

## ОБЗОР ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. А. А. Иванова<sup>1,\*</sup>, И. Н. Кольцов<sup>2</sup>, А. А. Громан<sup>2</sup>, А. Н. Черемисин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий, Москва, 121205 Россия

<sup>2</sup> Газпромнефть-Технологические партнерства, Москва, 190000Россия

\*E-mail: Anastasia.ivanova@skoltech.ru

Поступила в редакцию 31 января 2023 г.

После доработки 29 июня 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

В настоящем обзоре обсуждаются теоретические основы и примеры практической реализации различных подходов и методов молекулярного моделирования в целях изучения свойств поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как способность уменьшать межфазное натяжение (МФН), изменять смачиваемость и вязкость растворов, для задач химического заводнения нефтяных коллекторов. Приводится сравнительный анализ достоинств и недостатков методов молекулярно-динамического моделирования. Показано, что использование методов молекулярного моделирования может в значительной степени упростить подбор ПАВ под условия месторождения и может служить потенциальной альтернативой экспериментам.

**Ключевые слова:** молекулярно-динамическое моделирование, поверхностно-активные вещества, межфазное натяжение, смачиваемость, вязкость, грубозернистая модель

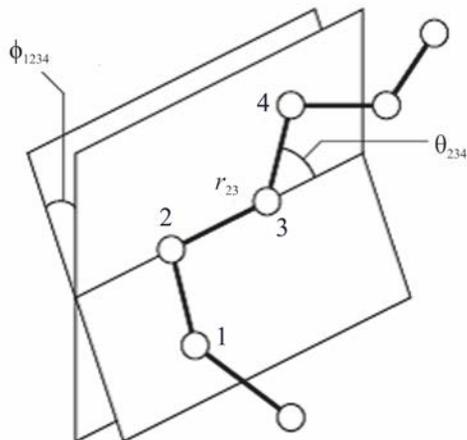
**DOI:** 10.31857/S0028242123040019, **EDN:** OMVPMQ

### ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Метод молекулярной динамики (МД) широко используется для изучения временной эволюции системы взаимодействующих частиц или атомов с помощью интегрирования их уравнения движения. Иными словами, метод МД позволяет рассчитать в фазовом пространстве траектории совокупности молекул и атомов. Метод полноатомной (классической) МД позволяет изучать системы, состоящие из нескольких десятков тысяч атомов на временах порядка пикосекунд ( $10^{-12}$  с). Использование других моделей, таких как грубо-зернистые (coarse-grained) позволяет увеличить шаг интегрирования, а значит и увеличить время изучения до порядков микросекунд ( $10^{-6}$  с).

Метод классической МД получил широкое применение в различных областях науки. Традиционно

с помощью этого метода изучают структуры конформации и свойства белков, липидов, различных полимеров, фазовые диаграммы систем и т.д. Однако в последнее время много работ было посвящено изучению эффектов, вызванных молекулярными или атомными взаимодействиями на границах раздела воздух/жидкость [1–4], жидкость/жидкость [5–8] или жидкость/твердое тело [9]. Таким образом, МД-моделирование стало дополнением к традиционным лабораторным экспериментам, использующимся в тех отраслях, где межфазные взаимодействия играют ключевую роль, например, при разработке нефтегазовых месторождений. Кроме того, преимуществом метода МД-моделирования является возможность изучения свойств системы в широком диапазоне внешних условий, в том числе при повышенных температурах и давлениях, что не всегда возможно в лабораторных условиях в силу сложности и опасности экспериментов.



**Рис. 1.** Схематичное представление молекулы, иллюстрирующее определения межатомного расстояния  $r_{23}$ , угла поворота  $\theta_{234}$  и угла закручивания  $\phi_{1234}$ .

Принято считать, что моделирование служит связующим звеном между экспериментами и теорией. Это означает, что теорию можно проверить, выполнив моделирование с той же моделью, в то время как модель можно сравнить с экспериментальными данными.

Принцип МД-моделирования основан на численном решении классического уравнения движения (уравнение Ньютона), которое для атомной системы с  $i$ -компонентами может быть записано в следующем виде:

$$m_i \ddot{r}_i = f_i; f_i = -\frac{d}{dr_i} U, \quad (1)$$

где  $f_i$  — сила, действующая на частицу  $i$  со стороны всех остальных частиц,  $\ddot{r}_i$  — ускорение,  $U$  — потенциальная энергия, являющаяся функцией набора  $3N$  атомных координат  $r_N = r_1, \dots, r_N$ .

Таким образом, для расчета траекторий различных молекул необходимо: выбрать метод семплинга для уравнения движения (1); задать начальные и граничные условия; задать потенциал межчастичного взаимодействия. Существует два подхода для описания МД-модели: классический и квантово-механический. Разница между ними заключается в том, что в классическом варианте атомы

рассматриваются как материальные точки, обладающие зарядом и массой; при этом внутренняя структура атома учитывается за счет определения типов атомов в силовых полях. В этом случае, взаимодействие между атомами и молекулами будет описываться формулами, содержащими ряд подгоночных параметров и имеющими эмпирический характер. Классический подход позволяет характеризовать конфигурации системы и изучать фазовые переходы и их кинетику. В квантово-механическом же подходе учитывается сложная электронная подсистема атомов, и поэтому энергетические уровни моделируемой системы и конфигурация электронных орбиталей могут быть рассчитаны. В общем случае классический потенциал взаимодействия сложных молекулярных систем включает в себя компоненты, отвечающие за межмолекулярное (ван-дер-ваальсово взаимодействие) и внутримолекулярное взаимодействия.

Схематично геометрия простой цепочечной молекулы представлена на рис. 1 с указанием параметров, входящих в уравнения потенциала. Вся информация о потенциалах взаимодействия в МД-моделировании задается в так называемых силовых полях (force-fields). В силовом поле задается набор параметров, включающий в себя равновесные значения длин связей, валентных углов, величин парциальных зарядов, силовых констант и ван-дер-ваальсовых параметров. Существующие силовые поля были созданы с помощью точных квантовых расчетов и с использованием экспериментальных данных.

В общем виде потенциал ( $U$ ) может быть представлен в следующем виде:

$$U = \sum_{\text{по связям}} \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_o)^2 + \sum_{\text{по углам изгиба}} \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{\text{по углам закручивания}} \sum_m \frac{1}{2} k_{ijkl} (1 + \cos(m\phi_{ijkl} - \gamma_m)) + \sum_{\text{кулоновский потенциал}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{vdW} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\},$$

где  $\sum_{\text{по связям}}$  моделирует потенциал растяжения-сжатия на основе закона Гука;  $\sum_{\text{по углам изгиба}}$  моделирует вклад, который вносят отклонения углов между связями от равновесного значения;  $\sum_{\text{по углам закручивания}}$  моделирует вклад, который вно-

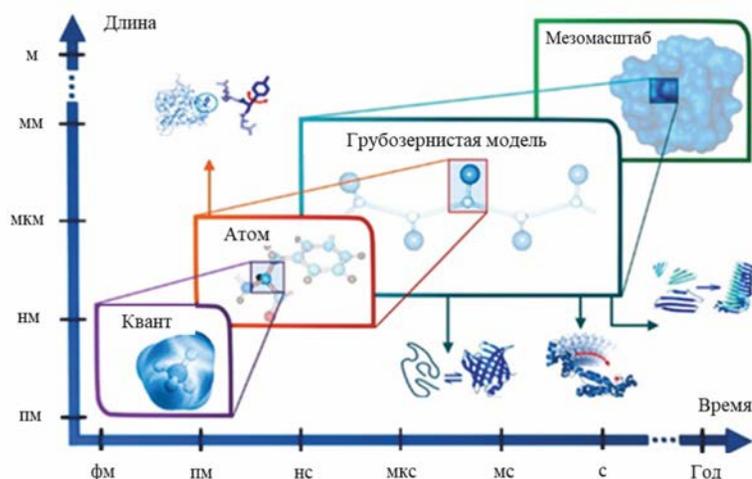


Рис. 2. Схематичное представление различных масштабов – квантовый, атомный, грубозернистый и мезомасштаб [10].

сят отклонения углов между плоскостями, в которых лежат связи, от равновесного значения;  $\Sigma_{vdW}$  и  $\Sigma_{кулоновский}$  потенциал – потенциал Леннарда–Джонса и кулоновский потенциал (электростатическое взаимодействие), соответственно.

Взаимодействия Ван-дер-Ваальса (в форме потенциала Леннарда–Джонса), а также электростатическое (кулоновское) взаимодействие рассчитывают для атомов разных молекул или для атомов одной молекулы, но разделенных более, чем тремя связями.

В настоящее время для классического МД-моделирования многофазных систем используются пакеты программ Gromacs (Groningen machine for chemical simulations) LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). В общем случае данные программы предназначены для расчета траекторий движения отдельных частей молекулы, представленной системой физических материальных точек, связанных набором сил. Расчеты при МД-моделировании являются ресурсоемкими; в связи с этим размер исследуемых ячеек обычно небольшой, а число частиц не превышает нескольких тысяч. Однако при расчетах с использованием GPU (графический процессор) возможно проведение полномасштабных расчетов с ячейками, содержащими несколько сот тысяч молекул воды, а также белков, число аминокислот которых может достигать несколько сот аминокислот, ДНК, связанных с белком и содержащих десятки нуклеотидов.

Стоит отметить, что метод классического МД обычно используют для изучения явлений на нано- или микромасштабах, то есть используют подходы, учитывающие свойства каждого отдельного атома системы. Данный факт ограничивает временные (нс) и линейные масштабы (нм) моделирования (рис. 2). Для того, чтобы увеличить данные масштабы необходимо уменьшить число степеней свободы. Именно для этого были разработаны подходы грубо-зернистого МД-моделирования, основанные на представлении молекулы набором частиц, которые, в свою очередь, представляют собой набор атомов (рис. 3). Метод диссипативной динамики (DPD) признан оправданным методом для моделирования грубозернистых моделей, который был разработан для моделирования сложных флюидов и представляет собой мезоскопический способ моделирования. Сравнение различных масштабов представлено на рис. 2.

#### ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ УГЛЕВОДОРОДЫ–РАСТВОР ПАВ

В последние десятилетия было опубликовано значительное количество исследований механизмов адсорбции молекул различных ПАВ на границе раздела жидкость/жидкость [3, 5, 12–14] с помощью методов классического МД-моделирования и диссипативной динамики. Зачастую методы МД применяются для анализа и объяснения эффектов,

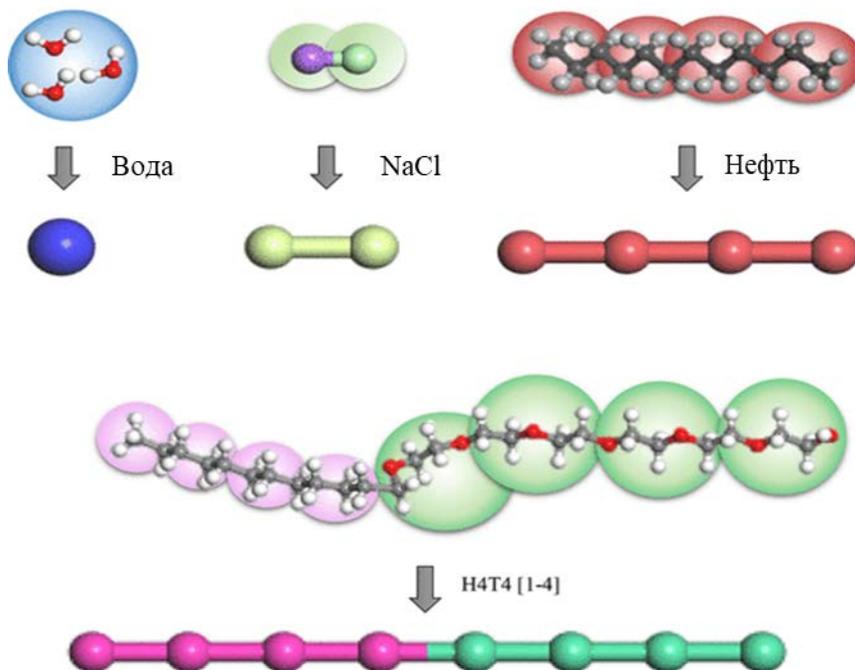


Рис. 3. Представление грубозернистой модели для различных молекул [11].

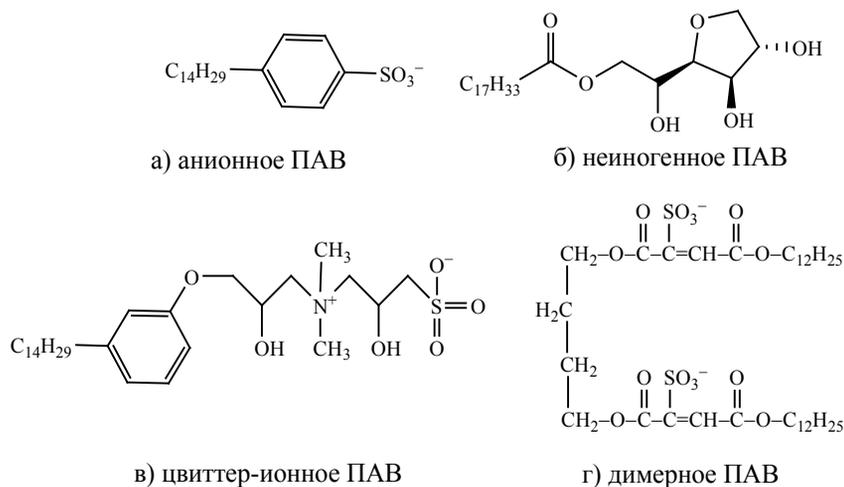


Рис. 4. Примеры классов ПАВ, использованных в работе: а) анионное; б) неионогенное; в) цвиттер-ионное, г) димерное.

наблюдаемых в экспериментах, так как позволяют изучать свойства на молекулярном уровне. Кроме того, часто в работах в качестве углеводородной фазы используют декан, так как существует много лабораторных данных о свойствах и поведении именно данного углеводорода при различных условиях, с которыми можно сравнивать результаты моделирования.

Примером работы по изучению межфазного поведения различных ПАВ (анионного, неионогенного, цвиттерионного и димерного) на границе вода-декан является работа [15]. Используемые в ней ПАВ представлены на рис. 4. Идея данной работы заключалась в проверке эффективности данных ПАВ для снижения межфазного натяжения (МФН), а также в объяснении наблюдаемых эффектов с по-

мощью МД-моделирования. Стоит отметить, что во всех работах МФН ( $\gamma$ ) рассчитывали с использованием следующей формулы:

$$\gamma = -\frac{1}{2} \left( \frac{p_x + p_y}{2} - p_z \right) L_z,$$

где  $p_{x,y,z}$  – три диагональных элемента тензора давления (оси  $x$ ,  $y$  и  $z$ , соответственно),  $L_z$  – длина ячейки вдоль оси  $z$ .

Результаты моделирования показали, что наиболее эффективным ПАВ среди изученных оказался димерный (рис. 4г). При увеличении его концентрации на границе до 80 молекул, МФН уменьшилось до ультранизких значений  $\sim 10^{-2}$  мН/м. Расчет толщины межфазного слоя, радиальных функций распределения, а также количества водородных связей показал, что димерный ПАВ за счет своего строения (две гидрофильные части) обладает сильной связью с молекулами воды, и поэтому межфазная граница более устойчива. Таким образом, из данной работы можно заключить, что наличие нескольких заряженных гидрофильных групп в молекуле ПАВ приводит к лучшим результатам по снижению МФН.

Считается, и это важно отметить, что для неразветвленных молекул ПАВ, у которых в углеводородном хвосте больше десяти атомов углерода, свойства на межфазной границе будут определяться структурой именно гидрофильной части ПАВ [16]. Так, например, в работе [17] было исследовано МФН на границе с додеканом трех анионных ПАВ с неразветвленными хвостами – додецилсульфат натрия (SDS), додецилбензолсульфонат натрия (SDBS) и додецилди(оксиэтилен)сульфат натрия (AES); экспериментально было показано, что способность ПАВ снижать МФН подчиняется порядку: SDS > SDBS > AES с минимальным МФН у ПАВ AES, равным 7.51 мН/м. Авторы далее использовали методы МД для объяснения данного свойства. При подсчете толщины межфазной границы для каждого ПАВ было найдено, что межфазная толщина уменьшается по порядку AES > SDBS > SDS, т.е. чем шире толщина межфазного слоя, тем лучше растворимость двух фаз, и как результат, меньше МФН. Авторы [17] объяснили это тем, что при адсорбции молекул ПАВ на границе раздела

несмешивающихся фаз, молекулы распределяются так, что гидрофобный хвост расположен в углеводородной фазе, тогда как гидрофильная часть расположена в водной. Таким образом, слой адсорбированных молекул ПАВ вносит дополнительный вклад в общую толщину межфазного слоя, которая при этом увеличивается. Действительно, толщина оказалась шире в случае ПАВ AES, у которого экспериментально было показано минимальное МФН. Так как вода – полярная молекула, то взаимодействие с ПАВ определяется за счет вклада полярных групп самого ПАВ.

В работе [17] с целью выяснения вклада различных групп авторами были также исследованы разные по строению гидрофильные части ПАВ. Так, в молекуле ПАВ SDS полярная группа представлена анионом  $\text{SO}_4^{2-}$  (четыре атома кислорода), в ПАВ SDBS –  $\text{SO}_3^-$  и дополнительное ароматическое кольцо, в AES –  $\text{SO}_4^{2-}$  и оксиэтиленовые группы. Было найдено, что число молекул в гидратной оболочке уменьшается в ряду AES > SDBS > SDS. Авторы предположили, что в AES-молекуле есть дополнительный вклад от двух оксиэтиленовых групп, которые способствуют увеличению интенсивности взаимодействия с молекулами воды, а значит и низкому МФН. Таким образом, авторы заключили, что чем больше гидрофильность неразветвленной молекулы ПАВ, тем ниже МФН.

Интересно отметить также работу [18], в которой экспериментально исследованы МФН нескольких карбоксилатных ПАВ с различным количеством этиленоксидных (ЕО) и пропиленоксидных (РО) групп на границе с разными алканами. Было найдено, что с увеличением количества групп ЕО (макс. 15) в гидрофильной части молекулы ПАВ, значения МФН увеличиваются с ультранизких значений ( $\sim 10^{-2}$  мН/м) до  $\sim 10^{-1}$  мН/м. В то время как большее количество групп РО (макс. 20), наоборот, способствует достижению ультранизких МФН ( $\sim 10^{-2}$  мН/м). Таким образом, авторы сделали вывод, что данное поведение вызвано не гидрофильно-липофильным балансом, а скорее ориентацией молекул ПАВ на границе раздела. Поэтому авторы провели также исследования с помощью МД с целью объяснения данного предположения: было выбрано три ПАВ с одинаковым количеством групп РО (15), но разным ЕО (5–15). Схематично структура и ориентация различных молекул ПАВ пред-

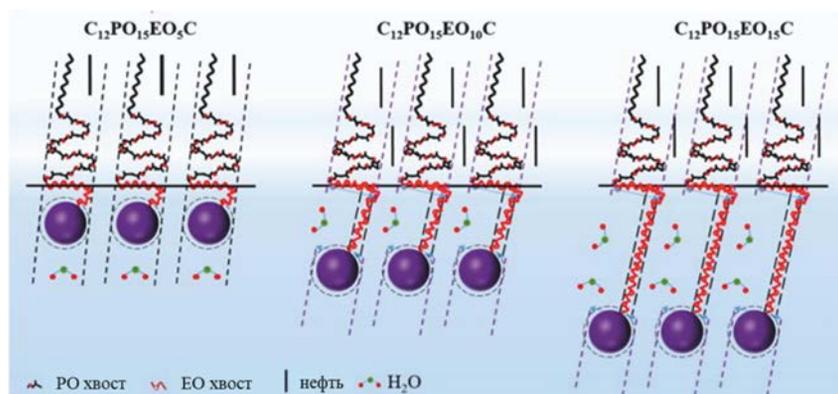


Рис. 5. Схематичное представление ориентации различных молекул ПАВ на границе вода–углеводород [18].

ставлена на рис. 5. Авторы сделали вывод, что при увеличении количества групп ЕО (>5) в молекуле ПАВ, упаковка молекул позволяет большему количеству молекул воды находиться у границы раздела, тем самым внося вклад в увеличение МФН.

Таким образом, можно заключить, что увеличение или уменьшение МФН зависит именно от строения гидрофильных групп молекул ионогенных ПАВ, находящихся на межфазной границе. Кроме того, экспериментальные данные показали, что использование только неионогенных ПАВ также не приводит к желаемому эффекту. Таким образом, как правило, неионогенные ПАВ обычно используют при пластовых условиях в качестве со-ПАВ к ионогенным для увеличения их стабильности.

Учитывая, что пластовые условия (высокая соленость, температура и давление) сильно отличаются от комнатных, существует необходимость в проведении большего количества исследований для изучения влияния пластовых свойств на эффективность ПАВ и его стабильность. Инструменты МД-моделирования позволяют рассмотреть различные эффекты, такие как повышенная концентрация солей, высокая температура и давление на уровнях атомов, и понять какая зависимость является основной. Так, в работе [19], авторы исследовали влияние одновалентных ( $\text{Na}^+$ ) и двухвалентных ( $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) ионов, являющихся основными компонентами пластовых вод, на межфазное поведение тех же ПАВ на границе вода–декан, которые были использованы ранее (рис. 4).

Было исследовано различное количество ионов  $\text{Na}^+$  от 60 до 95, а  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  – от 30 до 65. Ав-

торы пришли к выводу, что за счет реорганизации молекул воды вследствие ион-дипольного взаимодействия добавление ионов в систему приводит к дополнительному снижению МФН на границе раздела. Кроме того, добавление ионов в систему приводит к изменению конформаций молекул ПАВ за счет экранирования электростатического взаимодействия, и, как результат, – к образованию различных агрегатов из мицелл. Также было показано, что гидратация димерного и анионного ПАВ в значительной мере зависят от присутствия катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Тогда как неионогенные и цвиттер-ионные ПАВ слабее зависят от их присутствия, что делает данные ПАВ более устойчивыми к высокой минерализации пластовых вод. Необходимо отметить, что в данных работах не было привязки поверхностной концентрации молекул ПАВ и ионов к объемной концентрации, что затрудняет сравнение результатов с экспериментальными данными.

