DOI: 10.31857/S0023291226060075
УДК 532.612.4

Влияние солености на межфазное натяжение и структуру слоя между *н*-додеканом и солевыми растворами для модели Madrid-2019

О.М. Смирнов[1,*], В.В. Писарев[2]

[1]Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Российская Федерация
[2]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Российская Федерация
**E-mail: smirnov.om@phystech.su*

Аннотация. Силовое поле фиксированного заряда Madrid-2019 применяет подход масштабированных зарядов для описания солевых растворов. В работе оценена его пригодность в сочетании с потенциалом TraPPE-UA для моделирования межфазных свойств в системах *н*-додекан–водный раствор галогенида (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, KBr, $MgBr_2$ и KI) для растворов низкой и высокой моляльности при постоянной температуре 293 K. Также рассмотрены двухсолевые растворы NaCl–$CaCl_2$ в температурном диапазоне 293–373 K. Расчеты проводились методом классической молекулярной динамики при давлении 101 кПа. Модели воспроизводят линейную зависимость избыточного межфазного натяжения от моляльности для хлоридов и качественно согласуются с экспериментом для хлоридов одновалентных катионов. Концентрационная зависимость ионного поверхностного избытка количественно согласуется с термодинамической оценкой для KCl. Для $CaCl_2$ модель хорошо воспроизводит нелинейность концентрационной зависимости адсорбции диссоциированных ионов. Наблюдается умеренное для бромидов (KBr, $MgBr_2$) и значительное для иодида (KI) расхождение рассчитанного межфазного натяжения системы с экспериментальными данными, что может быть связано с недооценкой адсорбции поляризуемых ионов I^- и Br^-. Для смеси NaCl–$CaCl_2$ установлена аддитивность вкладов солей в избыточное межфазное натяжение. Профили плотности сохраняют особенности индивидуальных растворов и не выявляют отдельного эффекта смешения. Определены зависимости избыточного межфазного натяжения от состава раствора и температуры.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, межфазное натяжение, углеводороды, Madrid-2019, TraPPE-UA, солевые растворы, галогениды, масштабирование зарядов, ионная адсорбция, TIP4P/2005, *н*-додекан

Финансирование. Работа по изучению растворов галогенидов выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00270-26-00). Исследование двухсолевого рассола NaCl–$CaCl_2$ выполнено при поддержке программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ (HSE-BR-2025-002).

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

Вклад авторов в публикацию. СОМ – концепция исследования, проведение расчетов, анализ данных и подготовка исходного текста рукописи; ПВВ – постановка задачи, научное руководство, обеспечение вычислительными ресурсами, проведение расчетов, анализ данных, редактирование и вычитка рукописи.

Благодарности. Исследование выполнено с использованием вычислительного кластера cHARISMa НИУ ВШЭ и вычислительного комплекса ОИВТ РАН.

Ссылка для цитирования: Смирнов О.М., Писарев В.В. Влияние солености на межфазное натяжение и структуру слоя между н-додеканом и солевыми растворами для модели Madrid-2019. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 6. С. 850–873.
https://doi.org/10.31857/S0023291226060075

© Смирнов О.М., Писарев В.В., 2026

DOI: 10.31857/S0023291226060075

Effect of Salinity on Interfacial Tension and the Structure of the Layer between *n*-Dodecane and Salt Solutions for the Madrid-2019 Model

O.M. Smirnov[1,*], V.V. Pisarev[2]

[1]*Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*
[2]*National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russian Federation*
**E-mail: smirnov.om@phystech.su*

