

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ПОЛОВИНКИН Михаил Сергеевич

Выпускная квалификационная работа

**Моделирование сидячих капель на
лиофильных и лиофобных
поверхностях методом молекулярной
динамики**

Уровень образования: магистратура

Направление: 03.04.02 «Физика»

Образовательная программа ВМ.5511.2022 «Физика»

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент кафедры статистической физики

Волков Н.А.

Рецензент:

к.ф.-м.н., заведующий лабораторией-старший научный сотрудник

МФТИ

Кондратюк Н.Д.

И.о. заведующего кафедрой:

д.ф.-м.н., профессор АКСЁНОВА Е.В.

Санкт-Петербург
2024 г.

Содержание

1	Введение	2
2	Модели и методы	6
2.1	Модели и силовые поля	6
2.1.1	Аргон в присутствии плоской стенки	6
2.1.2	Вода на подложках из графита и кристобалита	8
2.1.3	Система вода-гептан на подложке из кристобалита в присутствии ПАВ	9
2.1.4	Аргон на сферической нерастворимой частице	10
2.1.5	Вода на сферической частице из кристобалита	11
2.2	Детали проведения молекулярно-динамического моделирования	12
2.3	Алгоритмы вычисления краевого угла	13
2.3.1	Алгоритм кластеризации для поиска капель	13
2.3.2	Алгоритм, основывающийся на анализе мгновенных конфигураций капли	17
2.3.3	Алгоритмы, основывающиеся на вычислении профиля плотности капли	18
2.4	Алгоритмы для исследования плёнок на сферических частицах	24
3	Исследование капель на плоских поверхностях	26
3.1	Релаксация системы	26
3.2	Результаты вычислений в случае плоских поверхностей	28
3.2.1	Исследование капли аргона	28
3.2.2	Исследование капли воды	37
3.2.3	Исследование многокомпонентной системы	43
4	Исследование капель и плёнок на сферических ядрах	51
4.1	Результаты вычислений	51
4.1.1	Исследование плёнок аргона на сферических ядрах	51
4.1.2	Исследование плёнки воды на ядре из кристобалита	54
5	Заключение	57
6	Благодарности	59

1 Введение

В данной работе рассматривается применение метода молекулярной динамики для исследования капель и плёнок жидкости вблизи твёрдых поверхностей. В частности изучается вопрос смачивания поверхности жидкостью, рассмотрение которого может быть сведено к вычислению краевого угла.

Взаимодействие жидкости с поверхностью может значительно изменять свойства как жидкости, так и поверхности. Вследствие этого развитие методов теоретического описания образования [1, 2, 3, 4, 5, 6] и моделирования поведения капель и плёнок вблизи твёрдых поверхностей имеет большое значение для современной науки и техники [7]. Возможность описывать поверхностные явления делает доступным развитие множества практических приложений: эффективное разделение веществ в нефтяной промышленности [8, 9], создание нано- и микроконтейнеров в печати и медицине [10], создание и применение современных материалов, обладающих заданными свойствами.

Крайне важным моментом в понимании процессов, происходящих в жидкостях около поверхностей, является, взаимодействие жидкости с поверхностью. Одним из ключевых параметров, определяющих их взаимодействие, является краевой угол капли, которую флюид образует на поверхности. Краевой угол может быть исследован как в рамках теоретических подходов к описанию взаимодействия поверхности с жидкостью, так и измерен экспериментально. Однако, для ряда систем теоретический анализ может оказаться крайне сложным, а эксперимент — невозможным или слишком дорогим в заданных условиях. Хорошим примером ситуации, когда эксперимент оказывается невозможным, является случай наноразмерных капель, в таком случае экспериментальные методы оказываются неэффективными и вносят большую погрешность в измерения. Развитие вычислительных технологий приводит ко все большему распространению компьютерного эксперимента, в частности, молекулярного моделирования методами функционала плотности [11, 7], Монте-Карло и молекулярной динамики [12, 13, 14, 15]. Молекулярное моделирование позволяет исследовать интересующую систему в широком спектре заданных условий и получать для неё как структурные свойства, например, наличие упорядочения вблизи границы раздела поверхность-жидкость или краевой угол, так и термодинамические средние. При наличии подходящих для описания взаимодействия моделей, могут быть исследованы различные вещества: системы, содержащие аргон [16, 17, 18], капли воды [19, 20] и нефти [21], сложные растворы [22, 23, 24, 25]. В качестве подложек могут выступать как поверхности с модельными потенциалами [26], так и структуры, в которых атомы моделируются детально, воспроизводящих свойства реальных поверхностей: графита и графена [27, 28], глины [29, 30], металлов [31, 32] и других подложек [33]. Теория, разработанная для нуклеации в случае простых

веществ (например, флюида аргона), может быть обобщена для сложных систем с большим числом компонент, например, на взаимодействие коацерватов с мембранами клеток [10].

Хотя методы молекулярного моделирования довольно часто используются для определения смачивания поверхности жидкостью, общепризнанного и устоявшегося метода расчёта краевого угла пока не существует. Так, к примеру, могут различаться геометрии исследуемых систем: встречаются работы по расчёту краевого угла как для цилиндрических конфигураций [19, 25], так и с помощью сферических капель [34, 35]. От метода к методу разнится и подход к сбору статистики для расчёта: используются данные о краевом угле набора мгновенных конфигураций или же алгоритмы опираются на усреднённые профили капель. Также большим вопросом является определение так называемой разделяющей поверхности для сред, например, жидкость-пар при образовании капли в газовой фазе. В литературе описан ряд подходов к решению данной проблемы, ни один из которых, к сожалению, не является идеальным. В данной работе мы сосредотачиваемся на сравнении существующих методов вычисления краевого угла в приближении сферических капель, а также проверяем пригодность данного приближения для ряда систем. Также мы стараемся придумать наиболее аккуратный и устойчивый метод вычисления краевого угла на основе траекторий молекулярной динамики. В рамках работы предложен метод выделения разделяющей поверхности, основывающийся на подходе, хорошо зарекомендовавшем себя в машинном зрении – фильтрах Собеля [36, 37, 38]. Мы предлагаем использование фильтров Собеля для анализа профиля плотности капли и выделения границы раздела фаз.

Кроме моделирования капель на плоских поверхностях в работе представлено исследование капель на твёрдых сферических ядрах. Подтверждено существование сферически несимметричных конфигураций капель, ранее предсказанных в рамках моделирования методом функционала плотности [11].

Научная новизна данной работы заключается в том что был предложен метод анализа капли на основании фильтров Собеля, ранее не использовавшийся обработки данных молекулярного моделирования сидячих капель. Также получена зависимость краевого угла "сидячей мицеллы" додецилсульфата натрия с солюбилизованным гептаном от адсорбции поверхностно-активного вещества на разделе границе фаз углеводород-вода.

Цели работы

Основной целью работы является исследование капель и плёнок, образующихся вблизи твёрдых поверхностей, сравнение нескольких подходов к вычислению краевого угла в различных системах, получение зависимостей краевого угла от внешних условий. В задачи работы вхо-

дили: написание алгоритма, способного выделять капли на траекториях молекулярной динамики, реализация нескольких алгоритмов вычисления краевого угла, проведение моделирования методом молекулярной динамики и получение на основе траекторий зависимостей краевого угла от температуры, размеров капель, силы взаимодействия жидкости с подложкой и других параметров системы. Дополнительно мы поставили задачу исследовать капли и плёнки, образующиеся на сферических частицах.

Апробация работы

Работа была представлена на следующих конференциях:

1. 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ, 1-5 апреля 2024, Москва (устный доклад)
2. Science and Practice 2023, 22-24 ноября, Санкт-Петербург (устный доклад)
3. VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC ССРСМ), 23 - 26 октября 2023, Казань (стендовый доклад)
4. XV Симпозиум с международным участием «ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ», 3–7 июля 2023, Новосибирск (стендовый доклад)

По материалам работы подготовлена статья: Mikhail S. Polovinkin, Nikolai A. Volkov, Dmitry V. Tatyanchenko, Alexander K. Shchekin. "Contact angle calculations for argon and water sessile droplets on planar lyophilic and lyophobic surfaces within molecular dynamics modeling", направленная в журнал Colloids and Surfaces A. Сейчас публикация находится на этапе рецензирования.

Работа, выполненная в рамках данной ВКР, была поддержана грантом РНФ (грант № 22-13-00151), <https://rscf.ru/en/project/22-13-00151/>.

Содержание работы

Работа построена следующим образом.

В главе 2 описываются методы, использовавшиеся при моделировании и анализе их результатов. Приводится краткая сводка о принципах работы метода молекулярной динамики, использованных моделях. Также описаны алгоритмы, использованные при расчёте краевого угла: алгоритм кластеризации DBSCAN, алгоритмы выделения границы капли.

В главе 3 приведены результаты моделирования в системах, содержащих капли вещества на плоских подложках. Описаны результаты моделирования капель аргона на модельной подложке, воды на подложках из графита и кристобалита. Также рассмотрена мицелла с солюбилизатором на поверхности из кристобалита.

В главе 4 приведены результаты моделирования в системах, содержащих капли-плёнки вещества на сферических ядрах. Описаны результаты моделирование капель и плёнок на нерастворимых частицах и плёнок воды на ядре из кристобалита.

2 Модели и методы

В работе широко используется метод молекулярной динамики. Молекулярная динамика – один из методов молекулярного моделирования, основанный на численном интегрировании уравнений движения для заданной системы [12, 13]. Чаще всего для интегрирования используются схема Верле [39]. Система в моделировании задаётся как набор атомов, взаимодействие между которыми задаётся некоторым набором правил, называемых силовыми полями. Возможно также проведение молекулярной динамики в огрублённых моделях, когда несколько атомов объединяются в силовой центр, а взаимодействие между силовыми центрами переопределяется. Для моделируемой системы возможно задать различные внешние условия, чаще всего молекулярная динамика проводится в периодических граничных условиях и с применением термостатов, поддерживающих постоянную температуру, и баростатов, устанавливающих давление [12, 13]. Снимки мгновенных конфигураций систем подготовлены при помощи программного пакета VMD [40].

2.1 Модели и силовые поля

Для исследования взаимодействия капель с плоскими подложками выбраны следующие системы: аргон в присутствии непроницаемой стенки, взаимодействующей с флюидом в соответствии с потенциалом Стила [26], системы, содержащие воду на подложках из графита и кристобалита (SiO_2). Также исследована капля гептана (C_7H_{16}) в воде на подложке из кристобалита.

В работе рассматриваются сидячие капли и плёнки на сферических частицах. В качестве флюидов в таких системах выступали аргон и вода. Сферическое нерастворимое ядро в системе, содержащей аргон было собрано из атомов абстрактного вещества, взаимодействие которого с флюидом можно регулировать. Вода в свою очередь взаимодействовала с небольшой сферической частицей из кристобалита.

2.1.1 Аргон в присутствии плоской стенки

В качестве одной из систем для исследования была выбрана система, содержащая молекулы аргона [41] и модельную подложку. Взаимодействие между молекулами аргона задавалось потенциалом Леннарда-Джонса (12-6):

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (1)$$

где ε – глубина потенциальной ямы, а σ – расстояние, на котором потенциал принимает значение, равное нулю. Параметры в потенциале Леннарда-Джонса для аргона выбраны стандартным образом: $\sigma_{Ar} = 0,34$ нм and $\varepsilon_{Ar} = 1$ кДж/моль. Взаимодействия в системе обрезались на

расстоянии 1 нм. Для того чтобы смоделировать наличие подложки в данной системе периодические граничные условия применялись только по осям OX и OY, по оси OZ периодические граничные условия были отключены. Таким образом получена система, а которой по оси OZ присутствуют непроницаемые стенки. Флюид в системе взаимодействовал со стенками по потенциалу Стила [26]:

$$U_{9-3} = 4\pi\rho_{\text{wall}} \varepsilon_{\text{wall-Ar}} \sigma_{\text{wall-Ar}}^3 \left(\frac{\sigma_{\text{wall-Ar}}^9}{45z^9} - \frac{\sigma_{\text{wall-Ar}}^3}{6z^3} \right), \quad (2)$$

где ρ_{wall} – молекулярная плотность вещества стенки, $\varepsilon_{\text{wall-Ar}}$ и $\sigma_{\text{wall-Ar}}$ – параметры Леннард-Джонса взаимодействия стенки и вещества в системе, z – расстояние до стенки. Параметры $\varepsilon_{\text{wall-Ar}}$ и $\sigma_{\text{wall-Ar}}$ для верхней стенки выбраны такими, чтобы потенциал давал просто непроницаемую стенку. Изменение параметра $\varepsilon_{\text{wall-Ar}}$ для нижней стенки позволило получать различную силу взаимодействия флюида со стенкой и, соответственно, различную смачиваемость. Длина ячейки моделирования в направлении оси OZ выбрана таким образом, чтобы наличие верхней стенки не влияло на моделирование вблизи нижней. Мгновенный снимок системы представлен на рисунке 1.

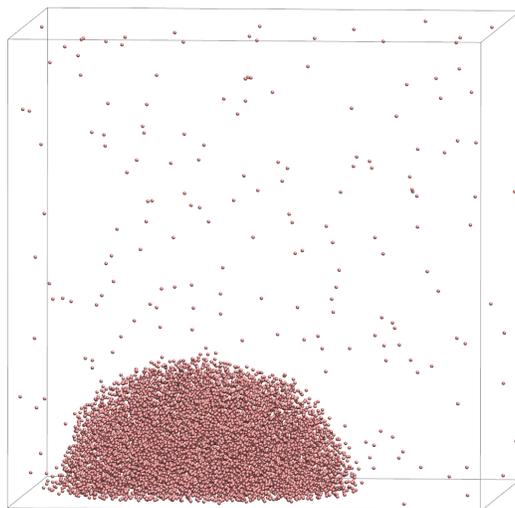


Рис. 1: Мгновенный снимок системы, содержащей 10000 молекул аргона. На снимке присутствует капля, в которой в среднем находилось 9800 молекул.

Данная система оказалась одной из самых сложных для обработки, поэтому именно на ней тестировались наши алгоритмы. Была поставлена задача получить краевой угол на "поверхностях" с различной смачиваемостью при помощи варьирования параметра $\varepsilon_{\text{wall-Ar}}$. Также мы получили зависимости краевого угла от температуры и размера капли. Зависимость краевого угла от размера капли была проанализирована в

рамках обобщённого уравнения Юнга. Результаты представлены в главе 3.2.1.

2.1.2 Вода на подложках из графита и кристобалита

Также в работе рассматривается система, с более сложным и реалистичным описанием вещества. Она состояла из молекул воды в трёхточечной модели ТРЗР [42] и подложки графита или кристобалита (SiO_2) в полноатомном представлении (см. рисунок 2).

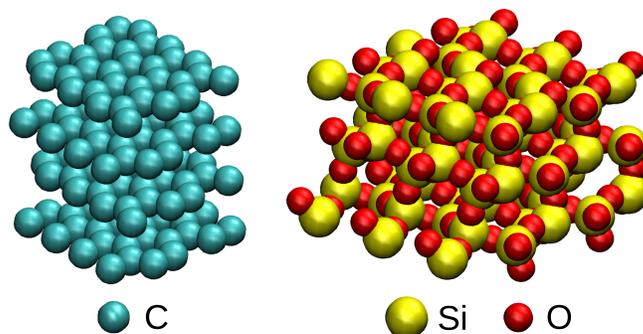


Рис. 2: Пример поверхностей в моделях с полноатомным представлением: графит (слева) и кристобалит (справа).

Силовое поле Interface FF [43] выбрано для расчёта взаимодействий в системе, внутре- и межмолекулярные взаимодействия учтены по следующей схеме:

$$U = U_{bonds} + U_{angles} + U_{dihedrals} + U_{LJ} + U_{el}, \quad (3)$$

где U_{bonds} – энергии химических связей, U_{angles} и $U_{dihedrals}$ – энергии изменения линейных и двугранных углов, U_{LJ} и U_{el} – Леннард-Джонс и электростатические взаимодействия. При этом Леннард-Джонс и электростатические взаимодействия обрезались на расстоянии 1,5 нм, дальнейшие электростатические взаимодействия (дальше 1,5 нм) учитывались по методу Эвальда [44, 45, 46]. Interface FF – представитель семейства силовых полей CHARMM [47], созданный для воспроизведения геометрии и энергетических свойств разделов границ веществ (жидкостей, в том числе органических) с неорганическими подложками (глины, металлов, силикатов и других) [43]. Модели для запуска моделирования получены с помощью веб-интерфейса CHARMM-GUI Nanomaterial Modeler tool [48]. В таких системах нами использованы периодические граничные условия во всех направлениях. Число слоёв графита выбрано равным 6–8 (было разным для разных серий вычислений), что соответствовало толщине подложки равной 2,2–2,8 нм. В случае кристобалита толщина подложки была выбрана равной 3,8 нм. Толщина подложек была выбрана такой, чтобы её изменение не сильно влияло на результат

вычислений краевого угла и толщина была достаточной для поддержания устойчивой структуры поверхности. Характерные мгновенные снимки систем в полноатомном представлении приведены на рисунке 3.

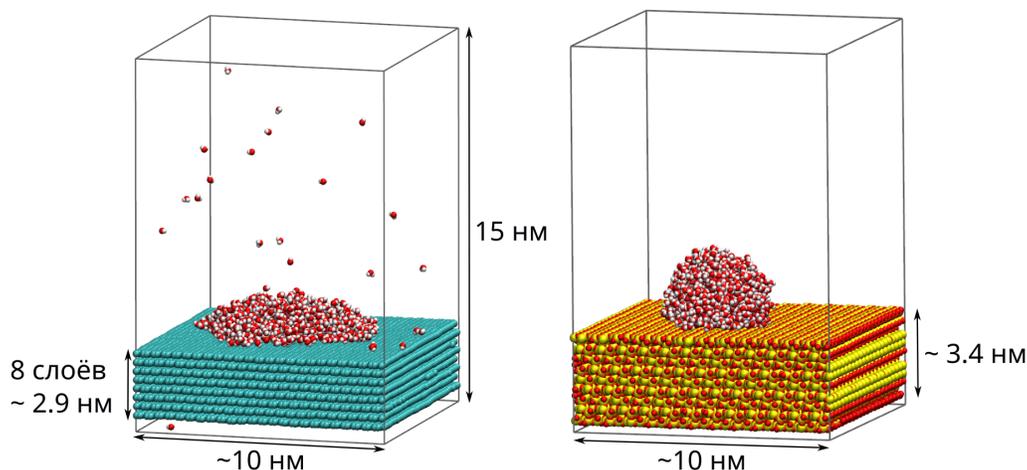


Рис. 3: Мгновенные снимки систем в полноатомном представлении: капли воды из 1000 молекул на подложке из 8 слоёв графита (слева) и кристобалита (справа). Мгновенные снимки взяты для систем при $T = 360$ К и $T = 300$ К соответственно.

В случае графита проводилось варьирование силового параметра взаимодействия Леннард-Джонса для получения подложек с различной смачиваемостью. Также в системе с графитом исследовались зависимости краевого угла капли воды от температуры и размера капли, вычислялось значение линейного натяжения. Для поверхности из кристобалита рассчитан краевой угол без модификации полей и вариации параметров, проведено сравнение с экспериментом. Результаты представлены в главе 3.2.2.

2.1.3 Система вода-гептан на подложке из кристобалита в присутствии ПАВ

Для валидации работы алгоритмов и проверки применимости их для сложных систем в работе рассмотрена многокомпонентная система. Для изучения была выбрана капля гептана в воде на подложке кристобалита, также в систему были добавлены молекулы додецилсульфата натрия (ДСН) [49]. Молекулы представлены на рисунке 4.

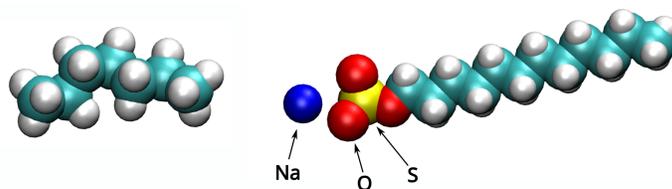


Рис. 4: Молекула гептана (слева) и додецилсульфата натрия (справа).

Вода в системе была представлена моделью TIP3P [42], для гептана, ДСН и подложки сгенерированы модели и соответствующие им силовые поля семейства CHARMM [47]. Модель поверхности кристобалита относительно предыдущего расчёта была модифицирована гидроксогруппами, толщина слоя была уменьшена до 1 нм. Мгновенные снимки систем представлены на рисунке 5.

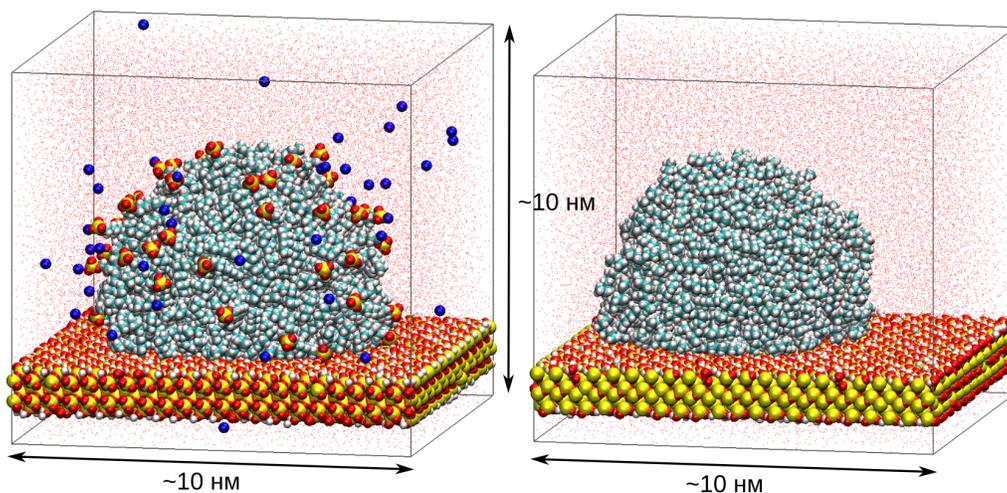


Рис. 5: Мгновенные снимки систем, содержащих 25000 молекул воды, каплю из 500 молекул гептана и подложку из кристобалита. Система, находящаяся на рисунке слева, дополнительно содержит 50 молекул ДСН. Для наглядности молекулы воды представлены точками, соответствующими положениям атомов кислорода. $T = 300\text{ K}$.