В работах [20] и [21] авторы изучали поведение цвиттерионных ПАВ сульфобетаинового типа (рис. 6) на границе вода–декан. Отличительная особенность данного типа ПАВ – наличие пяти гидрофильных групп, а именно: простая эфирная группа ( $-\text{O}-$ ), первая гидроксильная группа ( $-\text{OH}$ ), аминогруппа ( $-\text{R}_4\text{N}^+$ ), вторая гидроксильная группа ( $-\text{OH}$ ) и сульфонатная группа ( $-\text{SO}_3^-$ ).

В работе [20] авторы подтвердили выбранные модели силовых полей для МД-моделирования путем сравнения с экспериментальными данными, а также изучили влияние количества молекул ПАВ на МФН (18, 50, 98, 112, 122, 128, 134, 140, 162)

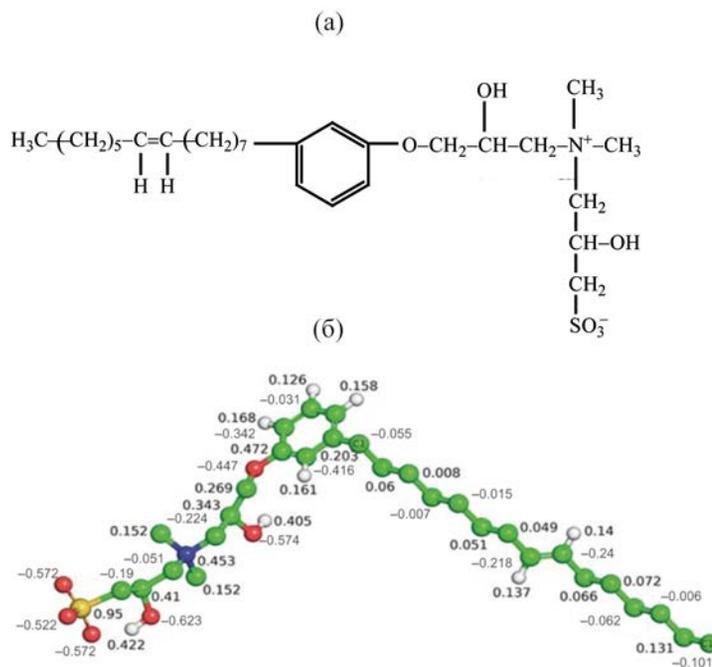


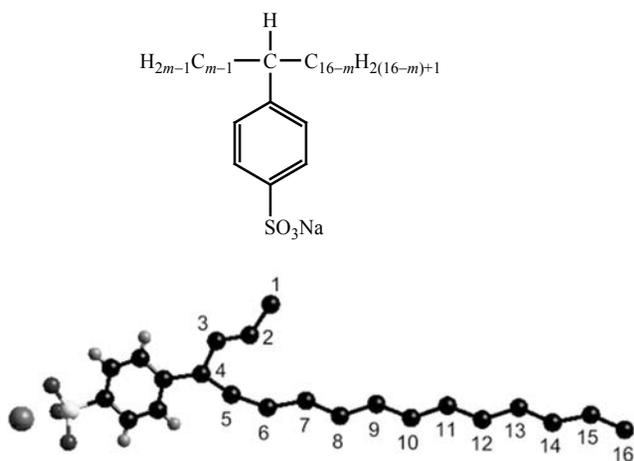
Рис. 6. Химическая структура исследуемых ПАВ: а) – химическая формула; б) – распределение зарядов в молекуле [20, 21].

вода–декан. При достижении концентрации на границе в 134 молекулы ПАВ МФН = 1.6 мН/м, что близко к экспериментальным данным – 1.9 мН/м [20]. Авторами было показано, что данное МФН соответствует критической концентрации мицеллообразования, так как при последующем повышении поверхностной концентрации ПАВ начинался коллапс монослоя на границе, свидетельствующий о метастабильном состоянии слоя из молекул ПАВ. Таким образом, для расчетной системы  $5 \times 5 \times 16 \text{ nm}^3$  количество молекул данного типа ПАВ в 134 – максимум, при котором наблюдается насыщенность поверхностного слоя.

В работе [21] авторы продолжили исследование данного типа ПАВ на границе вода–декан, но уже при добавлении солей NaCl, MgCl<sub>2</sub> и CaCl<sub>2</sub> различной концентрации (0.15, 0.25 и 0.35 М) и при температурах 300, 333, 358 и 373 К. Количество молекул ПАВ было выбрано, исходя из предыдущей работы [20] и составляло 122 на каждой из границ. Было показано, что при увеличении температуры с 300 до 373 К МФН снизилось с 27.2 до 17.7 мН/м. Данный факт свидетельствует о том, что температура не оказывает отрицательного влияния на данный

тип ПАВ. Исследование влияния солей показало, что даже при максимальной концентрации (0.35 М, или 42000 мг/л), ионы распределены в водной фазе и не находятся вблизи гидрофильных групп молекул ПАВ, что позволяет считать данный тип ПАВ устойчивым и к минерализации. Кроме того, МФН при различных концентрациях солей практически не изменялось и было равно  $20 \pm 1.5 \text{ мН/м}$ , что очень близко к МФН ПАВ без каких-либо солей. Таким образом, авторы пришли к заключению, что за счет наличия в структуре молекулы ПАВ амино- и сульфатных групп, гидрофильность молекулы при высоких температурах и концентрациях солей снижается не существенно, а значит данный вид ПАВ имеет устойчивость к сложным пластовым условиям. Стоит отметить, что данный тип ПАВ исследуется, например, для целей заводнения на месторождении Shengli (Китай).

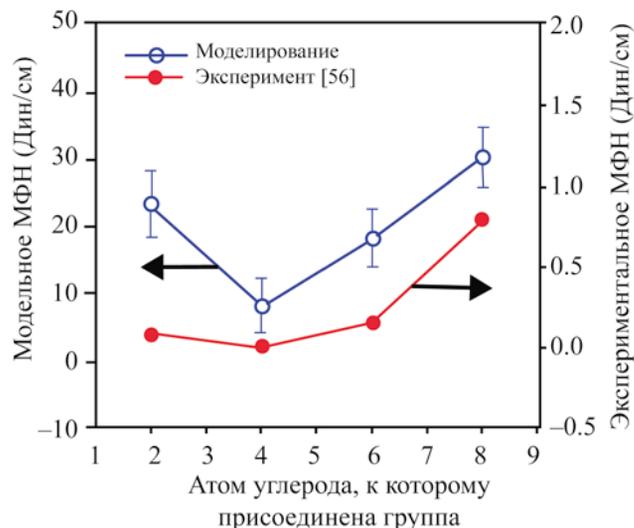
Интересно отметить, что методы классической МД позволяют исследовать также влияние различной химической структуры одного и того же ПАВ на межфазной границе с целью подбора наиболее эффективного. Так, например, в работе [22] авторы исследовали ПАВ, относящиеся к группе гексаде-



**Рис. 7.** Химическое строение исследуемого ПАВ. Бензолсульфонатная группа присоединена к четвертому атому углерода в молекуле ПАВ [22].

канбензолсульфонатов (рис. 7) на границе декан-вода. В своей работе авторы изменяли положение бензолсульфонатной группы и таким образом исследовали четыре ПАВ, у которых данная группа была присоединена ко 2, 4, 6 и 8 атому углерода (рис. 7). Важно отметить, что авторы не привязывали данную концентрацию к объемной, а только заключили, что работают в областях выше ККМ (критическая концентрация мицеллообразования), когда поверхностный слой считается насыщенным.

Авторами было подсчитано МФН в присутствии ПАВ с различной химической структурой. Было показано, что минимальным расчетным МФН –  $8.02 \pm 4.12$  мН/м обладает ПАВ, у которого бензолсульфонатная группа находится у четвертого атома углерода. Данный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 8). При этом стоит отметить, что несмотря на то, что тренды МФН, полученные экспериментально и с помощью моделирования, совпадают, точные значения МФН отличаются. Это связано с ограничением метода МД в моделировании достаточного количества молекул ПАВ, которое бы совпадало с количеством при эксперименте. Таким образом, задача и цель МД-моделирования относится больше к исследованию поведения и ориентации молекул ПАВ на границе раздела, расчета взаимодействий



**Рис. 8.** Сравнение межфазного натяжения, полученного с помощью моделирования, и эксперимента в зависимости от положения бензолсульфонатной группы [22].

на уровне атомов, исследования растворимости ПАВ в водной фазе, чем получение точных совпадений с экспериментальными значениями. МД позволяет получить схожие тренды и зависимости по наблюдаемым свойствам в эксперименте, а также объяснить возникающие эффекты на уровне атомов и молекул.

В данной работе также было установлено, что МФН обратно пропорционально связано с толщиной приграничного слоя – чем толще межфазная граница, тем ниже межфазное натяжение. Авторы заключили, что межфазная граница тем шире, чем больше гидрофобный хвост молекулы ПАВ имеет способность смешиваться с углеводородной фазой.

Из работы [22] можно сделать важный вывод – МД-моделирование может быть использовано как инструмент подбора структуры молекулы ПАВ с желаемыми свойствами. С помощью изменений структуры молекулы ПАВ можно подобрать наиболее подходящий результат моделирования, и далее проводить эксперимент с уже подобранным веществом.

Работа [23] представляет собой особый интерес, так как в ней авторами были исследованы методом МД два типичных ПАВ – внутренний олефинсульфонат (IOS) и  $\alpha$ -олефинсульфонат (AOS). Данные ПАВ являются изомерами, разница между ними в

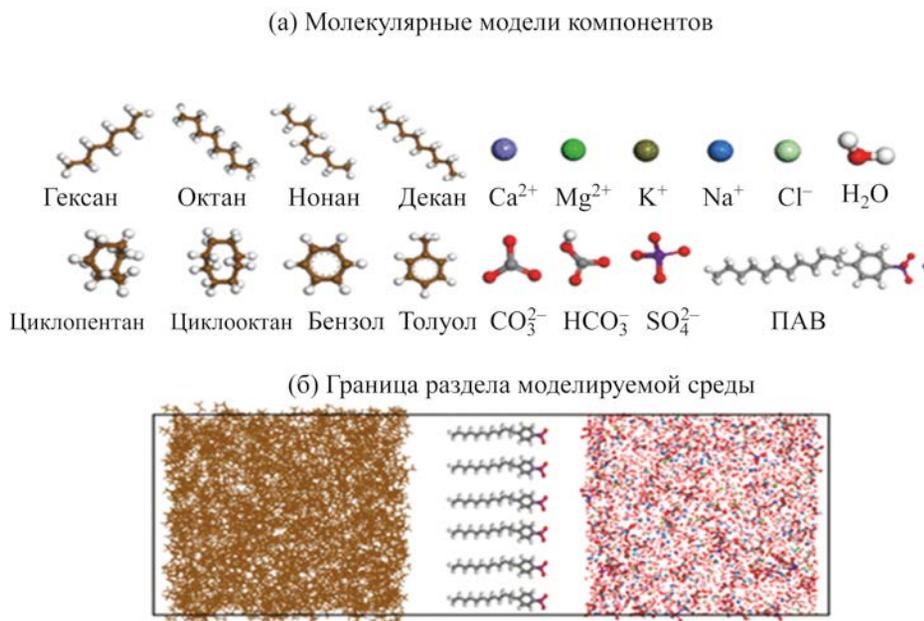


Рис. 9. Различные компоненты изучаемой системы [24].

