

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ АДСОРБЦИОННОЙ ПЛЕНКИ НА ФОРМУ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА МЕЖДУ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ В ПЛОСКОЙ ЩЕЛИ

А. А. Семенчук^{1,*}, И. К. Бакулин¹, К. М. Герке^{1,4}, Н. Д. Кондратюк^{1,2,3},
И. В. Копаничук¹

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

²Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

⁴Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва, Россия

*e-mail: semenchuk.aa@phystech.edu

Аннотация. В данной работе исследовано влияние адсорбционной пленки смачивающей жидкости на морфологию поверхности раздела и кинетику равновесия в трехфазной системе твердое тело—жидкость—жидкость в плоской щели. Получены аналитические выражения, описывающие шесть возможных типов межфазных агрегатов при ненулевой толщине адсорбционной пленки. Уравнения описывают площадь поверхности агрегата, допустимые объемные доли несмачивающей фазы и профили плотности. Построение диаграммы стабильности показало, что увеличение толщины адсорбционной пленки сужает область существования агрегата типа «червяк» с формированием разрыва между областями «червяк» и «рулет». Корректность профилей плотности подтверждена на синтетических данных. Молекулярно-динамическое моделирование системы кальцит—вода—*n*-декан выявило, что начальная адсорбционная пленка воды сокращает время выхода на равновесие в два раза. Наличие начального слоя может приводить систему в локальный минимум с большей энергией, при этом не влияя на форму агрегата. Путем аппроксимации численного профиля плотности аналитическим выражением была показана сходимость толщины адсорбционной пленки к равновесному значению независимо от начальных условий. Таким образом учет адсорбционного слоя критичен для корректного описания форм агрегатов и оптимизации времени моделирования.

Ключевые слова: молекулярное моделирование, профиль плотности, трехфазная система, равновесие, адсорбция

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 24-73-00129).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Ссылка для цитирования: Семенчук А.А., Бакулин И.К., Герке К.М., Кондратюк Н.Д., Копаничук И.В. Влияние толщины адсорбционной пленки на форму поверхности раздела между несмешивающимися жидкостями в плоской щели. *Коллоидный журнал / Colloid journal*. 2026. Т. 88. № 1. С. 101–114. <https://doi.org/10.31851/S0023291226010075>

Поступила в редакцию 25.08.2025

После доработки 17.10.2025

Принята к публикации 30.10.2025

THE EFFECT OF THE ADSORPTION FILM ON THE SHAPE OF THE INTERFACE BETWEEN IMMISCIBLE LIQUIDS IN A SLIT PORE

A. A. Semenchuk^{1,*}, I. K. Bakulin¹, K. M. Gerke^{1,4}, N. D. Kondratyuk^{1,2,3}, I. V. Kopanichuk¹

¹Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, Russia

²Joint Institute for High Temperatures RAS, Moscow, Russia

³National Research University “Higher School of Economics”, Moscow, Russia

⁴Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow, Russia

*e-mail: semenchuk.aa@phystech.edu

Abstract. In this paper, the influence of a wetting liquid adsorption film on the interface morphology and equilibrium kinetics in a three-phase solid–liquid–liquid system in a slit pore is investigated. Analytical expressions describing six possible types of interfacial aggregates at non-zero adsorption film thickness are obtained. The equations describe the surface area of the aggregate, the allowable volume fractions of the non-smearing phase and the density profiles. Construction of the stability diagram showed that the increase narrows the region of existence of the aggregate of the ‘worm’ type with the formation of a gap between the ‘worm’ and ‘roll’ regions. The correctness of the density profiles was confirmed on synthetic data. Molecular dynamic modelling of the calcite–water–*n*-decane system revealed that the initial adsorption film of water reduces the time to equilibrium by a factor of two. The presence of the initial layer can drive the system to a local minimum with higher energy, while not affecting the shape of the aggregate. By approximating the numerical density profile with an analytical expression, it was shown that the adsorption film thickness converges to the equilibrium value regardless of the initial conditions. Thus, taking into account the presence of adsorption layer is critical for correct description of aggregate shapes and optimisation of simulation time.

Keywords: molecular modelling, density profile, three-phase system, equilibrium, adsorption

Funding. This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 24-73-00129).

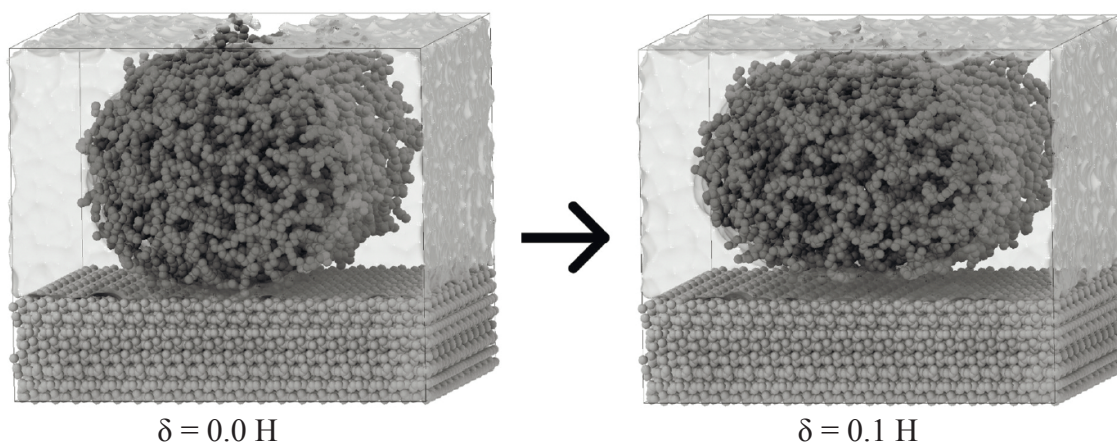
Conflict of interests. The authors of this work declare that they have no conflict of interest.

For Citation: Semenchuk A.A., Bakulin I.K., Gerke K.M., Kondratyuk N.D., Kopanichuk I.V. The effect of the Adsorption Film on the Shape of the Interface between Immiscible Liquids in a Slit Pore. *Kolloidnyy Zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(1):101–114. (In Russ.) <https://doi.org/10.31851/S0023291226010075>

Received August 25, 2025

Revised October 17, 2025

Accepted October 30, 2025



ВВЕДЕНИЕ

При изучении поверхностных явлений в трехфазных системах твердое тело–жидкость–жидкость особое внимание следует уделять наличию тонкого слоя смачивающей жидкости на поверхности твердой фазы. Этот слой, часто называемый адсорбционной пленкой, может существенно влиять на физико-химические свойства поверхности и искажать результаты экспериментальных исследований, если его присутствие не учитывается должным образом [1]. Формирование смачивающей пленки происходит в результате адсорбции молекул более смачивающей фазы даже при нормальных условиях. Толщина такого слоя может варьироваться от нескольких молекулярных слоев до десятков нанометров в зависимости от природы твердого тела, относительной влажности воздуха и температуры [2–4]. Особенно заметно влияние адсорбционной пленки проявляется при работе с гидрофильными материалами, такими как стекло, керамика или оксиды металлов [5].

Игнорирование наличия адсорбционной пленки может привести к серьезным ошибкам при определении поверхностной энергии твердых тел, измерении краевых углов смачивания, исследовании адгезионных свойств и других поверхностных характеристик [6–9]. Поэтому современные методики изучения поверхностных явлений должны включать процедуры контроля и учета влияния адсорбционных слоев жидкости либо предусматривать способы их удаления, если это необходимо для чистоты эксперимента.