В данной системе было предложено исследовать зависимость краевого угла от адсорбции ДСН на границе раздела вода-углеводород. Результаты представлены в главе 3.2.3.

2.1.4 Аргон на сферической нерастворимой частице

В работе рассмотрены системы, содержащие аргон и сферическую частицу, собранную из атомов (далее будут именоваться *Pa* – particle). Характерный вид системы представлен на рисунке 6.

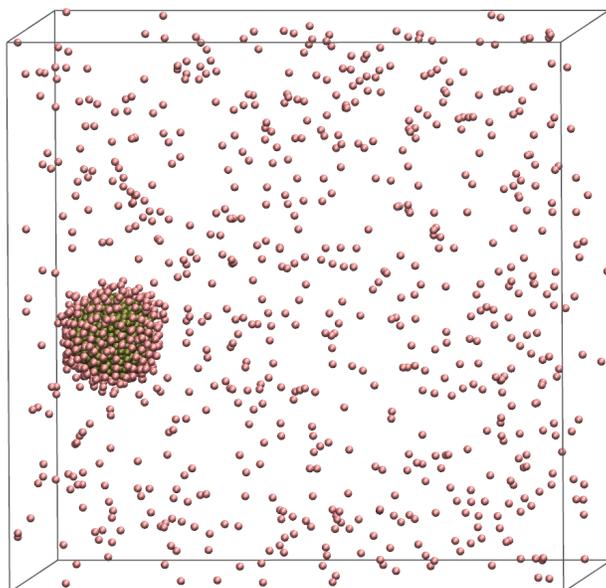


Рис. 6: Мгновенный снимок системы, содержащей частицу из 1000 атомов (болотный цвет) и 1000 молекул аргона. На ядре видна плёнка, в которой в среднем около 300 молекул.

В данной системе частицы флюида и нерастворимого ядра взаимодействовали по закону Леннард-Джонса, см. уравнение (1). Всего в силовом поле этой системы было 3 параметра ε_{Ar-Ar} , ε_{Ar-Pa} и ε_{Pa-Pa} , соответствующие силовым характеристикам взаимодействия атомов, и 3 параметра σ_{Ar-Ar} , σ_{Ar-Pa} и σ_{Pa-Pa} . Параметр ε_{Ar-Ar} был выбран равным 1 кДж/моль. ε_{Pa-Pa} заранее было выбрано таким, чтобы не наблюдалось выхода вещества Pa из частицы в плёнку/каплю. В зависимости от величины параметра ε_{Ar-Pa} в данной системе наблюдались как сидячие капли, так и плёнки флюида на сферических частицах. Результаты моделирования описываются в главе 4.1.1.

2.1.5 Вода на сферической частице из кристобалита

Система, содержащая сферическую частицу из кристобалита и плёнку воды, была исследована в рамках работы. С помощью CHARMM-GUI Nanomaterial Modeler tool [48] была получена сферическая частица из кристобалита радиусом 3 нм. Характерная мгновенная конфигурация представлена на рисунке 7. Взаимодействия в системе описывались в рамках силового поля Interface FF [43], вода была представлена моделью TIP3P [42].

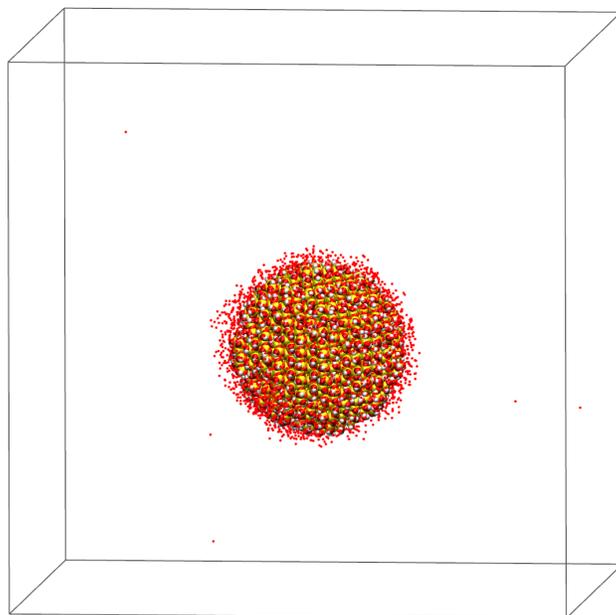


Рис. 7: Мгновенный снимок системы, содержащей частицу из кристаллита радиусом 3 нм и 2000 молекул воды. Температура в системе установлена $T = 300$ К. На частице образовалась плёнка, содержащая в среднем 1995 молекул воды. Молекулы воды проиллюстрированы красными точками, соответствующим позициям атомов кислорода.

В данной системе мы интересовались смачиваемостью частицы водой и функциями распределения плотности относительно центра ядра. Результаты представлены в главе 4.1.2.

2.2 Детали проведения молекулярно-динамического моделирования

Для моделирования использовался пакет молекулярной динамики GROMACS [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56]. Моделирование систем, если не указано обратное, проводилось в каноническом статистическом ансамбле (NVT). Для поддержания температуры в системах использовался термостат V-rescale [57] с параметром $\tau = 0.1$ пс. Учёт дальнодействующей электростатики вёлся по Particle Mesh Ewald методу [44, 45, 46]. В сложных многокомпонентных системах параметры радиусов обрезки при учёте взаимодействий соответствовали параметрам, рекомендуемым авторами силовых полей. Шаг интегрирования для всех систем выбран одинаковым и равным 1 фс, запись конфигураций в файл происходила каждую 1 пс.

Сборка начальных конфигураций проводилась при помощи пакета Packmol [58, 59]. В случае Леннард-Джонсовской жидкости в качестве начальной конфигурации был выбран пересыщенный пар. В ходе ста-

дии уравнивания мы наблюдали образование стабильной капли в равновесии в паром. В системах с полноатомным представлением начальная конфигурация выбиралась в виде заранее сформированной капли в контакте с поверхностью. Это приводило к значительному ускорению расчётов за счёт более быстрого прихода системы к равновесной конфигурации. В таких системах мы наблюдали установление равновесного контактного угла и равновесного распределения концентрации компонентов в системе. Отметим, что для многокомпонентной системы, описанной в 2.1.3, потребовалось уравнивание в полуизотропном NPT ансамбле (ансамбле с использованием баростата с различным целевым значением по компонентам тензора давления). Давление в системе поддерживалось баростатом Парринелло-Рамана [60]. Более детально получение начальных конфигураций и приведение систем к равновесию описаны в разделе 3.1.

После установления равновесия в системе проводилось моделирование для набора статистики и вычисления интересующих нас параметров. Конфигурации набирались в течение 10 нс. Это гарантировало статистику в 10000 кадров для каждой исследованной системы.

2.3 Алгоритмы вычисления краевого угла

Особое внимание в работе уделено вопросу вычисления краевого угла. Краевой угол рассчитывается в приближении того, что капля обладает сферической формой. Мы реализовали в коде и сравнили работу нескольких алгоритмов: были использованы процедуры работающие как с мгновенными конфигурациями системы, содержащей каплю, так и с усреднёнными профилями плотности капли. Для проведения анализа был написан авторский код на языке Python. Для работы с файлами молекулярной динамики используется пакет chemfiles [61], в коде активно используются библиотеки Numpy [62] и Scikit-learn [63].

2.3.1 Алгоритм кластеризации для поиска капель

Для ряда систем нетривиальным вопросом является правильный поиск капли в системе (отнесение молекул к газовой или жидкой фазе), также важно отслеживать, чтобы в системе была только одна капля, для которой идёт расчёт краевого угла. Для поиска капель на снимках из молекулярно-динамических траекторий мы используем алгоритмы кластеризации. Существует множество алгоритмов кластеризации, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Для данной задачи нами был выбран алгоритм кластеризации DBSCAN (Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise) – модификация простейшей иерархической кластеризации, которая учитывает плотность вокруг исследуемой точки [64]. Данный алгоритм крайне активно используется

в самых различных исследованиях [65, 66] и имеет реализацию в ряде библиотек для языка Python.

Постановка задачи кластеризации выглядит следующим образом: дан набор точек в некотором пространстве, в этом пространстве введено расстояние. В нашем случае пространство имеет евклидову метрику с учётом периодических граничных условий, а точки – это атомы вещества в системе. Необходимо разбить точки на кластеры таким образом, чтобы точки в одном кластере были достаточно близки по метрике, а разные кластеры были достаточно разделены между друг другом. Для нашей системы эти кластеры будут являться каплями. Алгоритм DBSCAN решает данную задачу и дополнительно выделяет точки, относящиеся к "шуму": точки, которые не попадают ни в один из кластеров, в нашем случае это молекулы, относящиеся к газовой фазе. Алгоритм имеет два свободных параметра: ε – радиус поиска соседей и n_n – минимальное число соседей для образования кластера. Алгоритм DBSCAN реализует следующую процедуру (визуализация приведена на рисунке 8): выбирается случайная точка из данных, определяется её число соседей n (соседи – точки, лежащие внутри сферы радиусом ε), если число соседей n меньше n_n , то точка помечается как "шум", см. рис. 8 (2 и 3), иначе точка помечается как "основная" для кластера и все её соседи оказываются в том же кластере, чаще всего они добавляются на стек, см. рис. 8 (4). Затем берётся точка из числа соседей обработанной (точка со стека), уже для неё проверяется число соседей, если оно больше n_n точка становится "основной" в кластере, все её соседи добавляются в тот же кластер (и добавляются на стек), иначе точка помечается в кластере "краевой" и дальнейшее распространение кластера из неё не идёт. Рано или поздно точки на стеке заканчиваются, и кластер закрывается, см. рис. 8 (5). Тогда выбирается новая точка, до этого не просмотренная, и процедура выполняется заново. Таким образом, все точки в данных оказываются посещёнными и размеченными на кластеры и шум. Такое разбиение и является ответом на задачу, см. рис. 8 (6). Отметим, что точка, изначально помеченная как "шум", в последующем может оказаться присоединённой к какому-либо кластеру (на визуальном примере так получилось с нижней точкой красного кластера).

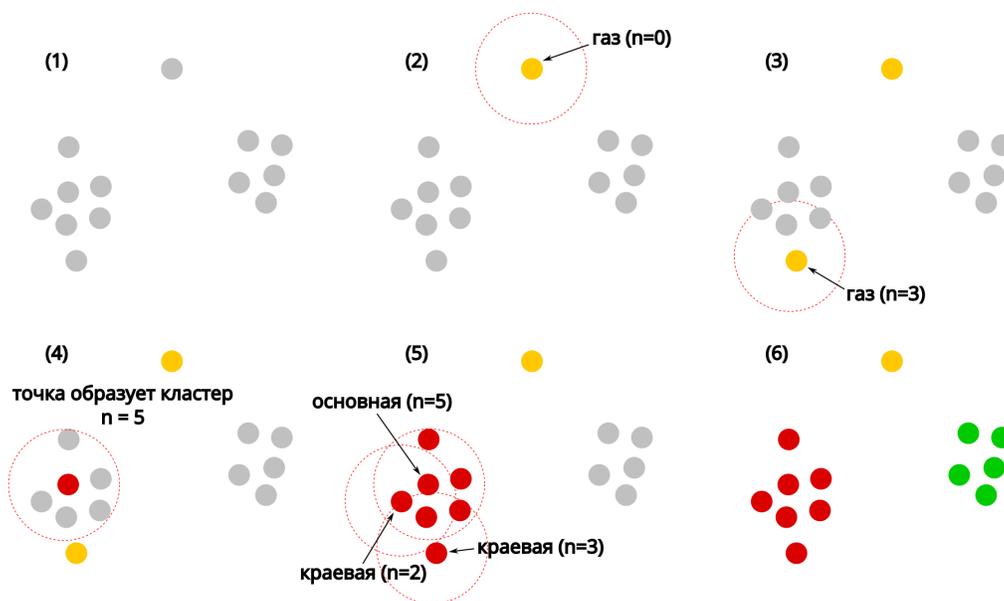


Рис. 8: Визуализация алгоритма работы DBSCAN с некоторым фиксированным параметром обрезки (сфера с красным штрихом) и $n_n = 4$.

Таким образом, с помощью алгоритма кластеризации DBSCAN на каждом кадре молекулярной динамики выделялись капли и молекулы вещества, составляющие газовую фазу. Отметим, что для итогового кода была взята реализация алгоритма DBSCAN из пакета scikit-learn [63]. Для большинства систем ϵ был выбран равным 0.7 нм, $n_n = 10$. В системах, содержащих воду, кластеризация велась по атомам кислорода, в случае гептана и ДСН – по всем атомам, кроме водорода: углерод, сера, кислород. Пример кадра из системы, содержащей каплю аргона, обработанного алгоритмом кластеризации DBSCAN представлен на рисунке 9.

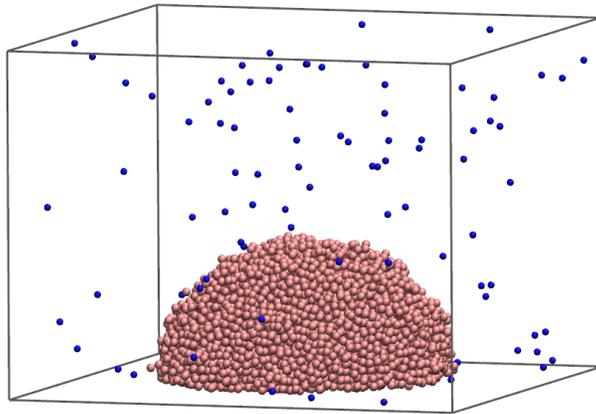


Рис. 9: Мгновенная конфигурация системы, состоящей из 10000 молекул аргона, обработанная при помощи алгоритма DBSCAN. Найдена одна капля из 9825 молекул и 175 молекул отнесены к газовой фазе. Молекулы аргона, отнесённые к капле, окрашены розовым, молекулы, отнесённые к газовой фазе, окрашены синим. Система находится при $T = 70 \text{ K}$.

Отметим, что алгоритм хорошо обрабатывает и системы, в которых присутствует плотная газовая фаза. Пример работы алгоритма в такой системе представлен на рисунке 10. Заметно, что алгоритм детектирует только одну каплю, чего мы не смогли бы добиться, используя алгоритм иерархической кластеризации.

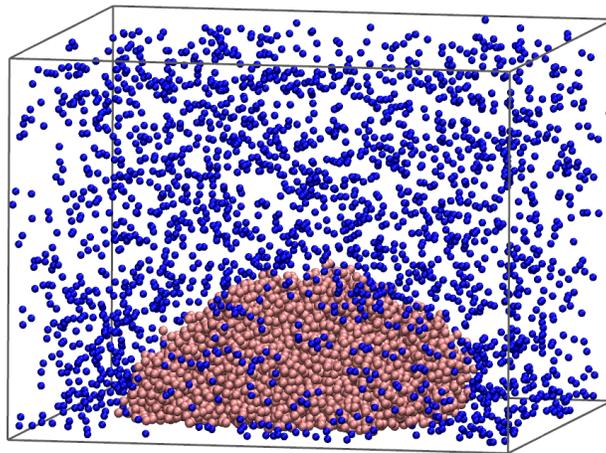


Рис. 10: Пример работы алгоритма кластеризации в системе с плотной газовой фазой. Молекулы аргона, отнесённые к капле, окрашены розовым, молекулы, отнесённые к газовой фазе, окрашены синим. Система находится при $T = 100 \text{ K}$.

2.3.2 Алгоритм, основывающийся на анализе мгновенных конфигураций капли

Был реализован алгоритм для вычисления краевого угла, использующий мгновенные конфигурации капли и предположение о том, что форма капли сферическая.

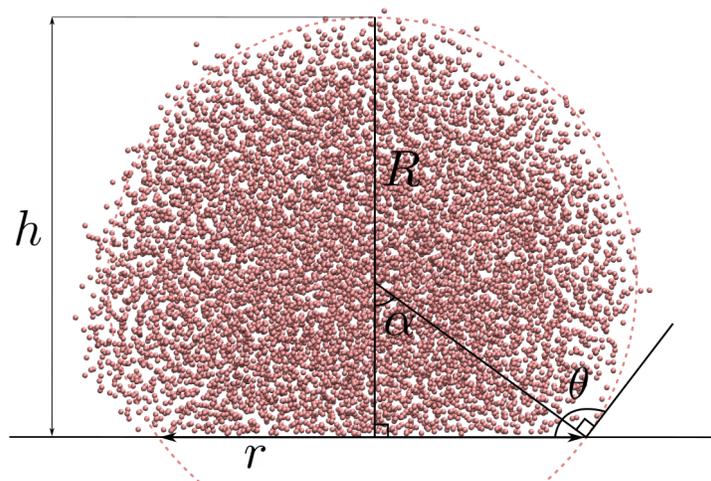


Рис. 11: Геометрические параметры сидячей капли: R – радиус капли, h – высота капли, r – радиус линии контакта, θ – угол контакта.

В ходе обработки траектории на каждом кадре алгоритмом кластеризации была обнаружена капля, для неё определялись геометрические показатели: высота и радиус пятна контакта с поверхностью (см. рисунок 11). С помощью геометрических параметров определялся краевой угол:

$$\alpha = \arcsin \left(\frac{2rh}{r^2 + h^2} \right), \quad \theta = 180^\circ - \alpha, \quad (4)$$

где α – угол, равный смежному к углу контакта θ , h – высота капли, а r – радиус пятна контакта с поверхностью. Мы определяли область пятна контакта совокупностью молекул капли, расположенных не далее 0.5 нм от поверхности. Выбор порога в 0.5 нм продиктован положением первого пика в профиле плотности вдоль оси OZ (см. профили плотности на рис. 12). Для определения r рассчитывался центр масс диска, образованного областью пятна контакта, относительно этого центра масс определялись наиболее удалённые молекулы, среднее расстояние до которых и считалось радиусом пятна контакта. Высота капли h определялась как средняя высота самых удалённых от подложки молекул. Для каждого кадра молекулярной динамики для капли определялся краевой угол, после этого краевой угол усреднялся по всей траектории.

2.3.3 Алгоритмы, основывающиеся на вычислении профиля плотности капли

Нами была реализована процедура, позволяющая получать трёхмерный профиль плотности капли в системе. Пространство ячейки моделирования разбивалось на бины (ячейки), размер одного бина равнялся 0.01 нм во всех направлениях, в код заложена возможность изменять разбиения, таким образом, может быть найден баланс между точностью профиля и скоростью его построения и обработки. На каждом кадре траектории алгоритм кластеризации выделял каплю, её центр масс сопоставлялся с центром заготовленного профиля, далее для каждого бина считалось число молекул, попавших в него. Таким образом, после обработки всей траектории мы получали трёхмерный профиль плотности для капли. Пример профиля плотности для капель аргона представлен на рисунке 12.

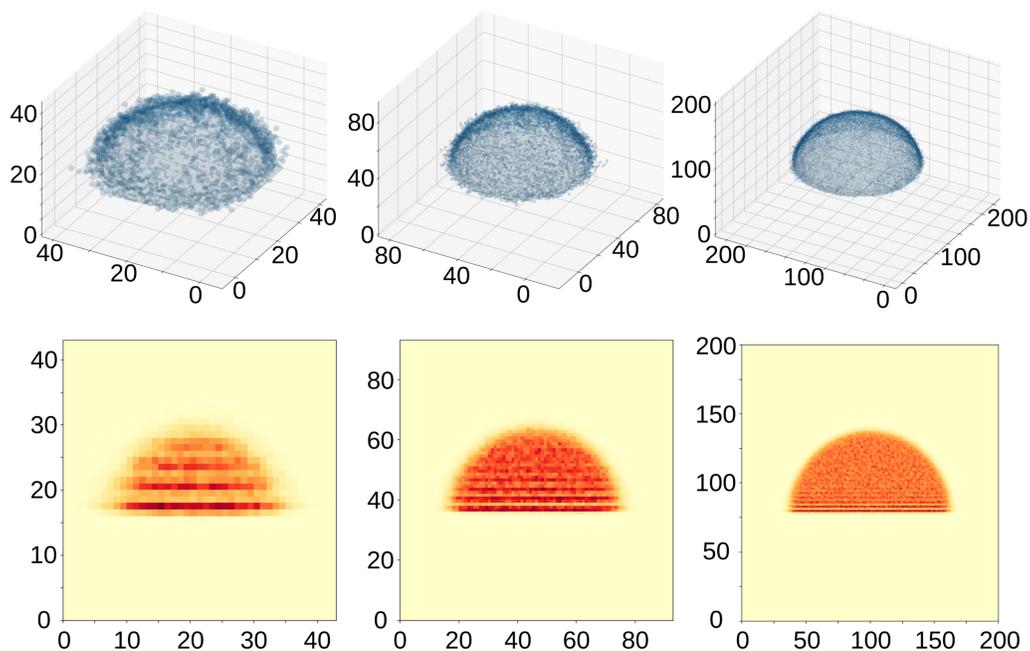


Рис. 12: Примеры трёхмерных профилей плотности, построенных для капель аргона, образовавшихся в системах из 100, 1000 и 10000 молекул. Верхний ряд – трёхмерные профили, нижний ряд – срезы соответствующих профилей плотности по одной из осей. На трёхмерных профилях плотности отмечены все бины, в которые хоть раз попадала молекула капли. На срезах профилей плотности более красные точки соответствуют большей плотности. Линейные размеры приведены в Å.