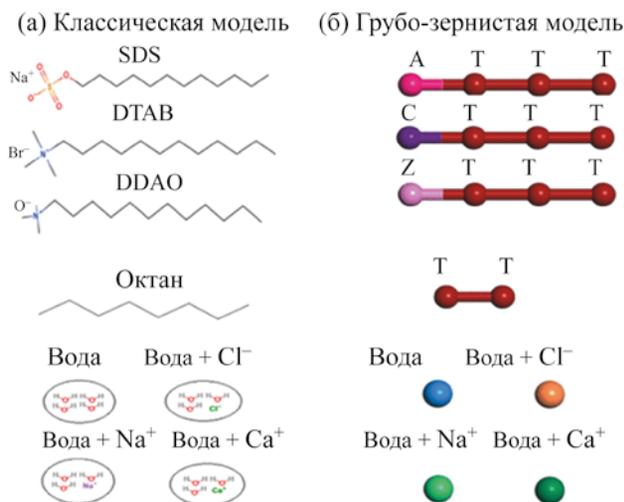
положении гидрофильной группы в молекуле. В качестве углеводородной фазы был использован декан. В данной работе авторы исследовали МФН, ориентацию углеводородного хвоста молекул ПАВ на границе фаз, толщину межфазного слоя, а также количество водородных связей. Было показано, что IOS способен больше снижать МФН, чем AOS; т.е. молекула ПАВ с разветвленной структурой эффективнее для целей уменьшения МФН.

Важный вывод цитируемой работы – авторами было продемонстрировано, что молекулы ПАВ с разветвленной структурой могут занимать больше места на границе раздела фаз, тем самым внося больший вклад в МФН. Кроме того, углеводородные «хвосты» IOS легче растворяются в углеводородной фазе (декане), чем AOS, поскольку чем больше два вещества похожи друг на друга, тем больше вероятность, что они будут растворимы друг в друге. То есть, учитывая большую схожесть эффективной длины молекул IOS и декана, IOS обладает большей растворимостью, чем AOS. Подсчет водородных связей показал также, что их количество между гидрофильной группой ПАВ и молекулами воды больше в случае IOS, чем в слу-

чае AOS, что также говорит о лучшей растворимости IOS в водной фазе. Следует, однако заметить, что в данной работе не была исследована зависимость величины МФН от минерализации воды и температуры.

Большой интерес представляют собой работы, в которых были использованы модельные пластовые флюиды в качестве различных фаз. Так, например, в работе [24] авторами было исследовано МФН растворов анионного ПАВ (додецилбензолсульфоната натрия) на границе пластовой воды и нефти с помощью классического МД. Данные по компонентному составу нефти и воды соответствуют составу месторождения Daiqing (Китай). В качестве ионов были использованы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . На рис. 9 представлена иллюстрация изучаемой системы.

Авторами было показано, что именно ионы кальция и натрия обладают способностью проникать в слой ПАВ и перекрывать электростатическое отталкивание между одинаково заряженными молекулами ПАВ, делая их более электронейтральными. В результате становится возможна более плотная упаковка молекул ПАВ на границе, и,



**Рис. 10.** Отличие двух моделей: а – атомистическое представление для классической МД; б – грубозернистое моделирование [28].

как следствие, снижение МФН. Действительно, при увеличении концентрации ПАВ с 0.15 моль/л до 0.7 моль/л МФН уменьшилось с  $17.91 \times 10^{-3}$  до  $4.62 \times 10^{-3}$  мН/м.

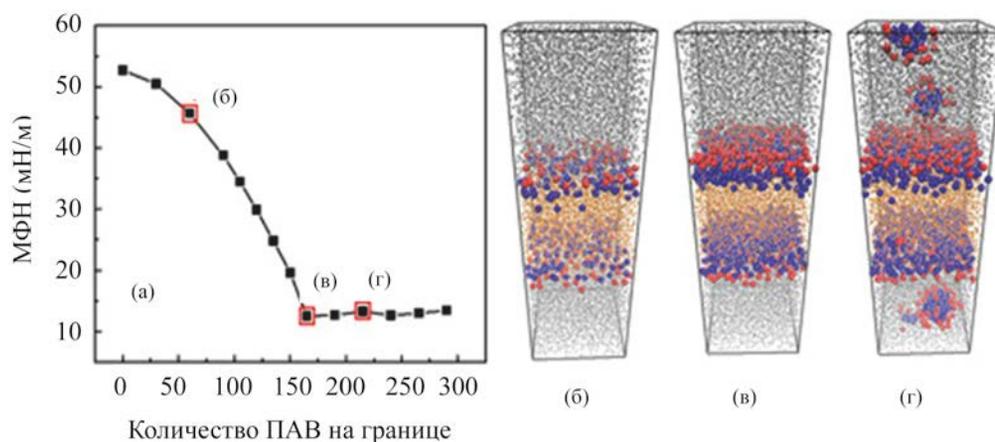
Важно отметить, что несмотря на наличие цифровых моделей различных компонентов нефти – асфальтенов, ароматических соединений, алканов и др. [25, 26] для изучения свойств ПАВ на межфазной границе, МД-моделирование по большей части проводится с линейными алканами в качестве углеводородной фазы. Возможно, это связано с тем, что, используя распространенные углеводороды есть возможность сравнивать свойства и эффекты с экспериментальными данными, которых достаточно для додекана, декана, октана, нонана и гептана.

Важно также отметить применение методов грубозернистого моделирования для расчета свойств ПАВ. Методы основаны на представлении молекулы набором частиц, которые, в свою очередь, представляют собой набор атомов. Так, например, в работе [27] было исследовано МФН на границе октан – водные растворы трех ПАВ (рис. 10) – анионного (додецилсульфата натрия, SDS) и двух катионных – додецилтриметиламмония бромид (DTAB) и оксида додецилдиметиламина (DDAO). В работе также было проведено сравнение с экспериментальными данными и исследовано влияние

температуры и минерализации. Было показано, что при увеличении концентрации ПАВ МФН уменьшается и минимальное значение было достигнуто для катионного ПАВ DDAO – 2.3 мН/м, что хорошо согласуется с экспериментально полученным значением – 2.9 мН/м.

Авторами [27] был выбран ПАВ SDS для проверки влияния солей различной концентрации – до 0.6М (NaCl и CaCl<sub>2</sub>) и температуры – до 85°C. Авторы показали, что при увеличении концентрации солей и температуры МФН уменьшается; при этом для данного типа ПАВ добавление солей оказывает большее влияние, чем температура, что согласуется с экспериментальными данными.

Похожая работа была проделана авторами [28], которые для расчета МФН на границе раздела гептадекана и различных ПАВ – анионного (SDS) и неионогенного (монододецилового эфира октаэтиленгликоля, C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>) протестировали различные параметры грубозернистого моделирования. Интересно отметить, что авторы брали экспериментальные данные об избыточной поверхностной концентрации из литературных источников. Данная концентрация соответствует режиму, при котором граница раздела считается насыщенной молекулами ПАВ (чуть ниже ККМ) (рис. 11), и последующее изменение МФН связано не с активностью молекул на границе, а скорее с их активностью в объеме. Необходимо отметить, что основная сложность проведения моделирования в привязке к экспериментальным данным – либо отсутствие литературных данных о ККМ, либо возможности проведения тестов по определению МФН. При этом знание ККМ необходимо в процессе МД-моделирования для того, чтобы рассчитать необходимое количество молекул на границе вода–углеводород. Действительно, считается, что, когда концентрация ПАВ в растворе достигает ККМ, межфазная граница становится предельно насыщенной молекулами ПАВ и поэтому наблюдается минимальное значение МФН. На практике это означает, что все молекулы ПАВ при концентрации ККМ находятся на границе раздела. Это может быть заметно на рис. 11, в котором представлено изображение модельной ячейки в момент нахождения границы раздела фаз в состоянии насыщения молекулами ПАВ. Следующее увеличение концентрации приводит к образованию мицелл в объеме.



**Рис. 11.** Изображения модельной ячейки при разных концентрациях ПАВ: (а) – зависимость межфазного натяжения от поверхностной концентрации; модельные боксы при разных концентрациях ПАВ: б – до ККМ, в – при ККМ, г – выше ККМ [28].

Стоит отметить, что большинство работ по грубо-зернистому моделированию посвящено скорее исследованию агрегации молекул ПАВ в объеме раствора, то есть определению ККМ, чем исследованию их поведения на межфазной границе [29–31]. Преимущество такого моделирования в том, что можно исследовать ККМ различных ПАВ, просто варьируя количество групп в гидрофобном «хвосте» молекулы, а также изменяя размер гидрофильной «головы», убирая или прибавляя новые группы.

Таким образом, можно заключить, что два метода моделирования – классическое МД и грубо-зернистое моделирование могут дополнять друг друга в исследованиях поведения ПАВ как на границе раздела, так и в объеме. Действительно, если исследуется новое ПАВ, для которого нет экспериментальных значений ККМ, можно использовать грубо-зернистое моделирование для его определения.

Далее, зная ККМ, можно рассчитать, какое количество молекул необходимо добавить на границу раздела водный раствор–углеводород. Однако тут стоит заметить, что при этом считается, что все молекулы при концентрации ККМ распределены на границе раздела, а не в объеме. Данный подход позволяет привязать результаты моделирования к экспериментальным. Однако необходимо учитывать сложности, возникающие иногда при использовании такого подхода: во-первых, без экспериментальных значений проверить точность результатов

моделирования затруднительно; во-вторых, подбор параметров грубо-зернистого моделирования также должен быть проведен с привязкой на экспериментальные значения; в-третьих, сложность в описании смеси углеводородов (нефти).

#### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МД-МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОРОД КОЛЛЕКТОРОВ

От того, каков характер смачивания поверхности породы (гидрофильный, гидрофобный или смешанный), будет зависеть движение различных жидкостей внутри пласта-коллектора. Определение смачивающих свойств породы – важная задача для определения эффективности применения того или иного метода разработки месторождения. Определение смачивающих свойств, а также их возможное изменение, особенно важно в случае карбонатной породы. Это связано с тем, что карбонатные породы могут реагировать с различными компонентами нефти с изменением смачиваемости. Экспериментальные исследования смачивающих свойств пород имеют ряд ограничений, поэтому в последнее время все чаще появляются работы по моделированию смачивающих свойств и их изменений на молекулярном уровне с помощью МД-подходов.

