

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Физический факультет
Кафедра Статистической физики**

**Исследование перехода к низкому
межфазному натяжению на границе
«углеводород-вода» в присутствии
ионного ПАВ методом молекулярной
динамики**

**Дипломная работа студента группы
18.Б06-фз
Половинкина Михаила Сергеевича**

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент кафедры статистической физики
Волков Н.А.

Рецензент:

к.ф.-м.н., доцент кафедры ядерно-физических методов
исследования Комолкин А.В.

Заведующий кафедрой:

д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент РАН Щёкин А.К.

Санкт-Петербург
2022 г.

Содержание

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Введение | 2 |
| 2 | Метод молекулярной динамики | 4 |
| 2.1 | Алгоритм Верле | 4 |
| 2.2 | Термостаты и баростаты | 7 |
| 2.3 | Метод Эвальда | 8 |
| 2.4 | Вычисление межфазного натяжения | 10 |
| 2.5 | Определение ориентации молекул углеводорода и воды . . | 12 |
| 3 | Процесс моделирования и обработка молекулярно-динамических траекторий | 15 |
| 4 | Результаты | 19 |
| 4.1 | Модели и свободные параметры систем | 19 |
| 4.2 | Вычисление МФН в системе декан-вода | 19 |
| 4.3 | Вычисление МФН в системе декан-вода в присутствии солей | 20 |
| 4.4 | Получение зависимости МФН от адсорбции ПАВ в систе- ме декан-вода-ДСН | 22 |
| 4.5 | Исследование структурных характеристик системы декан- вода-ДСН | 24 |
| 4.6 | Вычисление МФН в системе декан-вода-ДСН в присут- ствии солей | 28 |
| 5 | Заключение | 31 |
| 6 | Благодарности | 32 |
| 7 | Список литературы | 33 |

1 Введение

В данной работе рассматривается применение метода молекулярной динамики для исследования межфазного натяжения (МФН) в системе "углеводород-вода" в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Часто для изучения свойств молекулярных систем используется эксперимент, но иногда такой эксперимент может оказываться дорогим и сложным в реализации или даже не давать требуемых результатов. Так, могут быть использованы методы молекулярного моделирования, в частности метод молекулярной динамики. Молекулярная динамика позволяет получать как качественные результаты, например, наблюдать агрегацию или фазовые переходы, так и физические свойства систем: вязкость, межфазное натяжение и др. Молекулярная динамика может быть реализована с использованием как полноатомных, так и грубозернистых моделей вещества. Так, данная работа посвящена рассмотрению систем в полноатомном приближении, когда все атомы присутствуют в явном виде. Может рассматриваться сокращённое описание, когда группа близких атомов задаётся единым центром взаимодействий. Первый подход требует большего количества вычислительных ресурсов при равных размерах систем, но позволяет надеяться на получение более точных результатов.

В представленной работе исследуется система "углеводород-вода". Результаты исследования подобных систем, в частности, представляют интерес для нефтегазовой промышленности. Одной из важных задач является вычисление межфазного натяжения на границе раздела двух жидких фаз: водной и углеводородной. Межфазное натяжение может зависеть от различных параметров: температуры, давления, наличия в смеси солей и ПАВ. Наличие ПАВ на границе раздела "углеводород-вода" может значительно снижать межфазное натяжение. Переход к низким значениям межфазных натяжений в системе исследуется в данной работе. Нами исследованы зависимости межфазного натяжения на границе "углеводород-вода" от температуры, адсорбции ПАВ и наличия в растворе солей. Также определены структурные характеристики систем: ориентация молекул углеводорода и воды на границе раздела сред, профили плотности зарядов и массы.

Для проведения молекулярно-динамических расчётов использовался пакет Gromacs 2020.1 [1, 2], в котором реализован метод молекулярной динамики и большое количество утилит для обработки молекулярно-динамических траекторий. Пакет позволяет проводить эффективные вычисления с поддержкой многопоточности и ускорения на видеокартах (GPU). Для создания начальных конфигураций систем использовал

ся пакет RasMol [3, 4]. Для создания графиков использовались пакет Gnuplot <https://www.gnuplot.info> и программное обеспечение Origin 2022 <https://www.originlab.com>. Для создания мгновенных снимков системы и визуальной оценки траекторий использовался пакет VMD 1.9.3 [5].

2 Метод молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики заключается в численном интегрировании уравнений движения для заданной системы в конкретном статистическом ансамбле. Для интегрирования уравнений движения часто используется алгоритм Верле или его модификация алгоритм "leapfrog" [6]. Чаще всего молекулярно-динамическое моделирование проводится в ячейке с периодическими граничными условиями, а для поддержания заданных термодинамических параметров используются специальные алгоритмы, так называемые баростаты и термостаты [7]. В статистической физике существует ряд методов, позволяющих получать средние путём обработки молекулярно-динамических траекторий, например, корреляционные функции, коэффициенты диффузии и вязкости и т.д.

2.1 Алгоритм Верле

Приведём описание алгоритма Верле, следуя [8]. Допустим, для некоторой частицы в момент времени t известна координата \mathbf{r} , скорость \mathbf{u} и сила \mathbf{F} , действующая на неё. Поставим задачу решить следующие уравнения движения численно:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{u} \\ \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{m} \end{cases} . \quad (1)$$

Идея численного решения дифференциальных уравнений состоит в нахождении итерационного алгоритма, в котором интересующие нас параметры координаты и скорости будут вычисляться через самих себя в предыдущий момент времени. Для реализации этой идеи может быть использовано разложение координаты в ряд по времени через малый промежуток времени ε :

$$\mathbf{r}(t + \varepsilon) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}}{dt}\varepsilon + \frac{1}{2!} \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}\varepsilon^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3), \quad (2)$$

выполним такое же разложения для $-\varepsilon$:

$$\mathbf{r}(t - \varepsilon) = \mathbf{r}(t) - \frac{d\mathbf{r}}{dt}\varepsilon + \frac{1}{2!} \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}\varepsilon^2 - \mathcal{O}(\varepsilon^3). \quad (3)$$

Очевидно, что:

$$\mathbf{u} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}, \quad \mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m} = \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}. \quad (4)$$

Объединим уравнения (2) и (3) в систему и сложим их:

$$\begin{cases} \mathbf{r}(t + \varepsilon) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}}{dt}\varepsilon + \frac{d^2\mathbf{r}}{2dt^2}\varepsilon^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\ \mathbf{r}(t - \varepsilon) = \mathbf{r}(t) - \frac{d\mathbf{r}}{dt}\varepsilon + \frac{d^2\mathbf{r}}{2dt^2}\varepsilon^2 - \mathcal{O}(\varepsilon^3) \end{cases} , \quad (5)$$

$$\mathbf{r}(t + \varepsilon) + \mathbf{r}(t - \varepsilon) = 2\mathbf{r}(t) + a(t)\varepsilon^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^4). \quad (6)$$

Выразим координату в момент времени $t + \varepsilon$ и получим:

$$\mathbf{r}(t + \varepsilon) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \varepsilon) + a(t)\varepsilon^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^4), \quad (7)$$

после этого можно восстановить скорости по формуле:

$$v(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \varepsilon) - \mathbf{r}(t - \varepsilon)}{2\varepsilon}. \quad (8)$$

Уравнение (7) - схема интегрирования Верле. Заметим, что при вычислениях не используются скорости частиц. Координата на новом шаге времени определяется через координату на предыдущих шагах и ускорение на предыдущем шаге. Уравнение (8) даёт возможность получать из алгоритма Верле скорости частиц в необходимый момент времени.

В расчётах в пакете Gromacs использован алгоритм "leapfrog". В данном алгоритме координаты и скорости вычисляются через целые промежутки времени ε , притом координаты вычисляются в целые моменты времени, а скорости в полуцелые, "перепрыгивая" друг друга. Дальше скорости в целые моменты времени восстанавливаются как среднее от скоростей в полуцелые моменты времени. Приведём формулы для алгоритма "leapfrog"

$$\begin{cases} \mathbf{r}(t + \varepsilon) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\varepsilon)\varepsilon \\ \mathbf{u}(t + \frac{3}{2}\varepsilon) = \mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\varepsilon) + \mathbf{a}(t + \varepsilon)\varepsilon \\ \mathbf{u}(t + \varepsilon) = \frac{\mathbf{u}(t + \frac{3}{2}\varepsilon) + \mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\varepsilon)}{2} \end{cases} . \quad (9)$$

Докажем эквивалентность схемы "leapfrog" алгоритму Верле. Для этого выпишем уравнения для координаты в момент времени $t + \varepsilon$ и t через предыдущие:

$$\begin{cases} \mathbf{r}(t + \varepsilon) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\varepsilon)\varepsilon \\ \mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t - \varepsilon) + \mathbf{u}(t - \frac{1}{2}\varepsilon)\varepsilon \end{cases} . \quad (10)$$

Для получения формулы (7) вычтем уравнения и проведём перегруппировку:

$$\mathbf{r}(t + \varepsilon) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \varepsilon) + (\mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\varepsilon) - \mathbf{u}(t - \frac{1}{2}\varepsilon))\varepsilon. \quad (11)$$

Теперь воспользуемся определением скорости в следующий полуцелый момент времени из уравнения (9):

$$\mathbf{r}(t + \varepsilon) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \varepsilon) + a(t)\varepsilon^2, \quad (12)$$

для получения скоростей аналогичных алгоритму Верле необходимо сложить уравнения из системы (10):

$$\mathbf{r}(t + \varepsilon) + \mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \varepsilon) + \left(\mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\varepsilon) + \mathbf{u}(t - \frac{1}{2}\varepsilon)\right)\varepsilon. \quad (13)$$

После перегруппировки и подстановки скорости в целый момент времени из системы (9):

$$\frac{\mathbf{r}(t + \varepsilon) - \mathbf{r}(t - \varepsilon)}{2\varepsilon} = \mathbf{u}(t + \varepsilon). \quad (14)$$

Таким образом, мы доказали эквивалентность "leapfrog" и схемы Верле, поэтому всё, что будет сказано про алгоритм Верле также будет верно и для "leapfrog использованного при расчётах.