Полученный профиль плотности капли далее использовался для вычисления краевого угла. Краевой угол вычислялся с помощью несколь-

ких подходов: через определение геометрических параметров профиля и выделением на профиле разделяющей поверхности. Разделяющая поверхность выбиралась двумя способами: введением критерия пороговой плотности и с помощью расчёта градиентов плотности капли. Полученная разделяющая поверхность аппроксимировалась сферой. Опишем подробнее данные подходы.

Один из подходов использовал идею схожую с методом, основанным на мгновенных конфигурациях. Для капли рассчитывались h высота и r радиус пятна контакта с поверхностью, в данном случае они определялись по профилю плотности. Эти параметры использовались для расчёта краевого угла по формуле (2.3.2). В данном подходе был обнаружен значительные недостатки: определение геометрических параметров происходит с точностью, ограниченной размером разбиения при построении профиля. Также большим вопросом оказывается выбор точек профиля, которые будут давать высоту и радиус пятна контакта. Была предпринята попытка решить данную проблему выбора точек. Для правильного выбора высоты капли на основании профиля плотности строилось распределение плотности вдоль оси, перпендикулярной подложке. Схожая процедура проводилась для диска, образованного пятном контакта капли с поверхностью. Для него заранее известен центр масс, относительно центра масс строилось распределение плотности вдоль радиальной координаты. На основании этих распределений выбирались, соответственно, высота и радиус пятна контакта с поверхностью. Высота определялась расстоянием от поверхности до наивысшей точки с ненулевой плотностью в распределении, радиус пятна контакта определялся как расстояние до последней точки с ненулевой плотностью в радиальном распределении плотности в диске. В данный метод также большое влияние вносит случайность попадания точки в профиль плотности.

Другим подходом к расчёту краевого угла был метод, основанный на аппроксимации разделяющей поверхности сферой. Для выбора разделяющей поверхности были реализованы два алгоритма. Распространённым методом выбора разделяющей поверхности является введение пределов плотности для пограничного слоя капли [19]. Если капля достаточно большая внутри неё должны существовать точки, в которых плотность выйдет на плотность объёмной жидкой фазы ρ_{bulk} , тогда набор точек \mathbf{r} профиля плотности, удовлетворяющих:

$$0.1 < \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_{bulk}} < 0.6, \quad (5)$$

можно будет считать набором точек, который относится к границе раздела.

Для выбора разделяющей поверхности в данной работе был предложен метод, основанный на фильтрах Собеля. Фильтры Собеля – это операторы, применение которых позволяет получить одну из реализаций численного дифференцирования [36]. Такие операторы могут быть

построены для любой размерности пространства. Например, свёртки с двумерными фильтрами Собеля используются для поиска границ объектов на изображениях в машинном зрении [37, 38]. В нашем случае используются трёхмерные операторы Собеля. Алгоритм выделения разделяющей поверхности для профиля капли работает следующим образом: профиль плотности сворачивается с ядрами трёхмерного оператора Собеля (в трёхмерном пространстве 3 ядра Собеля K_x , K_y и K_z : для получения градиентов по осям OX, OY и OZ, вид ядер приведён на рисунке 13):

$$gr_i(\mathbf{r}) = (K_i * \rho(\mathbf{r})), \quad (6)$$

в данном случае подразумевается численная свёртка.

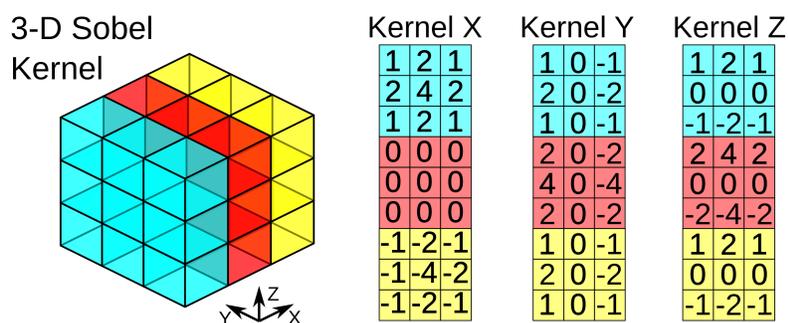


Рис. 13: Ядра фильтров Собеля, данные ядра позволяют получать градиенты в направлениях OX, OY и OZ.

Результат свёртки профиля плотности с ядрами – три карты градиентов плотности в капле $gr_x(\mathbf{r})$, $gr_y(\mathbf{r})$ и $gr_z(\mathbf{r})$: по осям OX, OY и OZ соответственно. Далее для точки \mathbf{r} профиля плотности может быть получен квадрат величины градиента $gr^2(\mathbf{r})$:

$$gr^2(\mathbf{r}) = gr_x^2(\mathbf{r}) + gr_y^2(\mathbf{r}) + gr_z^2(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Задавшись некоторым порогом, можно отобрать точки, обладающие квадратом градиента больше порогового. Эти точки считаются кандидатными на попадание в граничные. Идея работы метода основывается на предположении, что квадрат градиентов на границах капли будет значительно больше квадрата градиента внутри капли. Также из формулы (7) вблизи поверхности может быть исключена компонента, отвечающая за градиенты, ортогональные поверхности ($gr_z^2(\mathbf{r})$). Такой подход позволяет определять границу, принадлежащую только разделу капля-пар.

Для точек, определённых как потенциальные граничные, применяется кластеризация в рамках метода DBSCAN. В число граничных точек в таком случае попадают точки, отнесённые к наибольшему кластеру. Предполагается, что таким образом, выделяется связная область капли, являющаяся границей, и отбрасываются точки, в которых значение

критерия (плотности или квадрата градиента) оказывается больше порога вследствие флуктуаций. Пример границ, выделенных с помощью описанных выше методов, приведены на рисунке [14](#).

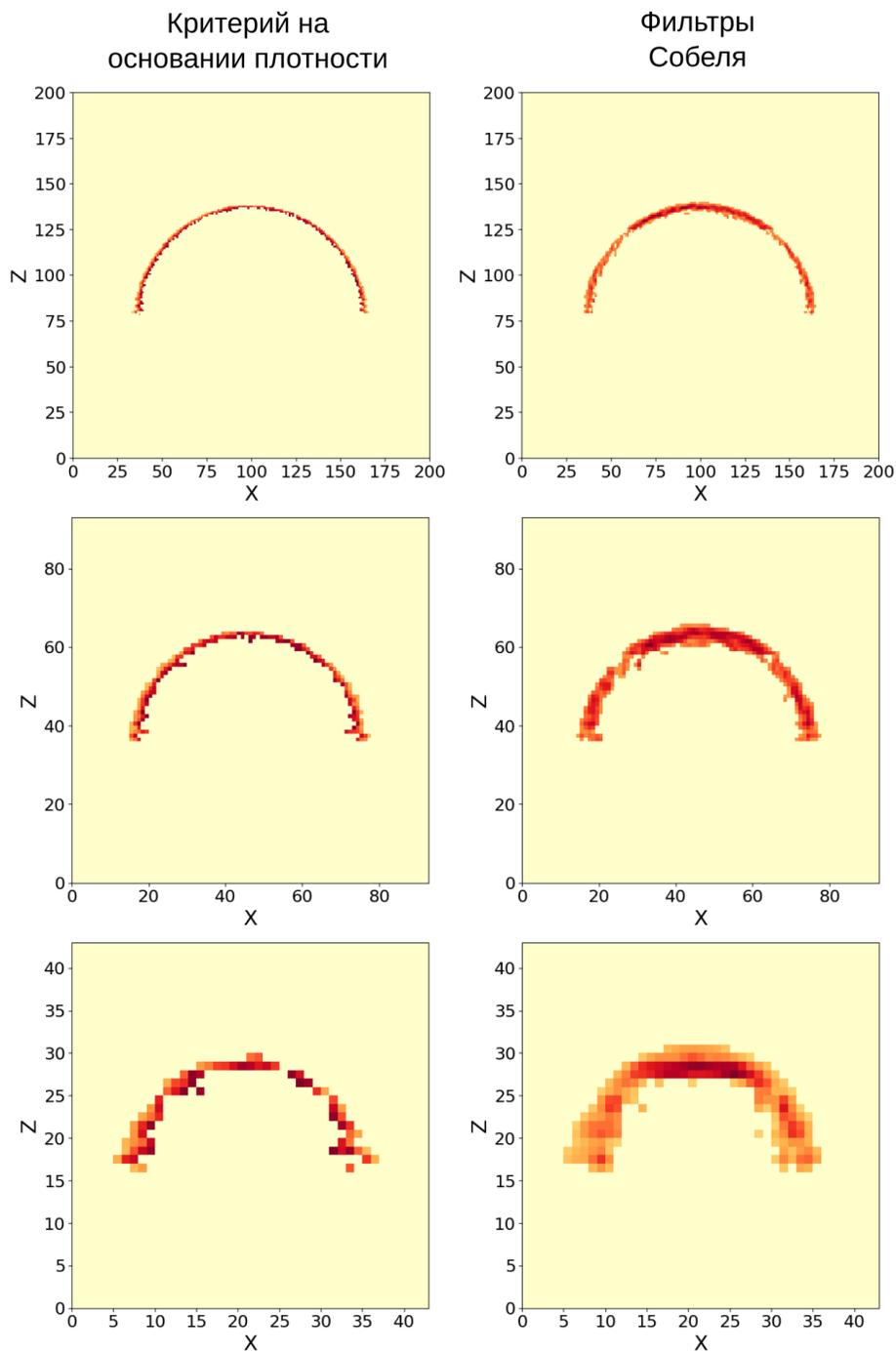


Рис. 14: Примеры выделяемых алгоритмами границ каплей, срезы с трёхмерных профилей границ. Сверху вниз: результат работы алгоритмов, применённых к капле аргона, образовавшейся в системе из 10000, 1000, 100 молекул. Слева: результат выбора разделяющей поверхности, основанный на критерии плотности (5). Справа: результат работы алгоритмов, основанных на фильтрах Собеля. Линейные размеры приведены в Å.

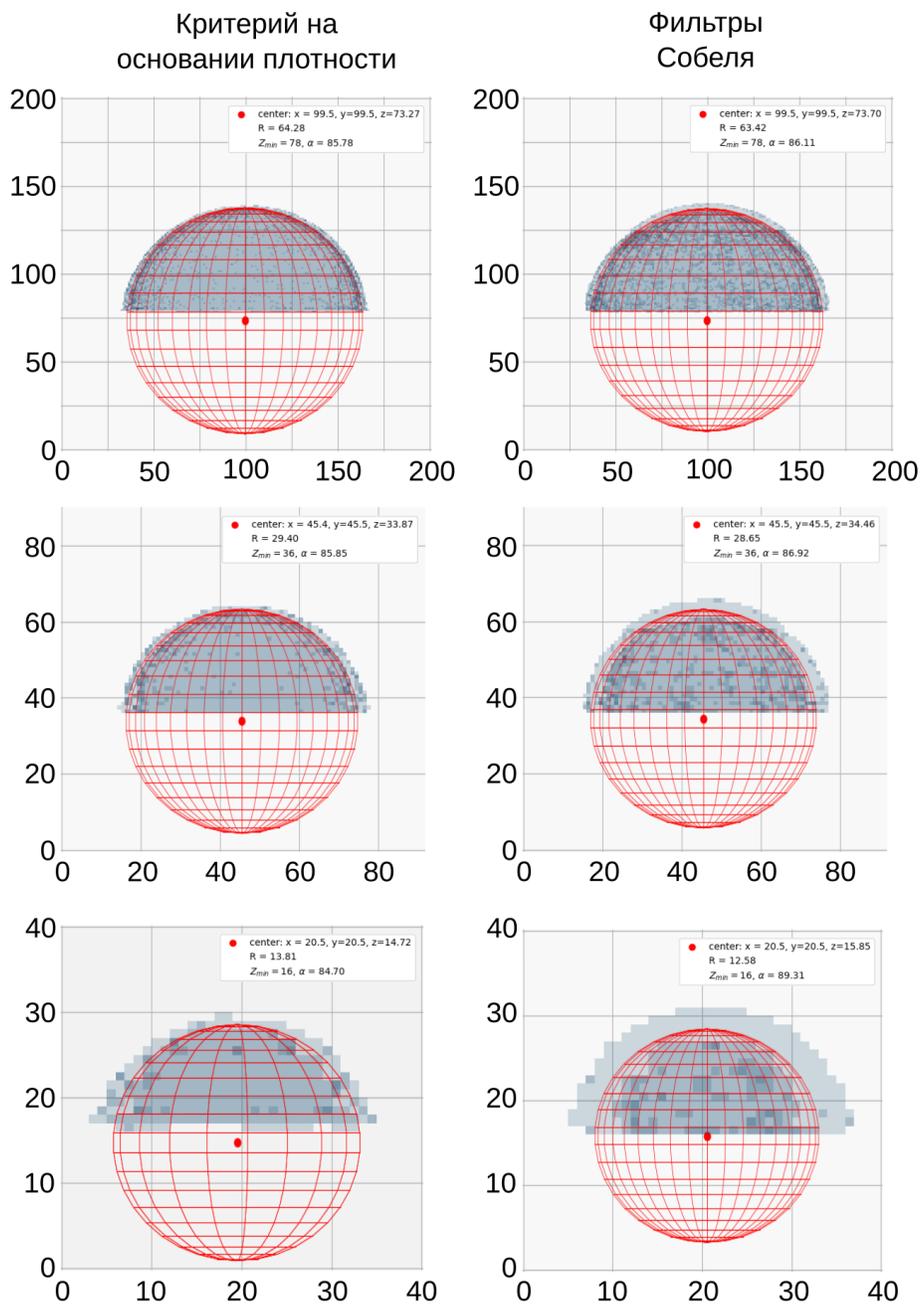


Рис. 15: Пример аппроксимации границы капли сферой. Сверху вниз: результат работы алгоритмов, применённых к капле аргона, образовавшейся в системе из 10000, 1000, 100 молекул. Слева: результат выбора разделяющей поверхности, полученной из критерия плотности (5). Справа: результат аппроксимации границы, полученной из свёрток с фильтрами Собеля. Линейные размеры приведены в Å.

Для получения краевого угла капли полученные трёхмерные профили границы аппроксимируются сферой. Были использованы различные

стратегии к аппроксимации: точки учитывались с равным весом или с весом, пропорциональным значению критерия (плотности или квадрата градиента) в них. Результаты аппроксимации границы сферой для случая капель аргона представлены на рисунке 15.

Отметим, что граница, выделенная с помощью фильтров Собеля, имеет большую толщину. Также заметно, что границы, выделенные обоими методами хорошо аппроксимируются сферами, эта тенденция сохраняется для всех исследованных систем, в том числе для самых маленьких капель. Это позволяет сделать вывод, что капли в среднем имеют сферическую форму, несмотря на то, что на мгновенных конфигурациях сферичность может не наблюдаться. Таким образом, предположение о сферической форме капли, сделанное нами изначально, подтверждается. Чаще всего в работе мы применяем аппроксимацию с учётом веса, пропорционального значению критерия в точке. В таком подходе аппроксимация лучше использует передаваемую информацию, например, когда обрабатывается достаточно протяжённая граница.

2.4 Алгоритмы для исследования плёнок на сферических частицах

Для исследования плёнок, образующихся на сферических частицах, код, выполняющий кластеризацию и построения профиля плотности, был адаптирован для использования в системах со сферической симметрией. Были написаны функции, реализующие расчёт распределений плотности относительно центр масс ядра, на котором образовывалась плёнка. Центр масс ядра на каждой из мгновенных конфигураций совмещался с центром заготовленного разбиения, затем каждая из молекул плёнки сопоставлялась с бином в распределении. Примеры профилей плотности, построенные для плёнок аргона, приводятся на рисунке 16. Более красным областям на профилях плотности соответствует большая плотность. Используя профили плотности плёнок, мы смогли изучить структурные свойства плёнок.

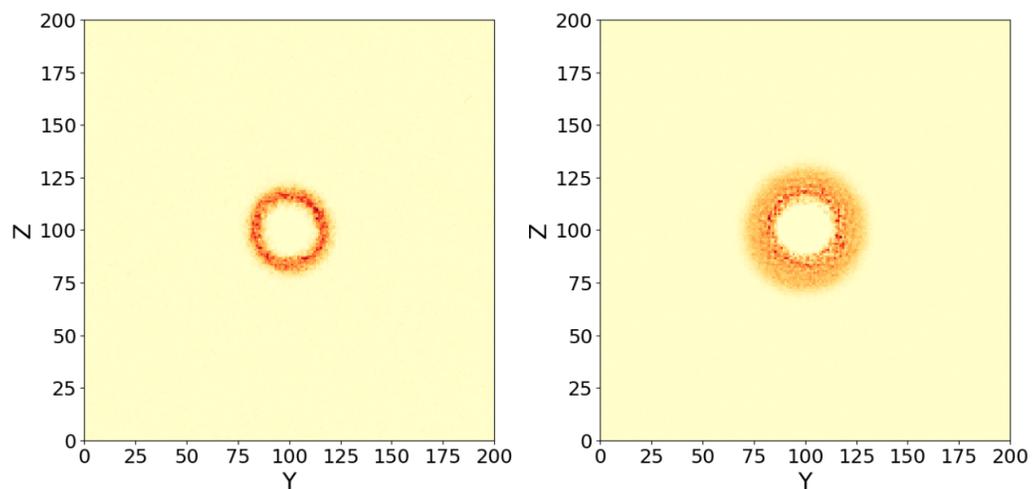


Рис. 16: Примеры профилей плотности, для плёнок аргона из 320 и 1520 молекул. Линейные размеры приведены в Å .

3 Исследование капель на плоских поверхностях

В данной главе рассматриваются результаты, полученные при моделировании сидячих капель на плоских поверхностях.

3.1 Релаксация системы

В системе, содержащей молекулы аргона в контакте с модельной подложкой, мы исследовали установление равновесия и образование капли. В качестве начальной конфигурации в данной системе была выбрана случайная конфигурация из 10000 молекул, соответствующая пересыщенному пару. Размер ячейки равен $20 \times 20 \times 20$ нм. Температура в системе была установлена равной 70 . Уравновешивание проводилось в течение 10 нс в каноническом ансамбле. Траектория была обработана с помощью алгоритма кластеризации, нами были построены зависимости числа молекул, отнесённых к газовой фазе, и числа кластеров-капель от времени. Они представлены на рисунке 17. Также приведен набор мгновенных снимков конфигурации системы в разные моменты времени на стадии уравновешивания (см. рис. 18).

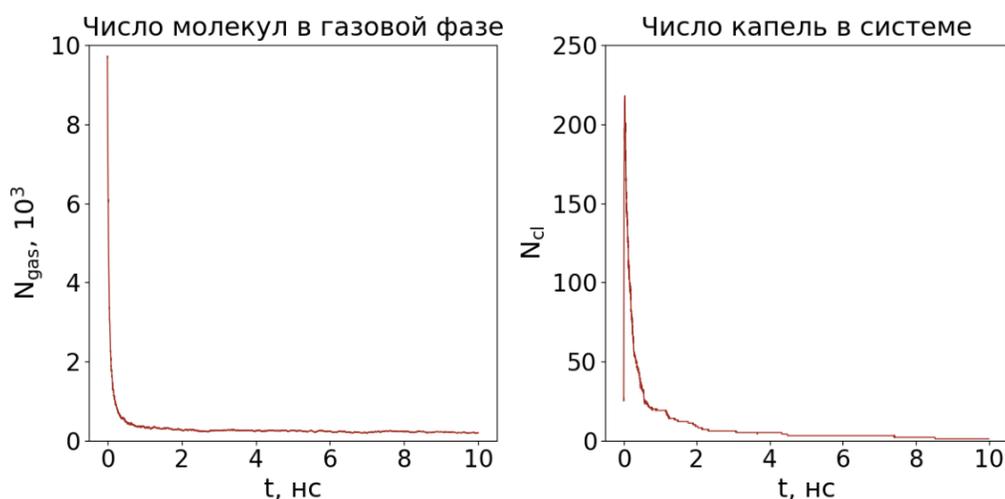


Рис. 17: Зависимости числа молекул, отнесённых к газовой фазе, (слева) и числа кластеров-капель (справа) от времени.

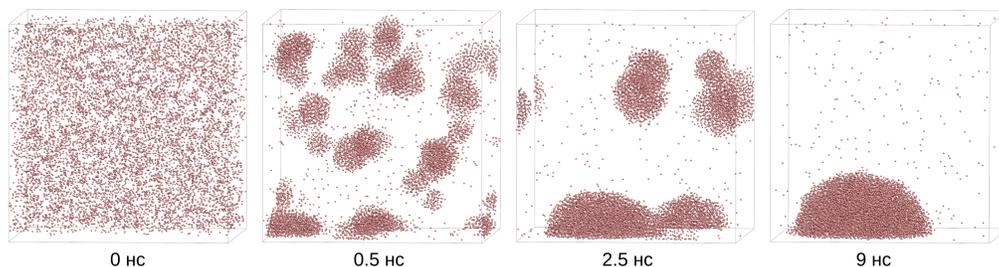


Рис. 18: Образование капли в системе, состоящей из 10000 молекул аргона. Сидячая капля образуется на стенке, взаимодействующей с молекулами аргона согласно потенциалу "9-3". Мгновенные снимки системы сделаны через 0, 0.5, 2.5 и 9 нс после начала моделирования. Система в начале моделирования ($t=0$ нс) соответствует пересыщенному пару. Размеры ячейки: $20 \times 20 \times 20$ нм, $T = 70$ К.