Стоит отметить, что в работах по МД-моделированию смачиваемость оценивается за счет разницы в углах контакта между тремя фазами – нефтью, поверхностью минерального образца и

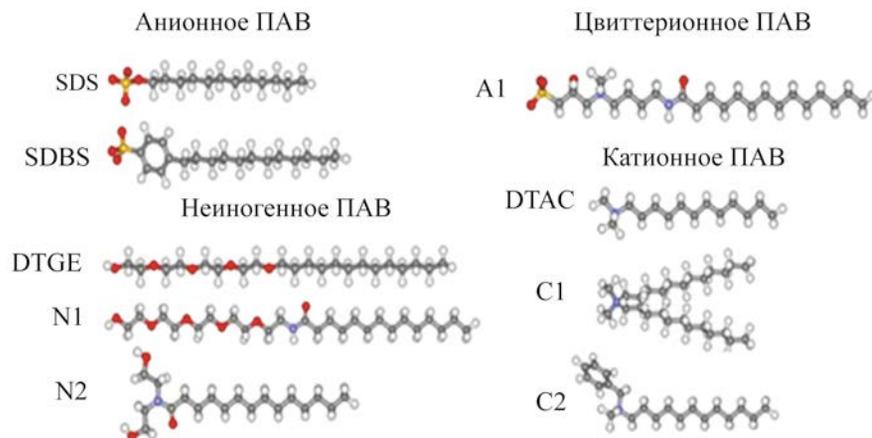


Рис. 12. Примеры используемых ПАВ – анионные, катионные, цвиттерионные и неионогенные [32].

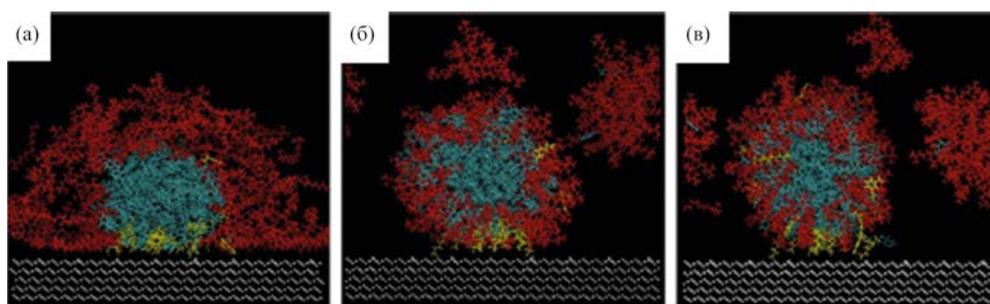


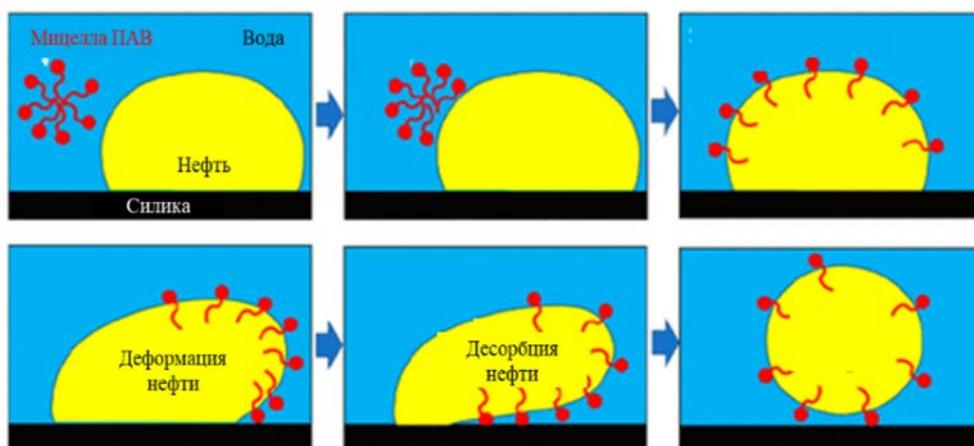
Рис. 13. Изображения эволюции взаимодействия между молекулами ПАВ и углеводородной фазой на поверхности кальцита в разное время – а) 0 нс; б) 150 нс; в) 300 нс [32]. Цвета: белый – кальцит, красный – молекулы ПАВ, желтый – молекулы кислоты, синий – углеводородная фаза.

раствором ПАВ. Так, качественно о смачиваемости можно судить по анализу траекторий в момент достижения системой равновесия; количественно можно оценить с помощью анализа распределения плотностей тех или иных компонентов системы, по радиальным функциям распределения между углеводородной фазой и поверхностью, а также с помощью расчета контактного угла с использованием программ для обработки изображений.

Так, например, в работе [32] было исследовано влияние различных типов ПАВ, включая анионные, катионные, неионогенные и цвиттерионные, на смачиваемость кальцита с помощью классического МД-моделирования. Цель работы заключалась больше в анализе взаимодействий на границе фаз, чем в подсчете количества нефти, которое можно добыть после обработки растворами ПАВ. На рис. 12 представлены примеры молекул ПАВ,

использованных в работе, концентрации которых составляли 15 мас. % во всех случаях. В качестве углеводородной фазы использовали две модельные нефти, содержащие различные компоненты – алифатические, циклические и ароматические. Различие двух нефтей заключалось в процентном содержании данных компонентов. Молекулы ПАВ моделировались в растворе NaCl, концентрация которого составляла 1.55 М или 8 мас. %.

На рис. 13 представлены результаты моделирования эффектов добавления молекул катионного ПАВ додецилтриметиламмоний хлорида (DTAB) на смачиваемость поверхности кальцита. Важное наблюдение здесь состоит в том, что при добавлении молекул катионного ПАВ происходит частичная десорбция молекул карбоновой кислоты с поверхности кальцита. Именно наличие различных карбоновых кислот в составе нефти может изме-



**Рис. 14.** Схематическое объяснение процесса изменения смачиваемости за счет десорбции капли нефти с поверхности кварца при воздействии ПАВ [34].

нить смачиваемость с изначально гидрофильной на гидрофобную [33]. Далее на адсорбированный слой из кислот могут адсорбироваться другие углеводороды из нефти, приводя к образованию различных по протяженности гидрофобных слоев на поверхности.

Таким образом, авторами было показано, что добавление ПАВ приводит к изменению смачиваемости на гидрофильную за счет способности к десорбции полярных компонентов нефти с поверхности. Авторы также исследовали способность анионных, неионогенных и цвиттерийонных ПАВ к десорбции полярных компонентов с помощью расчета количества оставшихся карбоксильных групп на кальците. Было найдено, что неионогенные ПАВ обладают худшей способностью к десорбции полярных компонентов и остальных углеводородов с поверхности. Анионные ПАВ показали результаты лучше, чем неионогенные, но хуже, чем катионные. Полученные результаты авторы предложили использовать для объяснения экспериментальных эффектов по смачиванию. Так, например, слабый эффект по изменению смачиваемости кальцита при использовании неионогенных ПАВ может быть объяснен за счет тенденции молекул ПАВ к взаимодействию больше с нефтяными компонентами, чем с поверхностью. Кроме того, авторы заключили, что механизм десорбции карбоксильных компонентов с поверхности кальцита является основной причиной изменения смачиваемости поверхности (переход с гидрофобной на гидрофильную).

Кроме поверхности кальцита, другие поверхности могут быть также использованы при моделировании в классическом МД. Так, например, в работе [34] авторы исследовали механизм отсоединения капли нефти с поверхности наноканалов из  $\alpha$ -кварца ( $\text{SiO}_2$ ). Также было изучено влияние различных ПАВ – анионного (додецилбензилсульфоната натрия; SDBS) и катионного (додецилтриметиламмоний бромид, DTAB) на десорбцию капли нефти с поверхности. В качестве нефти использовали модель, состоящую из ароматических фракций, асфальтенов, смол и насыщенных углеводородов. Было обнаружено, что как анионный, так и катионный ПАВ адсорбируются на капле нефти с последующим ее отрывом от поверхности. Общая схема представлена на рис. 14. Авторы разделили весь процесс на несколько стадий. На первой стадии происходит сначала образование сферических мицелл (т.к. концентрация превышает ККМ), на второй стадии молекулы ПАВ начинают контактировать с углеводородами из нефти и перераспределяться по поверхности капли в силу действия гидрофобных сил. После чего капля нефти начинает деформироваться и ее отрыв от поверхности становится наиболее энергетически выгодным.

Среди работ по исследованию смачиваемости с помощью МД интересно отметить те, которые также исследуют смачиваемость поверхности в присутствии  $\text{CO}_2$  для целей  $\text{CO}_2$ -захоронения. Так, например, в работе [35] авторы исследовали смачиваемость в системе вода– $\text{CO}_2$ –кварц. Степень

гидрофильности поверхности кварца варьировали за счет групп  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  на поверхности. Авторы установили, что при повышении давления гидрофильная поверхность остается практически без изменения, а вот гидрофобная становится менее смачиваема водой и больше смачиваема  $\text{CO}_2$ . Увеличение угла смачивания с  $90^\circ$  до  $142^\circ$  считается сильным увеличением гидрофобности. Было опубликовано также множество работ [37–46] по изучению гидрофобности тех или иных поверхностей, а также возможности изменения их смачивающих свойств на более гидрофильные с помощью метода МД. Цитируемые выше работы позволяют объяснить явления, обнаруженные в ходе экспериментов, и наглядно показать эффекты, происходящие на молекулярном уровне. Так, например, принято считать, что проблема гидрофобной или смешанной смачиваемости карбонатных коллекторов вызвана адсорбцией карбоновых кислот и/или асфальтенов, содержащих карбоксильную группу  $-\text{COOH}$ , на поверхность карбонатов. Данное утверждение было подтверждено экспериментально в работе [36] в опытах с различными кислотами и асфальтенами. С помощью МД моделирования данный факт может быть также проверен, а также может быть найдено подходящее воздействие на породу для изменения ее смачивающих свойства на гидрофильные. С помощью МД-моделирования можно исследовать разные ПАВ при различной температуре и солености водного раствора с целью выбора оптимального ПАВ для изменения смачиваемости. В табл. 1 собраны основные данные по исследованию смачивающих свойств различных поверхностей с помощью методов МД.

Основным выводом данных работ является то, что катионные ПАВ показали большую эффективность по снижению гидрофобности карбонатных поверхностей, вызванной адсорбцией компонентов нефти с карбоксильной группой. Это объясняется тем, что электростатические взаимодействия между положительно заряженными катионными ПАВ и отрицательно заряженными карбоксильными группами доминируют над гидрофобными взаимодействиями между углеводородными хвостами анионных ПАВ и нефтяными углеводородами. Кроме того, авторы предполагают, что процесс десорбции капли нефти с поверхности, может быть обратимым, то есть возможна обратная адсорбция. Таким образом, для ее предотвращения необходи-

мо добавлять различные ионы (ионно-модифицированное заводнение) с целью перекрытия активных сайтов, на которые возможна адсорбция как компонентов нефти, так и самих ПАВ.

Кроме того, в данных работах степень смачиваемости оценивали по количеству карбоксильных групп, которые удалось десорбировать с поверхности, при воздействии ПАВ. Иными словами, чем меньше таких групп на поверхности, тем более гидрофильна такая поверхность, и наоборот, чем больше карбоксильных групп, тем гидрофобнее поверхность. Так как проблема гидрофобной смачиваемости в основном характерна для карбонатных месторождений, то большинство работ по МД моделированию посвящено изучению смачивающих свойств именно кальцита. При этом, как и в случае с изучением межфазных свойств, работ по сравнению экспериментальных и модельных результатов не много. В основном, МД моделирование используют для объяснения эффектов, полученных в эксперименте. Изучают возможные конформации молекул ПАВ на границе, исследуют возможные взаимодействия ПАВ с поверхностью и нефтью, которые ответственны за смачивающие свойства.