Abstract. The nonpolarizable Madrid-2019 force field employs a scaled-charge approach to describe aqueous electrolyte solutions. Its applicability in combination with the TraPPE-UA potential was assessed for modeling the interfacial properties of alkane–aqueous electrolyte systems containing halide salts (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, KBr, $MgBr_2$, KI) at low and high molalities and a constant temperature of 293 K. A binary NaCl–$CaCl_2$ solution with a total molality of 2 mol/kg was investigated over the temperature range of 293–373 K. The calculations were performed using classical molecular dynamics at a pressure of 101 kPa. The models reproduce the linear dependence of the excess interfacial tension on chloride molality and show qualitative agreement with experimental data for chlorides containing monovalent cations. The concentration dependence of the ionic surface excess is in quantitative agreement with the thermodynamic estimate for KCl. For $CaCl_2$, the model reproduces nonlinearity of the concentration dependence of total ion adsorption well. Moderate discrepancies between calculated and experimental interfacial tensions are observed for the bromides (KBr and $MgBr_2$), whereas a substantial discrepancy is found for iodide (KI), possibly due to the underestimated adsorption of the polarizable Br^- and I^- ions. For the NaCl–$CaCl_2$ mixture, the contributions of the salts to the excess interfacial tension are found to be additive. The density profiles retain the features characteristic of the individual salt solutions and reveal no distinct mixing effect. The dependences of the excess interfacial tension on solution composition and temperature were determined.

Keywords: molecular dynamics method, interfacial tension, hydrocarbons, Madrid-2019, TraPPE-UA, salt solutions, halides, charge scaling, ion adsorption, TIP4P/2005, *n*-dodecane

Funding. Research on halide solutions was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State Assignment no. 075-00270-26-00). The study of the NaCl–$CaCl_2$ two-salt brine was supported by the HSE University Basic Research Program (HSE-BR-2025-002).

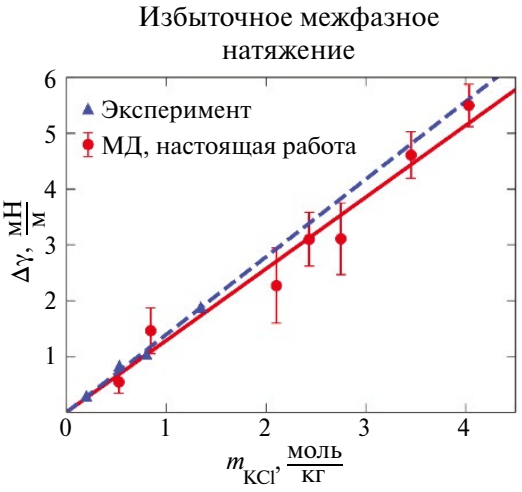
Conflict of interest. The authors declare that they have no conflict of interest.

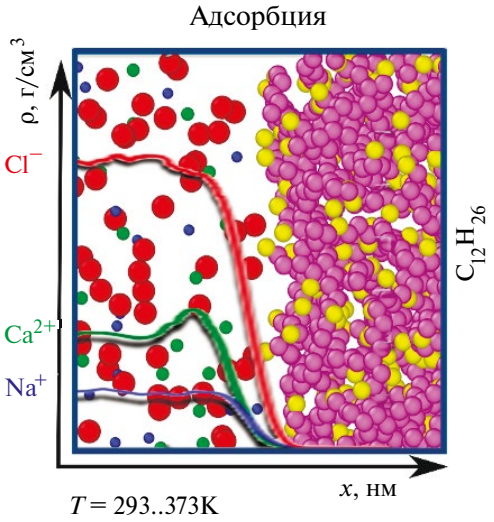
Authors' contributions. SOM – conceptualization, computational work, data analysis, and drafting the original manuscript; PVV – problem formulation, scientific supervision, provision of computational resources, computational work, data analysis, manuscript editing, and proofreading.

Acknowledgments. The study was carried out using the cHARISMa computing cluster at HSE University and at the computing facilities of JIHT RAS.

For Citation: Smirnov O.M., Pisarev V.V. Effect of Salinity on Interfacial Tension and the Structure of the Layer Between n-Dodecane and Salt Solutions for the Madrid-2019 Model. *Kolloidnyj zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(6):850–873. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226060075

© Smirnov O.M., Pisarev V.V., 2026





ВВЕДЕНИЕ

Водная фаза как компонент пластовых флюидов нефтегазоносных залежей и морская вода, используемая в третичных методах нефте- и газодобычи, представляют собой многокомпонентные солевые растворы. Важную роль в прогнозировании эффективности заводнения играет знание межфазных свойств границы водная фаза–углеводородная фаза. Солевой состав варьируется от одной системы к другой, что требует прогноза межфазных свойств растворов для широкого диапазона давлений, температур и составов. Всеобъемлющее теоретическое описание межфазных свойств до сих пор не выработано. В связи с этим методы компьютерного моделирования стали важным инструментом, открывшим новый путь для прогнозирования межфазных свойств реальных систем. Практическая значимость таких систем подтверждается экспериментальными исследованиями контакта нефти с водными интенсифицирующими жидкостями, где межфазные процессы определяют образование эмульсий и шлама [1], а также работами по моделированию свойств систем H_2O–углеводороды в условиях паротеплового воздействия на нефтегазоносный пласт [2]. При этом сложность термофизического описания проявляется уже для бинарных расслаивающихся систем вода–алкан [3].

