

Fluid határfelületek modellezése számítógépes szimulációval

JEDLOVSZKY Pál^{a,b,c,*}

^aEszterházy Károly Főiskola Kémiai, Borászati Kémiai és Borászati Tanszék, 3300 Eger, Leányka utca 6.

^bMTA Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoportja, 1111 Budapest, Szt. Gellért tér 4.

^cELTE Kémiai Intézet, 1117 Budapest, Pázmány P. sétány 1/a.

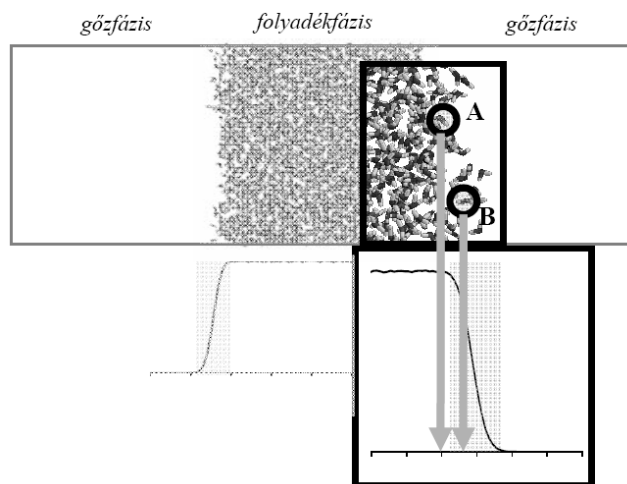
Bevezetés

Fluid fázisok közötti határfelületek molekuláris szintű szerkezetének vizsgálata az utóbbi húsz évben vált igen intenzívvé. Ennek egyik oka a két fázis határán elhelyezkedő molekulák szelektív vizsgálatára alkalmas kísérleti módszerek (nemlineáris spektroszkópiai módszerek, pl. összefrekvencia keltési vagy második felharmonikus keltési spektroszkópia, illetve röntgen- és neutronreflexiós módszerek) megjelenése volt. E kísérleti módszerek megjelenésével párhuzamosan zajlott a rutinszerűen elérhető számítógépek teljesítményének rohamos növekedése is, ami lehetővé tette egyre összetettebb rendszerek, így például fluid határfelületek szimulációs vizsgálatát is.

A kísérleti vizsgálatok nagyon jól kiegészíthetők számítógépes szimulációkkal, hiszen a szimulációk során a vizsgált anyag molekuláris szerkezetének atomi felbontású három dimenziós modelljét kapjuk, azaz olyan részletes betekintést nyerhetünk a vizsgált rendszer szerkezetébe, ami semmilyen kísérleti módszerrel nem elérhető. Másfelől a szimulációk során a minket érdeklő valódi rendszer helyett csak annak egy modelljét vizsgálhatjuk, a modell érvényességét viszont csak a kísérleti adatokkal való összevetés során tudjuk ellenőrizni. Az ilyen összehasonlítás azonban természetes módon megköveteli, hogy a szimuláció során ugyanazokat a molekulákat, esetünkben az éppen a két fázis határán elhelyezkedő részecskéket vizsgáljuk, amelyek a kísérleti jelet is adják.

A gyakorlatban leginkább elterjedt módszer szerint a határfelületet általában a rendszer egyes komponensei sűrűségének a felületre merőleges irányú profilja alapján definiálják. Az ilyen eljárásokban azokat molekulákat tekintik határfelületnek, melyek a két fázis közötti átmeneti sűrűségű rétegben találhatóak. Ez a megoldás azonban, bár egyszerűsége miatt célszerűnek tűnik, rendszeres hibával terhelt, mivel nem veszi figyelembe a felület kapilláris hullámok által okozott molekuláris szintű érdességét. A rendszeres hiba abból ered, hogy vannak olyan molekulák, melyeket minden oldalról a saját fázisuk molekulái vesznek körül, de az átmeneti sűrűségű régióban találhatóak, azaz a sűrűségprofilok alapján tévesen határfelületnek azonosíthatóak, miközben valójában nem a két fázis határán tartózkodnak. Ugyanakkor találhatunk olyan molekulákat is, melyek az átmeneti sűrűségű régió kívül esnek, azonban közvetlenül érintkeznek a másik fázissal is, így valójában határfelületnek tekintendők. A határfelület sűrűségprofilok alapján történő definíciója okozta rendszeres hiba forrásait szemlélteti az 1. ábra a víz folyadék-gőz határfelület példáján.

*E-mail: pali@chem.elte.hu

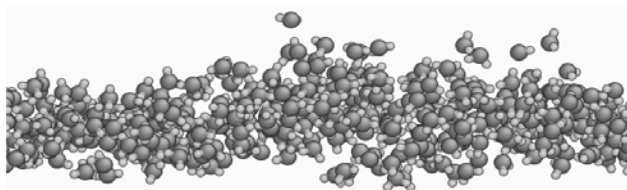


1. Ábra. A határfelület sűrűségprofilok alapján történő definíciója okozta rendszeres hiba. A módszer a két fázis határán elhelyezkedő A jelű vízmolekulát tévesen tömbfázisbelinek, míg a más vízmolekulákkal teljesen körbevett B jelű vízmolekulát tévesen határfelületnek azonosítja.