Стоит упомянуть о ещё одном часто используемом алгоритме, заложенном в пакет Gromacs, схеме Верле в скоростной форме. В данном случае сначала вычисляется скорость в следующий полуцелый момент времени, затем с её помощью происходит шаг по координате и в конце с использованием ускорения в новой координате происходит вычисление скорости в новый момент времени. Приведём реализацию в уравнениях для этого алгоритма:

$$\begin{cases} \mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\varepsilon) = \mathbf{u}(t) + \frac{1}{2}a(t)\varepsilon \\ \mathbf{r}(t + \varepsilon) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\varepsilon)\varepsilon \\ \mathbf{u}(t + \varepsilon) = \mathbf{u}(t + \frac{1}{2}\varepsilon) + \frac{1}{2}a(t + \varepsilon)\varepsilon \end{cases}. \quad (15)$$

Докажем, что алгоритм Верле является обратимым. Предположим, есть функция от координат и импульсов: $f(r^N, p^N)$. Возьмём от неё производную по времени:

$$\dot{f} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t}. \quad (16)$$

Введём оператор Лиувилля [8]: $iL = \dot{r} \frac{\partial}{\partial r} + \dot{p} \frac{\partial}{\partial p}$, тогда (16) приобретает вид:

$$\dot{f} = iL f. \quad (17)$$

Из теории дифференциальных уравнений известно решение:

$$f(r^N(t), p^N(t)) = e^{iL t} f(r^N(0), p^N(0)). \quad (18)$$

Заметим, что $L = L_r + L_p$. Пусть, мы изменяем только координату, тогда $iL = iL_r = \dot{r}(0) \frac{\partial}{\partial r}$. В предположении малых времён можно провести цепочку преобразований:

$$\begin{aligned} f(r(t), p(t)) &= e^{\dot{r}(0) \frac{\partial}{\partial r} t} f(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(iL_r t)^n}{n!} f(0) = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\dot{r}(0) \frac{\partial}{\partial r} t)^n}{n!} f(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial^n}{\partial r^n} f(0) \frac{(\dot{r})^n t^n}{n!} = f(r(0) + \dot{r}(0)t, p(0)). \end{aligned} \quad (19)$$

Таким образом, введённый iL_r является оператором сдвига координаты. Такое же вычисление можно провести для iL_p и понять, что он является сдвигом импульсов.

Отметим, что $e^{iL} \neq e^{iL_r} e^{iL_p}$, так как операторы L_r и L_p не коммутируют. Помогает формула Троттера:

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = \lim_{p \rightarrow \infty} (e^{\frac{\hat{A}}{2p}} e^{\frac{\hat{B}}{p}} e^{\frac{\hat{A}}{2p}})^p. \quad (20)$$

Применим её для нашего случая:

$$e^{iLt} f(r^N(0), p^N(0)) = e^{\frac{iL_p t}{2}} e^{iL_r t} e^{\frac{iL_p t}{2}} f(r^N(0), p^N(0)). \quad (21)$$

Заметим, что это в точности является алгоритмом Верле в скоростной форме. Отметим, что формула (21) гарантирует обратимость алгоритма.

2.2 Термостаты и баростаты

Для моделирования системы в каноническом или изотермо-изобарическом ансамбле необходимы алгоритмы для поддержания средних целевых температуры и давления. Такие алгоритмы называются термостатами и баростатами соответственно, они основаны на модификации уравнений движений для системы.

Одним из простейших термостатов является термостат Берендсена [9]. Он добавляет в алгоритм интегрирования поправку скоростей таким образом, что средняя температура в системе стремится к заданной T_0 . Подбираемый пользователем параметр τ_T регулирует, насколько быстро в системе устанавливается целевая температура. Отмечено, что термостат Берендсена слишком сильно подавляет флуктуации энергии в системе [10]. В работе используется модифицированный алгоритм Берендсена, V-rescale, [10]. Он лишён недостатков алгоритма Берендсена и правильно моделирует NVT ансамбль.

Для поддержания постоянного давления в [9] предложено внести в шаг молекулярной динамики перерасчёт размеров ячейки моделирования, а вместе с размером ячейки перемасштабировать координаты всех частиц. Как и в случае с термостатом, существует параметр τ_p , отвечающий за силу, с которой система будет стремиться к заданному давлению P_0 . Модификация баростата Берендсена, используемая в пакете Gromacs, позволяет задавать различные целевые давления для компонент тензора давлений $P_{xx} \neq P_{yy} \neq P_{zz}$, за счёт этого происходит перемасштабирование граней ячейки на различный коэффициент. Это позволяет использовать данный баростат для медленного растяжения ячейки моделирования в заданном направлении. В работе эта модификация будет использована для изменения адсорбции ПАВ на границе.

2.3 Метод Эвальда

Интересные с точки зрения физики системы чаще всего содержат электростатические взаимодействия. Для правильного учёта этих взаимодействий используется метод Эвальда [11]. Приведём описание классического метода Эвальда, опираясь на статью [12]. Рассмотрим систему с наложенными периодическими условиями. Найдём энергию электростатического взаимодействия в ней. Известна формула энергии взаимодействия двух частиц:

$$E_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij}|}. \quad (22)$$

Запишем энергию в случае N частиц в периодических граничных условиях. Размножим ячейку длиной L во всех направлениях. Тогда получим, что заряд r_i продублирован в координатах $R_i + nL$, где n - вектор, пробегающий все копии ячейки. Переберём все ячейки и все взаимодействия в ячейке, исключая взаимодействие частицы с самой собой. Для того, чтобы не учитывать взаимодействия дважды разделим энергию пополам. Получим:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + n\mathbf{L}|}. \quad (23)$$

Возникает вопрос вычисления данной суммы. Заметим, что ряд (23) расходится из-за того, что кулоновское взаимодействие убывает всего лишь как $\frac{1}{|r|}$. Из-за этого нельзя просто взять и обрезать взаимодействие на некотором радиусе g . Остаточный член (r, ∞) разойдётся и моделирование получится неточным. Для суммирования таких рядов используется метод Эвальда. Кратко рассмотрим идею метода.

Перепишем (2) в терминах заряда частицы и потенциала:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}, \quad \text{где} \quad (24)$$

$$\phi_{[i]} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + n\mathbf{L}|}.$$

Потенциал $\phi_{[i]}$ создаётся всей системой и берётся в точке, в которой находится заряд i .

Напишем распределение зарядов в системе:

$$\rho_i = q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (25)$$

Добавим и вычтем Гауссово распределение и перепишем потенциалы:

$$\begin{aligned}\phi_{[i]} &= \phi_{[i]}^S + \phi_{[i]}^L, \\ \phi_{[i]}^S &= \frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \\ \phi_{[i]}^L &= \frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3\mathbf{r}' \frac{G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.\end{aligned}\quad (26)$$

Теперь перепишем энергию в терминах новых потенциалов, добавив и отняв взаимодействия частиц самих с собой. После таких преобразований энергия распадается на три слагаемых:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}^S + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{[i]}^L - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_i^L. \quad (27)$$

Запишем потенциал поля, порождаемого зарядами с распределением Гаусса с дисперсией σ^2 :

$$\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma}\right). \quad (28)$$

Заметим, что потенциалы, необходимые нам в (27) легко переписываются с использованием формулы (28).

$$E^S = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_n \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + n\mathbf{L}|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + n\mathbf{L}|}{\sqrt{2}\sigma}\right), \quad (29)$$

за счёт наличия функции ошибок эту сумму уже можно спокойно обрезать. Поэтому она без труда берётся численно.

Для расчёта второго слагаемого в (27) необходимо пересчитать распределение зарядов в пространство Фурье. Рассмотрим уравнение Пуассона и его преобразование Фурье:

$$\begin{aligned}\Delta\phi(r) &= -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0}, \\ k^2 \tilde{\phi}(k) &= \frac{\tilde{\rho}(k)}{\varepsilon_0}.\end{aligned}\quad (30)$$

Таким образом, зная Фурье от распределения зарядов, мы имеем возможность мгновенно узнать потенциал. После этого можно провести обратное Фурье преобразование и получить потенциал в обычном пространстве. После всех преобразований получаем:

$$\begin{aligned}E^L &= \frac{1}{2V\varepsilon_0} \sum_{k \neq 0} \frac{e^{-\sigma^2 k^2/2}}{k^2} |S(k)|^2, \\ S(k) &= \sum_{i=1}^N q_i e^{i(k, r_i)}.\end{aligned}\quad (31)$$

За счёт экспоненциального убывания сумма хорошо сходится, может быть обрезана и успешно вычислена со сколь угодно высокой точностью. Третье слагаемое вычисляется в виде:

$$E^{SELF} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (32)$$

В работе используется метод PME [13], основанный на методе Эвальда, работающий быстрее прямого суммирования по Эвальду и реализованный в Gromacs.

2.4 Вычисление межфазного натяжения

Рассмотрим систему, состоящую из двух жидких фаз с плоской границей. Пример такой системы приведён на рисунке 1.