Мощным методом моделирования является метод молекулярной динамики (МД), который, например, использовался для задач изучения физико-химических свойств межфазной поверхности, таких как исследование влияния поверхностно-активных добавок на подвижность углеводородной фазы в узких порах в присутствии воды [4] и процессов самоагрегации и солюбилизации в водных растворах, содержащих декан, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и соли [5].

Для моделирования солевых растворов требуется согласованное описание воды, ион-водных и ион-ионных взаимодействий. В качестве модели воды может быть выбрана одна из моделей с фиксированными зарядами, таких как SPC/E [6], TIP4P [7] и TIP4P/2005 [8], или одна из поляризуемых моделей, включая RPOL [9], SWM4-DP [10, 11] и BK3 [12]. Для описания солевых растворов чаще применяются более простые модели с фиксированными зарядами. Такой выбор обусловлен сложностью подбора параметров для поляризуемых моделей и многократным возрастанием вычислительной сложности расчетов при учете поляризации. Однако в начале 2010-х годов вышла серия научных работ, продемонстрировавших, что для неполяризуемых моделей воды традиционное описание диссоциированных солей с использованием целочисленных зарядов (±1 e, ±2 e и т. д.) приводит к ряду систематических ошибок, таких как существенное занижение коэффициента диффузии [13] и переоценка вязкости раствора [14, 15] при увеличении концентрации раствора, а также повышенное количество контактных ионных пар [16, 17] и более раннее образование скоплений ионов NaCl [18, 19].

Эти ограничения приводят к необходимости использования других подходов моделирования электролитов. Одним из них является использование первопринципных (*ab initio*) расчетов, что было продемонстрировано в работе Дина и др. [20]. Однако такие расчеты чрезвычайно затратны с вычислительной точки зрения. Другой возможный путь – введение поляризуемости, как показано в исследованиях Киша и Бараньяи [12, 21], и это направление, несомненно, продолжит активно развиваться. Хотя включение поляризуемости само по себе и не гарантирует хорошего описания растворимости, как было показано на примере поля Бараньяи [22], корректировка параметров может существенно улучшать предсказательную способность моделей [23]. Таким образом, можно ожидать, что первопринципные расчеты и поляризуемые модели будут активно развиваться и совершенствоваться в будущем.

Однако есть и более простой, вычислительно менее затратный подход, впервые предложенный Леонтьевым и Стучебрюховым [24, 25]: масштабирование ионных зарядов в водном растворе для эффективного учета вклада электронов в диэлектрическую проницаемость

воды, отсутствующего в неполяризуемых моделях. На основе этого подхода было разработано несколько моделей, среди которых особое внимание привлекает силовое поле Madrid-2019 [15], использующее коэффициент масштабирования 0.85. Оно было разработано Сероном, Абаскалем и Вегой для программного пакета GROMACS [26] и впоследствии расширено [27]. Данное поле включает набор параметров для большого числа ионов, встречающихся в морской воде и в биологических системах. Для описания воды используется неполяризуемая модель TIP4P/2005.