Noha a fenti rendszeres hibát az irodalomban található tanulmányok zömében egyszerűen figyelmen kívül hagyják, a kapilláris hullámok okozta problémát már a fluid határfelületek legelső szimulációs vizsgálataiban felismerték. A hiba kiküszöbölésére Linse¹ és Benjamin² azt javasolták, hogy a szimulációs dobozt osszuk a felület normálisával párhuzamos szeletekre, és ezekben a szeletekben külön-külön határozzuk meg a határfelület helyét a szeletbeli sűrűségprofilok alapján. A módszer hátránya az, hogy az így megtalált valódi (*intrinsic*) felület erősen függ a szeletek számától. A probléma egy lehetséges megoldása a molekulák levetítése a határfelület makroszkopikus síkjára, és a vetületek Voronoi mozaikjának meghatározása.³ Az eredeti módszert nemrégiben Jorge és Cordeiro fejlesztették tovább, meghatározva a felület konvergenciájához szükséges szeletek számát.⁴ Chowdhary és Ladanyi a másik fázis molekuláitól való távolság alapján azonosította a valóban határfelületi molekulákat.⁵ E módszer nyilvánvalóan csak folyadék-folyadék határfelületek vizsgálatára alkalmas, nemrégiben javasolt, kiterjesztett változata azonban a többi hasonló módszerrel egyenértékűnek bizonyult.⁶ Chacón és Tarazona másképpen közelítette meg a problémát. Az általuk javasolt *Intrinsic Sampling Method* (ISM) nevű módszer során a valódi határfelületet mint a legkülső atomokon átmenő minimális nagyságú felületet határozták meg.^{7,8} Mivel a módszer egy önkonzisztens iterációs algoritmuson alapul, így természetes módon képes megtalálni az összes valóban határfelületi molekulát. Ez az önkonzisztensség

azonban egyúttal meglehetősen számításgényessé is teszi a módszert. Nemrégiben Wilard és Chandler javasoltak egy valódi határfelület felderítésére szolgáló módszert, mely a többi módszertől eltérően nem feltételezi, hogy a makroszkopikus határfelület sík, és így alkalmas különböző szabálytalan alakú határfelületek (pl. vízben oldott fehérjék felszíne) feltérképezésére is.⁹

A közelmúltban kutatócsoportunk is javaslatot tett egy a valóban határfelületi molekulák azonosítására szolgáló módszerre.¹⁰ Az angol *Identification of the Truly Interfacial Molecules* elnevezés alapján ITIM-nek rövidített módszer lényege, hogy a valóban határfelületi molekulákat egy gömb alakú próbagömb segítségével találjuk meg. A próbagömböt a határfelület makroszkopikus síkjára merőleges, rácsszerűen elrendezett tesztvonalak mentén mozgatjuk az ellenkező fázis belsejéből a határfelület felé. Amikor a próbagömb megérinti a vizsgált fázis első molekuláját akkor megáll, a megérintett molekulát pedig határfelületiként azonosítjuk. Miután a próbagömböt mindegyik tesztvonal mentén elmozgattuk, megkapjuk a valóban határfelületi molekulák teljes listáját. A módszer további előnye, hogy a felületiként azonosított molekulák figyelmen kívül hagyásával és az eljárás megismétlésével azonosíthatjuk a felület alatti második réteget, illetve további ismétlésekkel a további soron következő molekuláris rétegeket alkotó részecskéket is. A 2. ábra mutatja víz folyadék-gőz határfelületén az első illetve második rétegbelieként azonosított molekulákat egy szimulációs pillanatfelvételen. Az ITIM módszer a többi hasonló módszerrel összevetve a számításgény és a pontosságát tekintetében is igen hatékonyan mondható.⁶ A módszert a közelmúltban sikeresen alkalmaztuk különböző tiszta rendszerek (víz,¹⁰ metanol,¹¹ dimetil szulfoxid¹²) illetve vizes oldatok (metanol,^{11,13} acetonitril,¹⁴ dimetil szulfoxid¹⁵) folyadék-gőz határfelületeinek, illetve különböző víz-szerves (széntetraklorid,¹⁶ diklórometán,¹⁷ diklóretán¹⁸) folyadék-folyadék határfelületeknek a számítógépes szimulációs vizsgálatára.



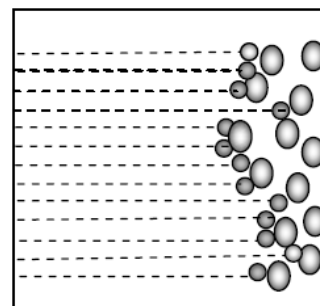
2. Ábra. Víz folyadék-gőz határfelületén a folyadékfázis első (piros) illetve második (kék) rétegét alkotó molekulák az ITIM módszerrel azonosítva.

2. Az ITIM módszer gyakorlati kérdései

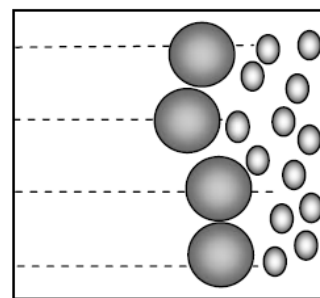
Amint már említettük, az ITIM analízis során a felületi molekulákat egy, a határfelület makroszkopikus síkjára merőleges tesztvonalak mentén mozgatott próbagömb segítségével azonosítjuk. Azokat a molekulákat tekintjük határfelületinek, amelyek valamely tesztvonal mentén képesek a próbagömböt megállítani. Ahhoz azonban, hogy a módszerrel fizikailag értelmes eredményeket kapjunk, több technikai kérdést is tisztázni kell.

Az első ilyen kérdés a próbagömb R sugarának a megválasztása. Nyilvánvaló, hogy R értéke a módszer

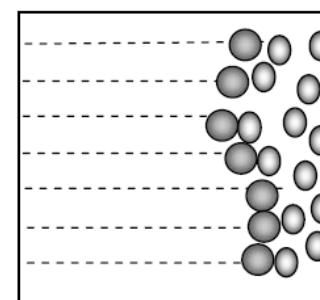
egy szabad paramétere, és a határfelületiként azonosított molekulák listája érzékenyen függ e paraméter értékétől. Ha a próbagömb túl kicsi, akkor egyes tesztvonalak mentén a valóban felületi molekulák között "beesve" tömbfázisú részecskével is ütközhet, melyeket így tévesen határfelületiként azonosítanánk. A másik végletet a túl nagy próbagömb használata jelentené. Ekkor a próbagömbünk nem fér hozzá a felületi réteg mélyebb részein fekvő molekulákhoz, amelyeket így tévesen tömbfázisbelinek azonosíthatunk. A határfelületiként azonosított molekulák listájának függését a próbagömb sugarától a 3. ábra szemlélteti.