Необходимо отметить, что основная трудность при МД-моделировании поверхностей – правильно подобранная модель, которая реалистично бы воспроизводила реальный минерал. Много работ было посвящено созданию таких моделей [47–49]. От выбора правильной плоскости будет зависеть поверхностный заряд, потенциал, количество вакантных мест для адсорбции, которые в конечном счете и определяют смачиваемость карбонатов. Более того, существующим ограничением является невозможность моделировать несколько минералов одновременно, что сильно упрощает действительную картину породы. Иными словами, можно моделировать отдельно кальцит или доломит, но получить модель кальцита с вкраплениями доломита не получится.

#### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПАВ

Вязкость растворов ПАВ играет ключевую роль при подборе ПАВ для использования в нефтедобыче. Так, в работе [50] была исследована зависимость вязкости растворов анионного ПАВ додецилсульфата натрия (SDS) в зависимости от

**Таблица 1.** Обобщенные результаты смачивающих свойств различных поверхностей, полученные с помощью МД-моделирования

№	Исследуемая поверхность	Использованные ПАВ	Температура/минерализация воды/углеводородная фаза	Основной результат	Ссылка
1	Доломит	Гептилтриметиламмоний хлорид (катионный), гептилсульфат натрия (анионный)	300 К/вода/гептан и каприловая кислота	Катионный ПАВ более эффективен, чем анионный для изменения смачиваемости в гидрофильную сторону	[37]
2	Кальцит	Гептилтриметиламмоний хлорид (катионный), гептилсульфат натрия (анионный)	Гептан и каприловая кислота	Катионный ПАВ более эффективен, чем анионный для изменения смачиваемости	[38]
3	Кальцит	Октилтриметиламмоний хлорид (катионный). Дополнительные ПАВ, полученные добавлением различных функциональных групп в гидрофильную часть, а также изменение длины хвоста	Гептан и каприловая кислота	Найдена оптимальная длина углеводородного хвоста ПАВ, при которой наблюдается максимальная десорбция карбоксильных групп – 7 атомов С. Показана важность правильного расчета распределения зарядов по всей длине молекулы ПАВ	[39]
4	Кальцит	Катионные ПАВ – октилтриметиламмоний бромид (С8ТАВ), додецил-триметиламмоний бромид (С12ТАВ), цетилтриметиламмоний бромид (С16ТАВ)	Декан, додекан, пентадекан	Экспериментально показано: наилучшим гидрофильным эффектом обладает ПАВ с более длинным углеводородным хвостом – С16ТАВ. Тот же самый эффект был получен с помощью МД	[40]
5	Кальцит	Неионогенные ПАВ – этоксилакт вторичного спирта с 15- и 40-группами этилен оксида	25 и 50°С, только водная фаза	Показано: адсорбция ПАВ больше при повышенной температуре (50°С) и для более гидрофобного ПАВ	[41]
6	Кальцит	Ионно-модифицированная вода с ионами Ca <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	300 К/каприловая кислота	Разработана новая модель кальцита. Адсорбция Ca <sup>2+</sup> на поверхности приводит к последующей адсорбции SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . Присутствие Ca <sup>2+</sup> хуже для изменения гидрофобности поверхности, чем Mg <sup>2+</sup>	[42]
7	Кварц, кальцит, доломит, сидерит	Цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ, катионное ПАВ), додецил бетаин (амфотерный ПАВ), додецил-бензилсульфонат натрия (SDBS, анионное ПАВ), жирный спирт полиоксиэтиленового эфира (неионогенный ПАВ)	348 К/додекан	Сравнение скорости отрыва модельной нефти от разных поверхностей в присутствии разных ПАВ. Показано, что основные факторы – гидрофобные взаимодействия между углеводородными «хвостами» ПАВ; взаимодействия между ПАВ и поверхностью; водородные связи между водой и поверхностью	[43]
8	Лигнит (бурый уголь)	Додецилсульфат натрия (SDS) и додецилтриметиламмония бромид (DTAB)	Водная фаза	Изучена кинетика адсорбции двух ПАВ на поверхность лигнита. Найдено: DTAB, как катионный ПАВ, более эффективен для изменения смачиваемости лигнита, чем анионное ПАВ SDS. Объяснение – разница в электростатических взаимодействиях между поверхностью и молекулами ПАВ	[44]
9	Кварцевый канал с метильными группами	Додецилбензил сульфонат натрия (SDBS, анионное ПАВ)	498 К/нефть	Моделирование отрыва молекул битума с поверхности гидрофобного кварца. Изучение процессов термического воздействия на битум	[45]
10	Каналы и нанопоры каолинита и кальцита	Додецилсульфат натрия (SDS) и цетилтриметиламмония хлорид (СТАС)	340 К/декан	Исследования вытесняющей способности ПАВ в нанопорах и каналах из каолинита и кальцита. Катионное ПАВ (СТАС) увеличивает гидрофильность поверхности	[46]

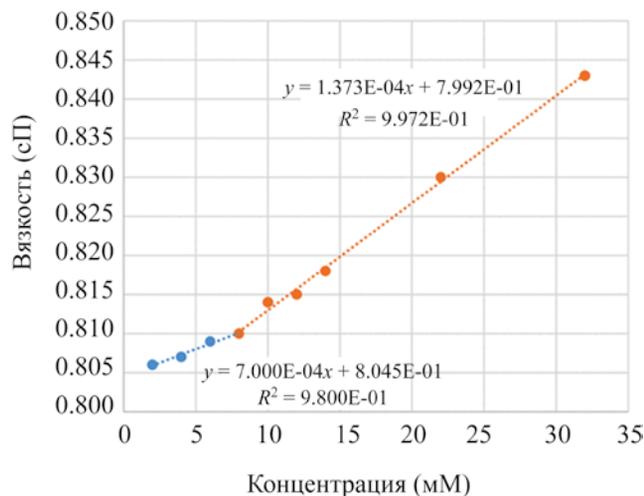


Рис. 15. Зависимость вязкости от концентрации ПАВ [50].

концентрации ПАВ. Для этой цели были использованы подходы грубозернистого моделирования, а не классической МД, так как данный метод позволяет моделировать большие размеры системы при разумном времени моделирования.

На рис. 15 представлена рассчитанная зависимость вязкости водного раствора от концентрации ПАВ. Можно заметить, что существует два режима течения в системе – ньютоновский (синяя линия) и не ньютоновский (красная линия). Такое поведение согласуется с экспериментальными данными: изменение реологического поведения происходит при концентрации ККМ, которая по экспериментальным данным составляет 8–8.5 мМ, а рассчитанное в работе – 7.9 мМ.

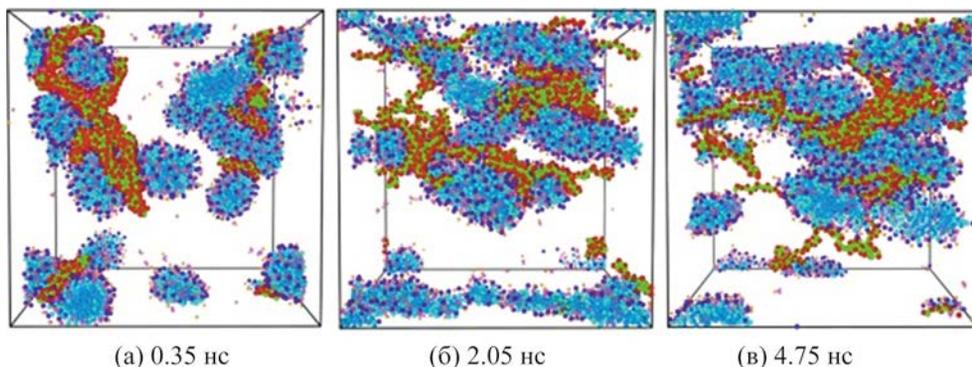
Авторы работы [51] исследовали вязкость растворов анионного и катионного ПАВ с помощью метода грубозернистого моделирования. Они получили хорошую сходимость результатов моделирования и экспериментов по определению ККМ из подсчетов вязкости, а именно ККМ, подсчитанное МД для анионного и катионного ПАВ составило 0.176 и 0.272 М, тогда как из эксперимента – 0.155 и 0.293М, соответственно.

Интересно отметить работу [52], в которой с помощью грубозернистого моделирования была исследована вязкость растворов катионного ПАВ – цетилтриметиламмония хлорида (СТАС), как отдельно, так и в смеси с полимером – ПАМ (поли-

акриламид) и NaCl. Результаты показали, что максимальная вязкость у растворов ПАВ совместно с полимером в присутствии NaCl – около 50 мПа·с. Реологические свойства растворов и микроструктур были получены с помощью RNEMD-метода моделирования (обратная неравновесная молекулярная динамика). Данный метод также называется методом Ф. Мюлера-Плате. В этом методе в системе искусственным образом создается поток импульса, в результате которого распределение скоростей частиц в направлении z становится линейным. Вязкость жидкости вычисляется из наклона распределения скоростей и импульса, переданного системе. Данный метод часто используется для исследований реологических свойств растворов ПАВ [53] и полимеров [54] в рамках грубозернистого моделирования. Считается, что использование данного метода позволяет более точно рассчитать динамическую вязкость с учетом потока импульса. Высокую вязкость авторы объясняют образованием т. наз. внутримолекулярных зацеплений между молекулами ПАВ и полимера. При этом вязкость такого раствора выше вязкости просто раствора полимера. Таким образом, авторы считают, что добавление полимера к раствору ПАВ в значительной степени увеличивает вязкость и вязкоупругие свойства раствора, который может рассматриваться как альтернатива просто раствору полимера.

Кроме того, авторами также была показана агрегация различных молекул с образованием зацеплений (рис. 16).

Стоит отметить, что МД позволяет детально проанализировать кинетику и термодинамику агрегации, а именно зарождение и рост агрегатов, их формы и структуры, а также дает возможность рассчитать кинетические коэффициенты, связанные с коэффициентами диффузии молекул и с вязкостью раствора. Так, например, в работе [55] был проведен ряд расчетов с помощью классического МД для определения коэффициентов диффузии и размеров агрегатов, состоящих из молекул декана, анионного ПАВ (SDS) и неионогенного ПАВ (C10E6) в разных пропорциях в смеси с разными концентрациями солей (хлорид натрия и хлорид кальция). Полученные значения радиусов сферических агрегатов и коэффициентов диффузии позволили авторам оценить вязкости изучаемых растворов при помощи формулы Стокса–Эйнштейна.



**Рис. 16.** Образование сферических и цилиндрических мицелл из ПАВ, а также внутримолекулярных зацеплений с полимером в разные моменты времени моделирования [52].

