

Є.О. БЕРЕЗОВСЬКА,¹ А.М. ГРИГОР'ЄВ,² Д.А. ГАВРЮШЕНКО^{2,3}¹ Centre de Biologie Structurale–INSERM–U1054

(1054 29 Rue de Navacelles, 34090 Montpellier, France; e-mail: lisa.berezovska@gmail.com)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Вул. Володимирська, 60, Київ 01033; e-mail: andgrigoriev@knu.ua)

³ Інститут проблем безпеки атомних електростанцій

(Вул. Лисогірська, 12, Київ 03028; e-mail: d.g.gavryushenko@knu.ua)

ВПЛИВ АНІЗОТРОПІЇ ПОТЕНЦІАЛУ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ НА КОЕФІЦІЄНТ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ МОДЕЛЬНИХ ФЛЮЇДІВ

УДК 532.6

Термодинамічна та кінетична поведінка рідин із суттєво різним характером міжмолекулярної взаємодії, таких як вода та аргон, демонструє певну подібність. Зокрема, кінематична в'язкість та густина на лінії рівноваги рідина–пара у зведених координатах є близькими для аргону та води. Ця подібність пояснюється усередненням за орієнтаціями потенціалу міжмолекулярної взаємодії молекул. Виникає питання, наскільки універсальною є виявлена закономірність. Метою роботи є дослідження таких теплофізичних параметрів системи двоатомних молекул, як коефіцієнт поверхневого натягу та густина на лінії рівноваги рідина–пара, а також вплив несферичності частинок на відповідні властивості. Методом Уанга–Ландау у великому канонічному ансамблі розраховано температурні залежності густини газової та рідинної фази на лінії їх рівноваги та коефіцієнта поверхневого натягу систем частинок з нецентральною взаємодією. А саме, розглянуто системи двоатомних частинок, взаємодія атомів яких описується за допомогою потенціалу Леннарда–Джонса. Діаметр атомів варіювався таким чином, щоб об'єм молекули залишався сталим. Проаналізовано вплив несферичності молекул на теплофізичні властивості дослідженого флюїду. Показано, що анізотропія потенціалу міжмолекулярної взаємодії майже не впливає на густину рідинної та газової фаз на лінії їх рівноваги на відміну від коефіцієнта поверхневого натягу, для якого вплив анізотропії потенціалу міжмолекулярної взаємодії є помітним, особливо при низьких температурах.

Ключові слова: метод Уанга–Ландау, анізотропія потенціалу міжмолекулярної взаємодії, поверхневий натяг, лінія рівноваги рідина–пара.

1. Вступ

Встановлення зв'язку між характеристиками міжмолекулярних взаємодій та макроскопічними властивостями рідин є однією із задач сучасної статистичної фізики рідин, яка, у свою чергу, є основою для розуміння молекулярних процесів, які зумовлюють чималу кількість поверхневих явищ, вивчення яких є предметом сучасної молекулярної фізи-

ки та неметалічного матеріалознавства [1, 2]. Однією з фундаментальних характеристик, що визначає протікання таких процесів, як формування аерозолів, стабільність емульсій, змочування, капілярний рух тощо, є коефіцієнт поверхневого натягу. Розуміння згаданих процесів має вирішальне значення, зокрема, при розробці капілярних насосних систем. Капілярні насоси використовують ефект капілярності для пасивного переміщення рідин у мікроскопічних і мезоскопічних масштабах і своє знаходять застосування в мікрофлюїдних пристроях, системах охолодження електроніки, біомедичних сенсорах тощо [3].