A



B



C

3. Ábra. A próbagömb méretének hatása a felületiként azonosított molekulák listájára. Az A esetben a próbagömb sugara túl kicsi, a B esetben túl nagy, a C esetben pedig közel optimális.

A probléma megválaszolása előtt le kell szögeznünk, hogy a valóban felületi molekulák azonosítására szolgáló módszerek mindegyike természetesen tartalmaz egy, a próbagömbünk sugarával analóg szabad paramétert.⁶ Intuitíve nyilvánvalónak látszik az is, hogy a szabad paraméterünk megválasztása nem teljesen esetleges, hanem történhet valamilyen fizikailag indokolható, értelmes módon is. Esetünkben az felel meg a fizikailag értelmes választás

kritériumának, ha a próbagömbünk mérete a vizsgálandó fázis atomjainak a nagyságrendjébe esik. Víz folyadék-gőz határfelületének vizsgálata során megmutattuk, hogy a határfelületiként azonosított molekulák listája 2 Å-nél nagyobb sugarú próbagömb esetén csak gyengén függ a próbagömb sugarától,¹⁰ azaz a sugár fizikailag értelmes választása ezen érték körül van.

A próbagömb optimális sugarának ennél pontosabb megválasztására a következő módszer alkalmazható.⁶ Ha a határfelületünk makroszkopikusan sík, akkor a valóban felületi molekulák helye a felület normálisa mentén egy Gauss görbe szerint oszlik el. A próbagömb sugara tehát akkor optimális, ha a vele felületiként azonosított molekuláknak a felület normálisa mentén vett sűrűségprofilja a lehető legjobban közelíthető Gauss eloszlással. Azt is megmutattuk, hogy az így választott próbagömb átmérője jó közelítéssel megegyezik a fázist alkotó molekulák párkorrelációs függvénye első maximumának a helyével.⁶

Hasonlóan lényeges kérdés az alkalmazott tesztvonalak száma, vagy rácsszerűen elrendezett tesztvonalak használata esetén két szomszédos tesztvonal távolsága. Azonban noha a túl kevés tesztvonal használata nyilvánvalóan egyes valóban határfelületi molekulák kihagyásához, és így tömbfázisúként való téves azonosításához vezet, a túl sok tesztvonal nem okoz hibát a molekulák azonosításában, csak a számítás idejét növeli meg indokolatlanul. A tesztvonalak számának optimális megválasztása tehát a pontosság és a számításigény szempontjai közötti kompromisszum eredménye. A kérdés részletes vizsgálata során megmutattuk, hogy mind víz, mind széntetraklorid folyadékfázisának vizsgálatakor a négyzetrácsban egymástól 0.5 Å távolságra elhelyezett tesztvonalak használata közel van az optimálishoz.⁶

Annak eldöntéséhez, hogy a próbagömbünk mikor érint meg egy, a vizsgált fázishoz tartozó molekulát, a próbagömb mellett a molekulát alkotó atomok sugarait is meg kell adnunk. Az atomok sugarainak fizikailag értelmes megválasztása többféle módon is történhet. Tekintettel arra, hogy számítógépes szimulációk során a vizsgálandó rendszer helyett annak mindig csak egy alkalmasan választott modelljével dolgozunk, a gyakorlatban elterjedt választás is e modellekhez kötődik: az atomok átmérőjének Lennard-Jones távolság paraméterüket szokás tekinteni.¹⁰

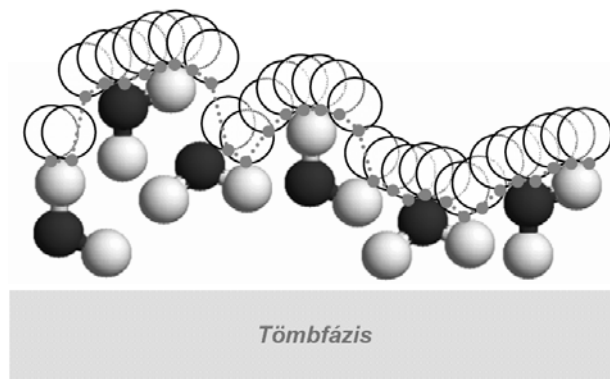
3. Az ITIM módszer lehetséges alkalmazásai

3.1. A felület érdességének jellemzése

Az ITIM módszer nem csak a valóban határfelületi molekulák teljes listáját szolgáltatja, hanem a vizsgált fázis geometriai burkolófelületét is képes diszkrét pontok sokaságával becsülni. E pontok a próbagömb és az egyes tesztvonalak metszéspontjaiként kaphatók meg abban a helyzetben ahol a próbagömb az adott tesztvonal mentén már megállt. (Természetesen a próbagömb és az adott tesztvonal két lehetséges metszéspontja közül mindig a vizsgált fázishoz közelebb esőt vesszük figyelembe.) A fentieket a 4. ábra szemlélteti.

Azonban a felület érdességének jellemzése még a fázis geometriai burkolófelületének az ismeretében sem magától

értetődő feladat. Nyilvánvaló, hogy hullámos felületek esetén az ilyen jellemzés egyetlen számmal nem oldható meg, ehhez legalább egy amplitúdó jellegű és egy frekvencia jellegű paraméter szükséges.



4. Ábra. A vizsgált fázis geometriai burkolófelületének közelítése diszkrét pontok sokaságával ITIM analízis alapján. A felületet reprezentáló pontokat kék színnel jelöltük.