В случае молекулярного моделирования несмешивающихся жидкостей в щелевых порах создание исходной конфигурации без учета формирования адсорбционной пленки приводит к увеличению времени выхода системы на равновесие. Для некоторых систем время расчета может превышать 0.5 мкс [10]. Это на порядок превышает необходимое для расчета искомого свойства системы время моделирования. Время моделирования систем в равновесном состоянии, необходимое

для изучения границ раздела фаз и свойств жидкостей методом молекулярной динамики, обычно составляет 10–50 нс [11, 12].

Форма поверхности раздела системы, состоящей из бинарной смеси двух несмешивающихся жидкостей в щелевой поре, но без учета адсорбционной пленки, уже была рассмотрена нами ранее в [13]. Используя ранее описанный аналитический подход, в данной работе мы провели анализ влияния толщины адсорбционной пленки на форму поверхности раздела между двумя несмешивающимися жидкостями в плоской щели. Кроме этого, мы количественно оценили влияние толщины адсорбционной пленки на скорость достижения системой равновесия в ходе молекулярно-динамического моделирования.

МЕТОДЫ

Аналитическая модель

В данной работе рассматриваются системы, состоящие из бинарной смеси двух несмешивающихся жидкостей в щелевой поре, имеющей квадратное основание размером $L \times L$ и высоты H . Для дальнейшего удобства введем безразмерный параметр $l = L/H$, который будет характеризовать размер поры. Предполагается, что одна из жидкостей в смеси полностью смачивает поверхность, а другая полностью не смачивает. Несмачивающая жидкость занимает объемную долю ϕ в поре, что является безразмерной величиной и равняется отношению объема агрегата ко всему объему поры $\phi = V_{\text{агр}} / L^2 H$, где $V_{\text{агр}}$ – объем агрегата; $L^2 H$ – объем щелевой поры. Смачивающая жидкость в таком случае занимает объемную долю $1 - \phi$. Также предполагается, что несмачивающая жидкость имеет одинаковую равновесную плотность ρ_{bulk} по всему своему объему ϕ . В данной работе предполагается, что смачивающая жидкость образует адсорбционную пленку на поверхности поры, это значит, что несмачивающая фаза отрывается от поверхности и не имеет прямого контакта

с твердой фазой. Толщина адсорбционной пленки обезразмеривания на ширину щели H равняется δ ($0 < \delta < 0.5$). Периодические граничные условия наложены на систему по всем трем измерениям.

Ранее было показано, что в такого рода системах могут наблюдаться всего 6 принципиально разных типов поверхностей раздела: «капля», «пончик», «червь», «рулет», «перфорация» и «слой» [13, 14]. Схематичное их изображение показано на рис. 1. Каждый из агрегатов имеет простую геометрическую форму, составленную из окружностей, цилиндров или сфер.

В данной работе используется такое понятие, как одномерный профиль плотности, который определяется нами, как функция $\rho(z)$, зависящая от координаты z , нормированной по ширине щели H , и показывающая количество частиц в несмачивающей фракции, находящихся в прямоугольном слое шириной Δz , деленное на объем этого слоя, то есть

$$\rho(z) = \frac{\Delta N_{\text{смач}}}{\Delta V} = \frac{\Delta N_{\text{смач}}}{\Delta z L^2}. \quad (1)$$

Система координат выбрана таким образом, что ноль по оси Oz совпадает с центром системы, поэтому координата z может варьироваться в диапазоне от -0.5 до 0.5 .

Молекулярное моделирование

В данной работе проводилось численное моделирование бинарной смеси из двух несмешивающихся жидкостей в щелевой поре методом молекулярной

динамики. Взаимодействие частиц описывается потенциалом Леннарда-Джонса [15], который может быть записан следующим образом

$$V_{\text{ЛД}}(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}, \quad (2)$$

где параметры C_6 и C_{12} описывают взаимодействие двух частиц. Также если частицы имеют заряд, то их взаимодействие описывается Кулоновским потенциалом.

Для того чтобы получить две несмешивающиеся жидкие фазы, недостаточно просто взять два типа частицы, взаимодействующих по потенциалу Леннарда-Джонса, поскольку тогда при любых значениях парной энергии взаимодействия будет наблюдаться частичное смешивание флюидов [16]. Поэтому в моделировании необходимо, чтобы одна из жидкостей имела полярные группы, как, например, вода. В качестве модели воды, описывающей ее параметры потенциала Леннарда-Джонса и заряды, использовалась TIP4P/2005 [17]. Второй флюид был представлен линейным алканом – *n*-деканом, который часто используется как модельная нефть [18]. Для его описания использовалась модель с объединенными атомами углерода и водорода TraPPE-UA [19]. Взаимодействие псевдоатомов углеводорода описываются исключительно потенциалом Леннарда-Джонса без электростатического взаимодействия. Твердая фаза, представляющая из себя стенки поры, имеет кристаллическую структуру, как у кальцита (104). Подложка из кальцита была получена путем дублирования суперъячейки кальцита [20] с кристаллографическим срезом (104) в плоскости Oxy .

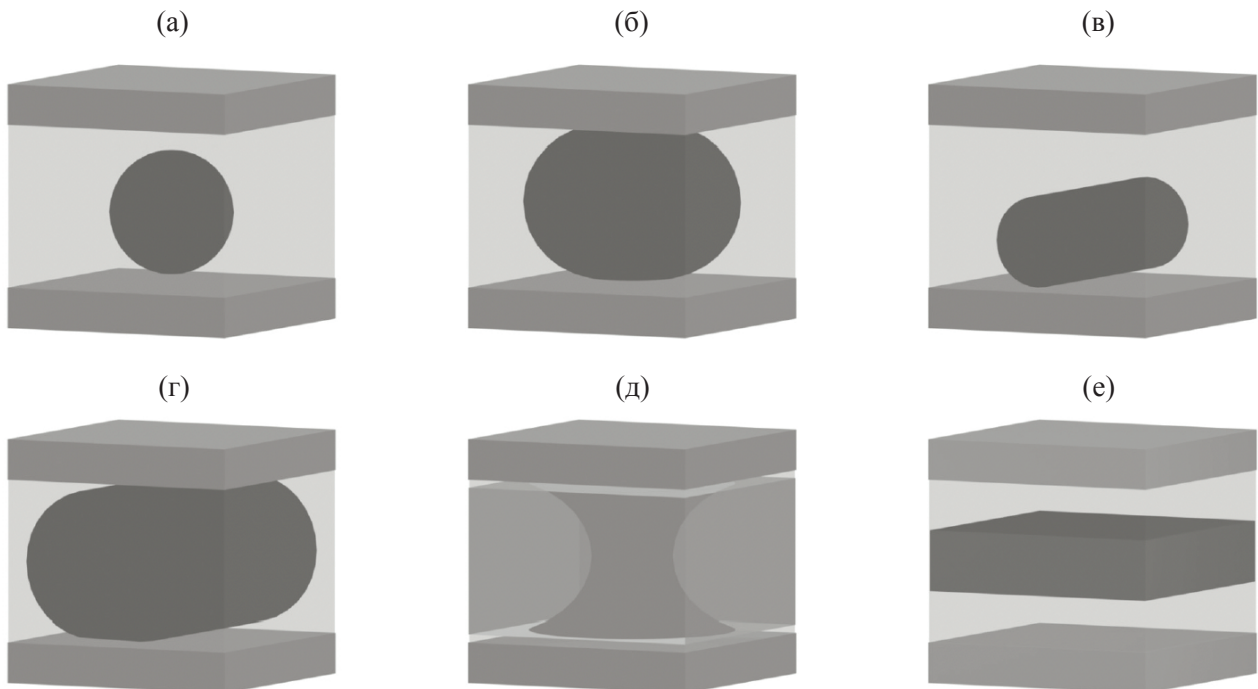


Рис. 1. Схематическое изображение типов поверхностей раздела в щелевой поре. Смачивающая жидкость показана светло-серым цветом; несмачивающая жидкость – темно-серым; твердая подложка – серым. (а) капля, (б) пончик, (в) червь, (г) рулет, (д) перфорация, (е) слой