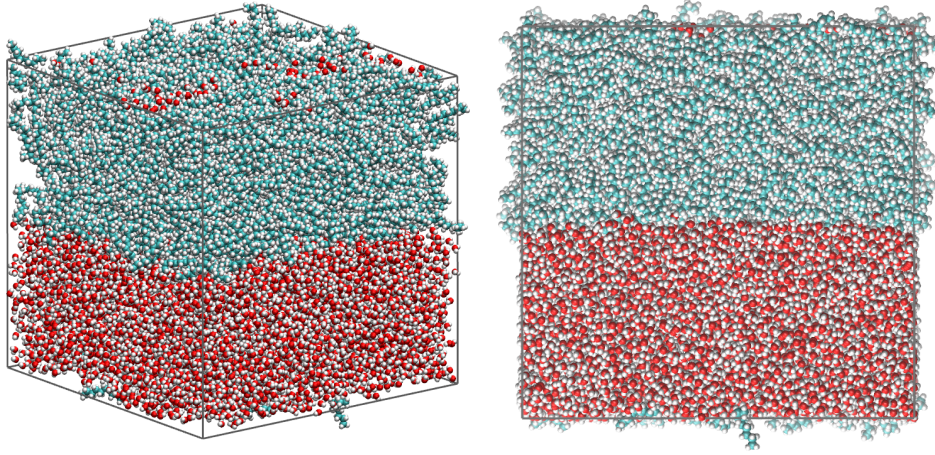


Рис. 1: Пример двухфазной системы с плоской границей. В верхней половине ячейки 700 молекул декана, в нижней 10000 молекул воды.

Для описания давления в такой системе скаляра недостаточно, необходимо использовать тензор, так называемый тензор давлений. В плоском случае различны будут лишь две диагональные компоненты тензора давлений: тангенциальная $P_{xx} = P_{yy} = P_\tau$ и нормальная $P_{zz} = P_n$. Тогда стандартное соотношение для дифференциала средней энергии

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (33)$$

где T - абсолютная температура системы, S - энтропия системы, P - давление, V - объём, μ_i - химпотенциал i -ого компонента, N_i - число частиц i -ого компонента, можно переписать следующим образом:

$$dE = TdS - P_n(z)Adz|_{z_\alpha}^{z_\beta} - dA \int_{z_\alpha}^{z_\beta} P_\tau dz + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (34)$$

где A - площадь границы между объёмными фазами α и β . z_0 соответствует координате границы раздела по оси OZ . Продолжим свойства фаз α и β вплоть до разделяющей поверхности. Тогда

$$\begin{aligned} E &= E^\alpha + E^\beta + \bar{E}, \\ S &= S^\alpha + S^\beta + \bar{S}, \\ N_i &= N_i^\alpha + N_i^\beta + \bar{N}_i. \end{aligned} \quad (35)$$

Величины \bar{E} , \bar{S} и \bar{N}_i - поверхностные избытки энергии, энтропии и числа частиц i -ого компонента для выбранной разделяющей поверхности.

Запишем дифференциалы средней энергии отдельно для фаз α и β , учитывая, что в объёмных фазах тензор давления должен переходить в скаляр в соответствующей фазе:

$$\begin{aligned} dE^\alpha &= TdS^\alpha - P^\alpha Adz|_{z_\alpha}^{z_0} - dA \int_{z_\alpha}^{z_0} P^\alpha dz + \sum_i \mu_i dN_i^\alpha, \\ dE^\beta &= TdS^\beta - P^\beta Adz|_{z_0}^{z_\beta} - dA \int_{z_0}^{z_\beta} P^\beta dz + \sum_i \mu_i dN_i^\beta. \end{aligned} \quad (36)$$

Из уравнений (35) следует:

$$\begin{aligned} dE &= dE^\alpha + dE^\beta + d\bar{E}, \\ dS &= dS^\alpha + dS^\beta + d\bar{S}, \\ dN_i &= dN_i^\alpha + dN_i^\beta + d\bar{N}_i, \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} d\bar{E} &= Td\bar{S} - (P_n(z) - P^\alpha)Adz|_{z_\alpha}^{z_0} - (P_n(z) - P^\beta)Adz|_{z_0}^{z_\beta} - \\ &- dA \int_{z_\alpha}^{z_0} (P_\tau - P^\alpha)dz - dA \int_{z_0}^{z_\beta} (P_\tau - P^\beta)dz + \sum_i \mu_i d\bar{N}_i. \end{aligned} \quad (38)$$

Учтём условие механического равновесия неоднородной системы:

$$\begin{aligned} \nabla_i P_{ik} &= 0, \\ \frac{\partial P_{xx}}{\partial x} &= 0, \quad \frac{\partial P_{yy}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial P_{zz}}{\partial z} = 0, \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} P_{zz} &= P_n = const = P^\alpha = P^\beta, \\ P_{xx} &= P_{yy} = P_\tau(z). \end{aligned} \quad (40)$$

Таким образом, в формуле (38) слагаемое вида $-(P_n(z) - P^\alpha)Adz|_{z_\alpha}^{z_0} - (P_n(z) - P^\beta)Adz|_{z_0}^{z_\beta}$ обнуляется, а интегралы $-dA \int_{z_\alpha}^{z_0} (P_\tau - P^\alpha)dz - dA \int_{z_0}^{z_\beta} (P_\tau - P^\beta)dz$

$P^\beta)dz$ отличны от 0. Вводится стандартное обозначение:

$$\sigma = - \int_{z_\alpha}^{z_0} (P_\tau - P^\alpha) dz - \int_{z_0}^{z_\beta} (P_\tau - P^\beta) dz, \quad (41)$$

где σ - это избыточное механическое напряжение поверхностного слоя на единицу его поверхности, которое называется **межфазное натяжение**.

Если применить формулу (41) к системе с двумя границами раздела фаз и усреднить тензоры по всей системе, можно получить выражение вида:

$$\sigma = -\frac{1}{2} \left(\frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} - P_{zz} \right) L_z, \quad (42)$$

где P_{xx} , P_{yy} , P_{zz} - соответствующая компонента тензора давлений, L_z - размер ячейки моделирования в направлении z . Формула (42) используется в пакете Gromacs для вычисления межфазного натяжения.

Для использования формулы (42) необходимо уметь вычислять тензор давления. Рассмотрим связь тензора давления с микросостоянием системы. Существует известная теорема вириала [14]:

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} (E_{\alpha\beta} - \Theta_{\alpha\beta}), \quad (43)$$

где $E_{\alpha\beta}$ - тензор кинетической энергии, определяемый:

$$E_{\alpha\beta} = \sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta}, \quad (44)$$

$\Theta_{\alpha\beta}$ - тензор вириала:

$$\Theta_{\alpha\beta} = \sum_i F_{i\alpha} r_{i\beta}. \quad (45)$$

В итоге, вычисление межфазного натяжения требует наборы координат и скоростей частиц в системе, а также сил, действующих на эти частицы.

2.5 Определение ориентации молекул углеводорода и воды

Одной из задач работы является исследование структурных свойств систем, содержащих углеводороды, воду и ПАВ, в частности, изучение характерного направления молекул веществ, содержащихся в системе. В присутствии ПАВ ожидается перестройка молекул углеводорода на границе раздела фаз, то есть появление выделенного направления ориентации молекул "параллельно хвостам молекул ПАВ". Также представляла

интерес ориентация дипольных моментов молекул воды в объёмной фазе и на границе. Наши расчёты позволили построить зависимости распределения по направлениям векторов, указывающих направления молекул декана и дипольных моментов молекул воды, относительно оси OZ в зависимости от положения молекул в системе. Кратко опишем работу алгоритма, решающего поставленную задачу.

Договоримся называть направлением молекулы углеводорода вектор, соединяющий первый и последний атомы углерода в молекуле, для декана ($C_{10}H_{22}$) такой вектор будет $\overrightarrow{C_1C_{10}}$ (см. рис. 2). Координатой центра молекулы будем считать полусумму (с учётом периодических условий) координат первого и последнего атома углерода.

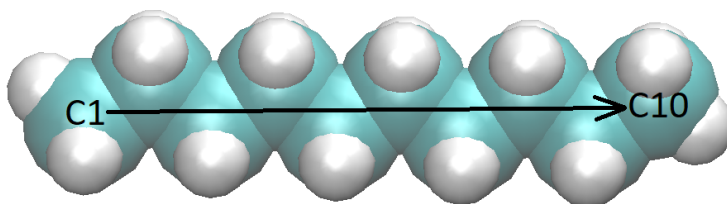


Рис. 2: Молекула декана и вектор, соединяющий первый и последний атомы углерода.

Анализируя молекулярно-динамическую траекторию, находим полусумму координат атомов C_1 и C_{10} . Стандартным образом вычисляется вектор $\overrightarrow{C_1C_{10}}$ и косинус угла этого вектора с осью OZ :

$$\cos(\theta) = \frac{(\overrightarrow{C_1C_{10}}, \vec{z})}{\|\overrightarrow{C_1C_{10}}\|}. \quad (46)$$

Для вычисления угла между молекулой декана и осью OZ берётся арккосинус результата.

При вычислении распределения преобладающего направления дипольного момента молекул воды используется такой же алгоритм. Для изучения ориентации дипольного момента молекул воды в системе будем использовать вектор, соединяющий атом кислорода и середину отрезка, образованного атомами водорода, такой вектор будет совпадать по направлению с вектором дипольного момента.

Для получения искомого распределения происходит усреднение по всем молекулам для большого количества мгновенных конфигураций в различные моменты времени. Распределения в работе нормированы сле-

дующим образом:

$$\rho(\theta, z) d\theta dz = \frac{N(\theta, z)}{2\pi \sin(\theta) S}, \quad (47)$$

где $N(\theta, z)$ - число молекул имеющих угол θ относительно оси OZ и координату центра z , S - площадь перпендикулярного оси OZ сечения ячейки моделирования.

Соответствующие результаты вычислений представлены в разделе [4.5](#) данной работы.

3 Процесс моделирования и обработка молекулярно-динамических траекторий

Для проведения молекулярно-динамического расчёта в первую очередь необходимо иметь начальную конфигурацию системы. Часто для этой цели пишутся авторские программы, располагающие молекулы на сетке или случайным образом, также можно пользоваться утилитами, встроенными в Gromacs. В данной работе использован пакет Packmol, позволяющий генерировать начальные конфигурации системы с заданными параметрами в формате .pdb. Packmol получает на вход файл расширения .inp и согласно инструкциям в нём создаёт конфигурацию. В результате работы программы можно получить конфигурацию со случайным распределением молекул заданного типа в заданной области ячейки моделирования, пример начальной конфигурации, созданной Packmol, приведён на рисунке 3.