Авторами было рассчитано, что характерные радиусы рассмотренных агрегатов находятся в диапазоне от 16 до 31 Å, полученные коэффициенты диффузии агрегатов составили от  $0.8 \times 10^{-7}$  до  $2.6 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, тогда как вязкости растворов составили от 2.6 до 8.4 мПа·с. Важно отметить, что не смотря на то, что в данной работе не изучалось количество зацеплений и их влияние на вязкость системы, полученные результаты доказывают важность применения МД-моделирования в исследованиях характеристик молекулярных агрегатов ПАВ, самопроизвольно образующихся в растворах.

Несколько работ было также опубликовано по классическому МД [56–58] и грубозернистому моделированию [53, 59, 60] с целью объяснения высокой вязкости при различных концентрациях ПАВ (как отдельно, так и в присутствии солей). В данных работах моделирование было использовано для объяснения взаимодействий между различными молекулами в системе, таких как агрегация молекул ПАВ в различные мицеллы (сферические, цилиндрические или разветвленные), а также их взаимодействие и переплетение между собой. Результаты моделирования хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Во всех работах показано, что чем больше топологических зацеплений в системе, тем больше вязкость. Основным выводом также можно сделать следующий – МД и грубозернистое моделирование является дополнением к экспериментам по определению вязкости растворов, ККМ и исследованию агрегаций молекул ПАВ или полимеров, так как позволяет изучать свойства на молекулярном уровне и визуализиро-

вать внутримолекулярные связи для объяснения многих эффектов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из обзора видно, что применение методов, как классического МД-моделирования, так и грубозернистого, привлекает интерес все большего количества ученых со всего света к изучению свойств ПАВ как на границе с углеводородами, так и с твердым телом. По результатам обзора работ могут быть сделаны следующие выводы и рекомендации.

1. В качестве углеводородной фазы по изучению МФН растворов ПАВ в основном используются линейные алканы (гептан, октан, нонан, декан, додекан, пентадекан), поскольку у авторов, занимающихся только моделированием, есть возможность сравнивать результаты и валидировать модели с экспериментальными данными. Кроме того, в основном используются ПАВ, для которых имеется много экспериментальных данных, например, катионные – додецилтриметиламмоний бромид (C12TAB), додецилтриметиламмоний бромид (DTAB), анионные – додецилбензолсульфонат натрия (SDBS) и додецилсульфат натрия (SDS).

2. Основная трудность метода – расчет количества молекул ПАВ, которое необходимо добавить в ячейку классического МД для соответствия с экспериментальными данными о концентрации. Один из вариантов решения – расчет количества молекул через концентрацию ККМ. В этом случае предполагается, что при достижении ПАВ концентрации ККМ наблюдается режим насыщения – когда все

молекулы ПАВ адсорбированы на границе раздела. Тогда можно рассчитать количество молекул на единицу площади, которая бы соответствовала экспериментальной. В случае, когда экспериментальных данных для ПАВ нет, можно воспользоваться методом DPD для изучения агрегации молекул ПАВ и определения ККМ. Однако, как уже отмечалось выше, такой подход также имеет свои недостатки.

3. В тех случаях, когда ККМ ПАВ достаточно низкие, что соответствует нескольким молекулам на границе в МД, применение МД ограничено. Добавление большего количества ПАВ будет означать режим работы уже выше ККМ, и не соответствовать экспериментальным данным. В данных случаях можно попробовать использовать методы грубозернистого моделирования, в которых используются большие объемы ячеек.

4. Методика расчета значений МФН одинакова как в классическом полно-атомном подходе, так и в грубозернистом подходе моделирования, и строится на допущении, что в системе есть две границы раздела, а также на том, что данные границы раздела перпендикулярны оси  $Z$ . Кроме того, в случаях, когда межграницный слой оказывается перенасыщен молекулами ПАВ, граница начинает искривляться, тогда использование встроенной в программы расчетной формулы для МФН невозможно.

5. Исследование смачивающих свойств породы также возможно с помощью МД. Особенно большое количество работ на эту тему посвящено исследованиям с кальцитом, поскольку это связано с острой проблемой гидрофобной смачиваемости в карбонатных коллекторах, представленных в частности кальцитом. Поэтому для данных типов коллекторов важно изучение молекулярных аспектов данной проблемы и понимание того, как можно изменить смачиваемость на более гидрофильную. Данная проблема хорошо изучена с различными ПАВ, как модификаторами смачиваемости, и показана их эффективность в зависимости от заряда ПАВ и от степени их воздействия на поверхность. Однако стоит отметить, что работ, в которых есть сравнение с экспериментальными данными или с использованием модели пластовой нефти очень мало. Возможно, это связано с тем, что МД используется главным образом в качестве инструмента для объяснения фундаментальных причин гидро-

фобной смачиваемости и ее изменения на гидрофильную.

6. Возможно создание моделей наноканалов и нанопор, моделирующих поровое пространство и распределение жидкостей (смачивающей и не смачивающей) в них. Использование таких моделей некоторых минералов позволяет более реалистично моделировать процессы, происходящие в поровом пространстве. Однако, несмотря на существенный задел в этой области, еще остается трудность в правильном подборе модели. Более того, существующим ограничением является невозможность моделировать несколько минералов одновременно, что сильно упрощает действительную картину породы. Иными словами, можно моделировать отдельно кальцит или доломит, но получить модель кальцита с вкраплениями доломита пока не удается.

7. Методами классической МД и грубозернистого моделирования также могут быть исследованы вязкость и реологические свойства ПАВ и полимеров. Хотя стоит отметить, что таких работ немного по сравнению с изучением МФН и смачиваемости. Во всех немногочисленных работах по этому вопросу можно выделить одинаковую тенденцию, а именно чем больше зацеплений в системе, тем больше рассчитанная вязкость. Кроме того, с помощью классических и грубозернистых подходов для МД расчета вязкости, может быть определена ККМ и исследована агрегация молекул ПАВ или полимеров.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванова Анастасия Александровна, к.т.н., с.н.с.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2323-6297>

Кольцов Игорь Николаевич, рук. по разработке технологий,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5045-4914>

Громан Андрей Андреевич, рук. технологич. офиса МУН,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5075-9950>

Черемисин Алексей Николаевич, к.т.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3580-9120>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao G., Nguyen C.V., Phan C.M. Molecular arrangement between electrolyte and alcohol at the air/water interface // *J. of Molecular Liquids*. 2017. P. 859–867. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.083>
2. Jha N.K., Ivanova A., Lebedev M., Barifcani A., Cheremisin A., Iglauer S., Sangwai J.S., Sarmadivaleh M. Interaction of low salinity surfactant nanofluids with carbonate surfaces and molecular level dynamics at fluid-fluid interface at scCO<sub>2</sub> loading // *J. of Colloid and Interface Science*. 2021. V.586. P. 315–325. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.095>
3. Liu G., Li R., Wei Y., Gao F., Wang H., Yuan S., Liu C. Molecular dynamics simulations on tetraalkylammonium interactions with dodecyl sulfate micelles at the air/water interface // *J. of Molecular Liquids*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.009>
4. Phan C.M., Nguyen C.V., Yusa S., Yamada N.L. Synergistic adsorption of MIBC/CTAB mixture at the air/water interface and applicability of gibbs adsorption equation // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 20. P. 5790–5796. <https://doi.org/10.1021/la500721d>
5. Domínguez H. Computer simulations of surfactant mixtures at the liquid/liquid interface // *J. of Physic. Chemistry. B*. 2002. V. 106. P. 5915–5924. <https://doi.org/10.1021/jp014403c>
6. Ivanova A., Cheremisin A., Barifcani A., Iglauer S., Phan C. Molecular dynamics study of the effect of sodium and chloride ions on water–surfactant–hydrocarbon interfaces // *Chem. Physics*. 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111243>
7. Ivanova A.A., Cheremisin A.N., Barifcani A., Iglauer S., Phan C. Molecular insights in the temperature effect on adsorption of cationic surfactants at liquid/liquid interfaces // *J. of Molecular Liquids*. 2020. V. 299. P. 112104. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112104>
8. Kuhn, H., & Rehage, H. Molecular orientation of monododecyl pentaethylene glycol at water/air and water/oil interfaces. A molecular dynamics computer simulation study // *Colloid and Polymer Science*. 2000. V. 278. P. 114–118. <https://doi.org/10.1007/s003960050019>
9. Bai S., Kubelka J., Piri M. Wettability alteration by Smart Water multi-ion exchange in carbonates: A molecular dynamics simulation study // *J. of Molecular Liquids*. 2021a. V. 332. P. 115830. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115830>
10. Kmiecik S., Gront D., Kolinski M., Wieteska L., Elzbieta Dawid A., Kolinski A. Coarse-Grained Protein Models and Their Applications // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 14. P. 7898–7936. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00163>
11. Goodarzi, F., & Zendejboudi, S. Effects of salt and surfactant on interfacial characteristics of water/oil systems: Molecular dynamic simulations and dissipative particle dynamics // *Ind. and Engin. Chemistry Research*. 2019. V. 58. P. 8817–8834. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00504>
12. Cai H.-Y., Zhang Y., Liu Z.-Y., Li J.-G., Gong Q.-T., Liao Q., Zhang L., Zhao S. Molecular dynamics simulation of binary betaine and anionic surfactant mixtures at decane–water interface // *J. of Molecular Liquids*. 2018. V. 266. P. 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.047>
13. van Buuren A.R., Marrink S.J., Berendsen H.J.C. A molecular dynamics study of the decane/water interface // *J. of Physic. Chemistry*. 1993. V. 97. N 36. P. 9206–9212. <https://doi.org/10.1021/j100138a023>
14. Van Os N.M., Rupert L.A.M., Smit B., Hilbers P.A.J., Esselink K., Böhmer M.R., Koopal L.K. Surfactant adsorption at liquid/liquid interfaces comparison of experimental results with self-consistent field lattice calculations and molecular dynamics simulations // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. V. 81. P. 217–229. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80249-E](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80249-E)
15. Shi P., Zhang H., Lin L., Song C., Chen Q., Li Z. Molecular dynamics simulation of four typical surfactants at oil/water interface // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2018a. V. 39. N 9. P. 1258–1265. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1392319>
16. Goddard, E. D. Surfactants and interfacial phenomena // *Colloids and Surfaces*. 1989. V. 40. P. 347. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80030-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80030-7)
17. Xu J., Zhang Y., Chen H., Wang P., Xie Z., Yao Y., Yan Y., Zhang, J. Effect of surfactant headgroups on the oil/water interface: An interfacial tension measurement and simulation study // *J. of Molecular Structure*. 2013. V. 1052. P. 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.049>
18. Wang Z.-S., Zhou Z.-H., Han L., Chen X., He H.-J., Zhang Q., Xu Z., Gong Q., Zhang L., Ma G.-Y., Zhang L. The mechanism for lowering interfacial tension by extended surfactant containing ethylene oxide and propylene oxide groups // *J. of Molecular Liquids*. 2022. V. 359. P. 119364. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119364>
19. Shi P., Zhang H., Lin L., Song C., Chen Q., Li Z. Molecular dynamics study of the effect of inorganic salts on the monolayer of four surfactants at the oil/water interface // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2018b. V. 39.