Из рисунков 17 и 18 заметно, что в системе аргона сразу после начала моделирования образуется большое количество зародышей новой жидкой фазы, это резко снижает число молекул в газовой фазе и, соответственно, быстро падает пересыщение пара в системе. Затем в течение ~ 8 нс происходит переконденсация и слияние маленьких зародышей в большие капли. Через 9 нс в системе наблюдается 1 сидячая на подложке капля, равновесная в данных условиях с паром. В течение всего дальнейшего моделирования капля остаётся устойчивой.

В системах, содержащих каплю воды в контакте с полноатомной подложкой, приведению к равновесию отвечало установление равновесных формы капли и плотности пара. В качестве начальной конфигурации выбиралась система размером $10 \times 10 \times 15$ нм, в которой была заранее сформирована кубическая капля, находящаяся над поверхностью (см. рис. 19 (левый)). При проведении уравнивания использовался NVT ансамбль.

В многокомпонентных системах начальная конфигурация выбиралась следующим образом: в системе размером $10 \times 10 \times 15$ нм на расстоянии 5 нм от нижней стенки ячейки формировалась сферическая капля гептана, внутри неё случайным образом размещались анионы додецилсульфата. Вокруг капли гептана и выше 5 нм в ячейке размещались молекулы воды, в фазе воды также размещались ионы натрия. В ячейку под жидкой фазой (на расстоянии 0-5 нм от нижней стенки) помещалась подложка из кристобалита. Начальная конфигурация такой системы представлена на рисунке 19 (правый). В многокомпонентной системе на стадии уравнивания использовался полу изотропный NPT ансамбль, так ячейка сжималась только по оси, ортогональной подложке, давление устанавливалось равным 1 атм. На этой стадии уравнивания молекулы ДСН выходили на поверхность раздела вода-углеводород, а капля углеводоро-

да принимала равновесную форму.

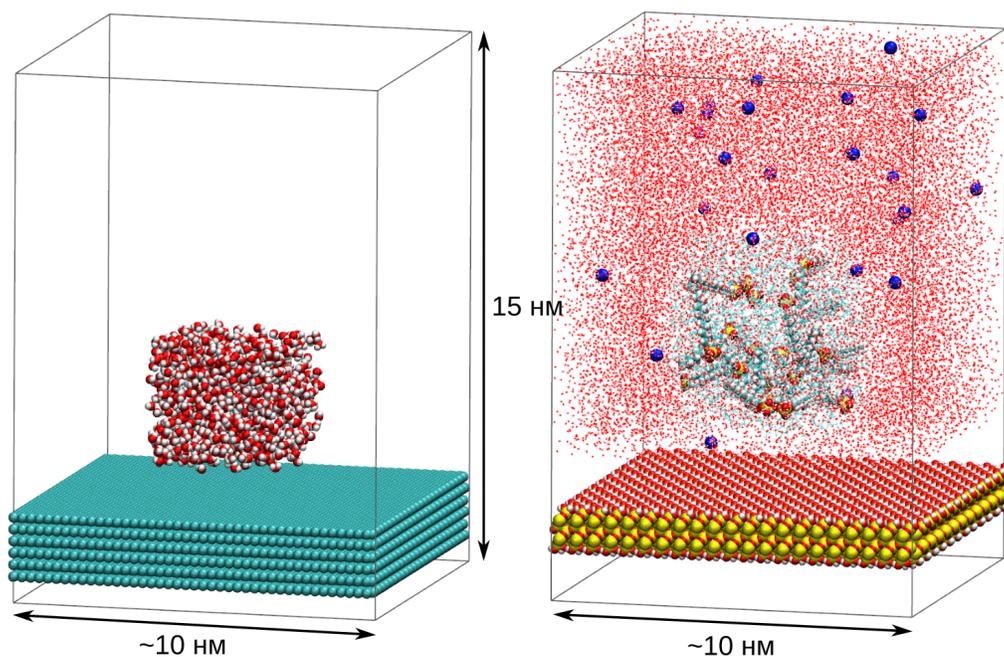


Рис. 19: Характерные начальные конфигурации для систем с полноатомными моделями. Слева: начальная конфигурация, содержащая подложку из 6 слоёв графита и кубическую каплю воды. Справа: начальная конфигурация для многокомпонентной системы, содержащей воду, заранее сформированную каплю гептана, молекулы ДСН, распределённые в капле углеводорода, и подложку из кристобалита. Молекулы воды проиллюстрированы красными точками, положение которых соответствует атомам кислорода, молекулы гептана отрисованы при помощи линий, соединяющих атомы молекул.

3.2 Результаты вычислений в случае плоских поверхностей

В этой главе приведены результаты расчётов в системах, содержащих плоские поверхности. Исследован ряд систем, описанных в разделах [2.1.1](#), [2.1.2](#), [2.1.3](#).

3.2.1 Исследование капли аргона

В системе, содержащей аргон, была получена зависимость краевого угла капли от силы взаимодействия с модельной поверхностью, температуры и размера капли. Зависимость краевого угла от силы взаимодействия с поверхностью была получена в системе, содержащей 10000

молекул аргона, в которой нижняя стенка системы взаимодействует с молекулами по закону (2). Вычисления проводились при температуре $T = 70 \text{ K}$. Были проведены расчёты, в которых значение $\epsilon_{\text{wall-Arg}}$, силового параметра взаимодействия, изменялось в пределах от 0.4 to 6.0 кДж/моль. Краевой угол при этом изменялся от 129° до 55° . Смачиваемость поверхности росла с увеличением взаимодействия молекул вещества с подложкой. Зависимость краевого угла от отношения ϵ_{wall} и ϵ_{Arg} приведена на рисунке 20. Вычисление краевого угла проводилось при помощи метода, использующего мгновенные конфигурации капли.

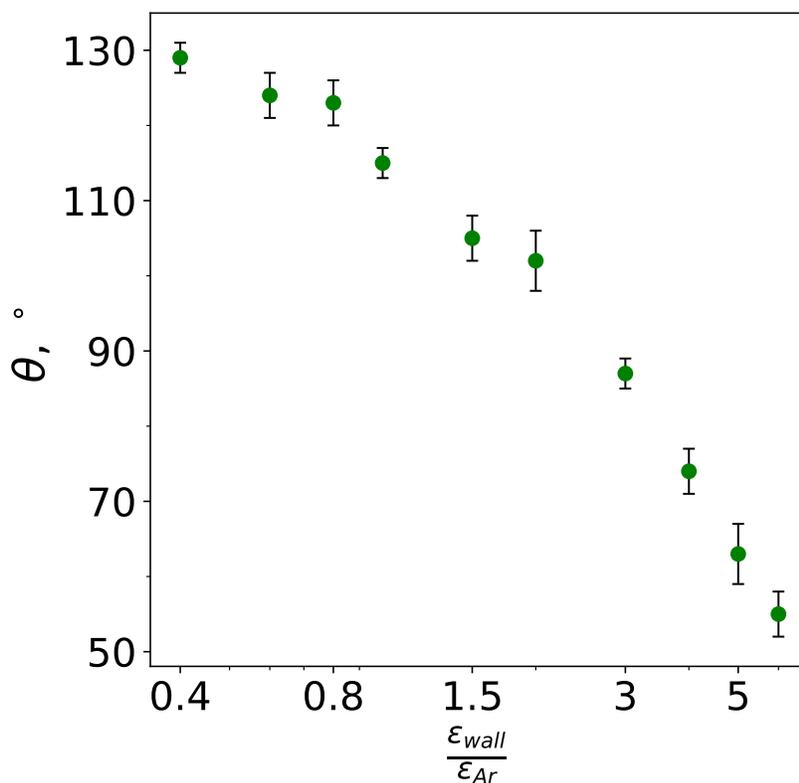


Рис. 20: Зависимость краевого угла от отношения параметров взаимодействия подложка-аргон (ϵ_{wall}) и аргон-аргон (ϵ_{Arg}). Для горизонтальной оси использована логарифмическая шкала. Система содержала 10000 молекул аргона, температура установлена $T = 70 \text{ K}$.

Отметим также наличие в капле ярко выраженной слоистой структуры вблизи поверхности, обусловленной взаимодействием молекул вещества с подложкой. Профили плотности относительно оси OZ приведены на рисунке 21. В системах с большим взаимодействием поверхность-аргон слои выражены сильнее и можно различить большее количество слоёв. Подобные слоистые структуры могут быть найдены в исследованиях методами молекулярной динамики и функционала плотности [16, 67, 68].

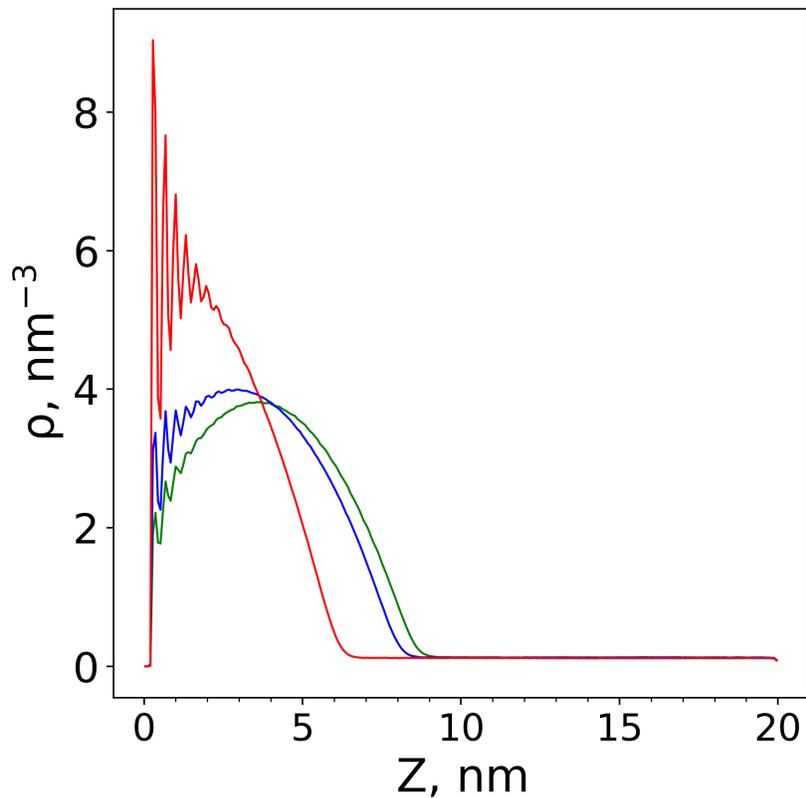


Рис. 21: Профили плотности вдоль оси OZ для систем с различными взаимодействиями подложки и аргона. Красная линия: $\epsilon_{\text{wall}}/\epsilon_{\text{Ar}} = 3.0$, синяя линия: $\epsilon_{\text{wall}}/\epsilon_{\text{Ar}} = 1.0$, зеленая линия: $\epsilon_{\text{wall}}/\epsilon_{\text{Ar}} = 0.6$.

Была определена зависимость краевого угла от температуры. Для исследования была выбрана система, содержащая 10000 молекул аргона, отношение $\epsilon_{\text{wall}}/\epsilon_{\text{Ar}}$ был выбран равным 2.0 и 3.5. Температура в системе менялась от 65 до 100 K . Вычисление краевого угла проводилось при помощи метода, использующего мгновенные конфигурации капли. Результаты расчётов приведены на рисунке 22.

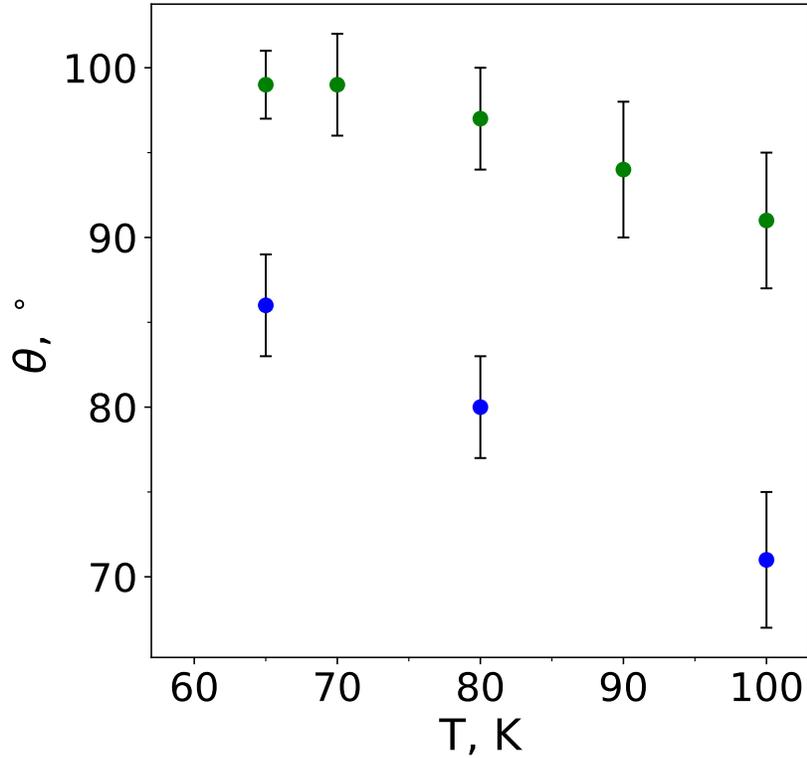


Рис. 22: Зависимость краевого угла капли аргона от температуры. Зеленые точки: $\varepsilon_{\text{wall}}/\varepsilon_{\text{Ar}} = 2.0$, синие точки: $\varepsilon_{\text{wall}}/\varepsilon_{\text{Ar}} = 3.5$.

При увеличении температуры краевой угол уменьшался при обоих значениях силы взаимодействия. Это соответствует предсказываемому теоретически переходу к смачиванию с ростом температуры. Отметим также, что, при увеличении взаимодействия поверхности с каплей, краевой угол с ростом температуры убывает быстрее. В моделировании с увеличением температуры наблюдалось уплотнение газовой фазы и уменьшение среднего числа молекул в капле. При изменении температуры от 65 до 100 K среднее число молекул в капле уменьшилось с ~ 9900 до ~ 7600 , зависимость среднего числа молекул в капле от температуры отражена на рисунке 23.

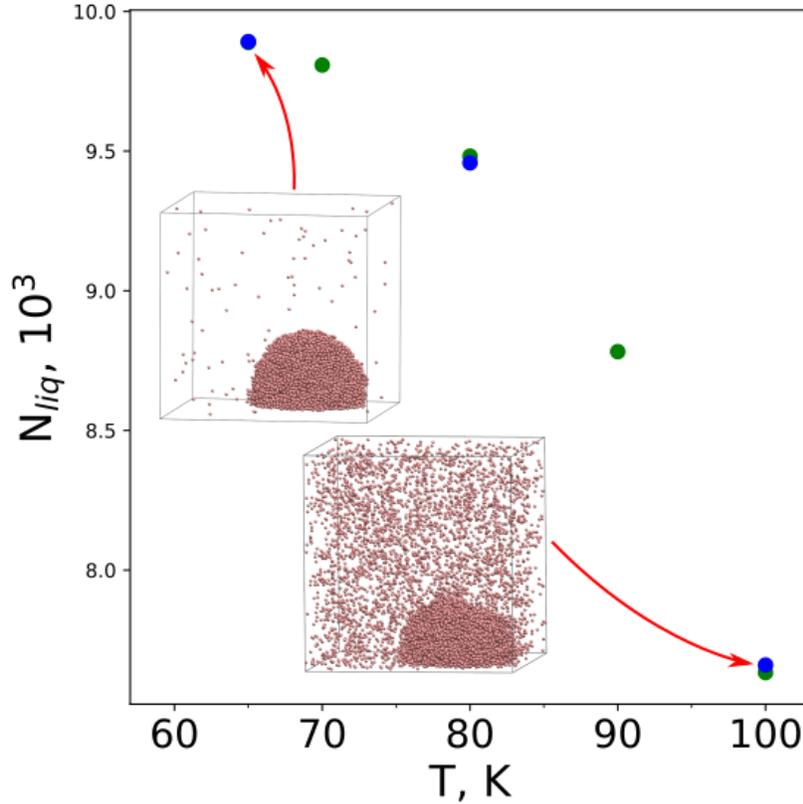


Рис. 23: Зависимость числа молекул аргона в капле от температуры. Зеленые точки: $\epsilon_{wall}/\epsilon_{Ar} = 2.0$, синие точки: $\epsilon_{wall}/\epsilon_{Ar} = 3.5$. Также на рисунке представлены мгновенные снимки систем при температурах 65 и 100 K.

Для определения зависимости краевого угла капли аргона от её размера, была проведена серия расчётов систем различного размера при постоянной концентрации молекул аргона. Были выбраны системы, содержащие 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 3000, 5000 и 10000 молекул аргона, размер ячейки моделирования при этом изменялся от 3.4 до 20 нм так, чтобы концентрация флюида в системе оставалась постоянной. Такой подбор параметров позволил получить системы, в которых образовывались капли размером (радиусом) от 0.9 до 6.5 нм. Температура системы была выбрана равной $T = 70 K$, параметр ϵ_{wall} был равен 3.5. При вычислении краевого угла использовались все 4 алгоритма, описанные в разделах 2.3.2 и 2.3.3. Результат расчёта представлен в таблице 1 и на рисунках 24 и 25.

Таблица 1: Зависимость краевого угла от числа молекул аргона в капле вблизи стенки, взаимодействующей с веществом по потенциалу Стила. N – число молекул аргона в системе, N_{avg} – среднее число молекул в капле, L – размер ячейки моделирования, R – радиус капли, рассчитанный из геометрических параметров капли, h – средняя высота капли, r – средний радиус линии контакта. θ_g , θ_{dens} и θ_{Sobel} – значения краевого угла, полученные на основе мгновенных геометрических параметров капли и путем аппроксимации сферой границы капли, определенной с помощью критерия плотности и фильтров Собеля соответственно.

N	N_{avg}	L , нм	R , нм	h , нм	r , нм	θ_g	θ_{dens}	θ_{Sobel}
50	45.7	3.4	1.32	0.96	1.27	74.2	73.3	87.9
100	94.2	4.3	1.52	1.28	1.50	80.7	84.7	89.3
200	191.2	5.4	1.83	1.65	1.82	84.2	86.7	87.2
300	288.9	6.2	2.05	1.92	2.05	86.2	88.3	88.7
500	483.2	7.4	2.40	2.25	2.40	86.0	85.3	86.1
1000	969.6	9.3	2.97	2.86	2.97	87.8	85.9	86.8
2000	1951.1	11.7	3.70	3.60	3.70	88.3	86.2	86.6
5000	4891.9	16.0	5.00	4.84	5.00	88.0	84.7	84.9
10000	9815.2	20.0	6.24	6.12	6.24	88.8	85.8	86.1

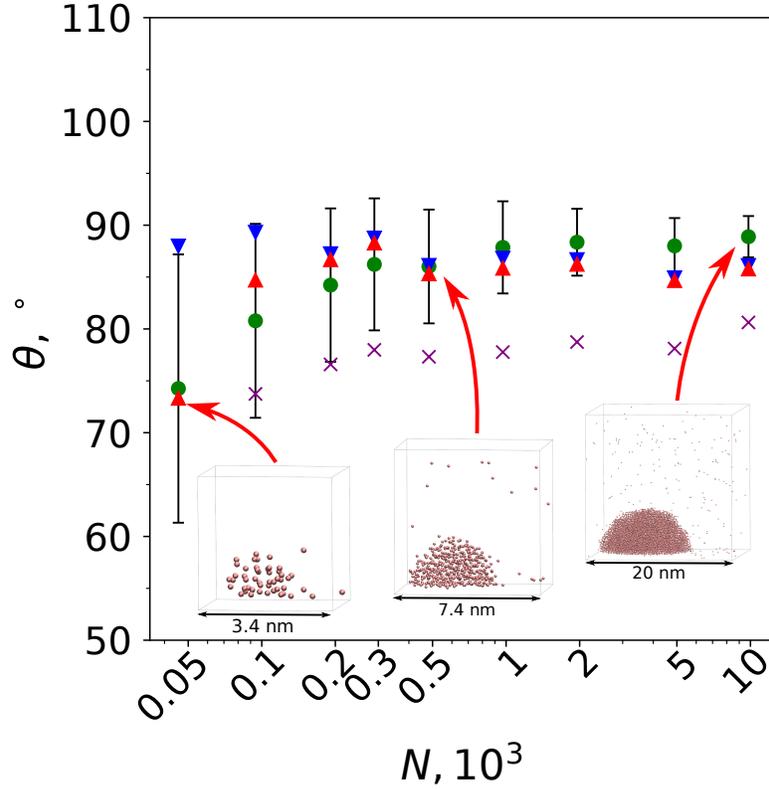


Рис. 24: Зависимость краевого угла капли аргона от количества молекул в ней. Зелеными кружками показан краевой угол, полученный на основе геометрических параметров мгновенных конфигураций капли, фиолетовыми крестиками – краевой угол, рассчитанный через геометрические параметры профиля плотности капли. Синие и красные треугольники отвечают краевым углам, полученным путем аппроксимации сферой границы, выделенной с помощью фильтров Собеля и критерия плотности соответственно. На рисунке также представлены мгновенные снимки систем, содержащих 50, 500 и 10000 молекул.