E paraméter pár meghatározására a következő módszert javasoltuk.¹³ Tekintsük a felület két, egymástól adott l laterális (azaz a felület síkjában vett) távolságra lévő pontjának átlagos d normális (azaz a felületre merőleges irányú) távolságát. A $d(l)$ függvény, mely egy kezdeti, lineárisan emelkedő szakasz után fokozatosan tart egy állandó értékhez, jól közelíthető a

$$d = \frac{a\xi l}{a + \xi l} \quad (1)$$

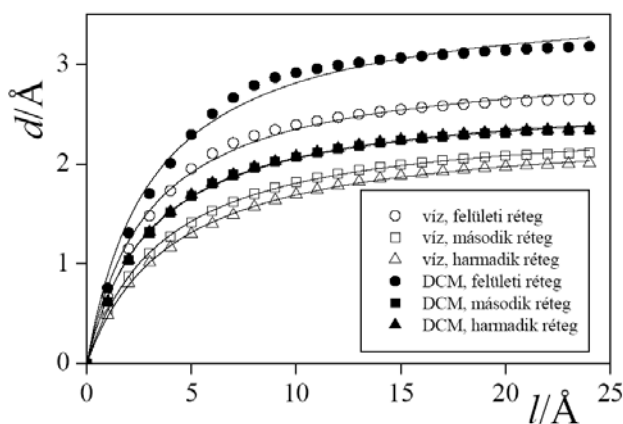
függvénnyel. A függvény kezdeti meredekségét jellemző ξ , illetve a nagy laterális távolságokhoz tartozó konstans értéket jelentő a paraméterek jellemezhetik a felület molekuláris szintű érdességének frekvenciáját illetve amplitúdóját. A fentieket a víz-diklórmetán folyadék-folyadék határfelület mindkét oldalának első három molekuláris rétegeire számított $d(l)$ érdességi görbéjével¹⁷ illusztráljuk az 5. ábrán.

3.2. A valóban határfelületi molekulák sűrűségprofilja

A valóban határfelületi molekulák pontos listájának ismeretében kiszámítható ezen molekuláknak a felület normálisa mentén vett sűrűségprofilja is. Mivel az ITIM módszer alkalmas a felület alatti további molekuláris rétegeket alkotó részecskék azonosítására is, így a sűrűségprofil e további rétegekre is kiszámítható, amint azt a 6. ábra szemlélteti a víz folyadék-gőz határfelületének¹⁰ példáján. Amint a 6. ábráról jól látható, a valóban határfelületi molekulák eloszlása mélyen benyúlik az állandó, tömbfázisú vízre jellemző sűrűségű tartományba, míg a második réteg molekulái jelentős számban esnek az átmeneti sűrűségű régióba. Mindez jól szemlélteti a határfelület hagyományos, pusztán az átlagos sűrűségek változása alapján történő definíciója által okozott rendszeres hiba súlyosságát.

Amint azt a korábbiakban már említettük, az egyes rétegeket alkotó molekulák sűrűségprofilja a makroszkopikus felület normálisa mentén Gauss eloszlást követ. Az egyes Gauss görbék félértékessége az egyes molekuláris rétegek vastagságát, míg az egymást követő rétegekhez tartozó Gauss görbék csúcsainak helyzete közötti különbség

a rétegek átlagos távolságát jellemezheti. Különösen érdekes folyadék-folyadék határfelületek esetén a két fázis felületi rétegeihez tartozó Gauss görbék csúcseinak távolsága, mely a határfelület szélességét jellemző érték.

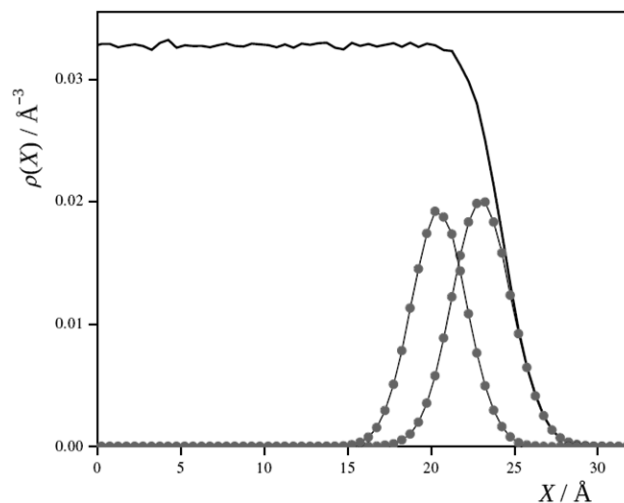


5. Ábra. Víz-diklórometán (DCM) folyadék-folyadék határfelületen a vízmolekulák (üres szimbólumok) és a DCM molekulák (tele szimbólumok) felület alatti első (kör), második (négyzet) és harmadik (háromszög) rétegeinek érdességi görbéi. A folytonos vonalak az 1. egyenlet alapján illesztett függvényeket jelölik.

Különböző fluid határfelületek vizsgálata során e tekintetben a következő általános megállapításokhoz jutottunk.¹⁸ Folyadék fázisokban az egyes rétegek nagyjából azonos távolságra követik egymást, ami a folyadék molekuláinak szoros, térkitöltő elhelyezkedésére utal. A valóban határfelületi molekulák rétege valamelyest szélesebb mint a többi molekuláris réteg, míg a felületet követő rétegek szélessége már nem változik a felülettől távolodva. Ennek oka az, hogy a felületi molekuláknak a felület irányában több hely áll a rendelkezésére mint akkor, ha egy adott molekuláris réteget a saját molekulák újabb rétege követ. Ez a jelenség folyadék-gőz határfelületek esetén nem szorul magyarázatra (hiszen a felületi molekuláknak a gőzfázis felől nincsenek közvetlen szomszédjaik), folyadék-folyadék határfelületek esetén viszont arra utal, hogy a két fázis molekulái a határfelületen nem szorosan illeszkednek egymáshoz. Nem meglepő módon ez az illeszkedés víz-apoláros határfelületeken az apoláros fázis csökkenő dielektromos állandójával egyre kevésbé lesz szoros.¹⁸ Ugyanakkor az apoláros fázis csökkenő dielektromos állandója a felületi vízmolekulák rétegeinek egyre kompaktabbá válásához is vezet, hiszen polárosabb közegbe mélyebben tudnak a felületi vízmolekulák behatolni.