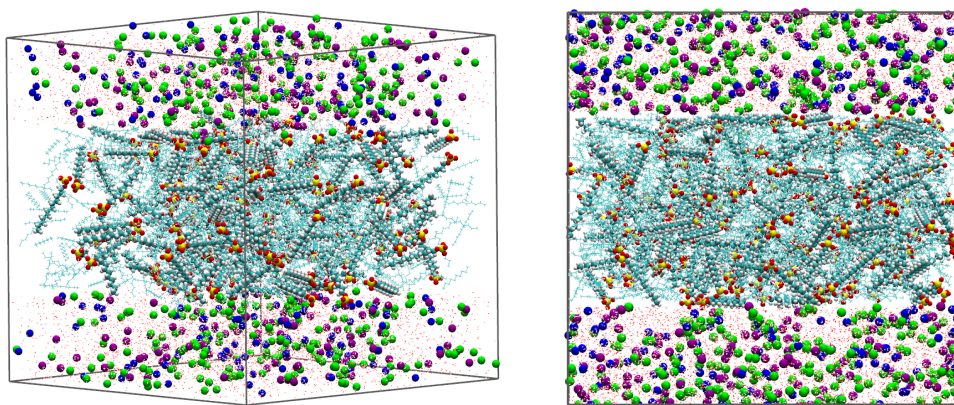


Рис. 3: Пример начальной конфигурации, сгенерированной Packmol. Система состоит из 10000 молекул воды (по 5000 в верхней и нижней четвертях ячейки моделирования), 700 молекул декана, 170 молекул ДСН, 170 ионов натрия, 200 ионов кальция и 400 ионов хлора, распределённых поровну между верхней и нижней четвертями ячейки.

Далее .pdb файл конвертируется в .gro при помощи команды Gromacs editconf:

```
gmx editconf -f input.pdb -o system.gro
```

В полученном .gro файле необходимо вручную указать размер ячейки моделирования.

После получения файла .gro требуется создать файл топологии с расширением .top. Он содержит ссылки на используемые силовые поля, параметры атомов и молекул, хранящихся в файлах .itp. Также этот

файл предоставляет Gromacs информацию о составе системы.

После завершения подготовительного этапа "сборки" системы и подготовки файла топологии можно приступить к минимизации энергии начальной конфигурации. В ходе случайной упаковки начальной конфигурации атомы могут расположиться таким образом, что расчёт силы взаимодействия между ними приведёт к бесконечному значению этой силы и преждевременному завершению моделирования с ошибкой. Чтобы избежать такую ситуацию, производится минимизация энергии в системе. Для работы этого алгоритма необходимы соответствующие системе файлы конфигурации (.gro), топологии (.top), параметров взаимодействия (.itp) и моделирования (.mdp). Для запуска моделирования Gromacs требуется входной файл .tpr, в котором содержится вся информация о предстоящем моделировании или, в данном случае, минимизации энергии системы. Для генерации .tpr файла используется команда Gromacs grompp:

```
gmx grompp -f param.mdp -c system.gro -p topol.top  
-o minim.tpr -maxwarn 3
```

После успешной генерации файла моделирования (.tpr), оно запускается командой mdrun. В параметрах указывается входной файл моделирования (.tpr), число ядер на которых будет проводиться симуляция, подключение GPU и т.д. В нашем случае команда имеет следующий вид:

```
gmx mdrun -v -deffnm minim -s minim.tpr -cpt 30  
-cpo minim.cpt -cpi minim.cpt
```

После завершения получается минимизированная конфигурация minim.gro, которую далее можно использовать в моделировании.

Далее проводится релаксация системы в NPT ансамбле. Генерируется файл моделирования и запускается симуляция:

```
gmx grompp -f equil.mdp -c minim.gro -p topol.top  
-o equil.tpr -maxwarn 3
```

```
gmx mdrun -v -deffnm equil -s equil.tpr -cpt 30  
-cpo equil.cpt -cpi equil.cpt
```

Ожидается, что за время релаксации все молекулы ПАВ перейдут из объёмной фазы декана на границу раздела "декан-вода". Если этого не происходит, можно продлить фазу релаксации в NPT ансамбле, либо провести дополнительно моделирование в NVT ансамбле.

Для получения правильных значений МФН необходимо наличие достаточно протяжённых вдоль оси OZ объёмных фаз декана и воды в

системе. Для этого ячейка моделирования растягивается в направлении оси OZ , используется модифицированный NPT (полуизотропный) ансамбль, в котором задаются различные компоненты тензора давлений. Для наших целей: $P_{xx} = P_{yy} \neq P_{zz}$. Пример системы после стадии релаксации и растяжения приведён на рисунке 4. Генерируется файл моделирования и запускается симуляция:

```
gmx grompp -f semiiso.mdp -c equil.gro -p topol.top  
-o semiiso.tpr -maxwarn 3
```

```
gmx mdrun -v -deffnm semiiso -s semiiso.tpr -cpt 30  
-cpo semiiso.cpt -cpi semiiso.cpt
```

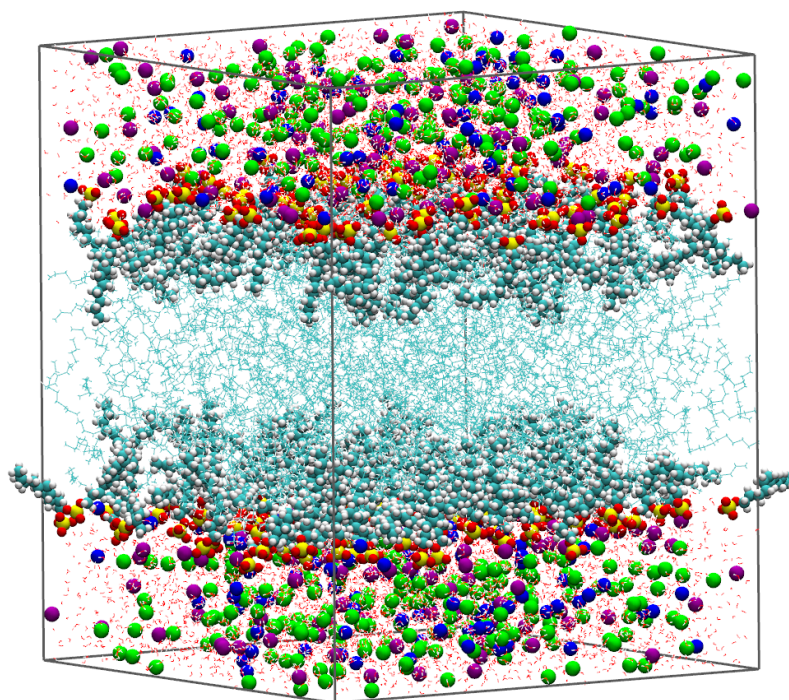


Рис. 4: Система, состоящая из 10000 молекул воды, 700 молекул декана, 170 молекул ПАВ, 200 ионов кальция и 400 ионов хлора, после релаксации и растяжения в полуизотропном ансамбле.

На рисунке 4 видно, что присутствуют достаточно протяжённые фазы воды и декана, а все молекулы ДСН ушли на границу, в полученной системе можно проводить моделирование в NVT ансамбле для получения значения МФН. Стандартным образом генерируется файл моделирования и запускается симуляция:

```
gmx grompp -f NVT.mdp -c semiiso.gro -p topol.top  
-o NVT.tpr -maxwarn 3
```

```
gmx mdrun -v -deffnm NVT -s NVT.tpr -cpt 30
-cpo NVT.cpt -cpi NVT.cpt
```

Для вычисления МФН в Gromacs используется команда energy:

```
gmx energy -f NVT.edr -b 2000 -e 27000
```

Параметры `-b [int]` и `-e [int]` позволяют выбрать часть траектории, на которой будет производиться вычисление МФН. После ввода команды возникает контекстное меню, в котором выбирается соответствующий пункт "SurfTens".

Вычисление зависимости МФН от адсорбции для системы состоит из последовательных процедур растяжения клетки в полуизотропном ансамбле (для изменения адсорбции) и моделирования в NVT ансамбле при заданном значении адсорбции.

В работе использовалась команда Gromacs density, строящая распределение плотности (или плотности заряда) соответствующего компонента в системе. Пример распределения плотности заряда приведён на рисунке 5. Вид команды:

```
gmx density -f NVT.xtc -s NVT.tpr -o density.xvg
-b 2000 -e 27000 -d Z -dens charge
```

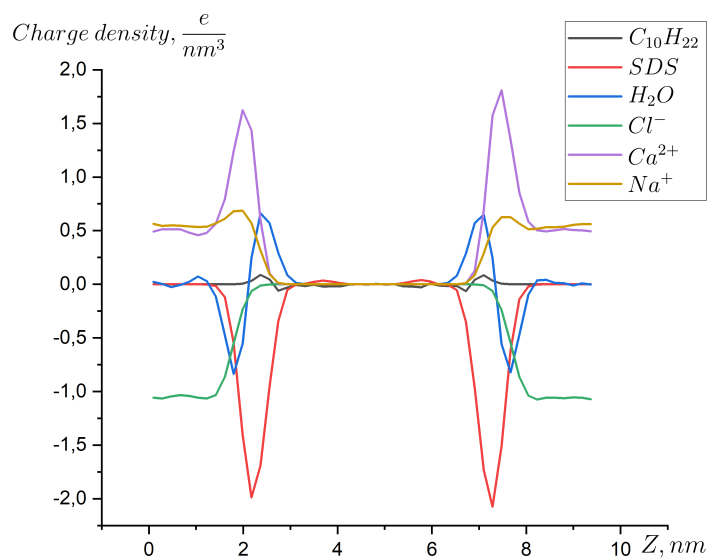


Рис. 5: Распределение плотности заряда по оси OZ для различных компонентов системы, состоящей из 10000 молекул воды, 700 молекул декана, 170 молекул ПАВ, 200 ионов кальция и 400 ионов хлора.