Коефіцієнт поверхневого натягу визначається як відношення зміни відповідного термодинамічного потенціалу до зміни площі міжфазної по-

Цитування: Березовська Є.О., Григор'єв А.М., Гаврюшенко Д.А. Вплив анізотропії потенціалу міжмолекулярної взаємодії на коефіцієнт поверхневого натягу модельних флюїдів. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 5, 341 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2025. Т. 70, № 5

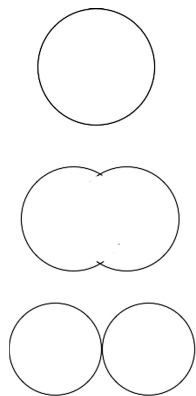


Рис. 1. Моделі двоатомних молекул різного ступеня несферичності, але однакового об'єму (верхня – сферично-симетрична молекула $l/\sigma = 0,0$; середня – несферична молекула, для якої $l/\sigma = 0,5$; нижня – несферична молекула, для якої $l/\sigma = 1,0$)

верхні, та спричинюється міжмолекулярними силами, у тому числі опосередковано через структуру поверхневого шару [4, 5]. Зв'язок термодинамічної поведінки коефіцієнта поверхневого натягу із потенціалом взаємодії є предметом інтенсивних досліджень, які зводяться до аналізу результатів комп'ютерного моделювання систем багатьох частинок із заданою функціональною залежністю сил взаємодії від відстані та взаємної орієнтації [6]. Одним із поширених підходів до такого моделювання є юстування (налаштування) модельного потенціалу шляхом порівняння кута змочування нанокраплі, обчисленого за допомогою молекулярно-динамічних симуляцій, із “макроскопічним” кутом, вимірним експериментально [7]. Проте на цю процедуру впливають різні чинники, що порушують ізотропність та однорідність системи: гистерезис контактного кута [8], нанотекстурування поверхні [9], адсорбція і вибір “поверхні поділу” [10], а також розмірна залежність поверхневого натягу [11], яка може відрізнятися для бульбашок і крапель. Усі ці чинники здатні зумовити відчутні похибки, якщо орієнтуватися лише на “середній” кут змочування без урахування структурних і термодинамічних особливостей нанокраплі. Тому ще актуальнішим стає питання про те, як саме анізотропія потенціалу впливає на міжфазну енергію й наскільки суттєвою є роль “форми” молекули порівняно з іншими супутніми ефектами.

Таким чином намагаються дослідити вплив на результати розрахунків особливостей тієї чи ін-

шої потенціальної моделі [12, 13], зокрема вплив поправки на далекодію [14], вибір радіуса обрізання [15], наявність потрібних взаємодій тощо. Зокрема, досліджувалися вплив “форми” молекули, або анізотропії потенціалу взаємодії між молекулами: розраховувався коефіцієнт поверхневого натягу систем частинок, кожна з яких складалася з двох силових центрів (“атомів”), що знаходилися на певній фіксованій відстані один від одного [16]. Різниця у формі таких двоатомних частинок полягала у різній відстані між атомами. При цьому не зверталось уваги на те, що з такою зміною форми частинки змінюється її власний об'єм. Метою цієї роботи є з'ясування “чистого” впливу форми молекул на коефіцієнт поверхневого натягу.

Ідея цієї роботи виникла під впливом, з одного боку, робіт, в яких досліджувався вплив форми молекули на різні теплофізичні властивості об'ємних рідин [17], а з іншого боку – робіт, в яких було помічено закономірність, яка полягає у певній схожості термодинамічної поведінки рідин із суттєво різним характером міжмолекулярної взаємодії, наприклад, таких як вода та аргон [18–20]. Зокрема, їхні кінематична в'язкість та густина на лінії рівноваги рідина-пара у зведених координатах є близькими. Цю схожість пояснюють ефектом усереднення потенціалу міжчастинкової взаємодії за орієнтаціями молекул. На нашу думку, порівнювати усереднений анізотропний потенціал та відповідний ізотропний, має сенс, якщо молекули мають однаковий об'єм.

2. Модель потенціалу міжмолекулярної взаємодії

Як модель молекул флюїду нами було вибрано двоатомні молекули (див. рис. 1), потенціал взаємодії атомів яких описується зменшеним у чотири рази потенціалом Леннарда-Джонса:

$$\phi(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

де σ – ефективний діаметр атома, ϵ – енергетичний параметр, r – відстань між центрами взаємодіючих атомів.