A fenti eredmények ismét illusztrálhatják a valóban határfelületi molekulák azonosításának jelentőségét, és a határfelület pusztán átlagos sűrűségek alapján történő definíciója által okozott hibákból eredő téves következtetéseket. Nemrégiben Hore és munkatársai ugyanis az átmeneti sűrűségű tartomány vastagságának vizsgálata alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a víz-apoláros határfelületek az apoláros fázis növekvő dielektromos állandójával egyre szélesebbé válnak.¹⁹ Az átmeneti sűrűségű tartomány vastagságát azonban egyszerre határozza meg a két fázis határfelületi molekulái alkotta réteg szélessége és e két réteg távolsága, melyek az apoláros fázis dielektromos állandójának változására egymással ellentétes módon reagálnak. A határfelület szélességét jellemző utóbbi

érték pedig, amint fentebb láttuk, Hore és munkatársai következtetésével ellentétben az apoláros fázis növekvő dielektromos állandójával nem nő, hanem csökken.



6. Ábra. A vízmolekulák darabszám sűrűség profilja a folyadék-gőz határfelület normálisa mentén. A valóban határfelületi, illetve a felület alatti második réteget alkotó molekulák profilját piros illetve kék körök jelölik.

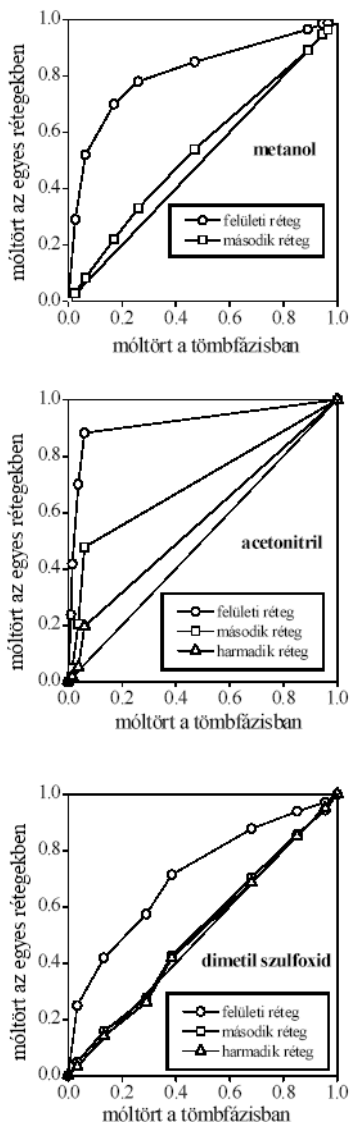
3.3. Adszorpció

Elegy fázisok határfelületeinek vizsgálata során az ITIM módszer alkalmazása lehetőséget nyújt az egyes komponensek adszorpciójának egyszerű vizsgálatára is. Ennek során többek között megválaszolhatjuk azt a kérdést is, hogy hány molekuláris rétegre terjed ki az esetleges adszorpció. Ehhez elég összehasonlítani az egyes komponensek móltörtjét a valóban határfelületi molekulák rétegében, illetve a következő molekuláris rétegekben az adott komponens tömbfázisbeli móltörtjével. Az ITIM módszer alkalmazását adszorpció jelenségek vizsgálatában a 7. ábra szemlélteti, bemutatva metanol,¹¹ acetonitril¹⁴ illetve dimetil szulfoxid¹⁵ vizes oldataiban az oldott molekula móltörtjének a változását a felületi, valamint az azt követő molekuláris rétegekben a tömbfázisbeli móltört függvényében. Látható, hogy noha mindhárom molekula hajlamos az adszorpcióra, ez az adszorpció metanol és dimetil szulfoxid esetén szigorúan az első molekuláris rétegre korlátozódik, míg az acetonitril a következő molekuláris rétegekben is feldúsul, adszorpciója legalább három molekuláris rétegre kiterjed. A kapott kvalitatív kép jól egyezik a közelmúltban víz-metanol²⁰ illetve víz-acetonitril²¹ elegyeken végzett összegfrekvencia keltési spektroszkópiai mérések eredményeivel.

3.4. Felületi orientáció

Mivel a felületi molekulák orientációs preferenciáinak rendszeres hibától mentes vizsgálatához szintén elengedhetetlen a felületi molekulák listájának pontos ismerete, így az ITIM módszer e kérdés vizsgálatában is nagy jelentőségű lehet. Mivel egy (merekv) molekulának egy adott külső térirányhoz viszonyított orientációját általában csak két változó együttesével írhatjuk le, így a felületi molekulák orientációs statisztikájának teljes leírásához két független orientációs változó együttes eloszlásának a kiszámítására van szükség.^{22,23} Korábbi munkánk során

azt is megmutattuk, hogy a felület normálisának az egyes molekulákhoz rögzített lokális koordináta-rendszerben felvett ϑ és φ szög polárkoordinátái e célnak megfelelő orientációs változók.^{22,23} A $\cos\vartheta$ és φ változók együttes eloszlásai által adott orientációs térképek minden egyes pontja megfelel egy-egy lehetséges orientációnak, és a molekulák felülettel korrelálatlan orientációja egyenletes eloszlású orientációs térképet eredményez.

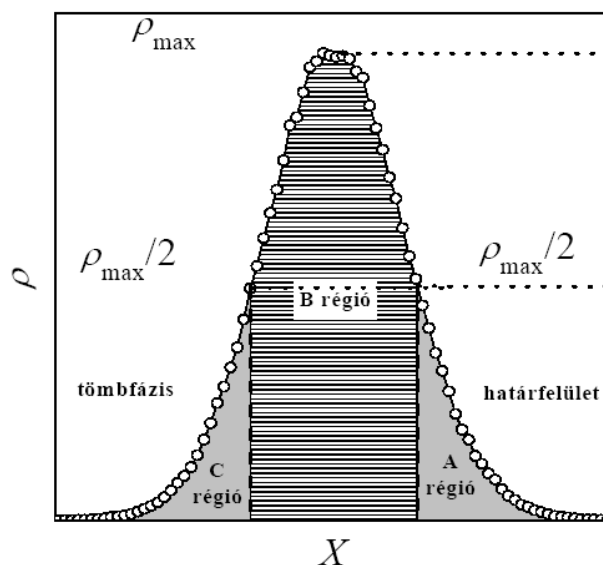


7. **Ábra.** A metanol (fent), acetonitril (középen), illetve dimetil szulfoxid (lent) móltörtjének változása a valóban határfelületi molekulák rétegében (körök), valamint az ezt követő második (négyzetek) és harmadik (háromszögek) molekuláris rétegben a tömbfázisbeli móltörtjük függvényében. A folytonos egyenesek a tömbfázisbeli móltört értékét mint referenciaértéket szemléltetik.