Моделирование систем с углеводородами предъявляет дополнительные требования к моделям ионов, поскольку, в отличие от систем воздух–вода, на границе раздела углеводород–вода важную роль играют дисперсионные взаимодействия, приводящие к сильной адсорбции высокополяризуемых ионов [28]. Так, совместив целочисленное представление ионов с моделями TIP4P/2005 и TraPPE-UA [29], Андервуд и Гринвелл сообщили о хорошем согласии избыточного межфазного натяжения между водным раствором хлорида натрия и *н*-деканом с экспериментальными данными только при концентрациях соли меньше 1.5 моль/кг, тогда как при более высоких концентрациях наблюдалось резкое завышение межфазного натяжения [30]. Для этой системы схожее значительное завышение было получено Ремесаль и др. [31]. Работы, использовавшие масштабированные ионные заряды, продемонстрировали многообещающие результаты не только для моделирования объемной фазы, но и для межфазной области, в том числе на границе с углеводородами. О близком к экспериментальным значениям линейном приросте межфазного натяжения по отношению к ионной концентрации и о хорошем описании образования ионного двойного слоя на границе раздела фаз сообщалось для сложной модели морской воды [32], для системы раствор хлорида натрия–пар [33] и для системы раствор хлорида натрия–метан [34]; при этом метан описывался беззарядовой эффективной частицей Леннард–Джонса.

В данной работе оценена применимость расширенного поля Madrid-2019 [27] для предсказания избыточного межфазного натяжения и структурных свойств границы между водными растворами галогенидов и *н*-додеканом в широком диапазоне моляльностей, а также проанализирована способность модели воспроизводить адсорбцию ионов и формирование ионного двойного слоя на межфазной границе. Полученные результаты позволяют оценить возможности и ограничения подхода масштабированных зарядов при моделировании межфазных свойств систем углеводород–солевой раствор.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

МД-моделирование проводилось в программном пакете LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [35]. В начальном состоянии создавалась расчетная ячейка со сторонами $L_x \times L_y \times L_z = 22 \times 3.9 \times 3.9$ нм, которая делилась на две части, соответствующие солевому раствору ($L_x = 13$ нм) и *н*-додекану ($L_x = 9$ нм), типичному представителю предельных углеводородов в нефти. Алкан описывается стандартной моделью TraPPE-UA, а солевой раствор – моделью воды TIP4P/2005 и параметрами для ионов Madrid-2019. Параметры моделей воды и *н*-додекана приведены в табл. S1 и S2.

$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{r}. \qquad (1)$$

Несвязанные частицы i и j взаимодействуют по потенциалу Леннард–Джонса; параметры ε_{ij} и σ_{ij} для ионов приведены в приложении (табл. S3). Для центров взаимодействия внутри одной молекулы ван-дер-ваальсовы и кулоновские взаимодействия вводятся только между атомами, разделенными четырьмя и более валентными связями [29]. Если не указывались иное, перекрестные параметры между центрами взаимодействий *н*-додекана, воды и ионов, рассчитывались по правилам смешения Лоренца–Бертло:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}; \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}. \qquad (2)$$

Во всех основных расчетах радиус обрезания потенциала Леннард–Джонса, а также радиус обрезания короткодействующей части кулоновского взаимодействия в методе PPPM (Particle–Particle Particle–Mesh, метод частиц–частиц/частиц–сетка) составляли 1.4 нм. Дальнодействующие электростатические взаимодействия рассчитывались методом PPPM с точностью $5 \cdot 10^{-5}$.

В узлах кубических решеток для начальной конфигурации располагались 3204 молекулы воды, 576 молекул *н*-додекана и число ионов, рассчитанное для заданной моляльности раствора. Частицам задавались случайные скорости с нормальным распределением, соответствующим температуре $T = 293$ K. Поступательное движение центра масс удалялось в процессе интегрирования. Использовались периодические граничные условия. Система моделировалась в изобарно-изотермическом ансамбле (NPT-ансамбле) в ячейке постоянного сечения и переменной длины в течение 0.7 нс с шагом моделирования в $\Delta t = 1$ фс для определения среднего размера равновесной ячейки при давлении $p = 101$ кПа. Равновесные размеры расчетных ячеек после NPT уравновешивания приведены в приложении на рис. S4. После этого размер системы фиксировался, и она моделировалась в каноническом ансамбле (NVT-ансамбле) в течение 5.5 нс. Температура и давление контролировались, соответственно, термостатом и баростатом Нозе–Гувера [36] с характерными временами установления температуры $\tau_T = 0.1$ пс и давления $\tau_p = 1$ пс. При этом среднеквадратичная флуктуация температуры составила 2.1 K.