Відстань між атомами l однієї молекули була жорстко зафіксована і дорівнювала $0, 0,419\sigma, 0,794\sigma$. Параметр ϵ у всіх випадках був однаковий, так щоб при переході до сферично-симетричних

молекул ($l = 0$), потенціал взаємодії між такими молекулами (який дорівнює сумі чотирьох атомних потенціалів), був рівний якраз потенціалу Леннарда-Джонса. Параметри σ і l вибиралися так, щоб “об’єм” двохатомної молекули був рівним “об’єму” одноатомної молекули флюїду першого типу. Такий вибір параметрів атом-атомного потенціалу взаємодії дозволяє, на нашу думку, коректно визначити вплив саме анізотропії потенціалу взаємодії.

3. Метод розрахунку коефіцієнта поверхневого натягу та густини рідинної і газоподібної фази на лінії рівноваги

Переважає більшість досліджень теплофізичних явищ на межі поділу рідина-пара або рідина-рідина виконується за допомогою методу молекулярної динаміки, що зумовлено наявністю програмних пакетів типу LAMMPS та Gromacs. Під час проведення такого комп’ютерного експерименту необхідно створювати поверхню розділу однорідних середовищ. Як наслідок, кількість частинок в основній комірці може сягати десятків і сотень тисяч, що разом із великими часами існування метастабільних станів призводить до необхідності використання комп’ютерних ресурсів великої потужності. Альтернативою такому підходу є визначення коефіцієнта поверхневого натягу як різниці вільної енергії газової та рідинної фази методом Монте-Карло. Останні величини можуть бути визначені через функцію розподілу кількості частинок в системі. Звичайний метод Монте-Карло не дає можливість цього зробити через велику різницю ймовірностей найбільш та найменш ймовірного станів [21]. З цією метою були розроблені методи, серед яких є метод Уанга-Ландау [22, 23], які дають змогу подолати зазначені труднощі.

У даній роботі методом Уанга-Ландау у великому канонічному ансамблі були визначені коефіцієнт поверхневого натягу та густина рідинної і газоподібної фази на лінії рівноваги. Відповідні розрахунки виконувалися, користуючись безрозмірними змінними, в яких одиницею довжини був діаметр твердої сфери σ , одиницею маси – маса частинки m , одиницею енергії – ϵ . Приведена густина ρ^* , температура T^* і коефіцієнт поверхневого натягу γ^* у цих одиницях дорівнюють відповідно:

$$\rho^* = \frac{N\sigma^3}{V}, \quad T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}, \quad \gamma^* = \frac{\gamma\sigma^2}{\epsilon}, \quad (2)$$

де k_B – стала Больцмана, V – об’єм комірки, N – кількість частинок. Розрахунки виконувалися для приведених температур $T^* = 0,90; 0,95; 1,00; 1,05; 1,10$, які охоплюють переважну частину лінії рівноваги.

У ході моделювання використовувались чотири типи генерації нової конфігурації: зміщення випадкової частинки як цілого, додавання та знищення частинки, та поворот на випадковий кут навколо центра мас. Максимальний кут повороту та максимальне зміщення вибирались таким чином, щоб відповідна доля прийнятих конфігурацій дорівнювала 30%. Радіус обрізання атом-атомного потенціалу дорівнював $2,5\sigma$. Гістограма відвідувань вважалась рівномірною, якщо кількість відвідувань стану із певним значенням N не перевищувала 80% середньої відвідуваності за іншими станами [23]. Початкове значення фактора оновлення вільної енергії f дорівнювало 1. Після кожного циклу досягалась рівномірна гістограма відвідувань, в результаті чого остання занулялася, а фактор f зменшувався удвічі від попереднього значення. Цей процес тривав доти, поки фактор f не досягав певного граничного значення 10^{-4} . Для генерування випадкових чисел було використано алгоритм вихор Мерсенна, який реалізований у бібліотеці <random> мови програмування C++.