Зависимость краевого угла от размера может быть объяснена эффектами линейного натяжения и адсорбции [69, 70]. Для краевого угла может быть записано обобщенное уравнение Юнга [71, 70, 69]:

$$\sigma^{(LG)} \cos \theta = \sigma^{(SG)} - \sigma^{(SL)} - \frac{\kappa}{r} - \frac{\partial \kappa}{\partial r}, \quad (8)$$

где θ – краевой угол, $\sigma^{(LG)}$, $\sigma^{(SG)}$ и $\sigma^{(SL)}$ – поверхностные натяжения, соответствующие границам жидкость-газ (LiquidGas), твердое тело-газ (SurfaceGas) и твердое тело-жидкость (SurfaceLiquid), κ – линейное натяжение на границе трёхфазного контакта, r – радиус линии контакта капли с поверхностью. Здесь краевой угол зависит от радиуса линии контакта r не только непосредственно через член κ/r , но и косвенно

через зависимости всех поверхностных натяжений σ и линейного натяжения κ от химического потенциала молекул конденсата в капле. В первом порядке в $1/r$ такая косвенная зависимость обусловлена ненулевой адсорбцией на границах твердое тело-газ, твердое тело-жидкость и жидкость-газ, что приводит к изменению поверхностных натяжений $\sigma^{(SG)}$, $\sigma^{(SL)}$ и $\sigma^{(LG)}$. Несмотря на то, что вклады эффектов линейного натяжения и адсорбции могут быть сопоставимы [70], эффект адсорбции кажется пренебрежимо малым в нашем моделировании. Не наблюдается адсорбция на границе раздела твердое тело-газ. Адсорбцией на границе раздела жидкость-газ можно пренебречь, поскольку типичные радиусы капель R намного больше длины Толмана (которая обычно меньше 10^{-1} нм). Что касается адсорбции на границе раздела твердое тело-жидкость, то ею также можно пренебречь (подробный анализ выходит за рамки данной работы). Уравнение (8) для макроскопических капель (в пределе $1/r \rightarrow 0$) превращается в “классическое” уравнение Юнга

$$\sigma_{\infty}^{(LG)} \cos \theta_{\infty} = \sigma_{\infty}^{(SG)} - \sigma_{\infty}^{(SL)}, \quad (9)$$

где θ_{∞} - контактный угол бесконечно большой капли (т.е. жидкого клина), $\sigma_{\infty}^{(LG)}$, $\sigma_{\infty}^{(SG)}$ и $\sigma_{\infty}^{(SL)}$ - поверхностные натяжения соответствующих разделов в пределе, соответствующей случаю плоской границы. Предполагая равенство поверхностных натяжений $\sigma_{\infty}^{(LG)} = \sigma^{(LG)}$, $\sigma_{\infty}^{(SG)} = \sigma^{(SG)}$ и $\sigma_{\infty}^{(SL)} = \sigma^{(SL)}$ и пренебрегая зависимостью линейного натяжения κ от радиуса линии контакта r , вычитанием (8) из (9) может быть получено:

$$\sigma_{\infty}^{(LG)} \cos \theta = \sigma_{\infty}^{(LG)} \cos \theta_{\infty} - \frac{\kappa}{r}. \quad (10)$$

Таким образом, имея серию молекулярно-динамических расчётов систем, содержащих капли различного размера, используя (10), можно определить краевой угол макроскопической капли θ_{∞} и значение линейного натяжения κ . Для этого необходимо построить зависимость краевого угла θ от $1/r$ и аппроксимировать полученную зависимость прямой. Наклон аппроксимирующей прямой будет связан с отношением $\kappa/\sigma_{\infty}^{(LG)}$, а точка пересечения прямой с осью ординат определит $\cos \theta_{\infty}$. Данный метод широко используется как при моделировании, так и при экспериментальных измерениях линейного натяжения [72, 73, 74]. Результат такого расчёта для сидячей капли аргона, проведённый в рамках 4 методов определения краевого угла, приведён на рисунке 25.

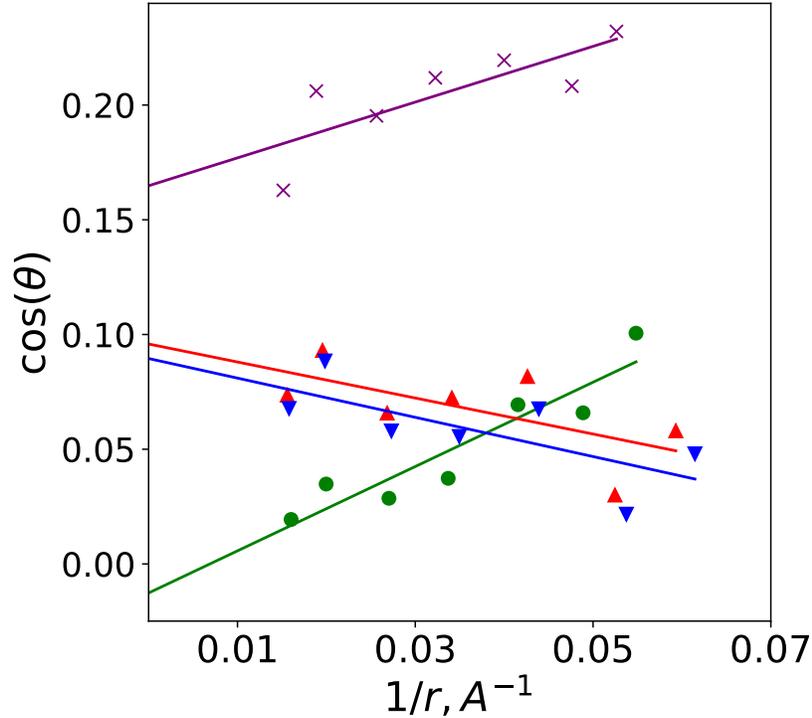


Рис. 25: Зависимость косинуса краевого угла от кривизны линии контакта $1/r$ для сидячих капель аргона. Зелеными кружками показан краевой угол, полученный на основе геометрических параметров мгновенных конфигураций капли, фиолетовыми крестиками – краевой угол, рассчитанный через геометрические параметры профиля плотности капли. Синие и красные треугольники отвечают краевым углам, полученным путем аппроксимации сферой границы, выделенной с помощью фильтров Собеля и критерия плотности соответственно. Соответствующими цветами приведена аппроксимация зависимостей уравнением (10).

Получено, что различные подходы могут давать различный краевой угол и, соответственно, различное значение линейного натяжения в системе. Линейное натяжение κ отрицательно, если мы рассчитываем угол контакта на основе геометрии мгновенных конфигураций капли и из геометрических параметров профиля плотности. При использовании аппроксимации границы раздела сферой линейное натяжение κ положительно. Также мы получили значения макроскопического контактного угла θ_∞ равные 90.7° , 80.5° , 84.5° и 84.9° на основе мгновенных и усредненных геометрических параметров капли и путем аппроксимации границ капли, определенных при помощи критерия плотности и фильтров Собеля. Методы, основанные на аппроксимации профиля плотности сферой, дают схожие результаты, которые сильно отличаются от таковых в случае использования мгновенных конфигураций и геометрических параметров профиля плотности. Мы связываем это с сильной

зависимостью работы методов, использующих геометрические параметры: от выбора отсечек в профилях плотности или числа учитываемых "наиболее удалённых" молекул в случае мгновенных конфигураций.

3.2.2 Исследование капли воды

В системе, содержащей каплю воды и полноатомную подложку из графита, была получена зависимость краевого угла от силы взаимодействия с поверхностью (получены поверхности с различной смачиваемостью), температуры и размера капли. Размер системы был равен $10.3 \times 10.4 \times 15$ нм. Характерные мгновенные снимки систем представлены на рисунке 26.

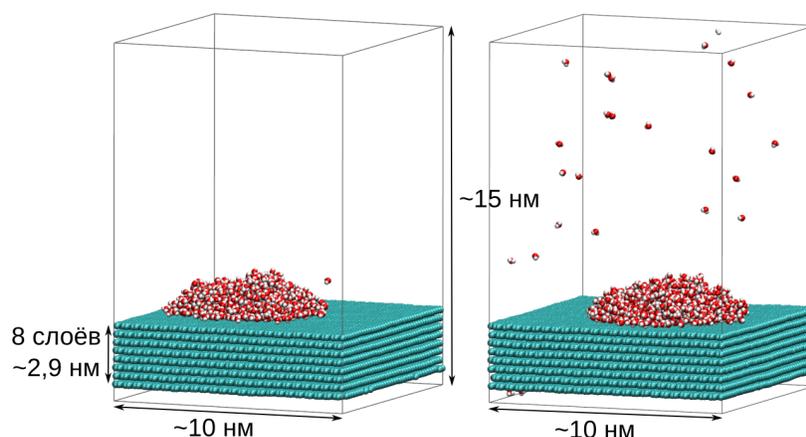


Рис. 26: Мгновенные снимки полноатомных систем, содержащих 1000 молекул воды и подложке из 8 слоёв графита. Мгновенные снимки взяты из систем при $T = 300$ K и $T = 360$ K.

Зависимость краевого угла от силы взаимодействия с поверхностью была получена в системе при $T = 300$ K, содержащей 1000 молекул воды. Толщина подложки графита составляла 6 слоёв. Было проверено, что в пределах от 4 до 10 слоёв толщина подложки не оказывает заметного влияния на краевой угол. Для получения подложек с различной смачиваемостью мы меняли значение параметра силового поля подложки ϵ_C . Изменения проводились так, чтобы λ – отношение установленного в моделировании параметра силового поля ϵ_C и значения, предоставленное разработчиками $\epsilon_C = 0.29288$ кДж/моль, принимало значение от 0.3 до 1.3 с шагом в 0.1 (ϵ_C варьировался от 0.0876 до 0.3796 кДж/моль). Мы проконтролировали, чтобы вариация силового поля не приводила к изменениям в структуре подложки, изменения были замечены при $\lambda = 1.4$. Результаты расчётов представлены на рисунке 27. Как и в случае аргона на модельной подложке, с ростом взаимодействия краевой угол уменьшался, что соответствует увеличению смачиваемости. При значении ϵ_C ,

предоставленном разработчиками силового поля, получен краевой угол капли из ~ 1000 молекул воды равный 51.8° . Вычисление краевого угла проводилось при помощи метода, использующего мгновенные конфигурации капли.

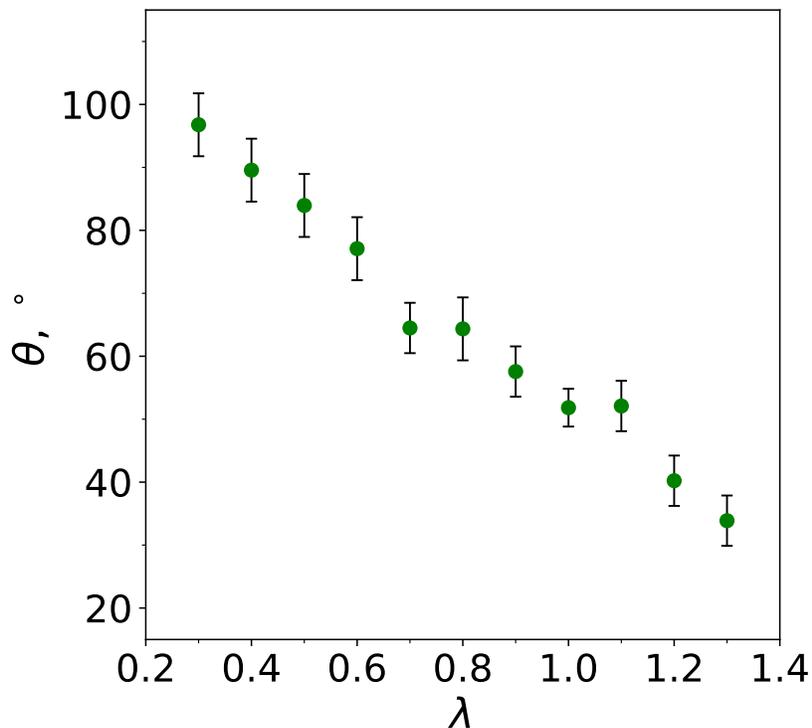


Рис. 27: Зависимость краевого угла сидячей капли воды от λ .

На рисунке 28 приведена зависимость краевого угла капли от температуры. Зависимость получена для системы, содержащей 1000 молекул воды и 8 слоёв графита, силовое поле стандартное. Температура в системе устанавливалась от 280 K до 360 K с шагом в 20 K . Вычисления краевого угла проводились в рамках метода, использующего мгновенные конфигурации капли. Нами не замечено изменения краевого угла, выходящего за пределы погрешности использованного метода. Возможно, необходимо более длительное моделирование, которое снизит статистическую погрешность. Наблюдалось уплотнение паровой фазы: среднее число молекул в капле уменьшилось от 999 при $T = 280\text{ K}$ до 978 при $T = 360\text{ K}$.

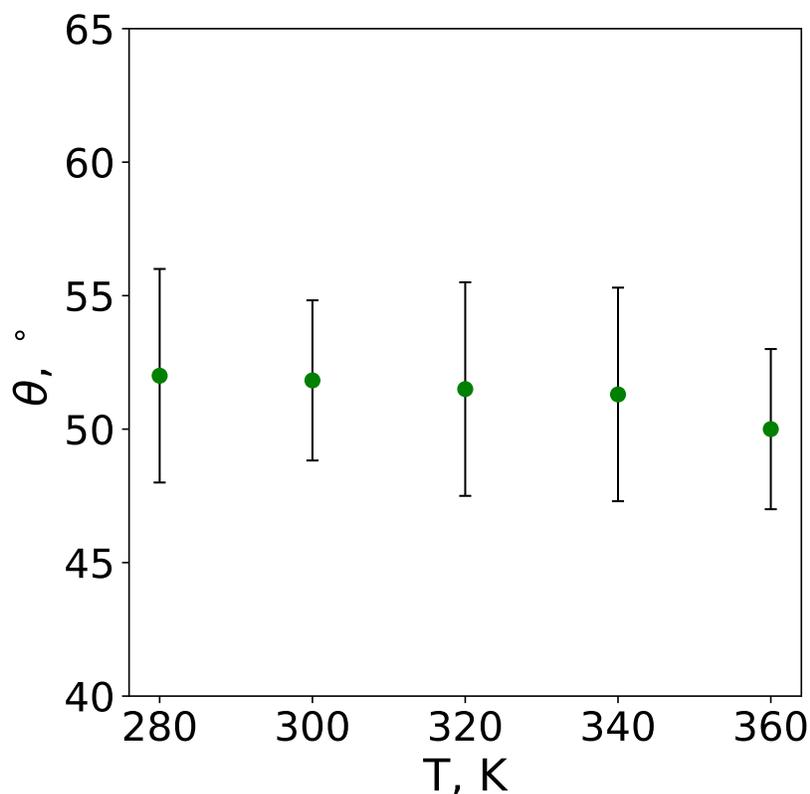


Рис. 28: Зависимость краевого угла от температуры для сидячей капли воды из ~ 1000 молекул на графите.

При определении зависимости краевого угла от размера капли были использованы все 4 метода вычисления, описанные в [2.3.2](#) и [2.3.3](#). Была проведена серия расчётов капли воды на подложке графита при $T = 300\text{ K}$ и нормальных параметрах силового поля. Были рассмотрены системы с 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 и 7500 молекулами воды. В ходе моделирования систем, содержащих более 4000 молекул воды, образовывались цилиндрические капли. Для таких систем была использована увеличенная ячейка, её размер составлял $15.3 \times 15.4 \times 15$ нм. Увеличенный размер ячейки позволял каплям оставаться сферическими. Результаты обработки молекулярно-динамических траекторий представлены на рисунке [29](#).

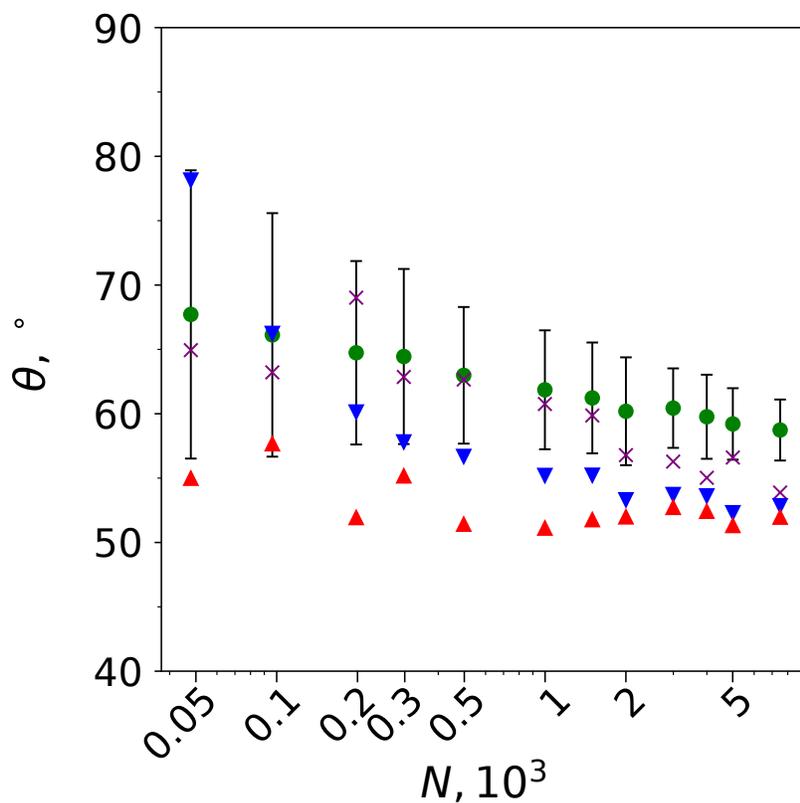


Рис. 29: Зависимость краевого угла капли воды от количества молекул в ней. Зелеными кружками показан краевой угол, полученный на основе геометрических параметров мгновенных конфигураций капли, фиолетовыми крестиками - краевой угол, рассчитанный через геометрические параметры профиля плотности капли. Синие и красные треугольники отвечают краевым углам, полученным путем аппроксимации сферой границы, выделенной с помощью фильтров Собеля и критерия плотности соответственно.

В данной системе все 4 метода дают схожие результаты для краевых углов и показывают общую тенденцию уменьшения краевого угла с ростом размера капли. На рисунке 30 представлены зависимости косинуса краевого угла от кривизны линии контакта, полученные различными методами.

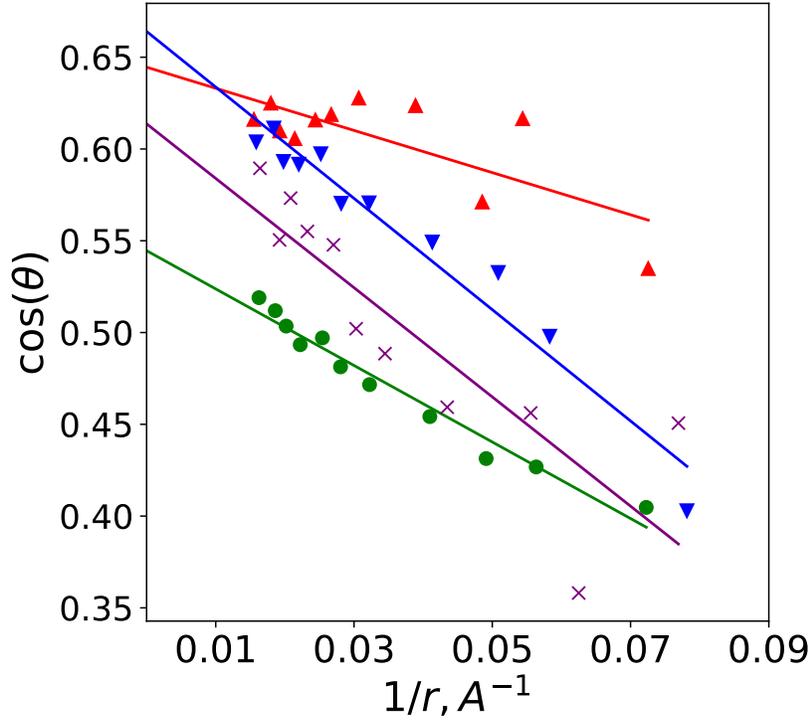


Рис. 30: Зависимость косинуса краевого угла от кривизны линии контакта $1/r$ для сидячих капель воды на подложке из графита. Зелеными кружками показан краевой угол, полученный на основе геометрических параметров мгновенных конфигураций капли, фиолетовыми крестиками – краевой угол, рассчитанный через геометрические параметры профиля плотности капли. Синие и красные треугольники отвечают краевым углам, полученным путем аппроксимации сферой границы, выделенной с помощью фильтров Собеля и критерия плотности соответственно. Соответствующими цветами приведена аппроксимация зависимостей уравнением (10).

Как и в случае капель аргона, была проведена аппроксимация зависимости косинуса краевого угла от кривизны линии контакта уравнением (10). Таким образом, мы получили косинус контактного угла капли бесконечного размера (макроскопической капли), $\cos \theta_\infty$, и наклон $\kappa/\sigma_\infty^{(LG)}$, результаты сведены в таблицу 2. Анализ линейного натяжения требует знания поверхностного натяжения $\sigma_\infty^{(LG)}$. В работе не рассчитываются поверхностные натяжения, поэтому для оценки линейного натяжения использованы значения поверхностного натяжения воды в случае плоской разделяющей поверхности из литературы: экспериментальное (72 мДж/м²) и рассчитанное для модели воды TIP3P методом молекулярной динамики (52 мДж/м²) из [75]. Полученные значения линейного натяжения находятся в хорошем согласии как с предыдущими работами [73, 76], там и между собой в рамках различных методов.

