The results are compared with those for two congruous models of an electrolyte: (i) primitive model (the volume of the cation is equal to the volume of the charged dumbbell), and (ii) restricted primitive model with solvent primitive model (the hard spheres of the charged dumbbell are detached).

For the heterogeneous system two cases are considered:

1. uncharged model, consisting of a planar hard wall and dumbbells.
2. charged model, composed of a non-polarisable planar electrode bordering with the electrolyte containing the positive charge dumbbells.

The structure of both heterogeneous systems is described by the singlet distribution function $g(x)$. The angular orientation function is given by the average value of $\cos \theta$, where θ is the angle between the normal to the surface and the straight line defined by the centres of hard spheres making a dumbbell. The influence of diameter and concentration of tethered hard spheres is analyzed. In the studies of the charged model, the comprehensive analysis of properties of the electrical double layer is reported for a series of electrolyte concentrations at room temperature and varying electrode surface charge density. Monovalent, divalent and asymmetric valences electrolytes based on the dumbbell model were tested. Also the model with a fusion of spheres forming a dumbbell and the model of the off-centre charge in the sphere were considered. The interfacial properties of an electric double layer are described by electrostatic potential, ψ , and the differential capacitance, C_d .

For uncharged model at low density the contact value of the $g(x)$ function is 0.5. This value depends on the diameter of the second hard sphere of a dumbbell. The contact value of the $\langle \cos \theta \rangle$ function is also 0.5. These results show that when one of the tethered hard spheres is at a contact distance, the number of configurations that the second one can take is reduced to a half of those available for the second sphere when the first one is far from the wall. It is a consequence of the hindered rotation of dumbbells near the wall. When the distance from the wall increases, the number of available configurations also increases, which results in a decrease in the value of angular function to zero and an increase in $g(x)$ to one. At longer distances, where all the configurations are available, $\langle \cos \theta \rangle = 0$ and $g = 1$.

In the charged system the dominance of the perpendicular configurations of the dumbbells occurs, which is confirmed by the $g(x)$ and the $\langle \cos \theta \rangle$ functions. Different shape of cations and anions leads to asymmetry in the structure near the electrode when its charge is negative and also yields asymmetry in the differential capacitance curve plotted as a function of the electrode charge density. The differential capacitance evolves from being distorted bactrian camel-shaped (a minimum flanked by a maximum on either side) at low electrolyte concentrations to being bell-like (a single broad maximum) at higher concentrations.

Bibliografia

- [1] Stojek Z., „*Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications*”, edited by F. Scholz (Springer), Heidelberg (2002), 3-9.
- [2] Atkins P. W., „*Chemia fizyczna*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007, 846-847.
- [3] Gromelski S., Brezesinski G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004), 5551-5556.
- [4] Winter M., Brodd R. J., *Chem. Rev.*, **104** (2004), 4245-4269.
- [5] Helmholtz H., *Ann. Physik*, **7** (1879), 337-382.
- [6] Gouy M., *J. de Phys.*, **9** (1910), 457-468.
- [7] Chapman D. L., *Philos. Mag.*, **25** (1913), 475-481.
- [8] Stern O., *Zeit. Elektrochem.*, **30** (1924), 508-516.
- [9] Di Caprio D., Borkowska Z., Stafiej J., *J. Electroanal. Chem.*, **540** (2003), 17-23.
- [10] Henderson D., Lamperski S., Jin Z., Wu J., *J. Phys. Chem. B*, **155** (2011), 12911-12914.
- [11] Henderson D., Wu J., *J. Phys. Chem. B*, **116** (2012), 2520-2525.
- [12] Henderson D., *Hung. J. Ind. Chem.*, 43 (2015), 55-66.
- [13] Lamperski S, Outhwaite C. W., Bhuiyan L. B., *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009), 8925-8929.
- [14] Fedorov M. V., Kornyshev A. A., *Electrochim. Acta*, **53** (2008), 6835-6840.
- [15] Fedorov M. V., Georgi N., Kornyshev A. A., *Electrochem. Commun.*, **12** (2010), 296-299.
- [16] Trulsson M., Algotsson J., Forsman J., Woodward C. E., *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** (2010), 1191-1195.
- [17] Kornyshev A. A., *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007), 5545-5557.
- [18] Loth M. S., Skinner B., Shklovskii B. I., *Phys. Rev. E*, **82** (2010), 056102: 1 -7.
- [19] Schmickler W., *J. Electroanal. Chem.*, **150** (1983), 19-24.
- [20] Torrie G. M., Valleau J. P., *J. Chem. Phys.*, **73** (1980), 5807-5816.
- [21] Pizio O., Sokołowski S., *J. Chem. Phys.*, **138** (2013), 204715: 1-12.
- [22] Outhwaite C. W., Bhuiyan L. B., Levine S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **76** (1980), 1388-1408.