Область співіснування рідини та пари визначалась підбором відповідного значення хімічного потенціалу, так щоб функція розподілу частинок в системі $p(N)$ мала два піки однакової площі. Тоді густина пари ρ_v^* та рідини ρ_l^* визначається як [23]:

$$\rho_v^* = \sum_{N < N_{\min}} \frac{N}{V} p(N), \quad \rho_l^* = \sum_{N > N_{\min}} \frac{N}{V} p(N), \quad (3)$$

де $N_{\min}$ – кількість частинок, при якій функція розподілу $p(N)$ має мінімум в інтервалі між двома максимумами, які відповідають співіснуючим фазам.

Коефіцієнт поверхневого натягу визначався за формулою [23]:

$$\gamma^* = \frac{\Delta F}{2L^2}, \quad (4)$$

де L – довжина ребра комірки, ΔF – різниця вільної енергії рідинної та газоподібної фаз, яку розраховували як:

$$\Delta F = \frac{\ln p_l^{\max} + \ln p_v^{\max}}{2} - \ln p^{\min}, \quad (5)$$

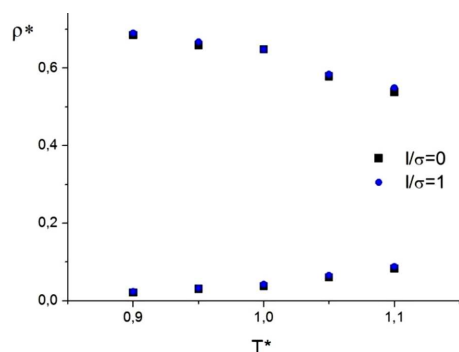


Рис. 2. Залежність зведеної густини рідинної (верхня крива) та газової (нижня) фази ρ^* від зведеної температури T^* для різного ступеня анізотропії потенціалу міжмолекулярної взаємодії

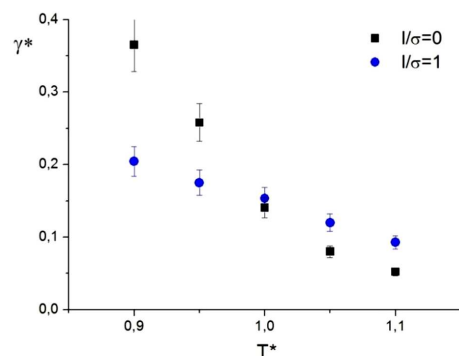


Рис. 3. Залежність зведеного коефіцієнта поверхневого натягу γ^* від зведеної температури T^* для різного ступеня анізотропії потенціалу міжмолекулярної взаємодії

де $p_v^{\max}$ і $p_l^{\max}$ – значення функції розподілу, які відповідають газовій фазі та рідинній фазі відповідно, а $p^{\min}$ – значення функції розподілу при $N = N_{\min}$.

4. Результати розрахунків

На рис. 2 зображено графік залежності густин рідинної та газової фаз від температури досліджених модельних рідин.

Функція ρ^* від T^* є спадною та нелінійною для рідинної фази. Для газової фази ρ^* зростає, при цьому зі збільшенням температури швидкість зростання збільшується. Це свідчить про те, що анізотропія міжмолекулярного потенціалу взаємодії майже не впливає на густину рідинної та газової фаз на лінії їх рівноваги. Тому можна припустити, що густини рідинної та газової фаз визначаються усередненим потенціалом взаємодії для систем з

несферичними частинками, що узгоджується з поясненнями, представленими в роботах [18–20].

На рис. 3 зображено графік залежності коефіцієнта поверхневого натягу від температури досліджених модельних рідин.