4 Результаты

4.1 Модели и свободные параметры систем

В данной работе для расчётов использовался метод молекулярной динамики и полноатомные модели для всех рассмотренных веществ. Вода была представлена трёхточечной моделью ТРЗР [15]. В качестве углеводорода был выбран декан $C_{10}H_{22}$ (см. рис. 6 (а)), в качестве анионного ПАВ - додецилсульфат натрия [16] (см. рис. 6 (б)).

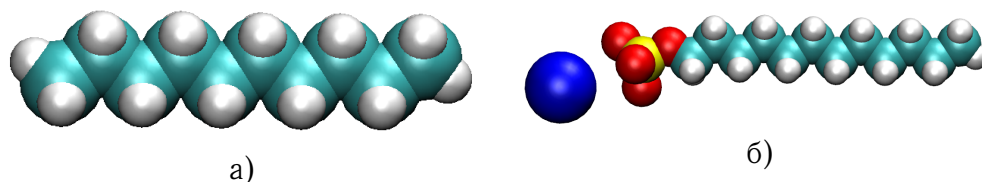


Рис. 6: Молекулы декана (а) и додецилсульфата натрия (б).

Потенциалы взаимодействия задавались силовым полем CGenFF v 4.4 [17]. Для всех систем шаг интегрирования составлял 2 фс. Использовалась ячейка моделирования с периодическими граничными условиями по всем направлениям. Потенциал Леннард-Джонса обрезался на расстоянии 1 нм. Для учёта электростатических взаимодействий использовался метод PME [13], в котором действительная часть считалась в диапазоне от 0 до 1 нм. Для поддержания заданной температуры в системе был применён модифицированный термостат Берендсена, V-rescale, с параметром $\tau_T = 0.1$ пс. При растяжении ячейки моделирования для поддержания заданных компонент тензора давлений использовался баростат Берендсена с параметром $\tau_P = 0.2$ пс, при этом были выставлены различные компоненты тензора давлений $P_{xx} = P_{yy} = 1.1$ атм и $P_{zz} = 1.0$ атм.

4.2 Вычисление МФН в системе декан-вода

Для определения зависимости МФН от температуры на границе раздела "декан-вода" была выбрана система, состоящая из 10000 молекул воды и 700 молекул декана. Моделирование производилось при температурах 300К, 325К, 350К и 375К в NVT ансамбле в течение 10 нс. Перед вычислением МФН начальные конфигурации прошли уравнивание при соответствующей температуре и давлении 1 атм в NPT ансамбле в течение 2 нс. Результаты расчётов представлены на рисунке 7.

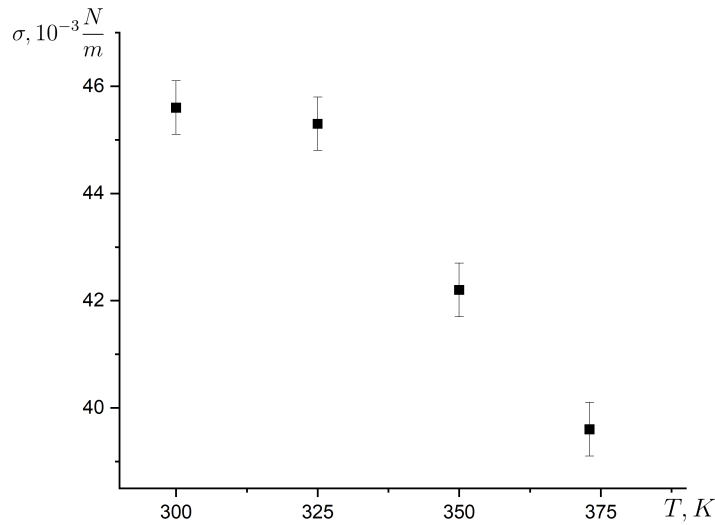


Рис. 7: Зависимость МФН от температуры в системе "декан-вода".

Значение МФН $\sigma = 45.6 \pm 0.5 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$ получено при температуре 300К. Полученная на рисунке 7 зависимость показывает, что с возрастанием температуры МФН снижается и при температуре 375К имеет значение $\sigma = 39.6 \pm 0.5 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$. В работе [18] исследовалась система "декан-вода" в других силовых полях, при температуре 315К получено значение МФН $\sigma = 42 \pm 4 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$. Значение, вычисленное нами, совпадает с результатом [18] с учетом погрешности.

4.3 Вычисление МФН в системе декан-вода в присутствии солей

На практике редко встречаются чистые от примесей системы. В связи с этим в работе исследовалось, как наличие солей в растворе влияет на значение МФН на границе "декан-вода". Для этого в систему, состоящую из 10000 молекул воды и 700 молекул декана, было добавлено 200 молекул хлорида кальция (CaCl_2), что соответствует массовой концентрации соли в системе около 7.2%.

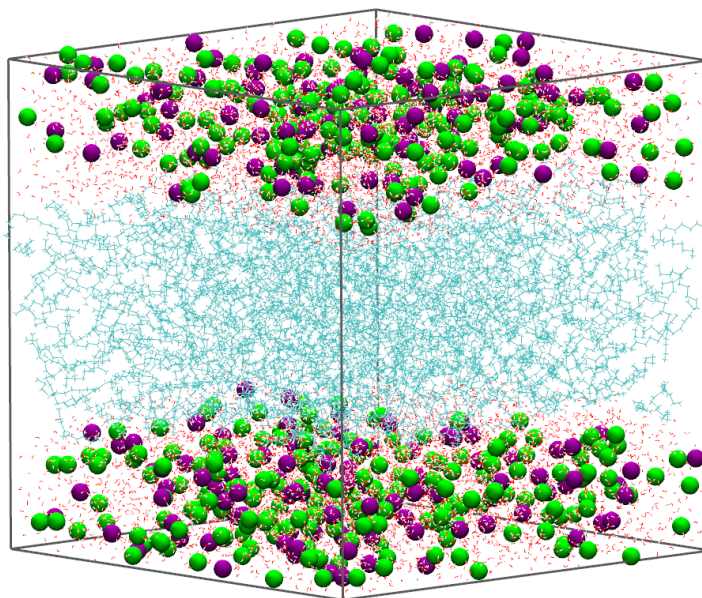


Рис. 8: Мгновенная конфигурация системы "декан-вода" с добавлением хлорида кальция. В ячейке находится 10000 молекул воды, 700 молекул декана и 200 молекул CaCl_2 . Ионы Ca^{2+} представлены фиолетовыми шарами, Cl^- – зелёными.

На рисунке 8 представлен снимок мгновенной конфигурации такой системы. В центре ячейки наблюдается объёмная фаза декана, также присутствует жидкая фаза воды. Ионы Ca^{2+} и Cl^- распределены в объёмной фазе воды.

Начальная конфигурация уравнивалась в течение 2 нс в NPT ансамбле при температуре 300К и давлении 1 атм. Проведена серия из пяти моделирований длительностью 25 нс в NVT ансамбле с уменьшением брутто-концентрации соли в растворе. Результат расчёта приведён на графике 9. Число молекул CaCl_2 в ячейке составило 0, 40, 80, 120, 160 и 200, эти числа соответствуют массовым концентрациям: 1.5, 3.0, 4.5, 5.9 и 7.2 %. Ноль на оси числа молекул соли - результат, полученный в чистой системе "декан-вода". После уменьшения числа ионов в системе проводилась релаксация в течение 2 нс.

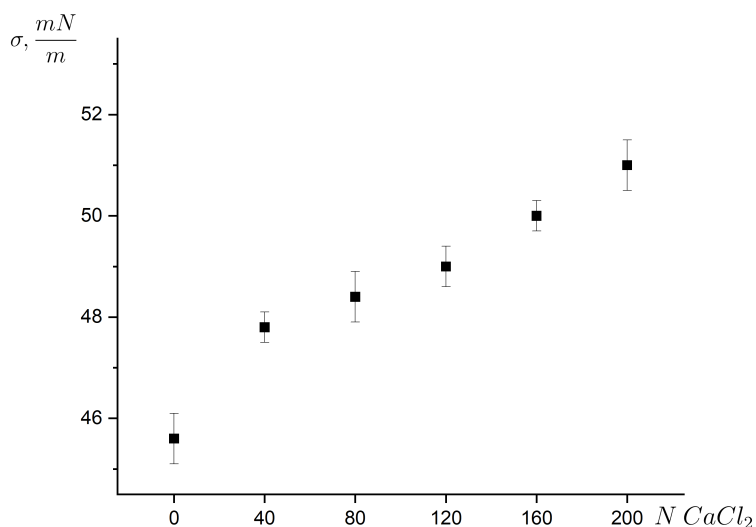


Рис. 9: Зависимость МФН от числа молекул CaCl_2 в системе "декан-вода" в присутствии соли, полученная при температуре 300К.

Из графика 9 видно, что при данных концентрациях с ростом числа молекул соли в растворе МФН на границе "декан-вода" монотонно возрастает. В данном случае компьютерный расчёт подтверждается экспериментальной работой [19], в которой исследована зависимость МФН от концентрации соли в растворах в присутствии ПАВ.