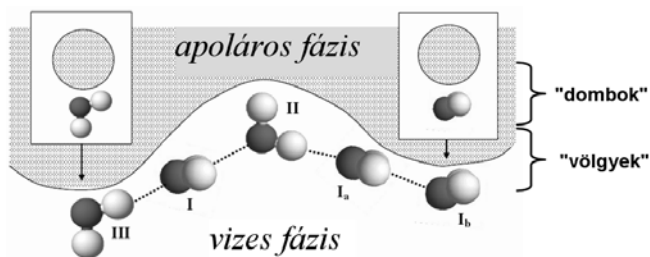
Annak érdekében, hogy a molekulák orientációjának a határfelület lokális görbületétől való függését is figyelembe tudjuk venni, a felületi réteget a sűrűségprofilja alapján három régióra osztottuk. A B régió azt a tartományt fedi le a makroszkopikus határfelület normálisá mentén, ahol a felületi réteg sűrűsége nagyobb a maximális érték felénél, míg az A és C régió ettől a határfelület illetve a

tömbfázis belseje felé esik. Ilymódon az A réteg tipikusan a molekulárisan érdes határfelület "dombjait", azaz a lokálisan konvex görbületű részeit, míg a C régió a lokálisan konkáv görbületű felületdarabokat ("völgyek") fedi le. A felületi réteg ily módon történő régiókra bontását a 8. ábra szemlélteti.

Víz különböző apoláros fázisokkal alkotott határfelületeinek vizsgálata során arra az eredményre jutottunk,^{10,16} hogy a vízmolekuláknak a teljes határfelületi rétegben preferált, a felület makroszkopikus síkjával párhuzamosan fekvő (I-gyel jelölt) orientációja mellett egy-egy további preferált orientáció is fellép mind az A, mind pedig a C régióban. E (II-vel illetve III-mal jelölt) orientációkban a vízmolekula síkja merőleges a határfelület makroszkopikus síkjára, de míg az A régióban preferált II orientációban az egyik O-H kötés a makroszkopikus felületre merőlegesen az apoláros fázis felé mutat, addig e kötés iránya a C régióban preferált III orientációban ezzel éppen ellentétes, azaz a vizes tömbfázis belseje felé mutat. A III orientáció preferenciájának fizikai háttere az, hogy a felület lokálisan konkáv részein a vízmolekula három lehetséges hidrogénkötéses iránya ilyenkor laposan elmutat a görbült felület mentén, és így az ilyen állású vízmolekula mind a négy lehetséges irányban találhat hozzá hidrogénkötéssel kapcsolódó víz szomszédokat. Meg kell jegyezni, hogy ezen orientáció preferáltságát korábban, a felületet a komponensek átlagos sűrűsége alapján definiáló vizsgálatok során soha nem észlelték. Ennek oka természetesen az, hogy az ilyenkor fellépő rendszeres hiba részben éppen a saját fázis belsejéhez a felület makroszkopikus normálisá mentén közel eső C régió molekuláinak tévesen tömbfázisúként való azonosításából ered. Hasonló orientációs preferenciát tapasztaltunk viszont korábbi munkánk során kis gömbszerű apoláros oldott részecskék felszíne közelében, ahol a vizes fázis felülete szintén lokálisan konkáv görbületű.²⁴ A fentieket és a vízmolekulák apoláros határfelületek közelében tapasztalt orientációs preferenciáit a 9. ábra szemlélteti.



8. **Ábra.** A valóban határfelületi molekulák rétegének felosztása A, B és C régióra.



9. Ábra. Víz-molekulák preferált orientációi apoláros fázissal alkotott határfelületük különböző lokális görbületű részei mentén. Az ábra betétje a lokálisan konkáv görbületű részekben tapasztalt orientációs preferenciák analogiáját szemlélteti a kis gömbszerű apoláros oldott részecskék felszíne közelében preferált orientációkkal.

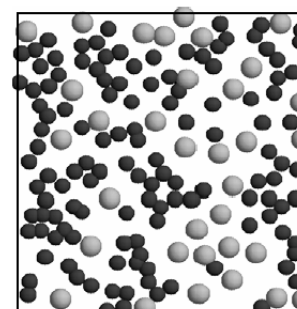
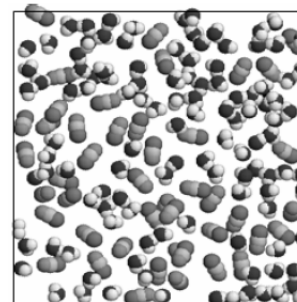
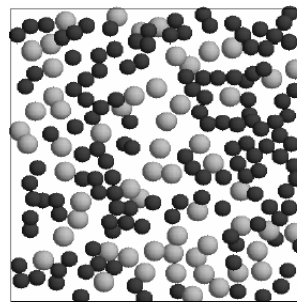
3.5. Aggregáció a felületen

Az elegyek molekuláris tulajdonságainak vizsgálata során felmerülő egyik alapvető kérdés az egyes komponensek lehetséges mikroszkopikus aggregációja, vagyis az a kérdés, hogy az elegyben az egyes komponensek egyenletesen oszlanak el, vagy az azonos molekulák inkább egymás körül csoportosulnak. A kérdést azonban mostanáig többnyire csak tömbfázisú rendszerek belsejében vizsgálták, míg határfelületeken nem. Az egyes komponensek határfelületi mikroszkopikus szintű aggregációjának vizsgálata ismét csak a valóban határfelületi molekulák teljes listájának pontos ismeretét igényli, így az ITIM módszer alkalmazása e kérdés vizsgálata előtt is megnyitja az utat.