Як видно, значення коефіцієнта поверхневого натягу γ^* зменшується зі збільшенням температури T^* як для систем сферично-симетричних частинок, так і для систем, форма частинок яких є несферичною. В інтервалі зведених температур від 0,9 до 1,0 значення коефіцієнта поверхневого натягу флюїду із несферичними частинками менші за відповідні значення коефіцієнта поверхневого натягу системи сферично-симетричних частинок. При збільшенні температури різниця в коефіцієнтах поверхневого натягу досліджуваних флюїдів стає незначною.

5. Висновки

Температурну залежність коефіцієнта поверхневого натягу для модельних флюїдів, які відрізняються ступенем “несферичності”, можна пояснити, припустивши, що вона визначається у тому числі й наявністю ближнього орієнтаційного порядку. Із збільшенням температури цей порядок руйнується, що призводить до зменшення різниці між термодинамічними характеристиками флюїдів, що складаються із сферичних та несферичних частинок. Таким чином, коефіцієнт поверхневого натягу, на відміну від густини, не є тією термодинамічною характеристикою, для якої поведінка рідин з центральною і нецентральною взаємодією частинок є схожою. В цілому результати проведеного дослідження свідчать також про те, що коефіцієнт поверхневого натягу є фізичною величиною, чутливою до деталей потенціалу міжмолекулярної взаємодії.

1. J.N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces* (Academic Press, 2011) [ISBN: 978-0-12-391927-4].
2. D. Langbein Dieter. *Capillary Surfaces: Shape-Stability-Dynamics, in Particular under Weightlessness* (Springer, 2002) [ISBN: 3-540-41815-6].
3. H. Bruus. *Theoretical Microfluidics* (Oxford University Press, 2008) [ISBN: 978-0-19-923509-4].
4. V.I. Kalikmanov. *Statistical Physics of Fluids* (Springer, 2001) [ISBN: 3-540-41747-8].
5. Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоєв. *Молекулярна фізика: Підручник* (Знання, 2006) [ISBN: 966-346-223-X].