Параметры взаимодействия Леннарда-Джонса, заряды атомов и параметры гармонического потенциала, наложенного на связи атомов и углы в подложке, были взяты из литературных источников [21]. Все заряды и параметры Леннарда-Джонса для каждого псевдоатома в системе приведены в табл. 1. Поскольку данная система является модельной и призвана для качественного исследования феномена образования адсорбционной пленки, то перекрестные параметры потенциала Леннарда-Джонса для разных фаз были выбраны таким образом, чтобы получить полное смачивание поверхности водой и полное несмачивание *n*-деканом. Взаимодействие между *n*-деканом и водой рассчитывалась согласно комбинаторному правилу Лоренца-Бертло [22], взаимодействие кальцита и воды взяты из литературы [21], а параметры взаимодействия кальцита с *n*-деканом приведены в табл. 2.

Все расчеты проводились с использованием программного пакета GROMACS версии 2022.4 [23]. Температура системы поддерживалась постоянной и равной 300 К, используя термостат с масштабированием скоростей со стохастическим членом (V-scale), реализованный в программном пакете GROMACS [24]. Алгоритм

leapfrog использовался для интегрирования уравнения движения. Дальнодействующие электростатические взаимодействия были рассчитаны с использованием метода PME с интерполяцией четвертого порядка и максимальным интервалом 0.25 для сетки в обратном пространстве [25]. Для потенциала Леннарда-Джонса и кулоновского взаимодействия использовалась обрезка на расстоянии 1.4 нм [19] с использованием списков Верле. Моделирование проводилось в три этапа. Сначала выполнялась минимизация энергии, используя алгоритм наискорейшего спуска, реализованного в пакете GROMACS. Затем проводился короткий запуск с шагом интегрирования 0.5 фс в течение 5 пс. Наконец, основной расчет проводился с шагом интегрирования 2 фс в течение 40 нс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формулы в случае ненулевого слоя смачивания

Исходя из описанной аналитической модели, были получены аналитические зависимости для каждого типа поверхности, описывающие площади поверхности

Таблица 1. Параметры Леннарда-Джонса и заряды всех псевдоатомов в молекулярном моделировании

Тип псевдоатома	C_6 , кДж · нм ⁶ · моль ⁻¹	C_{12} , кДж · нм ¹² · моль ⁻¹	q , е
<i>n</i> -декан (TraPPE-UA [19])			
CH ₂	$5.81 \cdot 10^{-3}$	$2.21 \cdot 10^{-5}$	0.0
CH ₃	$9.06 \cdot 10^{-3}$	$2.52 \cdot 10^{-5}$	0.0
Вода (TIP4P/2005 [17])			
O _{wt}	$3.09 \cdot 10^{-3}$	$3.07 \cdot 10^{-6}$	0.0
H _{wt}	0.0	0.0	0.5564
M _{wt}	0.0	0.0	-1.1128
Кальцит [21]			
Ca	$1.42 \cdot 10^{-3}$	$2.52 \cdot 10^{-7}$	1.668
C	$4.61 \cdot 10^{-3}$	$1.44 \cdot 10^{-5}$	0.999
O	$2.03 \cdot 10^{-3}$	$1.77 \cdot 10^{-6}$	-0.889

Таблица 2. Перекрестные параметры Леннарда-Джонса для псевдоатомов кальцита и декана

Тип <i>i</i>	Тип <i>j</i>	C_6 , кДж · нм ⁶ · моль ⁻¹	C_{12} , кДж · нм ¹² · моль ⁻¹
Ca	CH ₂	$1.44 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-6}$
	CH ₃	$1.79 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-6}$
C	CH ₂	$2.59 \cdot 10^{-3}$	$8.92 \cdot 10^{-6}$
	CH ₃	$3.23 \cdot 10^{-3}$	$9.52 \cdot 10^{-6}$
O	CH ₂	$1.72 \cdot 10^{-3}$	$3.13 \cdot 10^{-6}$
	CH ₃	$2.14 \cdot 10^{-3}$	$3.34 \cdot 10^{-6}$

раздела фаз, профиль плотности агрегатов и допустимые соотношения между объемной долей ϕ и размером поры l , с учетом наличия ненулевого слоя смачивания δ при полном смачивании. Полный вывод для поверхности раздела типа «рулет» приведен в Приложении.

Капля. Радиус данного типа агрегата может быть найден по формуле

$$r_{\text{drop}} = \left(\frac{3\phi l^2}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры. Площадь поверхности данного типа агрегата и допустимые значения объемной доли ϕ могут быть найдены из следующих соотношений:

$$S_{\text{drop}} = 4\pi r_{\text{drop}}^2, \quad (4)$$

$$0 < \phi < \frac{\pi(1-2\delta)^3}{6l^2}, \quad (5)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя, r_{drop} – радиус «капли», задаваемый (3).

Уравнение, описывающее профиль плотности агрегата типа «капля», имеет следующий вид:

$$\frac{\rho_{\text{drop}}}{\rho_{\text{bulk}}}(z) = \pi \left(r_{\text{drop}}^2 - z^2 \right), |z| < r_{\text{drop}}, \quad (6)$$

где r_{drop} – радиус «капли», задаваемый (3).

Пончик. Диаметр пятна контакта данного типа агрегата может быть найден по формуле

$$d_{\text{dou}} = -\frac{\pi}{4}(1-2\delta) + \sqrt{\left(\frac{\pi^2}{4} - \frac{8}{3} \right) \left(\frac{1}{2} - \delta \right)^2 + \frac{4\phi l^2}{\pi(1-2\delta)}}, \quad (7)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя. Площадь поверхности данного типа агрегата и допустимые значения объемной доли ϕ могут быть найдены из следующих соотношений

$$S_{\text{dou}} = \frac{\pi d_{\text{dou}}^2}{2} + \frac{\pi^2 d_{\text{dou}}}{2}(1-2\delta) + \pi(1-2\delta)^2, \quad (8)$$

$$\frac{\pi}{6l^2}(1-2\delta)^3 < \phi \ll \frac{\pi}{4}(1-2\delta) - \frac{\pi}{2l} \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) (1-2\delta)^2 + \frac{\pi}{4l^2} \left(\frac{5}{3} - \frac{\pi}{2} \right) (1-2\delta)^3, \quad (9)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя, d_{dou} – диаметр пятна контакта «пончика», задаваемый (7).

Уравнение, описывающее профиль плотности агрегата типа «пончик», имеет следующий вид:

$$\frac{\rho_{\text{dou}}}{\rho_{\text{bulk}}}(z) = \frac{\pi}{4l^2} \left[\sqrt{(1-2\delta)^2 - 4z^2} + d_{\text{dou}} \right]^2, \quad (10)$$

где l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя, d_{dou} – диаметр пятна контакта «пончика», задаваемый (7).