Для систем с двухсолевым раствором $NaCl–CaCl_2$ использовалась отдельная равновесная расчетная ячейка, содержащая 396 молекул *н*-додекана и 4850 молекул воды. Ионы добавлялись путем случайного замещения молекул воды, причем их число определялось целевой суммарной моляльностью раствора 2 моль/кг

и заданным соотношением солей. Для каждой рассмотренной температуры T и соотношения солей в растворе выполнялось уже описанное моделирование в NPT-ансамбле для определения равновесного размера ячейки. Соответствующие значения приведены в приложении на рис. S4. Начальные конфигурации были независимыми. Дополнительно для устранения влияния случайной начальной расстановки ионов на локальное соотношение ионов солей в растворе эти системы дополнительно моделировались до 15 нс. Достижение равномерного распределения ионов в водной фазе расчетной ячейки контролировалось по профилям плотности компонентов системы.

Первые 0.5 нс траектории в NVT-ансамбле отбрасывались как участок дополнительного уравновешивания. Каждые 10^4 шагов выводились усредненные по 500 моментам времени компоненты тензора давления и профили плотности компонентов системы. Системы моделировались для пяти независимых траекторий. Для всех равновесных систем была проведена проверка эволюции среднего межфазного натяжения. Пример для одной из систем представлен на рис. 1. Как видно, после 2 нс разброс значений усредненного по траекториям межфазного натяжения не уменьшался. Как следствие, каждая траектория делилась на две равные части, после чего стандартная неопределенность среднего значения оценивалась по десяти величинам и отображалась в дальнейшем интервалами на графиках. Для индивидуальных траекторий характерное интегральное время автокорреляции межфазного натяжения составляло 5–9 пс, что существенно меньше длины анализируемых блоков.

Межфазное натяжение определяется как [37–39]:

$$\gamma = \frac{L_x}{2}\left(P_{xx} - \frac{P_{yy} + P_{zz}}{2} \right), \qquad (3)$$

где P_{xx}, P_{yy} и P_{zz} – средние диагональные значения компонентов тензора давлений в системе, рассчитанные в рамках механического подхода Ирвинга–Кирквуда [40], множитель 1/2 обусловлен наличием двух межфазных поверхностей в системе.

Обрезание потенциала взаимодействия оказывает значительное влияние на межфазные и поверхностные свойства [41, 42]. Однако для Madrid-2019 сообщалось, что разница между поверхностным натяжением солевого раствора и поверхностным натяжением чистой воды не зависит значимо от радиуса обрезания при условии, что он берется одинаковым для обеих систем [33, 34]. Для межфазного натяжения между солевым раствором/чистой водой и *н*-додеканом это свойство было дополнительно проверено: систему моделировали при радиусах обрезания r_c = 1.2, 1.4, 1.6 и 1.8 нм; полученные данные представлены на рис. 2. Поправки на дальнодействующую часть потенциала Леннард–Джонса не использовались. Наш вывод согласуется с предыдущими результатами: при радиусах обрезания больше 1.4 нм значимого влияния не наблюдается. Поэтому в основных расчетах использовался радиус обрезания 1.4 нм для взаимодействий

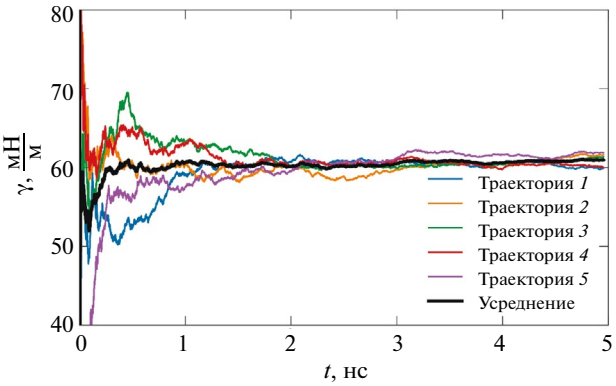


Рис. 1. Зависимость усредненного по времени межфазного натяжения от времени расчета для границы *н*-додекан–водный раствор KCl с моляльностью 3.45 моль/кг при T = 293 K. Цветными линиями показаны пять независимых траекторий, черной линией – среднее значение по траекториям

Fig. 1. Time dependence of the time-averaged interfacial tension for the *n*-dodecane–aqueous KCl solution interface at a KCl molality of 3.45 mol/kg and T = 293 K. Colored lines show five independent trajectories, and the black line shows their mean

Леннард–Джонса без поправок на его дальнодействующую часть и 1.4 нм для короткодействующей части кулоновского взаимодействия в методе PPPM.