- [23] Henderson D., Lamperski S., Outhwaite C. W., Bhuiyan L. B., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **75** (2010), 303-312.
- [24] Henderson D., Blum L., Smith W. R., *Chem. Phys. Lett.*, **63** (1979), 381-383.
- [25] Henderson D., Blum L., *J. Electroanal. Chem.*, **111** (1980), 217-222.
- [26] Boda D., Henderson D., Chan K-Y., *J. Chem. Phys.*, **110** (1999), 5346-5350.
- [27] Lamperski S., Kłos J., *J Chem Phys*, **129** (2008), 164503: 1-7.
- [28] Bešter M., Vlachy V., *J. Chem. Phys.*, **96** (1992), 7656-7665.
- [29] Lamperski S., Sosnowska J., Bhuiyan L. B., Henderson D., *J. Chem. Phys.*, **140** (2014), 014704: 1-4.
- [30] Kłos J., Lamperski S., *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010), 13329-13333.
- [31] Lamperski S., Bhuiyan L. B., *J. Electroanal. Chem.*, **540** (2003), 79-87.
- [32] Zhou S., Lamperski S., Zydorczak M., *J. Chem. Phys.*, **141** (2014), 064701: 1-13.
- [33] Grimson M. J., Rickayzen G., *Chem. Phys. Lett.*, **86** (1982), 71-75.
- [34] Tang Z., Scriven L. E., Davis H. T., *J. Chem. Phys.*, **97** (1992), 494-503.
- [35] Lamperski S., Outhwaite C. W., Bhuiyan L. B., *Mol. Phys.*, **87** (1996), 1049-1061.
- [36] Płuciennik M., Outhwaite C. W., Lamperski S., *Mol. Phys.*, **112** (2014), 165-172.
- [37] Outhwaite C. W., Lamperski S., *Condens. Matter. Phys.*, **4** (2001), 739-748.
- [38] Mark P., Nilsson L., *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001), 9954-9960.
- [39] Dyer K. M., Perkins J. S., Stell G., Pettitt B. M., *Mol. Phys.*, **107** (2009), 423-431.
- [40] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., Hermans J., „*Intermolecular Forces*”, edited by B. Pullman (Reidel), Dordrecht (1981), 331-342.
- [41] Bernal J. D., Fowler R. H., *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 515-548.
- [42] Stillinger F. H., Rahman A., *J. Chem. Phys.*, **60** (1974), 1545-1557.
- [43] Łajtar L., Penar J, Sokołowski S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.*, **83** (1987), 1405-1416.
- [44] Smith W. R., Nezbeda I., *Adv. Chem. Ser.*, **209** (1983), 235-279.
- [45] Sokołowski S., *J. Chem. Phys.*, **95** (1991), 7513-7517.
- [46] Padilla P., Pizio O., Trokhymchuk A., Vega C., *J. Phys. Chem. B.*, **102** (1998), 3012-3017.
- [47] Labík S., Malijevský A., Smith W. R., *J. Chem. Phys.*, **94** (1991), 2232-2237.
- [48] Yu Y-X, Wu J., *J. Chem. Phys.*, **117** (2002), 2368-2376.