Червь. Радиус данного типа агрегата может быть найден по формуле

$$r_{\text{worm}} = \sqrt{\frac{\phi l}{\pi}}, \quad (11)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры. Площадь поверхности данного типа агрегата и допустимые значения объемной доли ϕ могут быть найдены из следующих соотношений

$$S_{\text{worm}} = 2\pi l r_{\text{worm}}, \quad (12)$$

$$0 < \phi < \frac{\pi(1-2\delta)^2}{4l}, \quad (13)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя, r_{worm} – радиус «червя», задаваемый (11).

Уравнение, описывающее профиль плотности агрегата типа «червь», имеет следующий вид

$$\frac{\rho_{\text{worm}}}{\rho_{\text{bulk}}}(z) = \frac{2}{l} \sqrt{r_{\text{worm}}^2 - z^2}, |z| < r_{\text{worm}}, \quad (14)$$

где l – размер поры, r_{worm} – радиус «червя», задаваемый (11).

Рулет. Ширина пятна контакта данного типа агрегата может быть найдена по формуле

$$d_{\text{roll}} = \frac{\phi l}{1-2\delta} - \frac{\pi}{4}(1-2\delta), \quad (15)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя. Площадь поверхности данного типа агрегата и допустимые значения объемной доли ϕ могут быть найдены из следующих соотношений:

$$S_{\text{roll}} = 2l d_{\text{roll}} + \pi l (1-2\delta), \quad (16)$$

$$\frac{\pi}{4l}(1-2\delta)^2 < \phi < (1-2\delta)^2 - \frac{1}{l} \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) (1-2\delta)^2, \quad (17)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя, d_{roll} – ширина пятна контакта «рулета», задаваемая (15).

Уравнение, описывающее профиль плотности агрегата типа «пончик», имеет следующий вид:

$$\frac{\rho_{\text{roll}}}{\rho_{\text{bulk}}}(z) = \frac{1}{l} \left[\sqrt{(1-2\delta)^2 - 4z^2} + d_{\text{roll}} \right], \quad (18)$$

где l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя, d_{roll} – ширина пятна контакта «рулета», задаваемая (15).

Перфорация. Диаметр пятна контакта данного типа агрегата может быть найден по формуле

$$d_{\text{perf}} = \frac{\pi}{4}(1-2\delta) + \sqrt{\left(\frac{\pi^2}{4} - \frac{8}{3}\right)\left(\frac{1}{2} - \delta\right)^2 + \frac{4}{\pi}\left(1 - \frac{\phi}{1-2\delta}\right)l^2}, \quad (19)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя. Площадь поверхности данного типа агрегата и допустимые значения объемной доли ϕ могут быть найдены из следующих соотношений

$$S_{\text{perf}} = 2l^2 - \frac{\pi d_{\text{perf}}^2}{2} + \frac{\pi^2 d_{\text{perf}}}{2}(1-2\delta) - \pi(1-2\delta)^2, \quad (20)$$

$$\left(1 - \frac{\pi}{4}\right)(1-2\delta) + \frac{\pi^2}{8l}(1-2\delta)^2 - \frac{\pi}{6l^2}(1-2\delta)^3 < \phi < (1-2\delta) - \frac{\pi}{4l^2}\left(\frac{5}{3} - \frac{\pi}{2}\right)(1-2\delta)^3, \quad (21)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя, d_{perf} – диаметр пятна контакта «перфорация», задаваемый (19).

Уравнение, описывающее профиль плотности агрегата типа «перфорация», имеет следующий вид

$$\frac{\rho_{\text{perf}}}{\rho_{\text{bulk}}}(z) = 2 - \frac{\pi}{4l^2} \left[-\sqrt{(1-2\delta)^2 - 4z^2} + d_{\text{perf}} \right]^2, \quad (22)$$

где l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя, d_{perf} – диаметр пятна контакта «перфорация», задаваемый (19).

Слой. Данная поверхность является предельным случаем всех других типов. Площадь поверхности данного типа агрегата и допустимые значения объемной доли ϕ могут быть найдены из следующих соотношений

$$S_{\text{layer}} = 2l^2, \quad (23)$$

$$0 < \phi < 1 - 2\delta, \quad (24)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, l – размер поры, δ – ширина смачивающего слоя.

Уравнение, описывающее профиль плотности агрегата типа «слой», имеет следующий вид:

$$\frac{\rho_{\text{layer}}}{\rho_{\text{bulk}}}(z) = 1, |z| < \frac{\phi}{2}, \quad (25)$$

где ϕ – объемная доля несмачивающей фазы.

Все полученные выше выражения были проверены на совпадение с уже известными и верифицированными результатами [13, 14] в предельном случае нулевого слоя смачивания $\delta = 0$.

Диаграмма стабильности в случае ненулевого слоя смачивания

Был исследован вопрос наиболее выгодной поверхности раздела в зависимости от геометрических параметров системы. Наиболее выгодной формой поверхности является та, которая имеет минимальную потенциальную энергию. Поскольку эта энергия пропорциональна площади поверхности раздела, то в рамках предположений, сделанных в модели, можно свести задачу минимума энергии к задаче минимума площади. Данная методика позволила исследовать, какой тип поверхности теоретически является наиболее выгодным для существования при наличии ненулевого слоя смачивания. Для построения диаграммы стабильности проводилось сканирование по двум параметрам: ϕ – объемная доля несмачивающей фазы, которая имела ограничение сверху равное $1 - 2\delta$; l – размер поры. При фиксированной величине ширины слоя смачивания δ на сетке параметров ϕ , l и для каждого типа агрегата была рассчитана его площадь поверхности согласно формулам (4), (8), (12), (16), (20), (23). Тип поверхности с минимальной площадью и считался наиболее стабильным. Площади рассчитывались с учетом ограничений на соотношение между объемной долей ϕ и шириной щели l , задаваемых соотношениями (5), (9), (13), (17), (21), (24). Если какая-то поверхность не могла существовать, то значение ее площади ставилось очень большим числом заведомо больше любой возможной площади. Проводя такие расчеты для каждой точки на сетке и объединяя точки в области, соответствующие каждому виду поверхности, была построена диаграмма стабильности (рис. 2).

Диаграмма стабильности при нулевом слое смачивания совпадает с результатом, полученным в предыдущих работах [13, 14], где исследовались вопросы формы поверхности раздела при полном несмачивании и при произвольном угле смачивания. По мере увеличения ширины слоя смачивания общий вид диаграммы остается неизменным, за исключением того, что между областью 3 – «червяк» и 4 – «рулет» возникает разрыв, за счет уменьшения область существования поверхности раздела типа «червяк». Данный факт может быть обоснован тем, что ненулевой слой смачивания уменьшает площадь поверхности раздела агрегатов, занимавших раньше всю ширину щели, а на агрегаты, такие как «капля» и «червяк», происходит только влияние за счет уменьшения допустимых значений объемной доли ϕ . Феномен наличия разрыва