В качестве проверки отсутствия эффектов конечного размера были рассчитаны значения межфазного натяжения $\gamma_{МД}$ для идентичных систем, различающихся размерами поперечного сечения. Результаты приведены в табл. 1. Разброс полученных значений $\gamma_{МД}$ оказался сопоставим с неопределенностями расчета. Таким образом, в пределах достигнутой точности не было выявлено заметного влияния конечного размера ячейки.

При моделировании собиралась информация о количестве и типе атомов вдоль оси x по слоям толщиной $5\cdot10^{-3}$ нм. Плотностные профили рассчитывались по этим слоям и затем усреднялись по времени, двум межфазным поверхностям и независимым траекториям. Компоненты водно-солевой и углеводородной фаз не смешиваются друг с другом, поэтому для определения плотностей объемных фаз профили аппроксимировались формулой:

$$\rho_i(x) = \frac{\rho_i^{bulk}}{2}\left[\tanh\left(\frac{x - x_1}{\Delta/2} \right) - \tanh\left(\frac{x - x_2}{\Delta/2} \right) \right], \qquad (4)$$

где ρ_i^{bulk} – плотность i-го компонента в объемной фазе, x_2 и x_1 – границы раздела фаз, а Δ – ширина раздела фаз. Влияние межфазной границы на это описание считалось несущественным из-за гораздо большей протяженности объемной фазы.

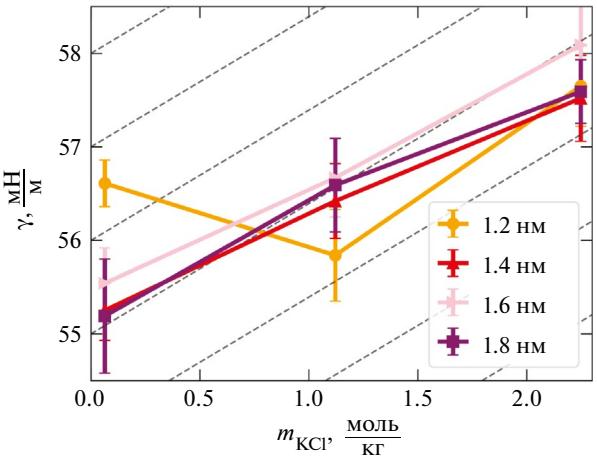


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения между *н*-додеканом и водным раствором KCl от моляльности раствора при радиусах обрезания потенциала взаимодействия r_c = 1.2, 1.4, 1.6 и 1.8 нм. Для сравнения наклонные серые линии показывают экспериментальную зависимость [43]

Fig. 2. Dependence of the interfacial tension between *n*-dodecane and an aqueous KCl solution on solution molality at cutoff radii r_c = 1.2, 1.4, 1.6 and 1.8 nm of the interaction potential. The sloped gray lines show the experimental dependence for comparison [43]

Поверхностный избыток *i*-го компонента водной фазы рассчитывался как:

$$\Gamma_i = \frac{1}{2L_y L_z N_A}\left[N_i - \rho_i^{bulk} \cdot V_w\right], \quad (5)$$

где N_i – общее число частиц *i*-го компонента в системе, N_A – число Авогадро, V_w – объем водной фазы, ρ_i^{bulk} – объемная числовая плотность, делитель 2 связан с наличием двух межфазных поверхностей в системе. Согласованность прямого определения поверхностного избытка по профилям плотности методом МД с его термодинамической оценкой по уравнению адсорбции Гиббса продемонстрирована в работах [44, 45].

Границы водно-солевой фазы вдоль оси *x* были выбраны так, чтобы поверхностный избыток молекул воды относительно них был равен нулю ($\Gamma_{H_2O} = 0$). Такой выбор соответствует эквимолярной разделяющей поверхности по воде, что позволяет исключить ее вклад в уравнение адсорбции Гиббса. Поскольку вода и *н*-додекан в модели не смешиваются, а ионы не переходят в углеводородную фазу, то химический потенциал масляной фазы можно принять постоянным.