- [49] Yethiraj A., Hall C. K., *J. Chem. Phys.*, **91** (1989), 4827-4837.
- [50] Yethiraj A., Hall C. K., *Macromolecules*, **23** (1990), 1865-1872.
- [51] Bryk P., MacDowell L. G., *J. Chem. Phys.*, **129** (2008), 104901: 1-9.
- [52] Woodward C. E., *J. Chem. Phys.*, **94** (1991), 3183-3191.
- [53] Woodward C. E., *J. Chem. Phys.*, **97** (1992), 695-702.
- [54] Marshall B. D., García-Cuéllar A. J., Chapman W. G., *J. Chem. Phys.*, **138** (2013), 204908: 1-12.
- [55] Henderson D., Jiang D., Jin Z., Wu J., *J. Phys. Chem. B.*, **116** (2012), 11356-11361.
- [56] Jiang D., Jin Z., Henderson D., Wu J., *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (2012), 1727-1731.
- [57] Henderson D., Lamperski S., Bhuiyan L. B., Wu J., *J. Chem. Phys.*, **138** (2013), 144704: 1-3.
- [58] Lockett V., Sedev R., Harmer S., Ralston J., Horne M., Rodopoulos T., *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008), 7486-7495.
- [59] Lin L., Wang Y., Yan J., Yuan Y., Xiang J., Mao B., *Electrochem. Commun.*, **5** (2003), 995-999.
- [60] Silva F., Gomes C., Figueiredo M., Costa R., Martins A., Pereira C. M., *J. Electroanal. Chem.*, **622** (2008), 153-160.
- [61] Gebbie M. A., Valtiner M., Banquy X., Fox E. T., Henderson W. A., Israelachvili J. N., *PNAS*, **110** (2013), 9674-9679.
- [62] Perkin S., Salanne M., Madden P, Lynden-Bell R., *PNAS*, **110** (2013), E4121.
- [63] Gebbie M. A., Valtiner M., Banquy X., Fox E. T., Henderson W. A., Israelachvili J. N., *PNAS*, **110** (2013), E4122.
- [64] Islam M. M., Alam M. T., Ohsaka T., *Phys. Chem. C*, **112** (2008), 16568-16574.
- [65] Georgi N., Kornyshev A. A., Fedorov M. V., *J. Electroanal. Chem.*, **649** (2010), 261-267.
- [66] Fedorov M. V., Kornyshev A. A., *Chem. Rev.*, **114** (2014), 2978-3036.
- [67] Kirchner K., Kirchner T., Ivaništšev V., Fedorov M. V., *Electrochim. Acta*, **110** (2013), 762-771.
- [68] Breitsprecher K., Košovan P., Holm C., *J. Phys. Condens. Matter*, **26** (2014), 284108: 1-12.
- [69] Breitsprecher K., Košovan P., Holm C., *J. Phys. Condens. Matter*, **26** (2014), 284114: 1-8.

- [70] Wu J., Jiang T., Jiang D., Zhehui J., Henderson D., *Soft Matter*, **7** (2011), 11222-11231.
- [71] Szparaga R., Woodward C. E., Forsman J., *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012), 15946-15951.
- [72] Carnie S. L., Torrie G. M., *Advances in Chemical Physics*, edited by I. Prigogine & S. A. Rice (Wiley), New York, **56** (1984), 176-179.
- [73] Stillinger F. H., Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **33** (1960), 1282-1290.
- [74] Allen M. P., Tildesley D. J., „*Computer Simulation of liquids*”, Oxford University Press, Oxford (1987), 23-32.
- [75] Frenkel D., Smit B., „*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*”, Academic Press, San Diego (1996), 74-77.
- [76] Allen M. P., Tildesley D. J., „*Computer Simulation of liquids*”, Oxford University Press, Oxford (1987), 78-82.
- [77] Heyes D. M., „*The liquid state. Applications of Molecular Simulation*”, John Wiley & Sons, Chichester (1988), 68-71.
- [78] Andersen H. C., *J. Chem. Phys.*, **72** (1980), 2384-2393.
- [79] Nosé S., *J. Chem. Phys.*, **81** (1984), 511-519.
- [80] Hoover W.G., *Phys. Rev. A*, **31** (1985), 1695-1697.
- [81] Heermann D. W., „*Podstawy symulacji komputerowych w fizyce*”, Wydawnictwo Naukowo–Techniczne, Warszawa 1997, 68-124.
- [82] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E., *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1087-1092.
- [83] Panagiotopoulos A. Z., *Mol. Phys.*, **61** (1987), 813-826.
- [84] Frenkel D., Smit B., „*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*”, Academic Press, San Diego (1996), 114-115.
- [85] Widom B., *J. Chem. Phys.*, **39** (1963), 2808-2812.
- [86] Lamperski S., *Mol. Simul.* **33**, **15** (2007), 1193-1198.
- [87] Malasics A., Gillespie D., Boda D., *J. Chem. Phys.*, **128** (2008), 124102: 1-6.
- [88] Sloth P., Sørensen T. S., *Chem. Phys. Lett.*, **143** (1988), 140-144.
- [89] Sloth P., Sørensen T. S., *Chem. Phys. Lett.*, **146** (1988), 452-455.
- [90] Sloth P., Sørensen T. S., *Chem. Phys. Lett.*, **173** (1990), 51-56.
- [91] Lamperski S., Płuciennik M., *Mol. Simul.*, **36** (2010), 111-117.