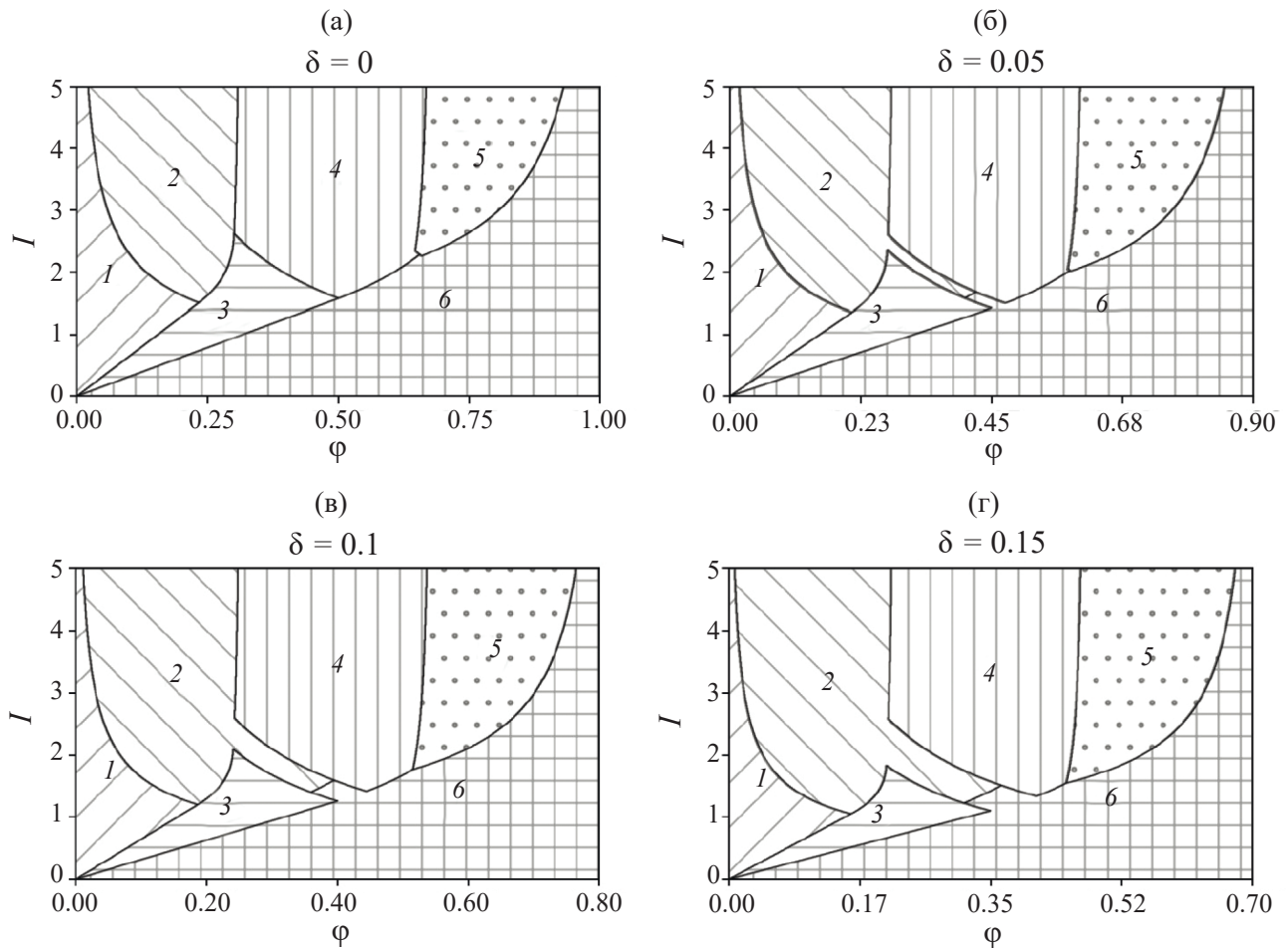


Рис. 2. Диаграмма стабильности для разных типов поверхности раздела при различной толщине адсорбционной пленки: (а) $\delta = 0$; (б) $\delta = 0.05$; (в) $\delta = 0.1$; (г) $\delta = 0.15$. По оси Ox показана объемная доля ϕ несмачивающей фракции. По оси Oy показана безразмерная длина ячейки моделирования I . Область под номером 1 соответствует поверхности раздела типа «Капля», 2 – «Пончик», 3 – «Червяк», 4 – «Рулет», 5 – «Перфорация», 6 – «Слой»

на диаграмме стабильности будет проверяться в дальнейшем при помощи численных методов, в частности метода молекулярной динамики. Также важно отметить, что на практике в ходе молекулярно-динамического моделирования вблизи и на линиях пересечения областей существования разных типов поверхностей имеются метастабильные состояния ввиду того, что агрегаты имеют близкую площадь поверхности. Таким образом в этой области тип поверхности определяется в большей степени тем, какая форма агрегата была задана изначально на этапе подготовки системы.

Валидация на синтетическом наборе данных

Для валидации аналитических выражений для профилей плотности при ненулевом слое смачивания был сгенерирован искусственный набор данных, по которому потом считался одномерный профиль плотности и сравнивался с аналитической зависимостью. Поскольку все агрегаты являются простыми геометрическими формами, то была создана программа, которая

случайным образом создает точки внутри заданной области. Геометрические параметры системы, тип поверхности раздела и плотность частиц задавались, как входные параметры. Ширина слоя смачивания варьировалась в диапазоне $\delta = 0.00, 0.05, \dots, 0.20$. При каждом фиксированном значении δ для пяти типов поверхности (за исключением «слоя») было сгенерировано сто различных версий систем. В результате для каждой системы был построен численный профиль плотности вдоль оси Oz . Профиль плотности считался при помощи написанной нами программы, в ходе которой ячейка разбивалась на двести слоев и в каждом из них подсчитывалось число частиц, попавших туда, а затем делилось на объем слоя. Далее проводилось усреднение по ста версиям системы для получения лучшей статистики. Исходный результат сравнивался с аналитической зависимостью при тех же самых параметрах, при которых были сгенерированы исходные конфигурации. На рис. 3 приведено сравнение численного профиля плотности (отмечен кругами) и аналитической зависимости (18) (пунктирная линия)