Поверхностный избыток очень чувствителен к точности определения плотности объемной фазы, но благодаря учету ее электронейтральности, известной стехиометрии солей и линейности уравнения (5), становится возможным повысить устойчивость определения объемных плотностей из суммарных профилей. Так, для определения суммарного поверхностного избытка катионов аппроксимировался профиль, полученный суммированием молярных профилей катионов. В односолевых системах объемные плотности катионов и анионов определялись из аппроксимации суммарного профиля плотности ионов. В двухсолевых растворах объемная плотность ионов хлора рассчитывалась по зарядово-взвешенному суммарному профилю катионов. Объемные плотности ионов Na^+ и Ca^{2+} определялись независимыми аппроксимациями их индивидуальных профилей плотности.

При постоянных температуре и давлении изменение межфазного натяжения и адсорбция компонента связаны уравнением адсорбции Гиббса:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (6)$$

где μ_i – химический потенциал, Γ_i – адсорбция *i*-го компонента. Общее выражение для связи химического потенциала *i*-го компонента с его активностью a_i имеет вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (7)$$

Для раствора электролита отдельные ионы не являются независимыми термодинамическими компонентами. Изменение состава раствора происходит с сохранением стехиометрии и электронейтральности. Поэтому в уравнении Гиббса соль рассматривается как единый компонент. В этом случае химический потенциал электролита выражается через среднюю ионную активность электролита $a_\pm$, и уравнение для изменения межфазного натяжения принимает для электролита при постоянных температуре и давлении вид:

Таблица 1. Межфазное натяжение $\gamma_{МД}$ и суммарный поверхностный избыток $\Gamma_\pm$ водного раствора $CaCl_2$ моляльности 1.87 моль/кг на границе с *н*-додеканом при T = 293 K для различных размеров поперечного сечения моделируемой ячейки

Table 1. Interfacial tension $\gamma_{МД}$ and total surface excess $\Gamma_\pm$ of an aqueous $CaCl_2$ solution with a molality of 1.87 mol/kg at the water/*n*-dodecane interface at T = 293 K for different simulation-cell cross sections

$L_y \times L_z$, нм	3.9 × 3.9	4.4 × 4.4	4.9 × 4.9
$\gamma_{МД}$, мН/м	62.02 ± 0.67	62.79 ± 0.83	62.56 ± 0.40
$\Gamma_\pm$, мкмоль/м^2	−1.30 ± 0.03	−1.30 ± 0.05	−1.36 ± 0.04

$$\frac{d\gamma}{RT} = -\Gamma_{\pm} d\ln a_{\pm}, \quad (8)$$

где $\Gamma_{\pm} = \Gamma_{+} + \Gamma_{-}$ – суммарный ионный поверхностный избыток катионов (Γ_{+}) и анионов (Γ_{-}), средняя ионная активность электролита $a_{\pm}$ при фиксированной стехиометрии электролита пропорциональна: $\chi_{\pm} m$, где m – моляльность раствора, $\chi_{\pm}$ – средний ионный коэффициент активности. Для концентрированных растворов $\chi_{\pm}$ может существенно зависеть от моляльности. В качестве стандартного термодинамического описания таких растворов используется модель ионных взаимодействий Питцера, в которой коэффициенты активности рассчитываются с учетом параметров конкретной соли и температуры [46], хотя существуют и другие описания [47, 48]. Такие записи позволяют описывать концентрированные растворы, что особенно существенно для солей с двухвалентными катионами.

Таким образом, мы получаем для солевых растворов зависимость:

$$\Gamma_{\pm} = -\frac{1}{RT}\frac{m}{1+\left(\frac{\partial \ln(\chi_{\pm})}{\partial \ln(m)}\right)_{T,p}}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial m}\right)_{T,p}. \quad (9)$$

В приближении постоянного среднего ионного коэффициента активности это упрощается до:

$$\Gamma_{\pm} = -\frac{m}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial m}\right)_{T,p}. \quad (10)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В первую очередь мы рассмотрели растворы четырех хлоридов: солей с одновалентными катионами, NaCl и KCl, и солей с двухвалентными катионами, $MgCl_2$, $CaCl_2$. Хлоридные соли представляют собой один из наиболее изученных и широко используемых классов электролитов, регулярно встречающихся в природных водах, промышленных рассолах и технологических процессах нефтедобычи. Поэтому они представляют собой удобную тестовую систему для проверки подхода масштабированного заряда к описанию межфазных свойств на границе солевой раствор–углеводород. Дополнительно следует отметить, что именно хлорид натрия лег в основу рассматриваемого в данной работе поля Madrid-2019, с последующим его расширением на другие ионы.