Таблица 2: Косинус угла контакта бесконечно большой (макроскопической) капли и линейное натяжение, полученные различными методами. Методы 1 и 2 основаны на мгновенных геометрических параметрах капли и геометрических параметрах профиля плотности капли. Методы 3 и 4 используют аппроксимацию границы капли, определяемой критерием плотности и фильтрами Собея соответственно. $\cos \theta_\infty$ – косинус краевого угла макроскопической капли, $\kappa/\sigma_\infty^{(LG)}$ – коэффициент наклона аппроксимирующей прямой, κ – линейное натяжение, $\sigma_{\infty exp}^{(LG)}$ – поверхностное натяжение воды, полученное с помощью лабораторных экспериментов (72 мДж/м²), и $\sigma_{\infty MD}^{(LG)}$ – из молекулярно-динамического моделирования для модели воды ТПЗР (52 мДж/м²) [75].

Метод	$\cos \theta_\infty$	θ_∞	$\frac{\kappa}{\sigma_\infty^{(LG)}}$	$\kappa, 10^{-11}$ Дж/м $\sigma_{\infty exp}^{(LG)} = 72$ мДж/м ²	$\kappa, 10^{-11}$ Дж/м $\sigma_{\infty MD}^{(LG)} = 52$ мДж/м ²
1	0.54	57	2.08	1.49	1.08
2	0.61	52	2.97	2.13	1.54
3	0.64	50	1.15	0.82	0.60
4	0.66	48	3.03	2.18	1.57

На рисунке 31 приведены срезы профилей плотности, полученные для исследованных капель. На профилях, как и в случае аргона, присутствует слоистая структура. На профиле капли, состоящей из ~ 100 молекул воды (левый профиль на рис. 31), заметно отсутствие выхода плотности на плотность объёмной жидкой фазы. Скорее всего для таких размеров капли приближение о равенстве поверхностных натяжений в капле ($\sigma^{(LG)}$) и в плоском случае ($\sigma_\infty^{(LG)}$), сделанное при выводе (10), перестаёт работать, так как отсутствуют объёмные фазы. Этим можно объяснить отклонение от линейности на графике 30 в области самых малых капель (для капель из 50 и 100 молекул, для которых $1/r > 0.05 \text{ \AA}^{-1}$).

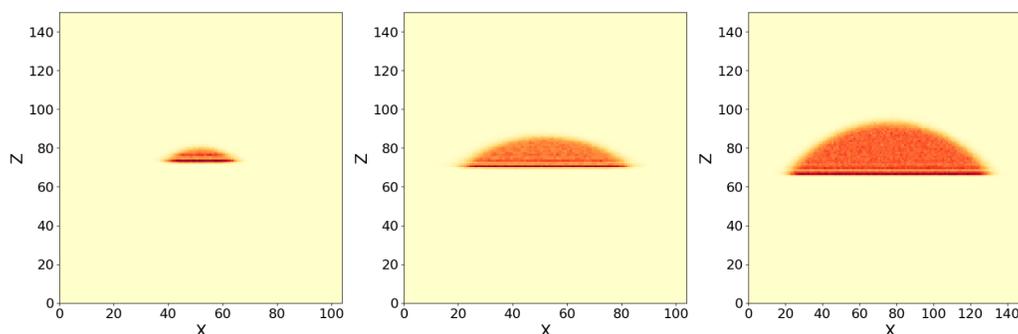


Рис. 31: Примеры профилей плотности для капель воды на графите. Слева направо: капля из 100, 1000 и 5000 молекул. Профили получены при $T = 300\text{ K}$. Линейные размеры приведены в Å .

Также была исследована система, содержащая каплю воды из 1000 молекул на подложке из кристобалита (см. рис. 3 (правый)). Для данной системы был рассчитан краевой угол при $T = 300\text{ K}$. Краевой угол капли составил $89 \pm 3^\circ$, данное значение сходится с рассчитанным в исследовании [35]. Для данной системы мы пробовали изменять смачиваемость поверхности, изменяя её химический состав. Поверхность кристобалита может быть модифицирована гидроксильными группами. В зависимости от соотношения площади, заполненной гидроксильными группами и свободной от таковых, мы ожидали изменение смачиваемости поверхности. К сожалению, для систем, содержащих гидроксильные группы на поверхности, вычисление краевого угла оказалось затруднительно нашими методами из-за потери каплями сферичности вследствие неоднородности распределения заряда на поверхности. В системе с максимально достижимой плотностью гидроксильных групп, когда вся поверхность заполнена гидроксильными группами, была получена полная смачиваемость. Этот результат может быть объяснён фактом, что молекулам воды очень выгодно взаимодействовать с гидроксильными группами на поверхности, которые крайне схожи с самими молекулами воды.

3.2.3 Исследование многокомпонентной системы

Была промоделирована многокомпонентная система, содержащая подложку из кристобалита, 25000 молекул воды, 500 молекул гептана. Также в систему добавлялись молекулы ДСН в количестве от 25 до 175 штук на систему, они образовывали мицеллу, в которую солюбилизировался гептан. Случай отсутствия молекул ДСН соответствует чистой капле гептана в воде на поверхности кристобалита. Размер подложки и, соответственно, системы в направлениях OX и OY составлял 10.4 и 10.3 нм, размер в направлении OZ размер системы устанавливался в процессе уравнивания NPT ансамбле с полуизотропным баростатом, в сред-

нем между разными системами он оказывался ~ 10 нм. В данной системе мы ожидали изменение краевого угла капли углеводорода при изменении количества молекул ДСН. Известно свойство молекул ПАВ эффективно снижать поверхностное натяжение на границе раздела, на которой молекулы адсорбируются. В нашем случае молекулы ДСН адсорбируются на границе углеводород-вода. Характерный вид системы в равновесии представлен на рисунке 5. Температура в системе была установлена равной $T = 300$ К. Была проведена серия молекулярно-динамических расчётов, в которых число молекул ДСН изменялось от 0 до 175 с шагом в 12 на отрезке 0-100 молекул и 25 на отрезке 100-175. Траектории были обработаны при помощи методов, использующих профили плотности для расчёта краевого угла. На рисунке 32 приведены срезы профилей плотности для капли гептана и мицелл с солюбилизатором, в случае добавления 50, 100, 150 молекул ДСН в систему.

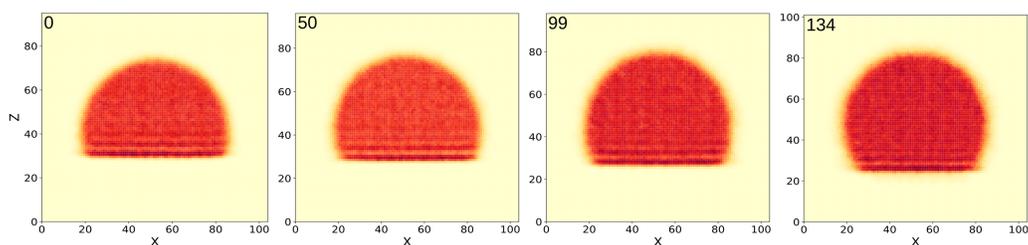


Рис. 32: Примеры профилей плотности для мицелл с солюбилизатором, построенные в системах, содержащих 0, 50, 100 и 150 молекул ДСН. В верхнем левом углу приведено количество молекул ДСН, которые реально оставались на границе капли в процессе моделирования. Случай без добавления молекул ДСН соответствует капле чистого гептана в воде. Линейные размеры приведены в Å .

Даже при больших значениях адсорбции форма капли остаётся сферической. Границы, выделенные с помощью нашего кода, выглядят аккуратными и хорошо аппроксимируются сферами (см. рис. 33). Отметим, что при больших значениях адсорбции молекулы ДСН начинают срываться с поверхности раздела углеводород-вода и уходить в фазу воды, такой эффект наблюдался в системах, где добавлено 100 и более молекул ДСН. При расчётах адсорбции по формуле

$$\gamma = \frac{N}{S}, \quad (11)$$

где γ – значение адсорбции, N – число молекул ДСН на поверхности раздела фаз, S – площадь раздела фаз, факт выхода молекул ДСН с границы учитывался вручную. Как и в предыдущих системах, существует

слоистая структура вблизи поверхности. Не наблюдалась адсорбция молекул ДСН на линии трёхфазной границы.

Уравнение Юнга (8) для краевого угла в трёхфазной системе может быть переписано следующим образом:

$$\cos \theta = \frac{\sigma^{SW} - \sigma^{SH}}{\sigma^{WH}} - \frac{1}{\sigma^{WH}} \frac{\kappa}{r} + \frac{1}{\sigma^{WH}} \frac{\partial \kappa}{\partial r}, \quad (12)$$

где θ – краевой угол капли углеводорода, σ^{SW} , σ^{SH} и σ^{WH} – поверхностные натяжения на границах поверхность-вода (Surface-Water), поверхность-углеводород (Surface-Hydrocarbon) и вода-углеводород (Water-Hydrocarbon), κ – линейное натяжение, r – радиус линии контакта. Поскольку ДСН адсорбируется только на границе вода-углеводород, мы можем считать, что изменяться будет только поверхностное натяжение σ^{WH} , притом с ростом адсорбции σ^{WH} будет убывать. Мицеллы с солюбилизатором содержат 500 молекул гептана и обладают радиусом порядка 3.5 нм (см. профили на рисунках 32 и 33), в связи с этим мы полагаем, что слагаемыми, связанными с линейными натяжениями, можно пренебречь. Главный вклад в изменение краевого угла будет обусловлен изменением первого слагаемого в уравнении (12), поскольку знаменатель этого слагаемого уменьшается, ожидается рост модуля косинуса краевого угла мицеллы с солюбилизатором. На рисунке 33 приведены примеры границ мицелл с солюбилизатором, полученных с помощью фильтров Собеля. На рисунке отмечены все точки, определённые алгоритмом как граничные. Если провести сравнение 33 с 32 можно получить, что в границу входят точки, которые на рисунке 32 были оранжевым, где наблюдалось изменение плотности вещества капли и, следовательно, были значительные градиенты. Эта область достаточно протяжённая (порядка нескольких \AA), что и наблюдается на профилях 33.

Проведённый молекулярно-динамический расчёт согласуется с теоретическим описанием, приведённым выше. На рисунке 34 изображена зависимость краевого угла мицеллы с солюбилизатором от адсорбции γ ДСН на границе углеводород-вода.

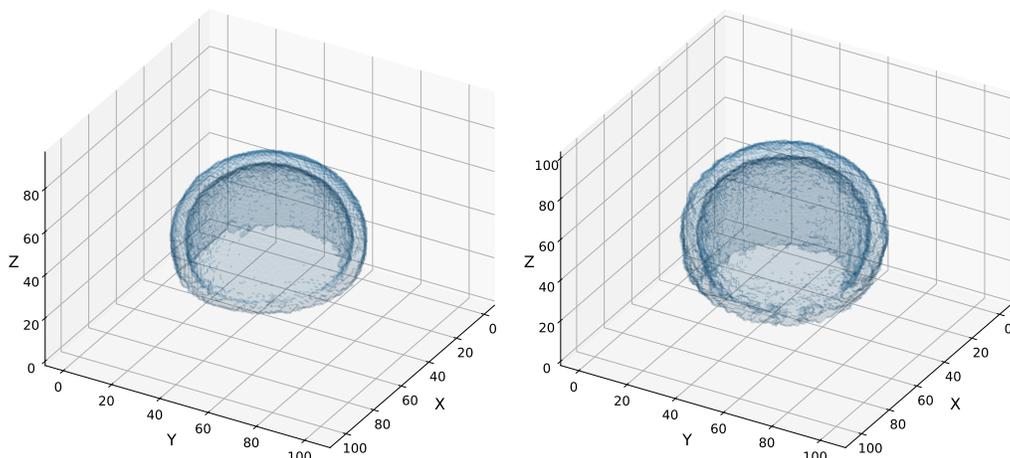


Рис. 33: Примеры границ трёхмерных профилей плотности для мицелл с солюбилизатором, выделенных при помощи фильтров Собеля, для чистой капли гептана (слева) и мицеллы с солюбилизатором, содержащей 136 молекул ДСН, (справа). Линейные размеры приведены в Å.

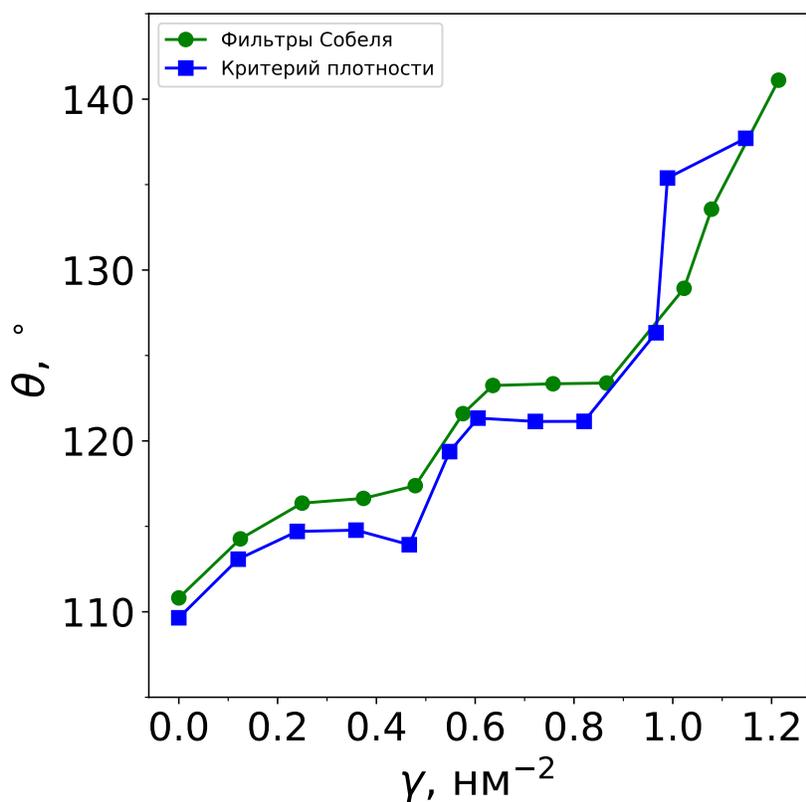


Рис. 34: Зависимость краевого угла мицеллы с солюбилизатором от адсорбции γ ДСН на границе углеводород-вода. Зависимость получена при помощи метода, использующего аппроксимацию границ, полученных с помощью фильтров Собеля (зелёные круги) и критерия плотности (синие квадраты).

С ростом адсорбции ДСН на границе углеводород-вода с 0 до 1.21 нм^{-2} наблюдался рост краевого угла от 111.1° до 141.1° . Нами была определена погрешность методов, используемых для расчёта краевых углов и основывающихся на аппроксимации границы. Для системы, содержащей 25 молекул ДСН, траектория была продлена на 50 нс, затем траектория была разбита на 5 независимых отрезков по 10 нс. Каждый из отрезков траектории был обработан нашими алгоритмами, для капля на каждом из отрезков траектории получены профили плотности и определены краевые углы. Среднее значения краевого угла полученное в данной процедуре: $\theta = 116.1 \pm 0.5^\circ$ и $\theta = 114.6 \pm 0.7^\circ$ для метода выделения границы фильтрами Собея и критерием плотности соответственно. Та же процедура была проделана для системы, содержащей 100 молекул ДСН, краевые углы теми же методами: $\theta = 125 \pm 1^\circ$ и $\theta = 122 \pm 1^\circ$. Значения, полученные на независимых траекториях, совпадают с приведёнными на рисунке 34 в пределах погрешности. Таким образом, погрешность определения краевого угла указанными методами составляет порядка 1° и оказывается достаточно низкой, чтобы зафиксировать изменение краевого угла при добавлении молекул ПАВ на границу раздела фаз капли углеводорода. Отметим, что метод, основанный на фильтрах Собея, даёт более гладкую зависимость краевого угла от адсорбции ПАВ. Возможно, что увеличение краевого угла мицеллы может быть связано со стремлением системы увеличить площадь границы раздела углеводород-вода, сохраняя тот же объём капли. На рисунке 35 приведена зависимость площади границы мицеллы с солюбилизатором от числа молекул ДСН в ней.

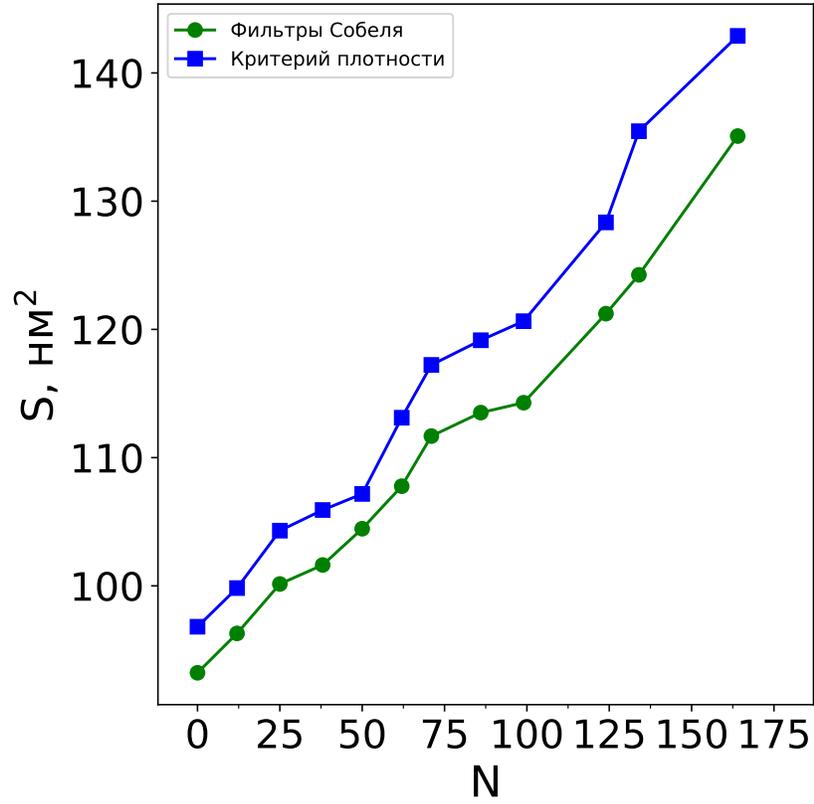


Рис. 35: Зависимость площади границы раздела углеводород-вода для мицеллы от числа молекул ДСН в ней. Случай $N=0$ отвечает чистой капле гептана. Зелёные кружки отвечают определению границы методом, использующим фильтры Собеля, синие квадраты получены методом, основанным на критерии порогового значения плотности.

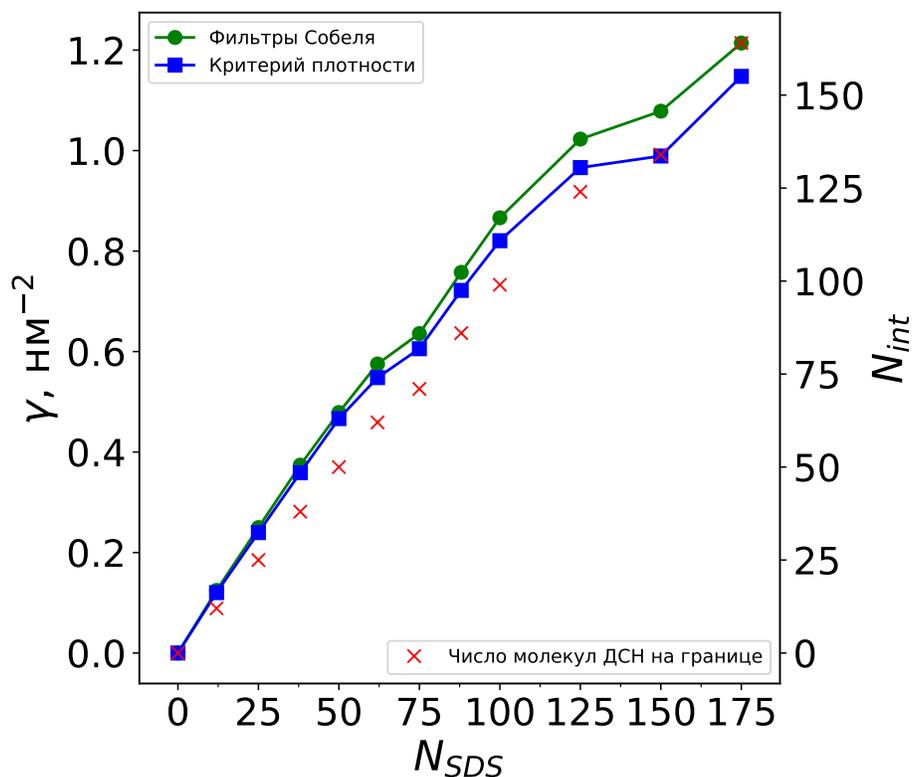


Рис. 36: Зависимость адсорбции и числа молекул на границе раздела углеводород-вода от числа молекул ДСН в системе. Зелёные кружки отвечают адсорбции, когда границы определялись методом, использующим фильтры Собеля, синие квадраты – адсорбция, полученная для границ, полученных с помощью критерия порогового значения плотности. Красные крестики – зависимость числа молекул ДСН, наблюдавшихся на границе углеводород-вода, от общего числа молекул ДСН в системе.