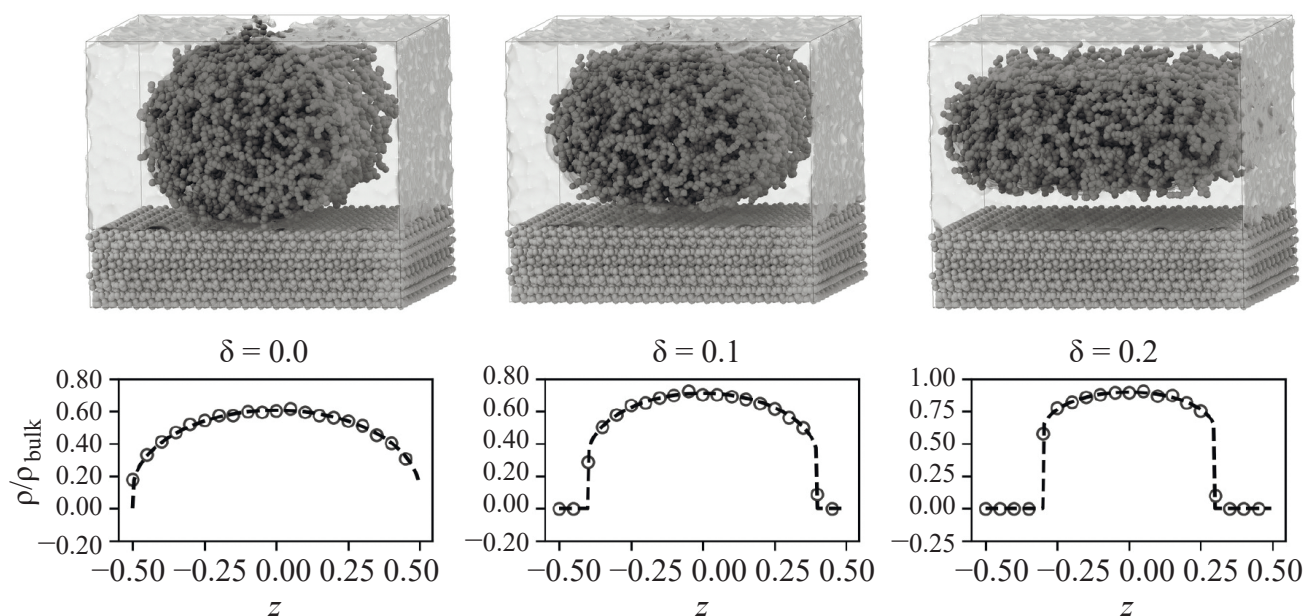


Рис. 3. Одномерный профиль плотности вдоль оси Oz для поверхности раздела типа «рулет» при ширине слоя смачивания $\delta = 0.0, 0.1, 0.2$. По оси Ox изображена безразмерная координата z . По оси Oy изображен безразмерный профиль плотности $\rho / \rho_{\text{bulk}}$. Пунктиром показана аналитическая зависимость при данном значении параметра δ . Кругами показан численный профиль плотности, посчитанный по синтетическим данным путем усреднения 100 конфигураций. Над графиками приведены снимки систем, имеющие толщину слоя смачивания $\delta = 0.0, 0.1, 0.2$, соответственно

для поверхности раздела типа «рулет» при ширине слоя смачивания $\delta = 0.0, 0.1, 0.2$.

Для всех остальных типов агрегатов были построены аналогичные графики, на которых наблюдалось превосходное соответствие результатов, полученных численно и аналитически. Поверхность раздела типа «рулет» была выбрана, поскольку в предельном случае заполняет всю ширину поры и он наиболее наглядно демонстрирует влияние ненулевого слоя смачивания на форму агрегата и, соответственно, его профиль плотности. Факт хорошего согласия численного профиля плотности и аналитического выражения подчеркивает корректность полученных выражений, а также тот факт, что численный профиль плотности, полученный другими методами, такими как молекулярная динамика, может быть описан выражениями (6), (10), (14), (18), (22), (25).

Влияние наличия адсорбционной пленки на время молекулярного моделирования

Наличие адсорбционной пленки смачивающей жидкости на поверхности твердой фазы оказывает сильное влияние на скорость выхода системы на равновесие при молекулярном моделировании. Данный феномен был проверен путем проведения молекулярно-динамического расчета системы, состоящей из подложки из кальцита и смеси *n*-декана и воды на нем. Для

проверки влияния наличия адсорбционной пленки на скорость выхода системы на равновесие было создано четыре системы с разной начальной толщиной адсорбционной пленки. Начальные конфигурации создавались путем случайного расположения молекул воды и *n*-декана в прямоугольные регионы в поровом пространстве. Моделирование проводилось с объемной долей *n*-декана ϕ , равной 0.5. Адсорбционная пленка из воды добавлялась в начальную конфигурацию путем сжатия области существования *n*-декана на соответствующую величину сверху и снизу вдоль оси Oz . Четыре системы были созданы с адсорбционными пленками с толщиной δ_0 , равной 0.0, 0.02, 0.03 и 0.05 в безразмерных единицах, что соответствует толщине пленки в молекулярной динамике в 0.0 нм, 0.1 нм, 0.2 нм и 0.3 нм соответственно. Размер подложки составил $12.0 \times 11.2 \times 3.7$ нм. Ширина щели H составила 6 нм, что соответствует l , равному 2.

По полученным в результате данным, была построена зависимость потенциальной энергии от времени моделирования для трех систем из четырех. Полученная зависимость показана на рис. 4. Видно, что чем больше начальная толщина адсорбционной пленки, тем быстрее система выходит на плато. Для системы без какой-либо адсорбционной пленки время выхода потенциальной энергии на стационарное состояние составляет порядка 6 нс, а для системы с δ_0 , равном 0.05, время выхода на равновесие составляет порядка

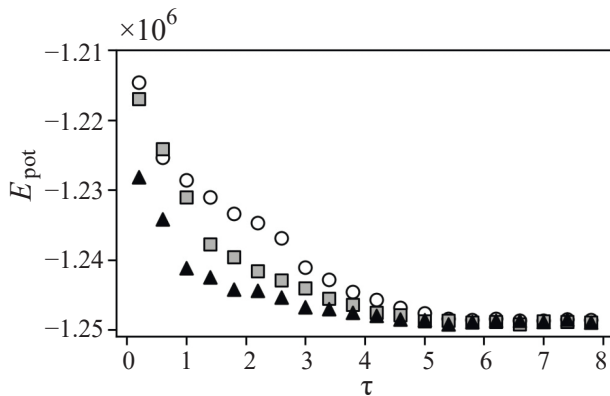


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии трех систем от времени моделирования. По оси Ox показано время моделирования в наносекундах. По оси Oy показана потенциальная энергия системы в кДж/моль. Кругами показана зависимость для системы с начальной толщиной адсорбционной пленки δ_0 , равной 0.0; квадратами – 0.02 и треугольниками – 0.05

3 нс. Однако стоит отметить, что система с начальной толщиной слоя смачивания δ_0 , равной 0.03, пришла в равновесие в другой локальный минимум, имеющий большую потенциальную энергию. Этот факт указывает на то, что наличие слоя смачивания не гарантирует быструю сходимость системы к минимальной потенциальной энергии. Вопрос правильного выбора начальной толщины слоя смачивания будет исследоваться в дальнейшем.

Для определения толщины адсорбционной пленки, образующейся в системах, в ходе моделирования был применен подход, основанный на аппроксимации численного одномерного профиля плотности n -декана при помощи аналитического выражения (15). Выражение для профиля плотности поверхности раздела типа «рулет» (15) зависит от параметров: ϕ , l , которые известны на момент создания системы, и δ . Соответственно, единственный неизвестный параметр, который влияет на качестве аппроксимации численного профиля плотности – это толщина адсорбционной пленки δ . Для нахождения значения параметра δ , при котором будет достигаться наилучшая аппроксимация численного профиля плотности аналитическим выражением (18), был использован алгоритм минимизации L-BFGS-B [26, 27]. В качестве минимизируемой ошибки была выбрана средняя абсолютная ошибка. Толщиной адсорбционной пленки считалось то значение параметра δ , при котором достигается минимум ошибки. Численный профиль плотности считался при помощи блочных средних, ширина окна составляла 2 нс. На рис. 5 показана зависимость толщины адсорбционной пленки δ от времени моделирования для трех систем с различными начальными толщинами адсорбционных пленок δ_0 . Система с начальным δ_0 равным 0.2, имела толщину адсорбционной пленки, в расчетах ничем не отличающуюся от остальных систем

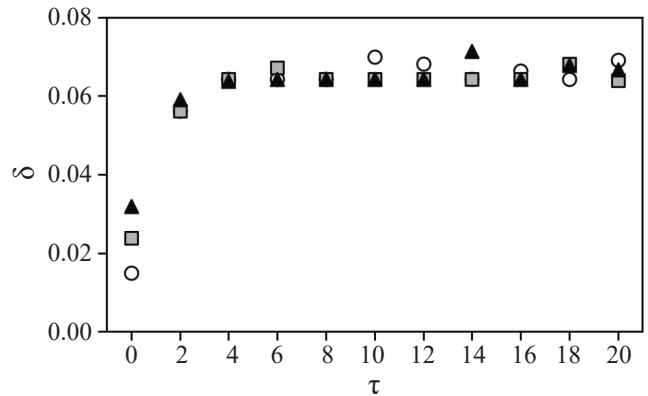


Рис. 5. Зависимость толщины адсорбционной пленки δ трех систем от времени моделирования. По оси Ox показано время моделирования в наносекундах. По оси Oy показана величина толщиной адсорбционной δ . Кругами показана зависимость для системы с начальной толщиной адсорбционной пленки δ_0 , равной 0.0; квадратами – 0.02 и треугольниками – 0.05