- P. 1758–1766. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1462200>
20. *Xue C., Qu G., Han Y., Li S., Gao X., Ding W.* Molecular dynamics simulations of sulfobetaine-type zwitterionic surfactant at the decane/water interface // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2016. V. 37. P. 1480–1485. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1113882>
  21. *Qu G., Xue C., Zhang M., Liang S., Han Y., Ding W.* Molecular dynamics simulation of sulfobetaine-type zwitterionic surfactants at the decane/water interface: structure, interfacial properties // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2016. V. 37. P. 1710–1717. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1135400>
  22. *Jang S.S., Lin S.-T., Maiti P.K., Blanco M., Goddard W.A., Shuler P., Tang Y.* Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane–water interface: effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate // *J. of Physic. Chemistry B*. 2004. V. 108. P. 12130–12140. <https://doi.org/10.1021/jp048773n>
  23. *Jia J., Li J., Liang Y., Peng B.* Molecular dynamics study on performance of olefin sulfonate at the decane–water interface: effect of molecular architecture // *Fuel*. 2022. V. 308. P. 122013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122013>
  24. *Xu Y., Wang Z., Han X., Hong J., Wang Y.* Impact of sodium dodecyl benzene sulfonate concentration on the stability of the crude oil–mineral water interfacial film: a molecular dynamics simulation study // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. P. 4358–4369. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00457>
  25. *Ahmadi M., Chen Z.* Insight into the interfacial behavior of surfactants and asphaltenes: molecular dynamics simulation study // *Energy & Fuels*. 2020. V. 34. P. 13536–13551. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01596>
  26. *Gao F., Xu Z., Liu G., Yuan S.* Molecular dynamics simulation: the behavior of asphaltene in crude oil and at the oil/water interface // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. P. 7368–7376. <https://doi.org/10.1021/ef5020428>
  27. *Alasiri H.S., Sultan A.S., Chapman W.G.* Effect of surfactant headgroup, salts, and temperature on interfacial properties: dissipative particle dynamics and experiment for the water/octane/surfactant system // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. P. 6678–6688. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01740>
  28. *Vu T.V., Papavassiliou D.V.* Oil-water interfaces with surfactants: A systematic approach to determine coarse-grained model parameters // *J. of Chemical Physics*. 2018. V. 148. P. 204704. <https://doi.org/10.1063/1.5022798>
  29. *Li Y., Zhang H., Bao M., Chen Q.* Aggregation behavior of surfactants with different molecular structures in aqueous solution: DPD simulation study // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2012. V. 33. P. 1437–1443. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.620897>
  30. *Anderson, R.L., Bray, D.J., Del Regno, A., Seaton, M.A., Ferrante, A.S., Warren, P.B.* Micelle formation in alkyl sulfate surfactants using dissipative particle dynamics // *J. of Chemical Theory and Computation*. 2018. V. 14. P. 2633–2643. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00075>
  31. *Mayoral E., Arcos-Casarrubias J.A., Gama Goicochea A.* Self-assembly of model surfactants as reverse micelles in nonpolar solvents and their role as interfacial tension modifiers // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 615. P. 126244. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126244>
  32. *Kubelka J., Bai S., Piri M.* Effects of surfactant charge and molecular structure on wettability alteration of calcite: insights from molecular dynamics simulations // *J. of Physical Chemistry B*. 2021. V. 125. P. 1293–1305. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10361>
  33. *Ivanova A., Mitiurev N., Cheremisin A., Orekhov A., Kamyshinsky R., Vasiliev A.* Characterization of organic layer in oil carbonate reservoir rocks and its effect on microscale wetting properties // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. P. 10667. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47139-y>
  34. *Tang X., Xiao S., Lei Q., Yuan L., Peng B., He L., Luo J., Pei Y.* Molecular dynamics simulation of surfactant flooding driven oil-detachment in nano-silica channels // *J. of Physic. Chemistry B*. 2019. V. 123. P. 277–288. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09777>
  35. *Liang Y., Tsuji S., Jia J., Tsuji T., Matsuoka T.* Modeling CO<sub>2</sub>–water–mineral wettability and mineralization for carbon geosequestration // *Accounts of Chemical Research*. 2017. V. 50. P. 1530–1540. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00049>
  36. *Ivanova A., Orekhov A., Markovic S., Iglauer S., Grishin P., Cheremisin A.* Live imaging of micro and macro wettability variations of carbonate oil reservoirs for enhanced oil recovery and CO<sub>2</sub> trapping/storage // *Scientific Reports*. 2022. V. 12. P. 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-04661-2>
  37. *Bai S., Kubelka J., Piri M.* A positively charged calcite surface model for molecular dynamics studies of wettability alteration // *J. of Colloid and Interface Science*. 2020a. V. 569. P. 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.037>
  38. *Bai S., Kubelka J., Piri M.* Relationship between molecular charge distribution and wettability reversal efficiency of cationic surfactants on calcite surfaces // *J. of Molecular Liquids*. 2020b. V. 318. P. 114009. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114009>

39. *Bai S., Kubelka J., Piri M.* Wettability alteration by Smart Water multi-ion exchange in carbonates: A molecular dynamics simulation study // *J. of Molecular Liquids*. 2021. V. 332. P. 115830. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115830>
40. *Tetteh J., Bai S., Kubelka J., Piri M.* Wettability reversal on oil-wet calcite surfaces: Experimental and computational investigations of the effect of the hydrophobic chain length of cationic surfactants // *J. of Colloid and Interface Science*. 2022. V. 619. P. 168–178. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.03.114>
41. *Das S., Khabaz F., Nguyen Q., Bonnecaze R.T.* Molecular dynamics simulations of aqueous nonionic surfactants on a carbonate surface // *J. of Physical Chemistry B*. 2020. V. 124. P. 8158–8166. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03997>
42. *Bai S., Kubelka J., Piri M.* Wettability reversal on dolomite surfaces by divalent ions and surfactants: an experimental and molecular dynamics simulation study // *Langmuir*. 2021. V. 37. P. 6641–6649. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00415>
43. *Li X., Xue Q., Zhu L., Jin Y., Wu T., Guo Q., Zheng H., Lu S.* How to select an optimal surfactant molecule to speed up the oil-detachment from solid surface: A computational simulation // *Chem. Engineering Science*. 2016. V. 147. P. 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.03.031>
44. *Guo J., Xia Y., Liu Y., Liu S., Zhang L., Li B.* Microscopic adsorption behaviors of ionic surfactants on lignite surface and its effect on the wettability of lignite: A simulation and experimental study // *J. of Molecular Liquids*. 2022. V. 345. P. 117851. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117851>
45. *Ahmadi M., Chen Z.* Molecular dynamics simulation of oil detachment from hydrophobic quartz surfaces during steam-surfactant Co-injection // *Energy*. 2020. V. 254. P. 124434. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124434>
46. *Alizadehmojarad A.A., Fazelabdolabadi B., Vuković L.* Surfactant-controlled mobility of oil droplets in mineral nanopores // *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 12061–12067. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02518>
47. *Duin A.C.T. van, Larter S.R.* A computational chemical study of penetration and displacement of water films near mineral surfaces // *Geochemical Transactions*. 2001. V. 2. P. 35. <https://doi.org/10.1039/b105078h>
48. *Durán-Álvarez A., Maldonado-Domínguez M., González-Antonio O., Durán-Valencia C., Romero-Ávila M., Barragán-Aroche F., López-Ramírez S.* Experimental–theoretical approach to the adsorption mechanisms for anionic, cationic, and zwitterionic surfactants at the calcite–water interface // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 2608–2616. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04151>
49. *Lowry E., Sedghi M., Goual L.* Molecular simulations of NAPL removal from mineral surfaces using microemulsions and surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. V. 506. P. 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.002>
50. *Ruiz-Morales Y., Romero-Martínez A.* Coarse-grain molecular dynamics simulations to investigate the bulk viscosity and critical micelle concentration of the ionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) in aqueous solution // *J. of Physic. Chemistry B*. 2016. V. 122. P. 3931–3943. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10770>
51. *Alasiri H.* Determining critical micelle concentrations of surfactants based on viscosity calculations from coarse-grained molecular dynamics simulations // *Energy & Fuels*. 2020. V. 33. P. 2408–2412. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04228>
52. *Liu D., Liu F., Zhou W., Chen F., Wei J.* Molecular dynamics simulation of self-assembly and viscosity behavior of PAM and CTAC in salt-added solutions // *J. of Molecular Liquids*. 2018. V. 268. P. 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.053>
53. *Castillo-Tejas J., Alvarado J.F.J., Carro S., Pérez-Villaseñor F., Bautista F., Manero O.* Rheology of worm-like micelles from non-equilibrium molecular dynamics // *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2011. V. 166. P. 194–207. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2010.11.009>
54. *Castillo-Tejas J., Castrejón-González O., Carro S., González-Coronel V., Alvarado J. F. J., Manero O.* Associative polymers. Part III: Shear rheology from molecular dynamics // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. V. 491. P. 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.052>
55. *Volkov N.A., Eroshkin Yu.A., Shhekin A.K., Kol'tsov I.N., Tret'yakov N.Yu., Turnaeva E.A., Volkova S.S., Groman A.A.* Molecular dynamics of decane solubilization and diffusion of aggregates consisting of surfactant and decane molecules in aqueous solutions // *Colloid J.* 2021. V. 83. P. 406–417. [10.1134/S1061933X21040141](https://doi.org/10.1134/S1061933X21040141) [*Волков Н.А., Ерошкин Ю.А., Шшекин А.К., Колцов И.Н., Третьяков Н.Ю., Турнаева Е.А., Волкова С.С., Громан А.А.* Молекулярная динамика солюбилизации декана и диффузии агрегатов из молекул пав и декана в водных растворах // *Коллоидный журнал*. 2021. V. 83. P. 406–417. <https://doi.org/10.31857/S0023291221040157>].
56. *Liu Q., Ji X., Wang S., Zou W., Li J., Lv D., Yin B., Yan H., Wei X.* Effect of additives on surfactant micelle shape transformation: rheology and molecular dynam-

- ics studies // *J. of Physic. Chemistry C*. 2019. V. 123. P. 2922–2932. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10495>
57. Yan Z., Dai C., Zhao M., Sun Y. Rheological characterizations and molecular dynamics simulations of self-assembly in an anionic/cationic surfactant mixture // *Soft Matter*. 2016. V. 12. P. 6058–6066. <https://doi.org/10.1039/C6SM00759G>
58. Yu M., Mu Y., Wang G., Nasr-El-Din H.A. Impact of hydrolysis at high temperatures on the apparent viscosity of carboxybetaine viscoelastic surfactant-based acid: experimental and molecular dynamics simulation studies // *SPE J*. 2012. V. 17. P. 1119–1130. <https://doi.org/10.2118/142264-PA>
59. Peroukidis S.D., Tsalikis D.G., Noro M.G., Stott I.P., Mavrantzas, V. G. Quantitative prediction of the structure and viscosity of aqueous micellar solutions of ionic surfactants: a combined approach based on coarse-grained MARTINI simulations followed by reverse-mapped all-atom molecular dynamics simulations // *J. of Chemical Theory and Computation*. 2020. V. 16. P. 3363–3372. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00229>
60. Zhou J., Ranjith P.G. Self-assembly and viscosity changes of binary surfactant solutions: A molecular dynamics study // *J. of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 585. P. 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.11.022>