4.4 Получение зависимости МФН от адсорбции ПАВ в системе декан-вода-ДСН

В данной части работы в систему, состоящую из 700 молекул декана и 10000 молекул воды, добавлялось определённое число молекул ДСН. Известно, что молекулы ДСН из-за наличия у них гидрофобной и гидрофильной частей адсорбируются на границе раздела фаз "углеводород-вода". Рисунок 10 - пример мгновенной конфигурации такой системы. В центре расположена объёмная фаза воды, на краях - фаза декана, наблюдаются две плоские границы раздела. В данном случае на границе "декан-вода" находятся 170 молекул ДСН, адсорбция для этой конфигурации системы $\Gamma = 1.96 \frac{1}{\text{нм}^2}$. Гидрофильные головы ДСН сосредоточены на границе раздела, а гидрофобные хвосты уходят в фазу декана. Большая часть ионов натрия распределена у границы двух сред, хотя присутствуют ионы и в объёмной фазе воды.

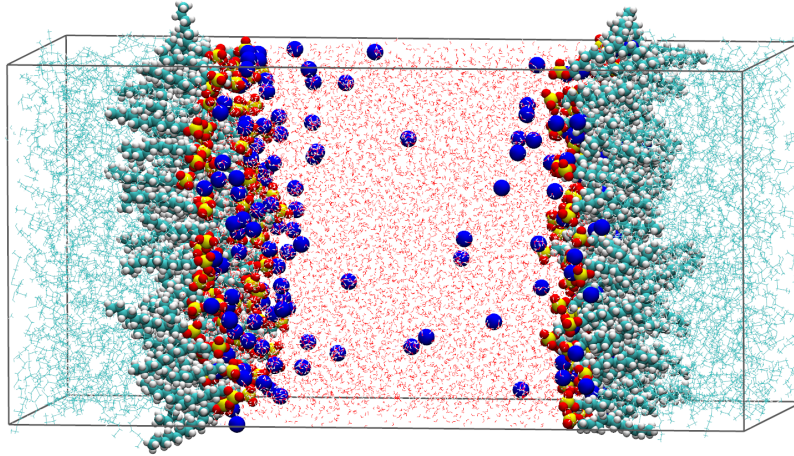


Рис. 10: Снимок мгновенной конфигурации системы, состоящей из 170 молекул ДСН, 700 молекул декана и 10000 молекул воды, при адсорбции ДСН на границе раздела фаз $\Gamma = 1.96 \frac{1}{\text{нм}^2}$.

Вычисление зависимости МФН от адсорбции производилось по схеме, описанной в главе 3. Длительность моделирования в NVT ансамбле для каждой точки составляла 12 нс. При вычислении МФН отбрасывались первые 2 нс моделирования, а оставшаяся часть траектории длиной 10 нс использовалась для расчётов. Были получены зависимости МФН в области адсорбций ДСН от 0 до $2.13 \frac{1}{\text{нм}^2}$ при температуре 300К и от 0 до $1.89 \frac{1}{\text{нм}^2}$ при 353К соответственно.

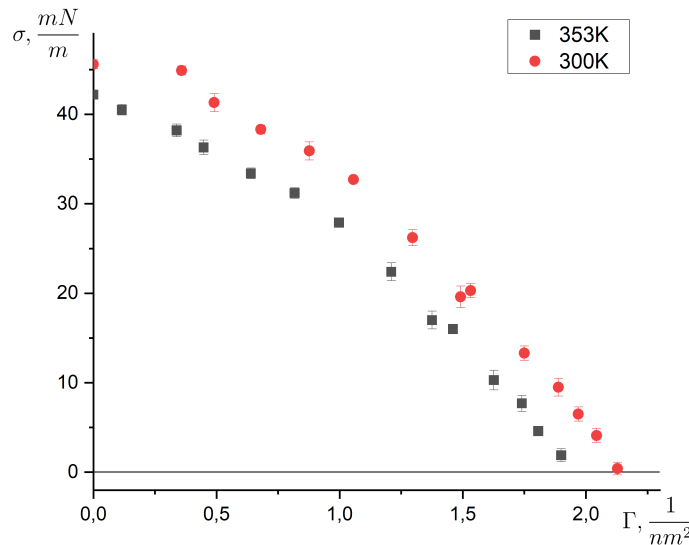


Рис. 11: Зависимости МФН от адсорбции ДСН, полученные при температуре 300К (красные круги) и 353К (чёрные квадраты).

На рисунке 11 заметно, что адсорбция ДСН на границе ведёт к эффективному снижению МФН. Тенденции к снижению МФН прослеживаются при обеих температурах. При более высокой температуре кривая МФН лежит ниже, этот результат согласуется с разделом 4.2, в котором получено, что увеличение температуры сопровождается уменьшением МФН на границе раздела. Минимальное значение МФН, достигнутое в данной работе, составило $\sigma = 0.4 \pm 0.7 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$ при адсорбции $2.13 \frac{1}{\text{нм}^2}$ и температуре 300К.

Дальнейшему повышению адсорбции мешают несколько факторов. Граница раздела двух жидких фаз при больших адсорбциях перестаёт быть плоской, и метод вычисления МФН, реализованный в Gromacs и основанный на предположении о плоской границе, перестаёт быть применимым. Также при попытке повысить адсорбцию ПАВ молекулы начинают уходить с границы раздела в объёмную фазу, препятствуя увеличению адсорбции.

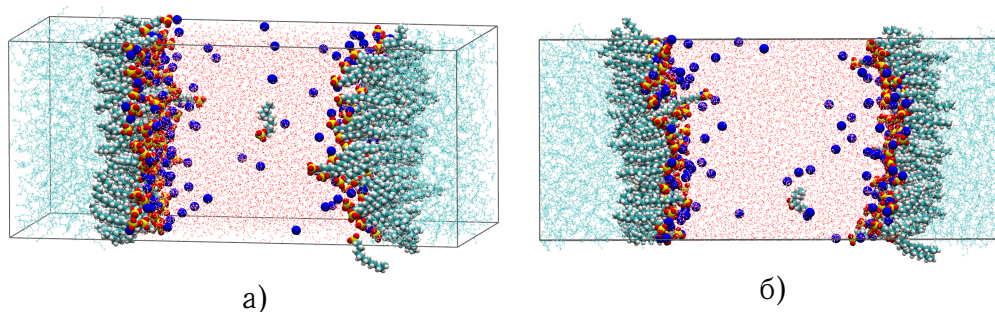


Рис. 12: Мгновенный снимок системы, состоящей из 170 молекул ДСН, 700 молекул декана и 10000 молекул воды, при адсорбции $\Gamma = 2.13 \frac{1}{\text{нм}^2}$.

На рисунке 12 представлен снимок мгновенной конфигурации системы "декан-вода-ДСН" при адсорбции $\Gamma = 2.13 \frac{1}{\text{нм}^2}$. На рисунке 12 (а) видно, что одна из молекул ДСН ушла в объёмную фазу воды. При рассмотрении системы "в профиль" на рисунке 12 (б) можно заметить, что визуально граница не является плоской.

4.5 Исследование структурных характеристик системы декан-вода-ДСН

Для описанной в параграфе 4.4 системы (10000 молекул воды, 700 молекул декана, 170 молекул ДСН) были построены распределения плотности зарядов и масс на основе данных молекулярно-динамической траектории длиной 20 нс.

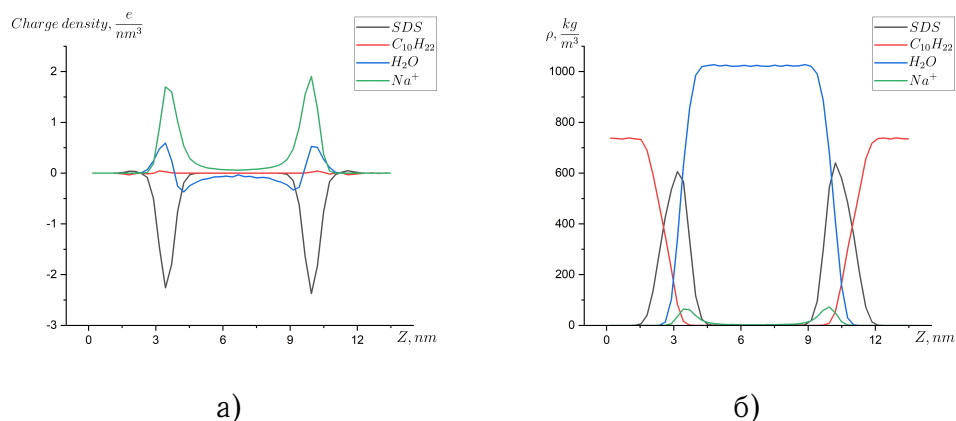


Рис. 13: Распределение плотности заряда (а) и массы (б) по вдоль OZ для различных компонентов в системе, состоящей из 170 молекул ДСН, 700 молекул декана и 10000 молекул воды, при адсорбции $\Gamma = 1.96 \frac{1}{nm^2}$.

Плотность распределения массы на рисунке 13 хорошо описывает структуру системы "декан-вода". Присутствуют две (с учётом периодических условий) объёмные фазы, на границе адсорбированы молекулы ДСН. Большая часть ионов натрия сосредоточена вблизи границ раздела фаз, но также их небольшое количество находятся в водной фазе. Плотность распределения зарядов 13 подтверждает наличие ионов натрия в фазе воды. Из зависимости распределения заряда воды на рисунке 13 видно, что на границе раздела "декан-вода" молекулы воды имеют приоритетную ориентацию, их дипольные моменты обращены в сторону объёмной фазы декана. Этот вывод можно подтвердить, построив зависимость угла между дипольным моментом молекул воды и осью OZ от координаты по оси OZ . Для построения зависимости нами использовался отрезок траектории 2 – 22 нс для системы "декан-вода-ДСН" при температуре 300К и адсорбции $1.96 \frac{1}{nm^2}$, содержащий 2000 мгновенных конфигураций, запись конфигураций происходила каждые 10 пс. Результат представлен на рисунке 14.