ни по скорости выхода на плато, ни по величине, что свидетельствует о том, что попадание системы в другой больший энергетический локальный минимум никак не повлияло на форму образовавшейся поверхности раздела. Таким образом было показано, что со временем независимо от начальной толщины адсорбционной пленки все системы выходят на одно и то же значение, которое определяется характером смачивания поверхности, а также структурой кристаллической решеткой и поверхностью подложки. Также можно утверждать, что генерация системы сразу со слоем воды между углеводородом и подложкой никак не влияет на равновесную форму поверхности раздела, а влияет только на скорость выхода системы на равновесие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию влияния адсорбционной пленки смачивающей жидкости на свойства трехфазных систем твердое тело–жидкость–жидкость в плоской щели как в теоретическом, так и в вычислительном аспектах. Разработаны аналитические модели для шести типов межфазных агрегатов («капля», «пончик», «червяк», «рулет», «перфорация», «слой») в плоской щели с учетом ненулевой толщины адсорбционной пленки смачивающей жидкости ($\delta > 0$). Модели описывают геометрические параметры, допустимые объемные доли несмачивающей фазы и профили плотности, корректно сводясь к известным случаям при $\delta = 0$.

Построение диаграмм стабильности выявило, что увеличение δ сохраняет общую структуру диаграммы, но сужает область существования агрегата «червяк», создавая разрыв между областями «червяк» и «рулет». Корректность аналитических профилей плотности подтверждена валидацией на синтетических данных,

показавшей их превосходное согласие с численными расчетами.

Молекулярно-динамическое моделирование системы «кальцит–вода–*n*-декан» показало, что наличие начальной адсорбционной пленки смачивающей фазы (воды) существенно сокращает время достижения равновесия: с 6 нс без начальной адсорбционной пленки до 3 нс при начальном слое всего в 0.3 нм. При этом наличие начального адсорбционного слоя может привести систему в локальный минимум с более высокой энергией, который, однако, никак не влияет на итоговую форму агрегата. Разработанный

метод определения толщины адсорбционной пленки δ на основе аппроксимации профиля плотности аналитическим выражением показал, что все системы, независимо от начальной толщины адсорбционной пленки δ_0 , сходятся к одному равновесному значению, определяемому свойствами системы.

Таким образом, учет адсорбционной пленки критически важен для корректного теоретического описания межфазной морфологии и для оптимизации времени достижения равновесия в молекулярно-динамическом моделировании. Полученные модели предоставляют надежный инструмент для анализа подобных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M.* Wetting films. Boston: Springer US. 1987. P. 327–367.
https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6639-4_10
2. *Jaiswal P.K., Binder K., Puri S.* Phase separation of binary mixtures in thin films: Effects of an initial concentration gradient across the film // *Physical Review E*. 2012. V. 85. P. 041602.
<https://doi.org/10.1103/physreve.85.041602>
3. *Song W., Prodanović M., Yao J., Zhang K.* Nano-scale wetting film impact on multiphase transport properties in porous media // *Transport in Porous Media*. 2023. V. 149. P. 5–33.
<https://doi.org/10.1007/s11242-022-01800-9>
4. *Derjaguin B.V., Voropayeva T.N.* Surface forces and the stability of colloids and disperse systems // *Journal of Colloid Science*. 1964. V. 19. № 2. P. 113–135.
[https://doi.org/10.1016/0095-8522\(64\)90023-6](https://doi.org/10.1016/0095-8522(64)90023-6)
5. *Dash J.G.* Films on solid surfaces: The physics and chemistry of physical adsorption. Elsevier, 2012. 286 p.
6. *Bangham D.H., Razouk R.I.* Adsorption and the wettability of solid surfaces // *Transactions of the Faraday Society*. 1937. V. 33. P. 1459–1463.
<https://doi.org/10.1039/TF9373301459>
7. *Mileva E.* Impact of adsorption layers on thin liquid films // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2010. V. 15. № 5. P. 315–323.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.05.013>
8. *Karis T.E.* Water adsorption on thin film media // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. V. 225. № 1. P. 196–203.
<https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6745>
9. *Derjaguin B.V., Abrikosova I.I., Lifshitz E.M.* Direct measurement of molecular attraction between solids separated by a narrow gap // *Quarterly Reviews, Chemical Society*. 1956. V. 10. № 3. P. 295–329.
<https://doi.org/10.1039/QR9561000295>
10. *Kirillov M.V., Sizova A.A., Sizov V.V.* Octanediols in confined hydrocarbon/water systems: A molecular simulation study of aggregation phenomena and liquid–liquid interface morphology // *Journal of Molecular Liquids*. 2025. V. 428. P. 127503.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127503>
11. *Kopanichuk I.V., Novikov V.A., Vanin A.A., Brodskaya E.N.* The electric properties of AOT reverse micelles by molecular dynamics simulations // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. V. 296. P. 111960.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111960>
12. *Maiki E.P., Sun R., Ren S., AlRassas A.M.* Experimental and molecular dynamics simulation to investigate oil adsorption and detachment from sandstone/quartz surface by low-salinity surfactant brines // *ACS Omega*. 2024. V. 9. № 18. P. 20277–20292.

13. *Kopanichuk I.V., Berezhnaya A.S., Sizova A.A., Vanin A.A., Sizov V.V., Brodskaya E.N.* The shape of the liquid-liquid interface for oil/water mixtures in slit pores // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. V. 601. P. 124884.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124884>
14. *Semenchuk A.A., Kondratyuk N.D., Kopanichuk I.V.* PANDA: Predicting angle from nanoscale density analysis // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2025. V. 708. P. 135994.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135994>
15. On the determination of molecular fields. – I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. 1924. V. 106. P. 441–462.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0081>
16. *Diaz-Herrera E., Ramirez-Santiago G., Moreno-Razo J.A.* Phase and interfacial behavior of partially miscible symmetric Lennard-Jones binary mixtures // *The Journal of Chemical Physics*. 2005. V. 123. № 18. P. 184507.
<https://doi.org/10.1063/1.2102787>
17. *Abascal J.L.F., Vega C.* A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 // *The Journal of Chemical Physics*. 2005. V. 123. № 23. P. 234505.
<https://doi.org/10.1063/1.2121687>
18. *Yang S.-Y., Hirasaki G.J., Basu S., Vaidya R.* Mechanisms for contact angle hysteresis and advancing contact angles // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1999. V. 24. № 2–4. P. 63–73.
[https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(99\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(99)00049-2)
19. *Zhang L., Siepmann J.I.* Pressure dependence of the vapor–liquid–liquid phase behavior in ternary mixtures consisting of *n*-alkanes, *n*-perfluoroalkanes, and carbon dioxide // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109. № 7. P. 2911–2919.
<https://doi.org/10.1021/jp0482114>
20. *Heggemann J., Aeschlimann S., Dickbreder T., Ranawat Y.S., Bechstein R., Kühnle A., Foster A.S., Rahe P.* Water adsorption lifts the (2 × 1) reconstruction of calcite(104) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2024. V. 26. № 32. P. 21365–21369.
<https://doi.org/10.1039/D3CP01408H>
21. *Santos M.S., Franco L.F.M., Castier M., Economou I.G.* Molecular dynamics simulation of *n*-alkanes and CO₂ confined by calcite nanopores // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. № 2. P. 1934–1941.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02451>
22. *Lorentz H.A.* Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase // *Annalen der Physik*. 1881. V. 248. № 1. P. 127–136.
<https://doi.org/10.1002/andp.18812480110>
23. *Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E.* GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // *SoftwareX*. 2015. V. 1–2. P. 19–25.
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
24. *Bussi G., Donadio D., Parrinello M.* Canonical sampling through velocity-rescaling // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. V. 126. № 1. P. 014101.
<https://doi.org/10.1063/1.2408420>
25. *Essmann U., Perera L., Berkowitz M., Darden T., Lee H., Pedersen L.* A smooth particle mesh ewald method // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. № 19. P. 8577–8593.
<https://doi.org/10.1063/1.470117>
26. *Byrd R.H., Lu P., Nocedal J., Zhu C.* A limited memory algorithm for bound constrained optimization // *SIAM Journal on Scientific Computing*. 1995. V. 16. № 5. P. 1190–1208.
<https://doi.org/10.1137/0916069>
27. *Zhu C., Byrd R.H., Lu P., Nocedal J.* Algorithm 778: L-BFGS-B: Fortran subroutines for large-scale bound-constrained optimization // *ACM Transactions on Mathematical Software*. 1997. V. 23. № 4. P. 550–560.
<https://doi.org/10.1145/279232.279236>