Ismeretes, hogy egykomponensű rendszerek esetén ha a részecskék egyenletesen oszlanak el, akkor Voronj celláik területének (három dimenzióban térfogatának) eloszlása Gauss eloszlást követ, míg lokális sűrűségkülönbségek (aggregáció) fellépése esetén ez az eloszlás a nagy értékek felőli oldalán elnyúlik és exponenciális lecsengésűvé válik.²⁵ Ezt a tényt felhasználva nemrégiben a következő módszert javasoltuk az egyes komponensek elegyekben fellépő aggregációjának felismerésére.²⁶

Tekintsük először a rendszerben lévő összes részecskét azok fajtájára való tekintet nélkül, és határozzuk meg Voronj celláik területének (térfogatának) eloszlását. E lépés annak ellenőrzésére szolgál, hogy a részecskék együttesen nagyjából egyenletesen töltik-e ki a rendelkezésükre álló teret. Ez után számítsuk ki az eloszlást úgy is, hogy az egyik (célszerűen a többségi) komponens részecskéit figyelmen kívül hagyjuk. Ha most exponenciális lecsengésű, elnyúlt eloszlást kapunk, az annak a jele, hogy a vizsgált komponens részecskéi aggregációra hajlamosak, míg egy esetleges Gauss-szerű eloszlás az ilyen hajlam hiányát jelzi.

Módszerünket alkalmaztuk metanol,¹¹ acetonitril¹⁴ és dimetil szulfoxid¹⁵ vizes oldatainak felületi rétegére is. Eredményeink minden esetben az oldott molekulák erős felületi aggregációs hajlamát igazolták. Ezt az aggregációs hajlamot illusztrálja a 10. ábra, mely e három rendszer 1.5-3 mol %-os tömbfázisbeli koncentrációjú oldatának felületi rétegről készült egy-egy pillanatfelvételt mutat. (Meg kell jegyezni, hogy az oldott molekulák koncentrációja e rendszerek felületi rétegében adszorpciójuk miatt már 25-40 mol %).



10. Ábra. Szimulációs pillanatfelvétel metanol (fent), acetonitril (középen) illetve dimetil szulfoxid (lent) 1.5-3 mol %-os vizes oldatának határfelületi rétegről. Az oldott molekulák adszorpciója miatt koncentrációjuk e rétegben 25-40 mol %. Jól látható az oldott molekulák felületi rétegbeli laterális aggregációja.

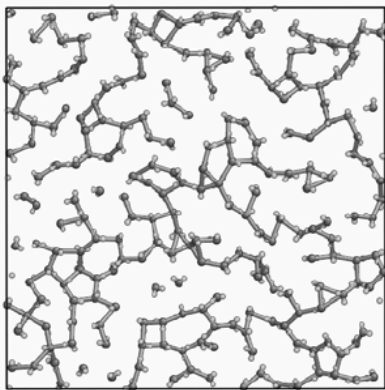
3.6. Laterális kölcsönhatások

A valóban határfelületi molekulák teljes listájának pontos ismerete azt is lehetővé teszi, hogy megvizsgáljuk a határfelületi molekulák egymás közötti kölcsönhatásainak erősségét, és összevessük mindezt a tömbfázisbeli molekulák közötti kölcsönhatások erősségével. Mivel a felületi feszültség jelenségének molekuláris szintű oka a határfelületi részecskék erős vonzó kölcsönhatásainak hiánya a felület irányában, így a határfelületi részecskék között esetlegesen fellépő, a tömbfázisbelieknél erősebb laterális kölcsönhatások a felületi feszültséget hatékonyan csökkenthetik.

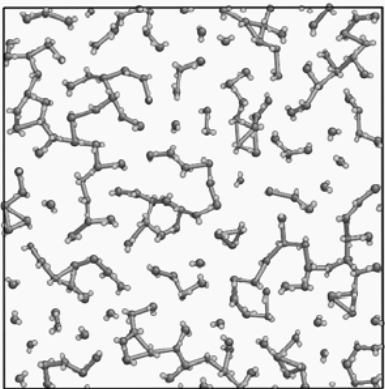
Eredményeink azt mutatták,¹⁸ hogy víz-apoláros határfelületeken egy valóban határfelületi vízmolekula a saját rétegbeli vizekkel átlagosan 55-65%-kal erősebben hat kölcsön, mint a második vagy harmadik rétegbeli vízmolekulák. Apoláros folyadékok felületén nem tapasztaltunk hasonló jelenséget,¹⁸ itt az első réteg molekuláinak rétegen belüli kölcsönhatása csak alig, átlagosan 1-3%-kal bizonyult erősebbnek, mint a következő rétegekben.

A vízmolekulák határfelületi rétegében tapasztalt erős laterális kölcsönhatások oka a felületi vízmolekulák orientációs preferenciáiban keresendő, hiszen ezek a molekulák igyekeznek úgy orientálódni, hogy a felület közelségéből eredő kölcsönhatási energia hiányukat minél hatékonyabban csökkenthessék. Ezért várható, hogy a felületi rétegben fellépő laterális hidrogénkötések száma is meghaladja a következő rétegekben lévő értéket. Eredményeink azt mutatták, hogy ez a különbség elég nagy a két dimenziós perkoláció küszöbének átlépéséhez is: míg a felületi rétegben az esetek több mint 95 %-ában találtunk a szimulációs cella teljes felületére kiterjedő, azaz perkoláló laterális hidrogénkötéses hálót, addig a második rétegben ilyet soha nem tapasztaltunk.¹⁰ Az első és második rétegbeli vízmolekulák laterális hidrogénkötéses hálója közötti különbséget a 11. ábra szemlélteti.

FELÜLETI RÉTEG



MÁSODIK RÉTEG



11. Ábra. Szimulációs pillanatfelvétel víz folyadék-gőz határfelületén a valóban határfelületi molekulák rétegeről (fent), illetve a felület alatti második molekuláris rétegről (lent). Az ábra a molekulák közötti laterális hidrogénkötéseket is mutatja (vonalak). Látható, hogy míg a molekulák laterális hidrogénkötéses hálója a felületi rétegben perkolál, addig a második rétegben perkoláció nem tapasztalható.