- [92] Lamperski S., Górnjak R., *Fluid Phase Equilibria*, **295** (2010), 255-263.
- [93] Outhwaite Ch. W., Molero M., Bhuiyan L. B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (1991), 3227-3230.
- [94] Malasics A., Boda D., *J. Chem. Phys.*, **132** (2010), 244103: 1-10.
- [95] Allen M. P., Tildesley D. J., „*Computer Simulation of liquids*”, Oxford University Press (1987), 201-203.
- [96] Allen M. P., Tildesley D. J., „*Computer Simulation of liquids*”, Oxford University Press (1987), 134.
- [97] Hill T. L., „*An Introduction to Statistical Thermodynamics*”, Dover Publications, Inc., New York (1986), 134.
- [98] Lamperski S., Zydor A., *Electrochim. Acta*, **52** (2007), 2429-2436
- [99] Lamperski S., **Kaja M.**, Henderson D., *Mol. Phys.*, **113** (2015), 997-1002.
- [100] Marechal M., Goetzke H.H., Härtel A., Löwen H., *J. Chem. Phys.*, **135** (2011), 234510: 1-13.
- [101] Henderson D., Quintana J., Sokołowski S., *J. Chem. Phys.*, **102** (1995), 4991-4995.
- [102] Boublík T., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **75** (2010), 289-302.
- [103] Lamperski S., **Kaja M.**, Bhuiyan L. B., Wu J., Henderson D., *J. Chem. Phys.*, **139** (2013), 054703: 1-7.
- [104] Bazant M. Z., Storey B. D., Kornyshev A. A., *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011), 046102: 1-4.
- [105] **Kaja M.**, Silvestre-Alcantara W., Lamperski S., Henderson D., Bhuiyan L. B., *Mol. Phys.*, **113** (2015), 1043-1052.
- [106] Silvestre-Alcantara W., Henderson D., Wu J., **Kaja M.**, Lamperski S., Bhuiyan L. B., *J. Colloid Interface Sci.*, 449 (2015), 175–179.
- [107] **Kaja M.**, Lamperski S., Silvestre-Alcantara W., Bhuiyan L. B., Henderson D., *Condens. Matter Phys.*, **19** (2016), 13804: 1–10.
- [108] Henderson D., Silvestre-Alcantara W., **Kaja M.**, Lamperski S., Wu J., Bhuiyan L. B. *J. Mol. Liq.* (2016), DOI: 10.1016/j.molliq.2016.08.051.
- [109] Chialvo A. A., Simonson J. M., *Condens. Matter Phys.*, **14** (2011), 33002: 1-10.
- [110] Jiménez-Ángeles F., Lozada-Cassou M., *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004), 7286-7296.
- [111] Silvestre-Alcantara W., **Kaja M.**, Henderson D., Lamperski S., Bhuiyan L. B., *Mol. Phys.* (2015), DOI: 10.1080/00268976.2015.1083132.