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вывод уравнений для поверхности раздела
 типа «рулет»

Для вывода уравнения одномерного профиля плотности $\rho_{\text{roll}}(z)$, площади поверхности раздела агрегата S_{roll} и ограничений на допустимую объемную долю несмачивающей фазы ϕ для поверхности раздела типа «рулет» удобно работать в безразмерных единицах, в которых $H = 1$. Таким образом, размер системы вместо $L \times L$ становится равным $l \times l$. Толщина адсорбционной пленки δ тоже является безразмерной величиной, поскольку нормирована на ширину поры H . На рис. П1 схематично изображена поверхность раздела типа «рулет» в плоскости Oxz . Вдоль третьего измерения поверхность раздела имеет точно такую же форму, поскольку является периодичной.

Для вывода функциональной зависимости одномерного профиля плотности $\rho_{\text{roll}}(z)$ удобно сначала получить уравнение $x(z)$, описывающее границу раздела. В случае поверхности раздела типа «рулет» при полном несмачивании — это будет полуокружность, которая может быть описана уравнением

$$x(z) = \sqrt{R^2 - z^2} + \frac{d_{\text{roll}}}{2}, \quad (\text{П1})$$

где $R = 1 - 2\delta$ — радиус окружности; d_{roll} — ширина пятна контакта, или по-другому расстояние между полуокружностями. Чтобы получить уравнение $x(z)$, зависящее только от геометрических параметров системы l, ϕ, δ , необходимо найти d_{roll} . Это можно сделать путем применения условия постоянства объема. С одной стороны, объем несмачивающей фракции по

определению является $V = \phi l^2$ (объемная доля несмачивающей фракции, умноженная на объем всей поры в безразмерных единицах). А с другой стороны, объем агрегата можно рассчитать непосредственно из его формы. Поскольку поверхность раздела типа «рулет» является периодичной вдоль оси Oy , то ее объем может быть найден как площадь фигуры в плоскости Oxz , умноженная на длину системы l . Таким образом, приравнявая эти два выражения, получаем уравнение

$$\phi l^2 = (\pi R^2 + 2Rd_{\text{roll}})l. \quad (\text{П2})$$

Отсюда можно получить уравнение (15), выражая d_{roll} и подставляя туда $R = 1 - 2\delta$. Чтобы пересчитать уравнение поверхности $x(z)$ в одномерный профиль плотности $\rho(z)$, необходимо воспользоваться его определением. Но поскольку в модели флюид считается непрерывной средой с равновесной плотностью ρ_{bulk} , то число частиц можно выразить через плотность и объем слоя агрегата. Таким образом, получается, что

$$\rho(z) = \frac{\rho_{\text{bulk}} \Delta V_{\text{roll}}}{\Delta V} = \frac{\rho_{\text{bulk}} l^2 x(z) \Delta z}{l^2 \Delta z}. \quad (\text{П3})$$

Подставляя в выражение (П3) уравнение (П2) и выражение для d_{roll} , получаем искомую функциональную зависимость одномерного профиля $\rho(z)$, которая совпадает с (18).

Для вывода площади поверхности раздела типа «рулет» нужно воспользоваться тем фактом, что его форму в плоскости Oxz можно представить, как две полуокружности и прямоугольник между ними. Также в силу периодичности структуры для придания ей

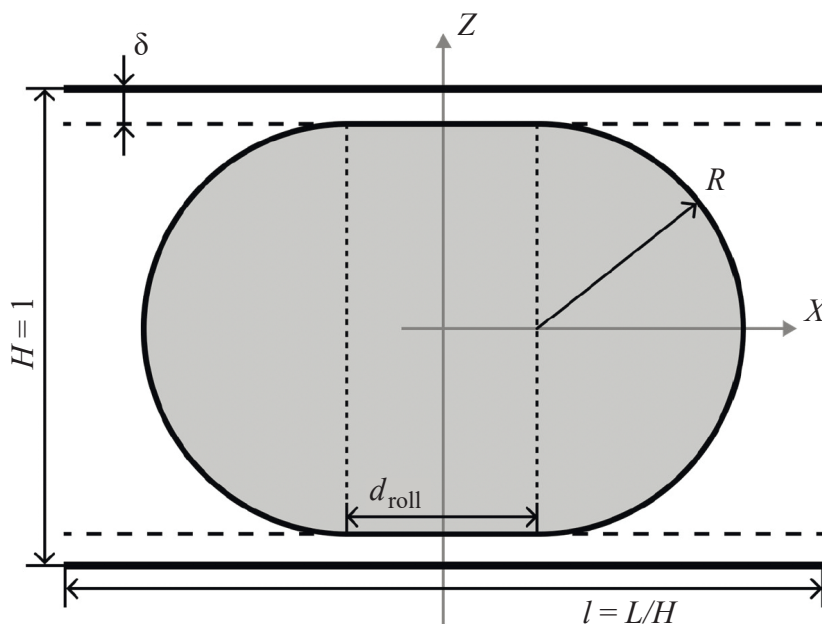


Рис. П1. Схематичное изображение поверхности раздела типа «рулет»

объема нужно просто умножить на размер поры l . Таким образом получаем, что

$$S_{\text{roll}} = (2\pi R + 2d_{\text{roll}})l. \quad (\text{П4})$$

Подставляя в выражение (П4) полученное ранее d_{roll} , получаем выражение (16).

Чтобы понять, в каких пределах может лежать объемная доля ϕ агрегата, нужно рассмотреть два предельных случая. Когда ϕ становится слишком большим, то фигура доходит до левого и правого края ячейки, то есть замыкается сама с собой, но уже по оси Ox . Если учитывать это условие, то получится:

$$l = (2R + d_{\text{roll}}). \quad (\text{П5})$$

Подстановка d_{roll} и R в выражение (П5) позволяет получить верхнюю границу ϕ_{max} , совпадающую с выражением (17). Второй предельный случай соответствует ситуации, когда объемная доля ϕ настолько мала, что полуокружности пересекаются и форма агрегата становится цилиндрической. Это равносильно условию $d_{\text{roll}} = 0$, откуда можно получить выражение для ϕ_{min} , также совпадающее с нижней границей выражения (17).