6. B. Nicolas-Apolinar, B. Ibarra-Tandi B.J. Lopez-Lemus, D.P. Luis-Jimenez. Influence of molecular parameters on the representativeness of interfacial properties of simple fluids. *J. Chem. Phys.* **161**, 054711 (2024).
7. M. Isaiev, S. Burian, L. Bulavin, W. Chaze, M. Gradeck, G. Castanet, S. Merabia, P. Koblinski, K. Termentzidis. Gibbs adsorption impact on a nanodroplet shape: Modification of Young–Laplace equation. *J. Phys. Chem. B* **122** (12), 3176 (2018).
8. V. Mandrolko, G. Castanet, S. Burian, Y. Grosu, L. Klochko, D. Lacroix, M. Isaiev. Features of the contact angle hysteresis at the nanoscale: A molecular dynamics insight. *Physics of Fluids* **36**, (5) (2024).
9. M. Aleksandrovykh, G. Castanet, S. Burian, F. Lemoine, D. Lacroix, M. Isaiev. Effect of surface nano-texturing on wetting properties: Molecular dynamics study. *Ukr. J. Phys.* **65** (9), 817 (2020).
10. S. Burian, Y. Shportun, A. Yaroshchuk, L. Bulavin, D. Lacroix, M. Isaiev. Size-dependent wetting contact angles at the nanoscale defined by equimolar surfaces and surfaces of tension. *Sci. Rep.* **14** (1), 31340 (2024).
11. S. Burian, M. Isaiev, K. Termentzidis, V. Sysoev, L. Bulavin. Size dependence of the surface tension of a free surface of an isotropic fluid. *Phys. Rev. E* **95** (6), 062801 (2017).
12. O. Odriozola, M. Barcenas, P. Orea. Vapor–liquid surface tension of strong short-range Yukawa fluid. *J. Chem. Phys.* **134**, 154702 (2011).
13. A. Ghoufi, P. Malfreyt. Calculation of the surface tension of water: 40 years of molecular simulations. *Molecular Simulation* **45**, 295 (2019).
14. S. Stephan, J. Liu, K. Langenbach, W.G. Chapman, H. Hasse. Vapor-liquid interface of the Lennard–Jones truncated and shifted fluid: Comparison of molecular simulation, density gradient theory, and density functional theory. *J. Phys. Chem. C* **122**, 43, 24705 (2018).
15. D. Duque, L.F. Vega. Some issues on the calculation of interfacial properties by molecular simulation. *J. Chem. Phys.* **121**, 8611 (2004).
16. J.G. Sampaio, F.J. Blas, E. de Miguel Enrique, E.A. Muller, G. Jackson. Monte Carlo simulations of the liquid-vapor interface of Lennard–Jones diatomics for the direct determination of the interfacial tension using the Test-Area method. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 4306 (2010).
17. A.N. Grigoriev, Yu.I. Kuzovkov, I.V. Markov, L.A. Bulavin. Particle-shape effect on thermophysical properties of model liquid systems. Solutions of hard spherocylinders. *Ukr. J. Phys.* **66** (12), 837 (2021).
18. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh, A.V. Oleynik. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like. *Chem. Phys. Lett.* **450**, 297 (2008).
19. N.P. Malomuzh, V.N. Makhlaichuk. On the similarity of the self-diffusion and shear viscosity coefficients in low-molecular liquids. *J. Mol. Liq.* **295**, 111729 (2019).
20. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsulskiy, N.P. Malomuzh. Similarity degrees and differences of argon, hydrogen sulphide, water, methanol and ethanol on their coexistence curves. *J. Mol. Liq.* **317**, 113941 (2020).
21. M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, 2017) [ISBN: 9780198803195].
22. G. Ganzenmueller, P.J. Camp. Applications of Wang–Landau sampling to determine phase equilibria in complex fluids. *J. Chem. Phys.* **127** (1), 154504.
23. C. Desgranges, J. Delhommelle. Evaluation of the grand-canonical partition function using expanded Wang–Landau simulations. I. Thermodynamic properties in the bulk and at the liquid-vapor phase boundary. *J. Chem. Phys.* **136**, 184107 (2012).

Одержано 28.03.25

Y.O. Berezovska, D.A. Gavrushenko, A.N. Grigoriev

INFLUENCE OF THE INTERMOLECULAR INTERACTION POTENTIAL ANISOTROPY ON THE SURFACE TENSION OF MODEL FLUIDS

The thermodynamic and kinetic behavior of liquids even with essentially different types of intermolecular interactions, such as water and argon, exhibits certain similarities. In particular, the kinematic viscosity and the density along the liquid-vapor equilibrium curve in reduced coordinates are similar for those substances. This similarity is explained by the orientation averaging of the intermolecular interaction potential. There arises the question “How universal is the observed regularity?” The aim of this work is to study such thermophysical parameters of a system of diatomic molecules as the surface tension coefficient and the phase densities along the liquid-vapor equilibrium curve, as well as the impact of particle asphericity on these properties. Using the Wang–Landau method in the framework of the grand canonical ensemble, we will calculate the temperature dependences of the densities of the gas and liquid phases at their equilibrium curve, as well as the surface tension coefficient for systems of particles with a non-central interaction. Specifically, the systems of diatomic particles whose atoms interact via the Lennard–Jones potential are examined. The atomic diameters are varied in such a way that the molecular volume remained constant. The influence of the molecular asphericity on the thermophysical properties of the studied liquids are analyzed. It is shown that the anisotropy of the intermolecular interaction potential has almost no effect on the densities of the liquid and gas phases at their equilibrium curve, in contrast to the surface tension coefficient, which substantially depends on the intermolecular interaction potential anisotropy, especially at low temperatures.

Keywords: Wang–Landau method, intermolecular interaction potential anisotropy, surface tension, liquid-vapor equilibrium curve.