На рисунке 36 приведены адсорбции, рассчитанные для исследованных систем, также отображено число молекул, остававшихся в моделировании на границе раздела гептан-вода в ходе моделирования. Наибольшее значение адсорбции, достигнутое в работе, составляет 1.21 nm^{-2} . Из исследования систем с плоской границей раздела фаз декан-вода, проведённых нами ранее [77], известно, что можно достигать больших значений адсорбций (до 2.0 nm^{-2} для раздела декан-вода). В данном случае было решено не продолжать увеличивать число молекул ДСН в системе, чтобы избежать проблем, возникающих при разделении мицеллы с солюбилизатором и мицеллы, образованной отделившимися молекулами ПАВ. Из зависимости числа молекул ДСН на границе гептан-вода от общего числа молекул ДСН в системе 36 заметно, что при высоких значениях адсорбции существует тенденция выхода молекул ДСН с границы раздела, они уходят в водную фазу. Такой же эффект наблюдался и в случае плоской границы, когда при высоких значениях адсорбции ПАВ

граница начинает искривляться и с неё начинают срываться молекулы ПАВ. В нашей системе в водной фазе вышедшие с границы молекулы ДСН образуют новые меньшие мицеллы. Тогда при достаточно близком подходе мицеллы с солюбилизатором к новой мицелле, могут наблюдаться проблемы с алгоритмом кластеризации, последующим расчётом центра масс объекта и построением профиля. Пример мгновенной конфигурации системы, где такая проблема возможна, приведён на рисунке 37, заметно наличие новой мицеллы из 15 молекул ДСН на небольшом удалении от мицеллы с солюбилизатором, для которой проводился расчёт краевого угла. Данная проблема может быть решена выбором для моделирования большей ячейки, в которой основная мицелла и мицелла, образовавшаяся из отделившихся молекул ДСН, были бы хорошо разделены пространственно. Описанная выше техническая проблема теоретически может быть решена очень аккуратным подбором параметров кластеризации.

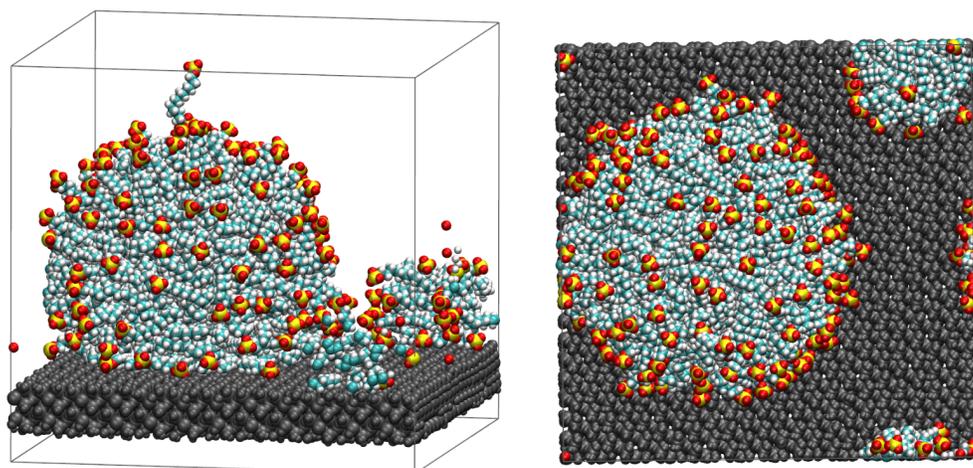


Рис. 37: Мгновенные снимки системы, содержащей 25000 молекул воды, 500 молекул гептана, 150 молекул ДСН и подложку. Молекулы воды и натрия на снимке не отображены. Заметно, что 15 молекул ДСН отделились из основной мицеллы и образовали новую на близком расстоянии.

4 Исследование капель и плёнок на сферических ядрах

В данной главе рассматриваются результаты, полученные при моделировании жидких плёнок и сидячих капель на сферических частицах, модели которых описаны в разделах 2.1.4, 2.1.5.

4.1 Результаты вычислений

4.1.1 Исследование плёнок аргона на сферических ядрах

Расчёты в рамках метода классического функционала плотности, проведённые в исследовании [11], показали, что как сидячие капли, так и жидкие плёнки могут быть термодинамически устойчивы на сферических ядрах. В данной работе была проведена серия расчётов с целью подтвердить возможность получать сферически симметричные и несимметричные решения в рамках метода молекулярной динамики. Моделирование в системе, содержащей аргон и сферическую частицу, проводилось в каноническом статистическом ансамбле при $T = 90 \text{ K}$ в ячейке размером $20 \times 20 \times 20 \text{ нм}$. Было собрано небольшое ядро из 1000 частиц, параметр силового поля ε_{PA-AR} варьировался и устанавливался равным 0.25, 0.5, 1.0, 5.0 ε_{AR-AR} . Число молекул аргона в системе изменялось от 1000 до 6000, таким образом, получались капли различных размеров и жидкие плёнки с различной толщиной. В качестве начальной конфигурации выбирался пересыщенный пар. Отметим, что при $\varepsilon_{PA-AR} = 0.25 \varepsilon_{AR-AR}$ наблюдается сидячая капля (см. рис. 38), при остальных значениях параметра взаимодействия устойчивой оказывается жидкая плёнка (см. рис. 39). Среднее количество молекул аргона, находившееся в плёнке, для систем с различной плотностью приведено в таблице 3. На рисунке 40 представлены функции распределения плотности молекул аргона относительно центра масс ядра для систем, содержащих различное число молекул аргона.

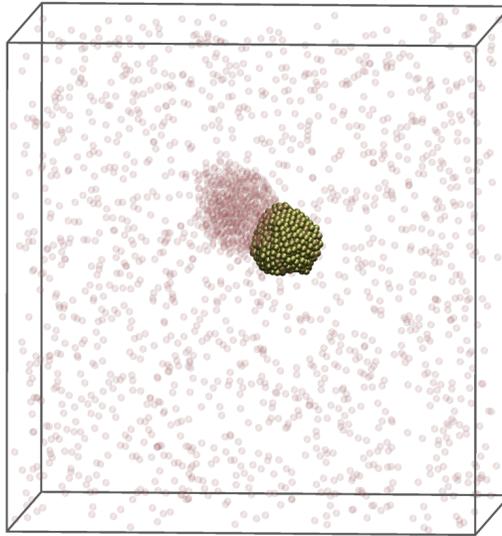


Рис. 38: Мгновенный снимок системы, содержащей сидячую каплю флюида на ядре, состоящем из 1000 молекул. В системе 2000 молекул флюида, объём ячейки 8000 нм^3 . $\varepsilon_{PA-AR} = 0.25 \varepsilon_{AR-AR}$.

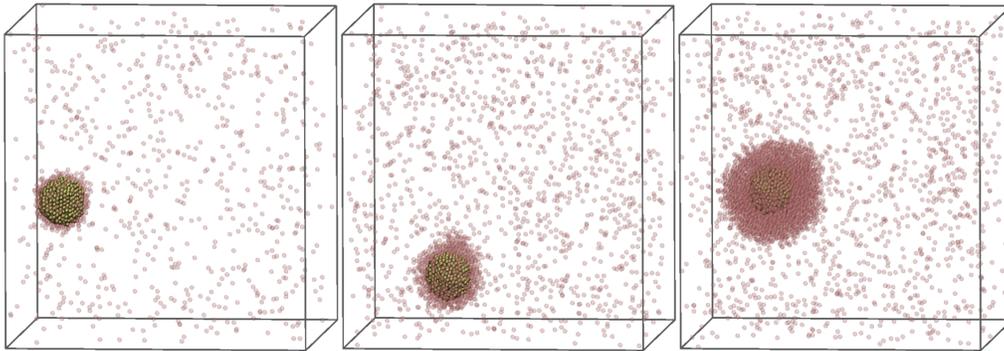


Рис. 39: Мгновенные снимки систем, содержащих плёнки флюида на ядре, состоящем из 1000 молекул. В системе 1000, 2000 и 4000 молекул аргона, объём ячейки 8000 нм^3 . $\varepsilon_{PA-AR} = 1.0 \varepsilon_{AR-AR}$.

Таблица 3: Статистика по размеру плёнки в системах при $T = 90 \text{ K}$, содержащих различное число молекул аргона. $\varepsilon_{PA-AR} = 1.0 \varepsilon_{AR-AR}$. N – число молекул флюида в системе, N_{film} – среднее число молекул в плёнке.

N	N_{film}
1000	321
2000	669
3000	1520
4000	2467
5000	3087
6000	4448

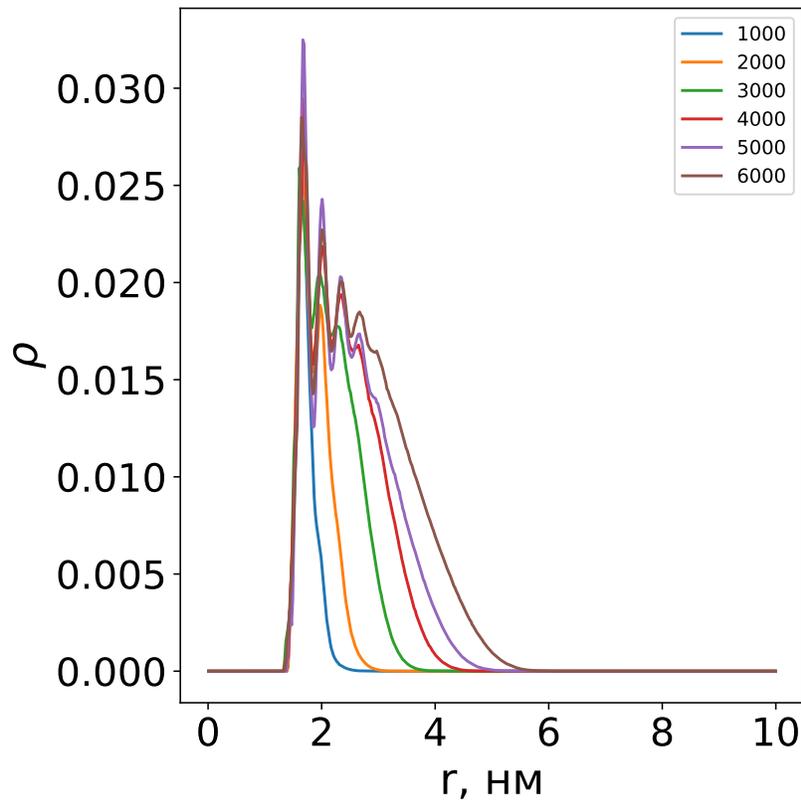


Рис. 40: Функции распределения плотности аргона в плёнке относительно центра масс ядра из 1000 частиц для взаимодействия $\varepsilon_{PA-AR} = 1.0 \varepsilon_{AR-AR}$. В системах находились 1000-6000 молекул аргона.

Ядро в данном расчёте имело радиус 1.5 нм. Отметим, что молекулы аргона образуют на ядре слои, что совпадает с расчётами, получаемыми методом функционала плотности. Получены функции распределения плотности для нескольких различных сил взаимодействия молекул яд-

ра и аргона: силовой параметр взаимодействия $\varepsilon_{PA-AR} = 5.0 \varepsilon_{AR-AR}$ и $\varepsilon_{PA-AR} = 1.0 \varepsilon_{AR-AR}$). Данные функции распределения, полученные в системе с 1000 молекулами аргона и ядром из 1000 частиц, представлены на рисунке 41.

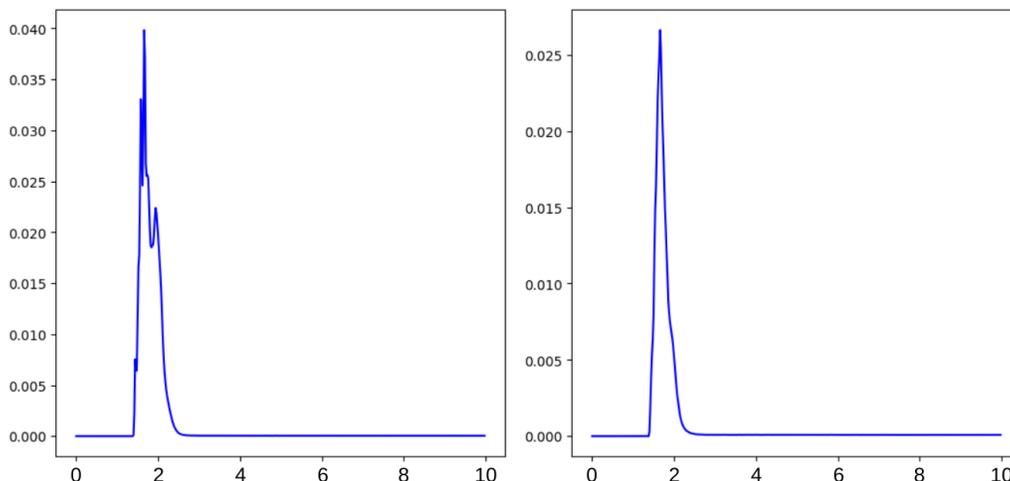


Рис. 41: Функция распределения плотности аргона в плёнке относительно центра масс ядра из 1000 частиц для взаимодействия $\varepsilon_{PA-AR} = 5.0 \varepsilon_{AR-AR}$ и $\varepsilon_{PA-AR} = 1.0 \varepsilon_{AR-AR}$. В системе находились 1000 молекул аргона. На горизонтальной оси отложено расстояние до центра ядра в нм.

При более сильном взаимодействии виден более выраженный пик в функции распределения плотности, данный результат наблюдался и в плоском случае. Примеры срезов трёхмерных профилей плотности были приведены на рисунке 16.

4.1.2 Исследование плёнки воды на ядре из кристобалита

Было проведено моделирование плёнок на ядре из кристобалита. Радиус ядра был выбран равным 3 нм. Температура была установлена $T = 300 \text{ K}$, размер системы был установлен $20 \times 20 \times 20 \text{ нм}^3$. Было получено, что в системе, содержащей ядро из кристобалита, устойчивой является плёнка воды в равновесии с паром. Для проверки факта, что сидячая капля в данных условиях не является устойчивой, мы провели моделирование, в котором капля была заранее сформирована на поверхности кристобалита. Мгновенные снимки релаксации системы к равновесию представлены на рисунке 42.

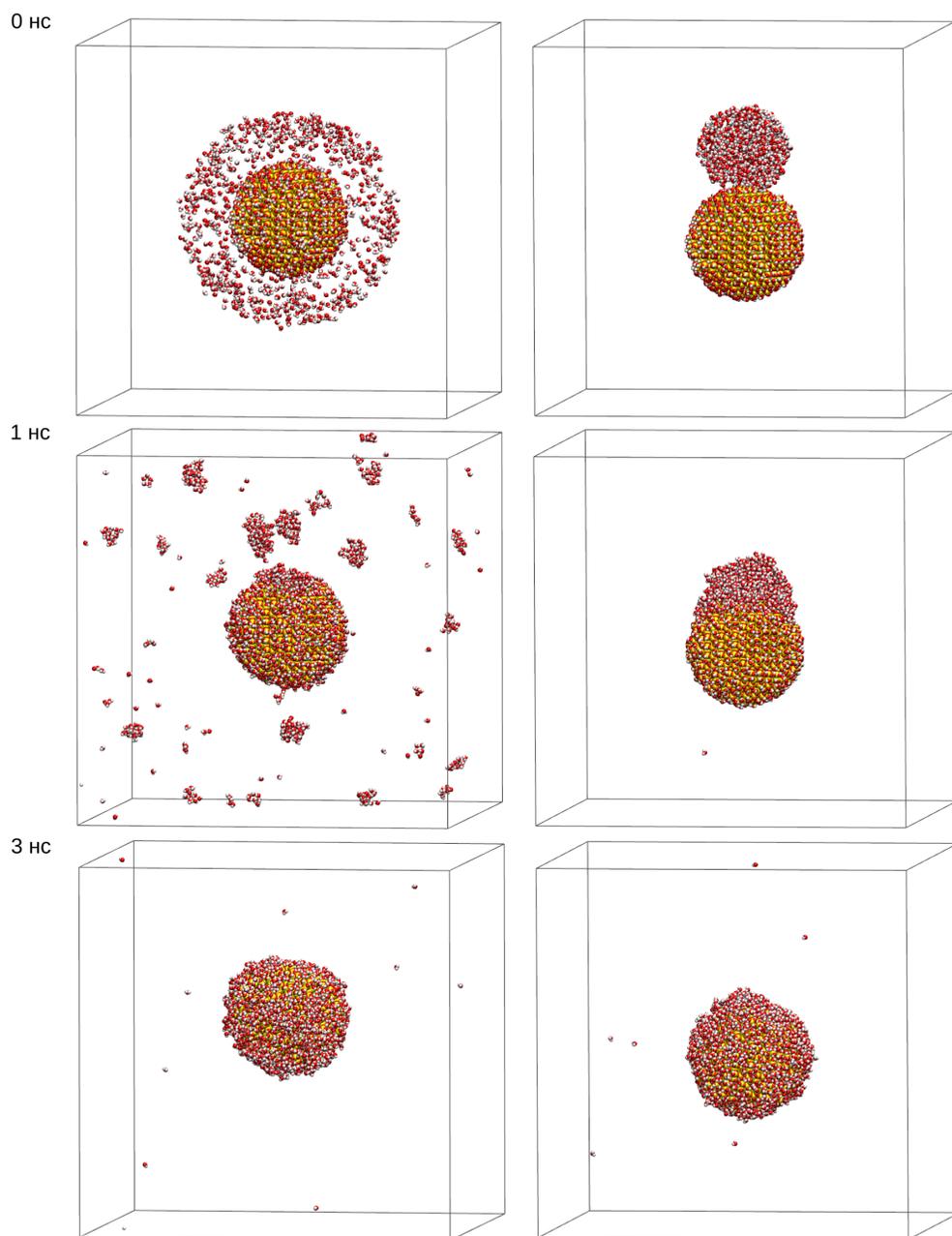


Рис. 42: Мгновенные снимки систем, содержащих ядро из кристобалита и 1000 молекул воды. В системах были заданы различные начальные условия. Сверху вниз: начальная конфигурация (0 нс), снимок во время приведения к равновесию (1 нс), характерный вид плёнки на ядре из кристобалита (3 нс).

Моделирование показало, что с течением времени капля, сформированная в начальной конфигурации, расплзается по ядру, за ~ 2 нс обра-

зую тонкую плёнку. То же самое происходит при других размерах капли: были промоделированы капли из 2000, 3000, 4000 и 5000 молекул воды. Нами изучены плёнки, образующиеся в системах, содержащих от 1000 до 6000 молекул воды. Функции распределения плотности воды относительно центра масс частицы кристобалита представлены на рисунке 43. В случае плёнки воды не наблюдается ярко выраженных периодических пиков в распределении плотности, которые были видны распределениях для плёнок аргона.

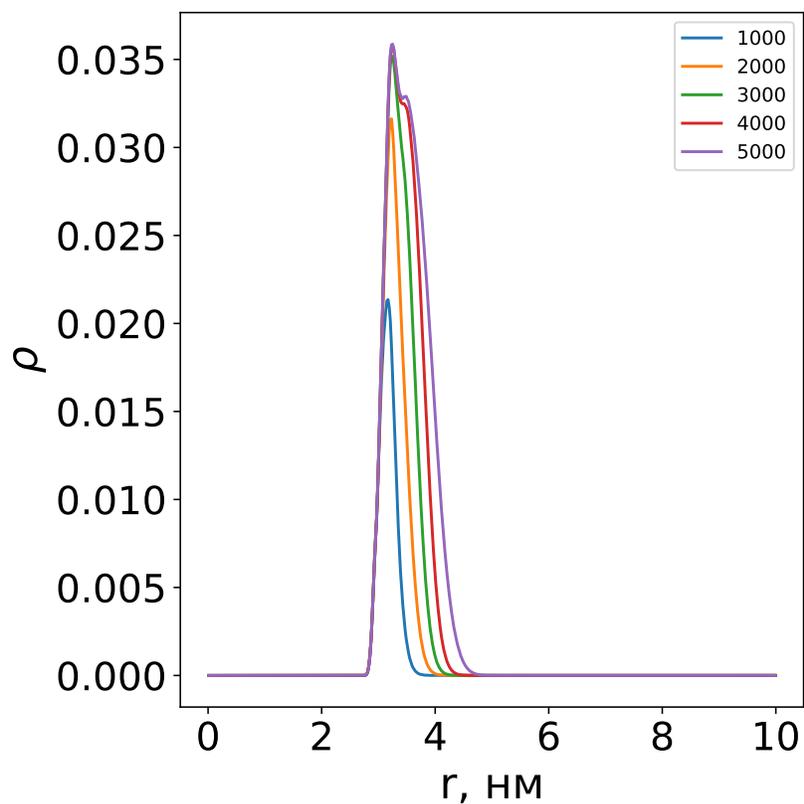


Рис. 43: Функция распределения плотности молекул воды в плёнке относительно центра масс частицы из кристобалита.