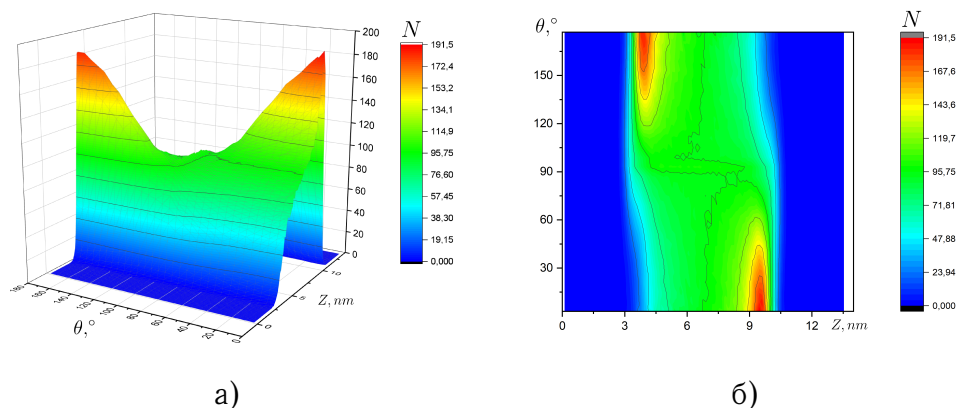


Рис. 14: Распределение ориентации дипольных моментов молекул воды относительно оси OZ в зависимости от координаты z : а) поверхность, б) "тепловая карта".

На рисунке 14 видно, что в объёмной фазе у молекул воды нет выделенного направления. У границ раздела наблюдаются явные пики, около "правой" границы большое число молекул имеет угол от 0 до 30 градусов с осью OZ , а около "левой" – от 150 до 180 градусов, то есть большая часть молекул воды на границе обращена атомами водорода в сторону фазы декана.

Проанализируем распределение направления молекул декана на границе и в объёмной фазе. Для построения зависимости использовался отрезок траектории 2 – 22 нс для системы "декан-вода-ДСН" при температуре 300К и адсорбции $1.96 \frac{1}{\text{нм}^2}$, содержащий 2000 мгновенных конфигураций, запись конфигураций происходила каждые 10 пс.

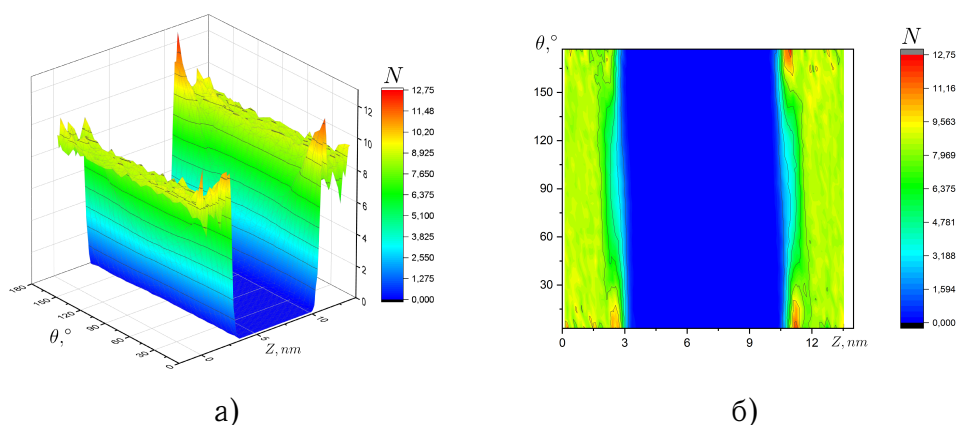


Рис. 15: Распределение ориентации направления молекул декана относительно оси OZ в зависимости от координаты z : а) поверхность, б) "тепловая карта".

Хотя зависимости, представленные на рисунке 15, достаточно шум-

ные (из-за сравнительно небольшого объёма данных) заметно, что в области раздела фаз наблюдается уменьшение числа молекул декана, обращённых перпендикулярно оси OZ , и увеличение числа молекул, расположенных перпендикулярно границе. Чтобы более наглядно это продемонстрировать, приведём рисунок 16, на котором показан набор "срезов" распределения, представленного на рисунке 15. Эти срезы нормированы таким образом, что полная вероятность при конкретном значении z равна 1.

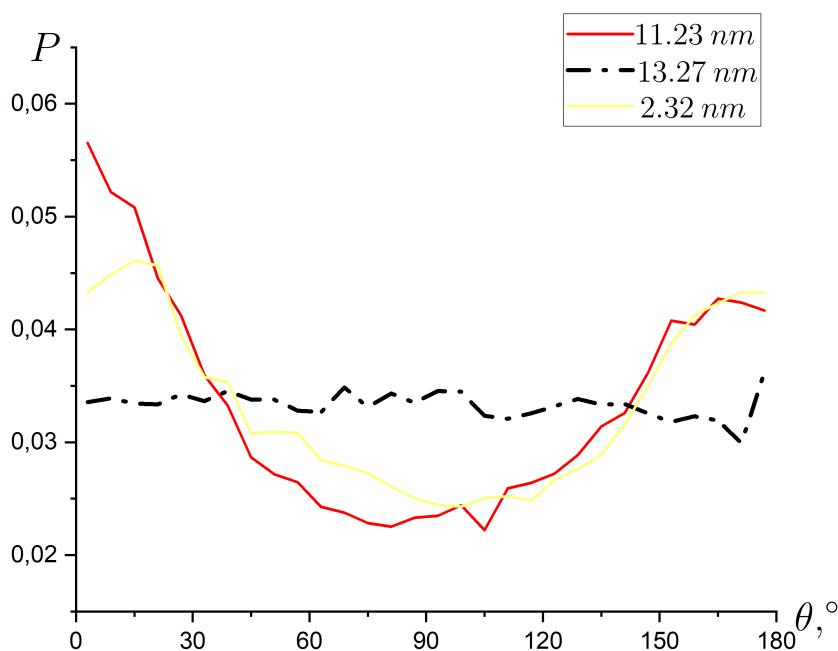


Рис. 16: Вероятности найти молекулу декана с определённым углом с осью OZ в зависимости от координаты сечения по оси OZ . На легенде показаны z координаты соответствующих срезов.

На рисунке 16 сплошными линиями показаны срезы из областей вблизи границы "декан-вода" ($z = 11.23$, $z = 2.32$). Отметим наличие пиков распределения на углах 0–30 градусов и 150–180 градусов и проседание в области 90 градусов, таким образом в области границ "декан-вода" в присутствии ДСН молекулы декана выстраиваются в основном перпендикулярно границе. Штрих-пунктирная линия - срез с графика 15 в объёмной фазе декана. Видно, что в объёмной фазе молекулы декана распределены по углу с осью OZ равномерно, а значит не имеют приоритетного направления.

4.6 Вычисление МФН в системе декан-вода-ДСН в присутствии солей

В данной части работы исследуется влияние добавления соли на МФН в системе "декан-вода-ДСН". Для этого добавим в систему, состоящую из 10000 молекул воды, 700 молекул декана и 170 молекул ДСН, 200 молекул CaCl_2 . Приведём систему в равновесие в NPT ансамбле при температуре 300К и давлении 1 атм. Проведём растяжение ячейки моделирования с использованием полуизотропного ансамбля. После такого растяжения адсорбция ДСН в системе составила $1.36 \frac{1}{\text{нм}^2}$.

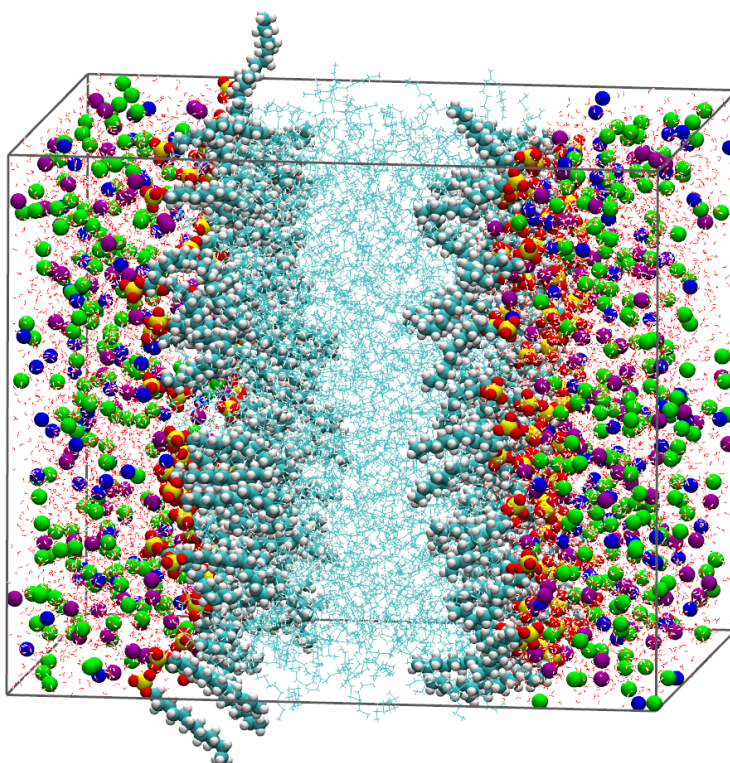


Рис. 17: Мгновенный снимок системы "декан-вода-ДСН" с добавлением соли CaCl_2 . В ячейке 10000 молекул воды, 700 молекул декана, 170 ДСН и 200 CaCl_2 . Ионы Na^+ представлены синими шарами, Ca^{2+} – фиолетовыми, Cl^- – зелёными.

На рисунке 17 представлен мгновенный снимок системы "декан-вода-ДСН" в присутствии соли CaCl_2 . В данном случае посередине расположена объёмная фаза декана, по краям от неё объёмная фаза воды. Как и раньше молекулы ДСН адсорбированы на границах раздела фаз. Ионы Na^+ , Ca^{2+} и Cl^- распределены в объёмной фазе воды.