Köszönetnyilvánítás

A munka az OTKA támogatásával készült (projektszám: 75328). A szerző az MTA Bolyai János kutatási ösztöndíjasa,

amiért szintén köszönetet mond. Köszönöm Darvas Máriának a kézirat gondos és alapos átolvasását és kritikai észrevételeit.

Hivatkozások

1. Linse, P. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4177-4187.
2. Benjamin, I. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1432-1445.
3. Pandit, A. S.; Bostick, D.; Berkowitz, M. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2199-2205.
4. Jorge, M.; Cordeiro, M. N. D. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17612-17626.
5. Chowdhary, J.; Ladanyi, B. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15442-15453.
6. Jorge, M.; Jedlovsky, P.; Cordeiro, M. N. D. S. *J. Phys. Chem.*, nyomdában.
7. Chacón, E.; Tarazona, P. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 166103.
8. Chacón, E.; Tarazona, P. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, S3493-S3498.
9. Willard, A. P.; Chandler, D. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1954-1958.
10. Pártay, L. B.; Hantal, Gy.; Jedlovsky, P.; Vincze, Á.; Horvai, G. *J. Comp. Chem.* **2008**, *29*, 945-956.
11. Pártay, L. B.; Jedlovsky, P.; Vincze, Á.; Horvai, G., *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5428-5438.
12. Darvas, M.; Pojják, K.; Horvai, G.; Jedlovsky, P. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 134701.
13. Darvas, M.; Pártay, L. B.; Jedlovsky, P.; Horvai, G., *J. Mol. Liq.* **2010**, *153*, 88-93.
14. Pártay, L. B.; Jedlovsky, P.; Horvai, G., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18173-18183.
15. Pojják, K.; Darvas, M.; Pojják, K.; Horvai, G.; Jedlovsky, P. *J. Phys. Chem. C*, közlésre beküldve.
16. Pártay, L. B.; Horvai, G.; Jedlovsky, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4754-4764.
17. Hantal, Gy.; Terleczy, P.; Horvai, G.; Nyulászi, L.; Jedlovsky, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19263-19276.
18. Hantal, Gy.; Darvas, M.; Pártay, L. B.; Horvai, G.; Jedlovsky, P. *J. Phys.: Cond. Matter*, nyomdában.
19. Hore, D. K.; Walker, D. S.; Richmond, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1800-1801.
20. Chen, H.; Gan, W.; Lu, R.; Guo, Y.; Wang, H. F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8064-8075.
21. Wang, H. F., személyes közlés.
22. Jedlovsky, P.; Vincze, Á.; Horvai, G. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2271-2280.
23. Jedlovsky, P.; Vincze, Á.; Horvai, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1874-1879.
24. Jedlovsky, P.; Předota, M.; Nezbeda, I. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 2465-2476.
25. Zaninetti, L.; *Phys. Lett. A* **1992**, *165*, 143-147.
26. Idrissi, A.; Damay, P.; Yukichi, K.; Jedlovsky, P. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 164512.

Computer simulation modeling of fluid interfaces

The development of various experimental techniques that can selectively probe molecules located right at the boundary of two phases as well as the rapid spreading of high performance computers led to an intensive investigation of the molecular level structure of fluid interfaces in the past two decades. However, any meaningful comparison of the simulated results with experimental data requires that the same, truly interfacial molecules are taken into account in the evaluation of the simulation results than what contribute to the experimental signal. Further, any meaningful analysis of the interfacial properties in a computer simulation naturally requires the knowledge which molecules are actually right at the boundary of the two phases.

The commonly used practice of defining the interface as the region characterized by intermediate densities of the components between the values characteristic of the two bulk phases can easily lead to the misidentification of some bulk phase like molecules as interfacial, and conversely, some truly interfacial molecules as bulk phase ones, resulting in a systematic error of the results of unknown magnitude. To avoid this problem several methods were proposed to determine the intrinsic interface between the two phases and to identify the molecules that are located right at the boundary of the two phases. Recently our research group has also developed such a method, called Identification of the Truly Interfacial Molecules (ITIM), which compares favorably with the other existing intrinsic methods both in terms of precision and computational efficiency. The ITIM method is based on moving probe spheres of a given radius along a set of test lines perpendicular to the macroscopic plane of the interface, starting from the bulk of the opposite phase. Once the probe sphere touches a molecule of the phase of interest it is stopped, and the molecule touched is marked as interfacial. Once the probe sphere is moved along all the test lines the full list of the truly interfacial molecules is identified. Besides the list of the truly interfacial molecules the method also results in a list of points approximating the geometric covering surface of the phase of interest. Further, disregarding the already identified molecules and repeating the entire procedure the list of the molecules constituting the subsequent molecular layers can also be determined.

The ITIM method provides a unique opportunity of characterizing the roughness of the surface of the phase of interest. However,

such a characterization obviously requires the use of at least two independent parameters, i.e., a frequency-like and an amplitude-like one. To determine these parameters we proposed the following method. The average normal distance of two surface points (i.e., their distance within the macroscopic plane of the surface) rises linearly at small distances as a function of their normal distance (i.e., their distance along the macroscopic surface normal), but gradually turns to a constant plateau at larger distances. The slope of the linearly rising part can serve as the frequency-like parameter, whilst the constant value of the plateau can characterize the amplitude of the wavy surface.

Having the full list of the truly interfacial molecules identified the properties of the interfacial layer can be meaningfully characterized in various respects. Thus, the density profile of the molecules constituting the subsequent molecular layers beneath the surface can provide information on the thickness of these layers as well as on their average distance, and hence on the packing of the molecules at the surface. In particular, the distance of the density peaks of the truly surface layers at liquid-liquid interfaces can provide information on the interfacial thickness. The surface orientation of the molecules and, in particular, the dependence of the orientational preferences on the local curvature of the surface can also be analyzed in detail. Further, the use of the ITIM method provides a simple and unique way of characterizing surface adsorption of the components in mixtures, and opens the way of investigating lateral intermolecular interactions as well as lateral self-aggregation of the components at the surface of mixtures.