5 Заключение

В данной работе методом молекулярной динамики были исследованы системы, содержащие капли и плёнки, образующиеся вблизи твёрдых поверхностей. Исследовано образование капли в системе с каплей аргона в присутствии модельной подложки 3.1. В разделах работы 3.2.1, 3.2.2 и 3.2.3 исследованы сидячие капли на плоских поверхностях. В системах с каплями аргона и воды получены зависимости краевого угла от температуры, силы взаимодействия поверхности с жидкостью, размеров капли. При помощи вариации параметров силовых полей получены поверхности с различной смачиваемостью, проверено, что реализованные алгоритмы могут быть успешно применены для вычисления краевого угла в широком диапазоне значений. Получено, что при возрастании силы взаимодействия поверхности с флюидом краевой угол уменьшается, потому что молекулам флюида в капле более выгодно взаимодействовать с поверхностью. В системе, содержащей капли аргона на поверхностях, получено уменьшение краевого угла с ростом температуры. В системе, содержащей каплю воды, погрешность вычислений перекрывает зависимость краевого угла от температуры, не позволяя гарантированно говорить о наличии тренда. Возможно, эта проблема может быть решена за счёт увеличения количества статистики, то есть продления траекторий. Серия вычислений, проведённая для систем, содержащих капли воды с различными размерами, позволила получить значение линейного натяжения κ . Значение линейного натяжения на трёхфазной границе вода-пар-графит положительно. В зависимости от метода вычисления краевого угла от размеров, значение κ оценивается от 0.60 до $2.18 \cdot 10^{-11}$ Дж/м, что согласуется по порядку величины с исследованиями [73, 76], проведёнными ранее. Получен краевой угол капли воды на поверхности кристобалита, равный 89° . Определена зависимость краевого угла мицеллы с солюбилизированным гептаном от адсорбции ДСН на границе углеводород-вода: с ростом адсорбции с 0 до 1.21 нм^{-2} краевой угол увеличивался от 111° до 141° . Вероятно, что такое поведение связано со стремлением мицеллы увеличить площадь раздела гептан-вода. Для всех систем получены и проанализированы трёхмерные профили плотности. Для всех систем получено, что вблизи поверхности присутствует слоистая структура. В разделах работы 4.1.1 и 4.1.2 исследовались плёнки и капли на сферических частицах. Проведено моделирование системы как с простым описанием вещества, так и в полноатомных моделях. В системах со сферическими частицами исследованы структуры образующихся плёнок. Также получены термодинамически устойчивые сферически несимметричные решения: сидячие капли на сферических частицах при отношении параметров взаимодействия флюид-частица флюид-флюид равном 0.25.

Реализованы несколько алгоритмов вычисления краевого угла на основе траекторий молекулярного моделирования, показано, что иногда

они могут давать различные значения краевого угла. Предложен и опробован метод выбора разделяющей поверхности, основанный на фильтрах Собеля, насколько нам известно, этот метод ранее не был применён к задаче определения границы раздела фаз в рамках метода молекулярной динамики. Получено, что большое влияние на вычисление краевых углов оказывает подбор свободных параметров в используемых алгоритмах. Несмотря на это, данные алгоритмы могут быть использованы для исследования широкого спектра систем. Алгоритмы, написанные для данной работы, могут быть легко адаптированы под вычисления в различных системах как однокомпонентный, так и многокомпонентных. По сравнению с методом, основанным на критерии плотности, подход, использующий фильтры Собеля, может быть более удачным, потому что он использует всю информацию о поверхностном слое капли, а не только его часть. Также он менее зависим от выбора свободных параметров.

6 Благодарности

Искренне благодарю моего научного руководителя Николая Александровича Волкова за помощь, поддержку и терпение, проявленные в процессе работы. Благодарю доцента кафедры статистической физики Татьяненко Дмитрия Викторовича за помощь и ценные советы в анализе линейного натяжения, включенного в данную работу. Также благодарю профессора Кучму Анатолия Евдокимовича за консультации, проведенные в процессе написания работы. Хочу поблагодарить профессора Александра Кимовича Щёкина, инициировавшего и курировавшего работу по данной тематике. К нашему огромному сожалению, Александр Кимович ушёл из жизни в июле 2023 года. Также благодарю научно-педагогический состав кафедры статистической физики СПбГУ за организацию работы кафедры, полученные знания и навыки, а также поддержку и помощь в течение обучения в бакалавриате и магистратуре.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (грант № 22-13-00151), <https://rscf.ru/en/project/22-13-00151/>.

Список литературы

- [1] P. G. de Gennes. “Wetting: statics and dynamics”. *Rev. Mod. Phys.* 57.3 (1985), pp. 827–863. DOI: [10.1103/RevModPhys.57.827](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827).
- [2] Robert N. Wenzel. “RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER”. *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936), pp. 988–994. DOI: [10.1021/IE50320A024](https://doi.org/10.1021/IE50320A024).
- [3] A. B. D. Cassie and S. Baxter. “Wettability of porous surfaces”. *Trans. Faraday Soc.* 40.0 (1944), pp. 546–551. DOI: [10.1039/TF9444000546](https://doi.org/10.1039/TF9444000546).
- [4] Luc Schlangen et al. “Wettability — Thermodynamic Relationships between Vapor Adsorption and Wetting”. *Colloids Surf. A* 89 (1994), pp. 157–167. DOI: [10.1016/0927-7757\(94\)80115-0](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)80115-0).
- [5] Masaki Yamaguchi et al. “Fabrication of nano-periodic structures and modification of the Wenzel model to estimate contact angle”. *Sens. Actuator A Phys.* 212 (2014), pp. 87–92. DOI: [10.1016/j.sna.2014.03.006](https://doi.org/10.1016/j.sna.2014.03.006).
- [6] H. Yildirim Erbil and C. Elif Cansoy. “Range of Applicability of the Wenzel and Cassie–Baxter Equations for Superhydrophobic Surfaces”. *Langmuir* 25.24 (2009), pp. 14135–14145. DOI: [10.1021/la902098a](https://doi.org/10.1021/la902098a).
- [7] Robert Evans, Maria Stewart, and Nigel Wilding. “Drying and Wetting Transitions of a Lennard-Jones Fluid: Simulations and Density Functional Theory”. *J. Chem. Phys.* 147 (2017). DOI: [10.1063/1.4993515](https://doi.org/10.1063/1.4993515).
- [8] Xueqing Zhao et al. “Cellulose-based special wetting materials for oil/water separation: A review”. *Int. J. Biol. Macromol.* 185 (2021). DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2021.06.167](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.167).
- [9] Shedid Shedid and Mamdouh Ghannam. “Factors affecting contact-angle measurement of reservoir rocks”. *J. Pet. Sci. Eng.* 44 (2004), pp. 193–203. DOI: [10.1016/j.petrol.2004.04.002](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2004.04.002).
- [10] Agustín Mangiarotti et al. “Wetting and complex remodeling of membranes by biomolecular condensates”. *Nat. Commun.* 14 (2023). DOI: [10.1038/s41467-023-37955-2](https://doi.org/10.1038/s41467-023-37955-2).
- [11] Alexander K. Shchekin et al. “Confinement Effects in Droplet Formation on a Solid Particle”. *Langmuir* 40.10 (2024), pp. 5174–5182. DOI: [10.1021/acs.langmuir.3c03342](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03342).
- [12] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Vol. Second edition. OUP Oxford, 2017.

- [13] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. Vol. 2nd ed. Computational Science Series Vol. 1. Academic Press, 2002.
- [14] Jing Chen, Ben J. Hanson, and Melissa A. Pasquinelli. “Molecular Dynamics Simulations for Predicting Surface Wetting”. *AIMS Materials Science* 1.2 (2014), pp. 121–131. DOI: [10.3934/materci.2014.2.121](https://doi.org/10.3934/materci.2014.2.121).
- [15] Martin Wörner. “Numerical modeling of multiphase flows in microfluidics and micro process engineering: a review of methods and applications”. *Microfluid. Nanofluid.* 12 (2012), pp. 841–886. DOI: [10.1007/S10404-012-0940-8](https://doi.org/10.1007/S10404-012-0940-8).
- [16] Trond Ingebrigtsen and Søren Toxvaerd. “Contact Angles of Lennard-Jones Liquids and Droplets on Planar Surfaces”. English. *J. Phys. Chem. C* 111.24 (2007), pp. 8518–8523. DOI: [10.1021/jp0676235](https://doi.org/10.1021/jp0676235).
- [17] Peter A. Thompson and Mark O. Robbins. “Simulations of contact-line motion: Slip and the dynamic contact angle”. *Phys. Rev. Lett.* 63.7 (1989), pp. 766–769. DOI: [10.1103/PhysRevLett.63.766](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.766).
- [18] Qun Li et al. “Wetting and evaporation of argon nanodroplets on smooth and rough substrates: Molecular dynamics simulations”. *Chem. Phys. Lett.* 662 (2016), pp. 73–79. DOI: [10.1016/j.cplett.2016.04.090](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.04.090).
- [19] M. Pellegrino and B. Hess. “Asymmetry of wetting and de-wetting on high-friction surfaces originates from the same molecular physics”. *Phys. Fluids* 34.10 (2022), p. 102010. DOI: [10.1063/5.0121144](https://doi.org/10.1063/5.0121144).
- [20] Janne T. Hirvi and Tapani A. Pakkanen. “Molecular dynamics simulations of water droplets on polymer surfaces”. *J. Chem. Phys.* 125.14 (2006), p. 144712. DOI: [10.1063/1.2356470](https://doi.org/10.1063/1.2356470).
- [21] Shijing Xu et al. “Oil Contact Angles in a Water-Decane-Silicon Dioxide System: Effects of Surface Charge”. *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018). DOI: [10.1186/s11671-018-2521-6](https://doi.org/10.1186/s11671-018-2521-6).
- [22] Naga Rajesh Tummala and Alberto Striolo. “Role of Counterion Condensation in the Self-Assembly of SDS Surfactants at the Water-Graphite Interface”. *J. Phys. Chem. B* 112.7 (2008), pp. 1987–2000. DOI: [10.1021/jp077678m](https://doi.org/10.1021/jp077678m).
- [23] Wei Yong, Jos Derksen, and Y. Zhou. “The influence of CO₂ and CH₄ mixture on water wettability in organic rich shale nanopore”. *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 87 (2020), p. 103746. DOI: [10.1016/j.jngse.2020.103746](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103746).

- [24] Wei Yong et al. “A molecular dynamics investigation on CO₂–H₂O–CH₄ surface tension and CO₂–CH₄–H₂O–graphite sheet contact angles”. *Front. Energy Res.* 11 (2023). DOI: [10.3389/fenrg.2023.1271359](https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1271359).
- [25] Shijing Xu et al. “Oil Contact Angles in a Water-Decane-Silicon Dioxide System: Effects of Surface Charge”. *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018). DOI: [10.1186/s11671-018-2521-6](https://doi.org/10.1186/s11671-018-2521-6).
- [26] William A. Steele. “The physical interaction of gases with crystalline solids. I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms”. *Surf. Sci.* 36.1 (1973), pp. 317–352. DOI: [10.1016/0039-6028\(73\)90264-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90264-1).
- [27] Joseph Eugene Andrews et al. “Wetting dynamics of a water nanodrop on graphene”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18.34 (2016), pp. 23482–23493. DOI: [10.1039/C6CP01936F](https://doi.org/10.1039/C6CP01936F).
- [28] Qingchang Liu and Baoxing Xu. “Wettability of water droplet on misoriented graphene bilayer structure: A molecular dynamics study”. *AIP Adv.* 5.6 (2015), p. 067150. DOI: [10.1063/1.4923193](https://doi.org/10.1063/1.4923193).
- [29] Bin Pan, Xia Yin, and Stefan Iglauer. “A review on clay wettability: From experimental investigations to molecular dynamics simulations”. *Adv. Colloid Interface Sci.* 285 (2020), p. 102266. DOI: [10.1016/j.cis.2020.102266](https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102266).
- [30] Randall Cygan, Jianjie Liang, and Andrey Kalinichev. “Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field”. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), pp. 1255–1266. DOI: [10.1021/jp0363287](https://doi.org/10.1021/jp0363287).
- [31] Suji Gim et al. “Structure, Dynamics, and Wettability of Water at Metal Interfaces”. *Sci. Rep.* 9 (2019). DOI: [10.1038/s41598-019-51323-5](https://doi.org/10.1038/s41598-019-51323-5).
- [32] Axel Gross and Sung Sakong. “Ab Initio Simulations of Water/Metal Interfaces”. *Chem. Rev.* 122 (2022), pp. 10746–10776. DOI: [10.1021/acs.chemrev.1c00679](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00679).
- [33] Yanling Chen et al. “Molecular dynamics simulations of wetting behaviors of droplets on surfaces with different rough structures”. *Int. J. Multiphase Flow* 169 (2023), p. 104613. DOI: [10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104613](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104613).
- [34] Mohammad Khalkhali et al. “Wetting at the nanoscale: A molecular dynamics study”. *J. Chem. Phys.* 146.11 (2017), p. 114704. DOI: [10.1063/1.4978497](https://doi.org/10.1063/1.4978497).
- [35] Carlos Bistafa et al. “Water on hydroxylated silica surfaces: Work of adhesion, interfacial entropy, and droplet wetting”. *J. Chem. Phys.* 155.6 (2021), p. 064703. DOI: [10.1063/5.0056718](https://doi.org/10.1063/5.0056718).

- [36] Irwin Sobel and G. M. Feldman. “An Isotropic 3x3 image gradient operator”. 1990. DOI: [10.13140/RG.2.1.1912.4965](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1912.4965).
- [37] Binit Kumar Pandit and Ayan Banerjee. “3D EdgeSegNET: a deep neural network framework for simultaneous edge detection and segmentation of medical images”. *Signal, Image and Video Processing* 17 (2023), pp. 2981–2989. DOI: [10.1007/s11760-023-02518-x](https://doi.org/10.1007/s11760-023-02518-x).
- [38] Konrad Heidler et al. “HED-UNet: Combined Segmentation and Edge Detection for Monitoring the Antarctic Coastline”. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 60 (2022), pp. 1–14. DOI: [10.1109/TGRS.2021.3064606](https://doi.org/10.1109/TGRS.2021.3064606).
- [39] Verlet L. “Computer ”Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules”. *Physical Review* 159.1 (1967), pp. 98–103.
- [40] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. “VMD: Visual molecular dynamics”. *J. Mol. Graph.* (1996).
- [41] A. Rahman. “Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon”. *Phys. Rev.* 136.2A (1964), A405–A411. DOI: [10.1103/PhysRev.136.A405](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.A405).
- [42] William Jorgensen et al. “Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water”. *J. Chem. Phys.* 79 (1983), pp. 926–935. DOI: [10.1063/1.445869](https://doi.org/10.1063/1.445869).
- [43] Hendrik Heinz et al. “Thermodynamically Consistent Force Fields for the Assembly of Inorganic, Organic, and Biological Nanostructures: The INTERFACE Force Field”. *Langmuir* 29.6 (2013), pp. 1754–1765. DOI: [10.1021/la3038846](https://doi.org/10.1021/la3038846).
- [44] P. P. Ewald. “Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale.” (1921).
- [45] H. Lee and W. Cai. “Ewald Summation for Coulomb Interactions in a Periodic Supercell” (2009).
- [46] U. Essmann et al. “A smooth particle mesh Ewald method.” *J. Chem. Phys.* 103.19 (1995), p. 8577.
- [47] et al. K. Vanommeslaeghe. “CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields”. *Journal of Computational Chemistry* 31.4 (2010), pp. 671–690.
- [48] Yeol Kyo Choi et al. “CHARMM-GUI Nanomaterial Modeler for Modeling and Simulation of Nanomaterial Systems”. *J. Chem. Theory Comput.* 18.1 (2022), pp. 479–493. DOI: [10.1021/acs.jctc.1c00996](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00996).

- [49] A. Bhattarai, T. Niraula, and S. Chatterjee. “Sodium dodecyl sulphate: A very useful surfactant for Scientific Investigations”. *The Journal of Knowledge and Innovation* 2 (2014), pp. 111–113.
- [50] Herman J. C. Berendsen, David van der Spoel, and Rudi van Drunen. “GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation”. *Comput. Phys. Commun.* 91 (1995), pp. 43–56. DOI: [10.1016/0010-4655\(95\)00042-E](https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00042-E).
- [51] Erik Lindahl, Berk Hess, and David van der Spoel. “GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis”. *J. Mol. Model.* 7 (2001), pp. 306–317. DOI: [10.1007/s008940100045](https://doi.org/10.1007/s008940100045).
- [52] David van der Spoel et al. “GROMACS: fast, flexible, and free”. *J. Comput. Chem.* 26 (2005), pp. 1701–1718. DOI: [10.1002/jcc.20291](https://doi.org/10.1002/jcc.20291).
- [53] Berk Hess et al. “GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation”. *J. Chem. Theory Comput.* 4.3 (2008), pp. 435–447. DOI: [10.1021/ct700301q](https://doi.org/10.1021/ct700301q).
- [54] Sander Pronk et al. “GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit”. *Bioinformatics* 29.7 (2013), pp. 845–854. DOI: [10.1093/bioinformatics/btt055](https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btt055).
- [55] Szilárd Páll et al. “Tackling Exascale Software Challenges in Molecular Dynamics Simulations with GROMACS”. *Exascale Applications and Software Conference*. 2015.
- [56] Mark James Abraham et al. “GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers”. *SoftwareX* 1 (2015), pp. 19–25. DOI: [10.1016/j.softx.2015.06.001](https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001).
- [57] Giovanni Bussi, Davide Donadio, and Michele Parrinello. “Canonical sampling through velocity rescaling”. *J. Chem. Phys.* 126.1 (2007), p. 014101. DOI: [10.1063/1.2408420](https://doi.org/10.1063/1.2408420).
- [58] J.M. Martínez and L. Martínez. “Packing optimization for automated generation of complex system’s initial configurations for molecular dynamics and docking.” *J. Comput. Chem.* 24.7 (2003), pp. 819–825.
- [59] L. Martinez et al. “Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations.” *J. Comput. Chem.* 30.13 (2009), pp. 2157–2164.
- [60] M. Parrinello and A. Rahman. “Polymorphic Transitions in Single Crystals A New Molecular Dynamics Method.” *J. Appl. Phys.* 52 (1981), pp. 7182–7190. DOI: [10.1063/1.328693](https://doi.org/10.1063/1.328693).
- [61] Guillaume Fraux et al. *chemfiles/chemfiles: Version 0.10.4*. Version 0.10.4. 2023. DOI: [10.5281/zenodo.7904565](https://doi.org/10.5281/zenodo.7904565).

- [62] Charles R. Harris et al. “Array programming with NumPy”. *Nature* 585.7825 (2020), pp. 357–362. DOI: [10.1038/s41586-020-2649-2](https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2).
- [63] Fabian Pedregosa et al. “Scikit-learn: Machine Learning in Python”. *J. Mach. Learn. Res.* 12.85 (2011), pp. 2825–2830.
- [64] Erich Schubert et al. “DBSCAN revisited, revisited: Why and how you should (still) use DBSCAN”. *ACM Trans. Database Syst.* 42.3 (2017), pp. 1–21. DOI: [10.1145/3068335](https://doi.org/10.1145/3068335).
- [65] Adil Bushra and Gangman Yi. “Comparative Analysis Review of Pioneering DBSCAN and Successive Density-Based Clustering Algorithms”. *IEEE Access* PP (2021), pp. 1–1. DOI: [10.1109/ACCESS.2021.3089036](https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3089036).
- [66] Erich Schubert et al. “DBSCAN Revisited, Revisited: Why and How You Should (Still) Use DBSCAN”. *ACM Trans. Database Syst.* 42.3 (2017), p. 19. DOI: [10.1145/3068335](https://doi.org/10.1145/3068335).
- [67] Søren Toxvaerd. “Molecular-dynamics simulation of homogeneous nucleation in the vapor phase”. *J. Chem. Phys.* 115.19 (2001), pp. 8913–8920. DOI: [10.1063/1.1412608](https://doi.org/10.1063/1.1412608).
- [68] Go Taura and Mitsuhiro Matsumoto. “Molecular Dynamics Simulation of Microdroplet Impingement on Solid Surface”. *J. Fluid Sci. Technol.* 5 (2010), pp. 207–218. DOI: [10.1299/jfst.5.207](https://doi.org/10.1299/jfst.5.207).
- [69] Dmitry Tatyatenko and Alexander Shchekin. “Thermodynamic Analysis of Adsorption and Line-Tension Contributions to Contact Angles of Small Sessile Droplets”. *Colloid J.* 81 (2019), pp. 455–468. DOI: [10.1134/S1061933X19030153](https://doi.org/10.1134/S1061933X19030153).
- [70] Dmitry Tatyatenko and Alexander Shchekin. “Comparable Effects of Adsorption and Line Tension on Contact Angle of a Nucleated Droplet on a Partially Wettable Substrate”. *Interfac. Phenom. Heat Transfer* 5 (2017), p. 113. DOI: [10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2018025483](https://doi.org/10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2018025483).
- [71] A. I. Rusanov, A. K. Shchekin, and D. V. Tatyatenko. “The line tension and the generalized Young equation: the choice of dividing surface”. *Colloids Surf. A* 250.1–3 (2004), pp. 263–268. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2004.04.087](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.087).
- [72] Matej Kanduc et al. “Generalized line tension of water nanodroplets”. *Phys. Rev. E* 98.3 (2018), p. 032804. DOI: [10.1103/PhysRevE.98.032804](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.032804).
- [73] Jun Zhang et al. “A critical assessment of the line tension determined by the modified Young’s equation”. *Phys. Fluids* 30.8 (2018), p. 082003. DOI: [10.1063/1.5040574](https://doi.org/10.1063/1.5040574).

- [74] Fabio Staniscia and Matej Kanduč. “Apparent line tension induced by surface-active impurities”. *J. Chem. Phys.* 157.18 (2022), p. 184707. DOI: [10.1063/5.0121076](https://doi.org/10.1063/5.0121076).
- [75] Carlos Vega and Enrique de Miguel. “Surface tension of the most popular models of water by using the test-area simulation method.” *J. Chem. Phys.* 126.15 (2007), p. 154707. DOI: [10.1063/1.2715577](https://doi.org/10.1063/1.2715577).
- [76] Ravi C. Dutta, Sandip Khan, and Jayant K. Singh. “Wetting transition of water on graphite and boron-nitride surfaces: A molecular dynamics study”. *Fluid Phase Equilib.* 302.1 (2011), pp. 310–315. DOI: [10.1016/j.fluid.2010.07.006](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.07.006).
- [77] А. А. Ванин и др. «Молекулярно-динамический расчёт межфазного натяжения в двухфазной системе жидкостей углеводород-вода-ПАВ: от разреженного монослоя ПАВ до сверхплотного». *Журнал физической химии (принята к печати)* (2023).