Проведём моделирование для конфигураций с 200, 160, 120, 80, 40 и 0 молекулами соли для каждой системы в течение 27 нс в NVT ан-

самбле, для получения значений МФН используем отрезки траекторий 2–27 нс. Числа молекул CaCl_2 40, 80, 120, 160 и 200 соответствуют массовым концентрациям: 1.3, 2.6, 3.9, 5.1 и 6.3 %. Ноль на оси числа молекул соли – результат, полученный в системе "декан-вода-ДСН" при адсорбции $\Gamma = 1.36 \frac{1}{\text{нм}^2}$ в отсутствии солей.

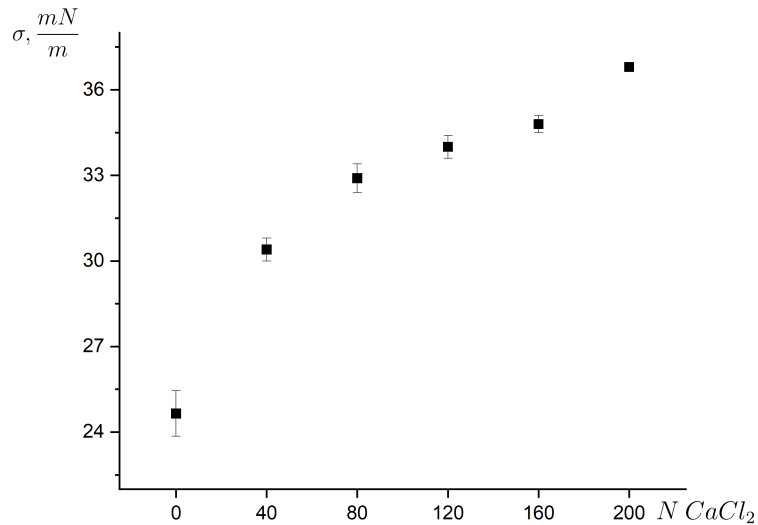


Рис. 18: Зависимость МФН от числа молекул CaCl_2 в системе "декан-вода-ДСН" в присутствии соли, полученная при температуре 300К.

На графике 18 получен результат аналогичный результату в отсутствии молекул ПАВ (см. рис. 9). МФН на границе монотонно растёт с увеличением количества молекул CaCl_2 , при 200 молекулах соли МФН достигает значения $\sigma = 36.8 \pm 0.1 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$. Значение МФН в системе без соли $\sigma = 26.6 \pm 0.8 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$ согласуется с кривой на рисунке 11. Отметим, что в случае системы, содержащей ПАВ, добавление соли оказывает большее влияние на МФН, чем в системе без ДСН. По сравнению с системой без ПАВ (см. рис. 9) в данном случае при меньшей массовой концентрации CaCl_2 получается более сильный относительный прирост МФН.

Приведём также распределение плотности зарядов для исследуемой системы.

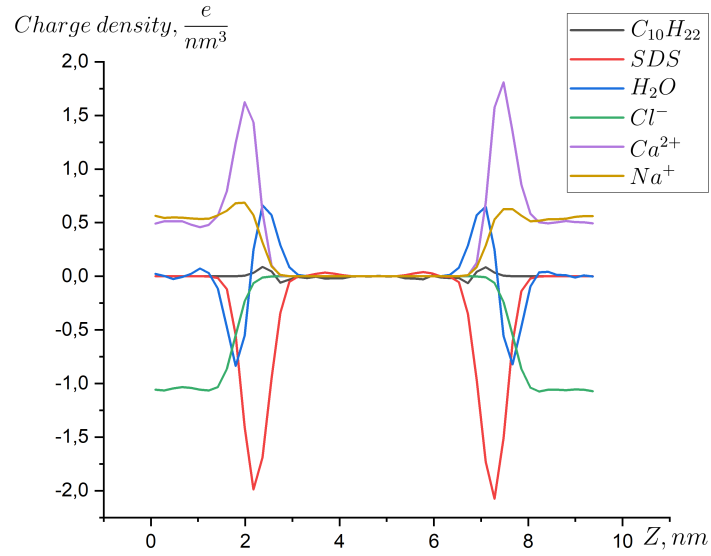


Рис. 19: Распределение плотности заряда по оси OZ для различных компонентов системы, состоящей из 10000 молекул воды, 700 молекул декана, 170 молекул ПАВ, 200 ионов кальция и 400 ионов хлора.

На рисунке 19 представлено распределение плотности зарядов для системы "декан-вода-ДСН" в присутствии 200 молекул CaCl_2 . Распределение похоже на аналогичное в системе без соли (см. рис. 13), но высоковалентные ионы Ca^{2+} в данной системе вытесняют с границы ионы Na^+ , что создаёт большую плотность заряда в объёмной фазе воды. Отрицательные ионы Cl^- также распределены в объёмной фазе воды и компенсируют заряд положительных ионов.

5 Заключение

Работа посвящена вычислению межфазного натяжения в системах, содержащих углеводороды, воду и ПАВ, при помощи метода молекулярной динамики. В работе было обнаружено убывание МФН с ростом температуры для всех исследованных систем, а именно "декан-вода" и "декан-вода-ДСН" при адсорбции ДСН $\Gamma = 1.36 \frac{1}{\text{нм}^2}$, разделы работы 4.2 и 4.4. Было получено, что наличие в растворе хлорида кальция оказывает сильное влияние на МФН. Увеличение массовой концентрации соли в исследованных системах ведёт к значительному росту МФН, разделы 4.3 и 4.6. Были построены зависимости МФН от адсорбции ДСН на границе "декан-вода" для температур 300К и 353К, МФН оказалось ниже при более высокой температуре во всём рассмотренном диапазоне адсорбций. Одной из главных целей работы было достижение низких значений межфазного натяжения, при температуре 300К и адсорбции ДСН $\Gamma = 2.13 \frac{1}{\text{нм}^2}$ на границе "декан-вода" достигнуто значение межфазного натяжения $\sigma = 0.4 \pm 0.7 \frac{\text{мН}}{\text{м}}$, раздел 4.4. В разделе 4.5 исследовались структурные свойства системы "декан-вода-ДСН". Были получены профили плотности заряда и массы для всех компонентов данной системы. При анализе распределения плотности зарядов и направлений дипольных моментов молекул воды относительно оси OZ обнаружено появление выделенной ориентации молекул воды на границе раздела фаз в присутствии ДСН. Выявлена тенденция к выстраиванию молекул декана перпендикулярно границе "декан-вода" в системе, содержащей ПАВ.

6 Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ПАО "Газпром нефть".

7 Список литературы

1. Berendsen, H. J. C., van der Spoel, D. and van Drunen, R. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput. Phys. Commun.* – 1995 – Vol. 91, No. 1, pp. 43–56.
2. Abraham, M., Murtola, T., Schulz, R., Páll, S., Smith, J., Hess, B. and Lindahl, E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX.* – 2015 – Vol. 1, No. 2, pp. 19–25.
3. Martinez, J. M. and Martinez, L. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. *J. Comput. Chem.* – 2003 – Vol. 24, No. 7, pp. 819–825.
4. Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. and Martínez, J. M. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.* – 2009 – Vol. 30, No. 13, pp. 2157–2164.
5. Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* – 1996 – Vol. 14, pp. 33-38.
6. Verlet, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review.* – 1967 – Vol. 159, No. 1, pp. 98–103.
7. Frenkel, D. and Smit, B. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications.* 2nd ed. Computational Science Series Vol. 1. Academic Press, 2002.
8. Allen, M. P. and Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids.* Second edition. OUP Oxford, 2017.
9. Berendsen, H. J. C., Postma, J.P.M., van Gunsteren, W., DiNola, A.D. and Haak, J.R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* – 1984 – Vol. 81, No. 8, pp. 3684–3690.
10. Bussi, G., Timan, T. and Parrinello, M. Isothermal-isobaric molecular dynamics using stochastic velocity rescaling. *J. Chem. Phys.* – 2009 – Vol. 130, No. 7, pp. 074101.
11. Ewald, P. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. – 1921.
12. Lee, H. and Cai, W. Ewald Summation for Coulomb Interactions in a Periodic Supercell. – 2009.

13. Essmann, U., Perera, L., Berkowitz, M., Darden, T., Lee, H. and Pedersen, L. J. Chem. Phys. – 1995 – Vol. 103, No. 19, pp. 8577.
14. Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. и Питаевский, Л.П. Теоретическая физика. Том 5. Статистическая физика. Часть 1. Физматлит, 2018.
15. Jorgensen, W., Chandrasekhar, J., Madura, J., Impey, R. and Klein, M. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. J. Chem. Phys. – 1983 – Vol. 79, No. 2, pp. 926–935.
16. Bhattarai, A., Niraula T. and Chatterjee, S. Sodium dodecyl sulphate: A very useful surfactant for Scientific Invetigations. The Journal of Knowledge and Innovation. – 2014 – Vol. 2, pp. 111-113.
17. Vanommeslaeghe, K., Frush, E., Acharya, C., Kundu, S, Zhong, S., Shim, J, Darian, E, Guvench, O, Lopes, P., Vorobyov, I., and MacKerell, A. CHARMM General Force Field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force field. Journal of computational chemistry. – 2009 – Vol. 31, pp. 671–690.
18. van Buuren, A. R., Marrink, S. J. and Berendsen, H. J. C. A Molecular Dynamics Study of the Decane/Water Interface. J. Phys. Chem. – 1993 – Vol. 97, No. 36, pp. 9206–9212.
19. Деркач, С., Берестова, Г. и Мотылева, Т. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ НЕФТЕДОБЫЧИ ПРИ ПЕРВИЧНОМ И ВТОРИЧНОМ ВСКРЫТИИ ПЛАСТОВ. Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2010 – т. 13, No. 4-1, с. 784–792.