Полученные зависимости избыточного межфазного натяжения от моляльности раствора для хлоридов представлены на рис. 3. Под избыточным межфазным натяжением понимается величина $\Delta\gamma = \gamma(m) - \gamma(0)$, где $\gamma(m)$ – межфазное натяжение системы с солевым раствором заданной моляльности, а $\gamma(0)$ – межфазное натяжение чистой воды с *н*-додеканом.

Для хлоридов калия и натрия результаты практически совпали с имеющимися экспериментальными данными, что подтверждает способность модели предсказывать величину натяжения как для слабосоленых, так и для насыщенных растворов. Кроме того, увеличение межфазного натяжения с моляльностью остается близким к линейному во всем диапазоне, включая область высоких концентраций растворов, что исследователям не удалось ранее пронаблюдать для поля CVFF (Consistent Valence Forcefield) [31]. Точность воспроизведения наклона зависимости также проявляется при сравнении с результатами Ваздара и др. для системы водный раствор NaCl–*н*-декан: при использовании моделей воды SPC/E и *н*-декана TraPPE-UA и масштабирования зарядов ионов с коэффициентом 0.75 авторы получили $\Delta\gamma = 0.0 \pm 0.9$ мН/м при концентрации NaCl 1 моль/кг [49], тогда как экспериментальный наклон для хлоридов составляет около 1.4 мН/м·(моль/кг)$^{-1}$ [43].

Что же касается хлоридов кальция и магния, для границы *н*-додекан–водный раствор соответствующие экспериментальные данные отсутствуют, поэтому достоверность расчетов можно оценить только косвенно. Лима и др. для системы *н*-гептан–водный раствор соли отмечали, что их результаты [50] близки к экспериментальным данным, полученным ранее для системы *н*-додекан–водный раствор [43], и предполагали, что влияние длины цепи *н*-алкана на избыточное межфазное натяжение не является определяющим фактором. Используя это предположение, мы получаем, что по силе влияния на $\Delta\gamma$ хлориды должны располагаться в ряду $CaCl_2 \geqslant MgCl_2 \gg NaCl$, как это наблюдали Лима и др.: оценочные коэффициенты наклона составляли $\Delta\gamma_{CaCl_2} \approx \Delta\gamma_{MgCl_2} = 3.4$ мН/м·(моль/кг)$^{-1}$ и $\Delta\gamma_{NaCl} = 1.0$ мН/м·(моль/кг)$^{-1}$ [50]. Это качественно совпадает с нашей системой, но может указывать на возможную недооценку концентрационного эффекта в расчете растворов двухвалентных ионов.

Кроме хлоридов были рассмотрены бромиды KBr и $MgBr_2$, а также иодид калия KI. Эти соли представляют интерес из-за большей электронной поляризуемости анионов Br^- и I^-. Для этих солей в модели наблюдаются существенные отклонения в зависимостях избыточного межфазного натяжения, приведенных на рис. 4.

Для KBr коэффициент наклона оказался на 17% меньше экспериментального значения. Для $MgBr_2$ модельная зависимость не имела существенно большего наклона, чем для KBr, но экспериментальные данные для $MgBr_2$ отсутствуют, что не позволяет проверить правильность результатов. Наконец, модели не удалось воспроизвести аномальное для галогенидов поведение иодида калия на границе с *н*-додеканом, для которого межфазное натяжение уменьшается с ростом моляльности раствора.

Все коэффициенты наклона зависимости избыточного межфазного натяжения от моляльности приведены в табл. 2 в сравнении с линейной экстраполяцией экспериментальных результатов.

Для ион-специфических эффектов часто обсуждают их соответствие прямому или обратному ряду Гофмейстера. В рассматриваемом случае увеличение расхождения между моделью и экспериментом при переходе от Cl^- к Br^- и I^- согласуется с ростом поляризуемости

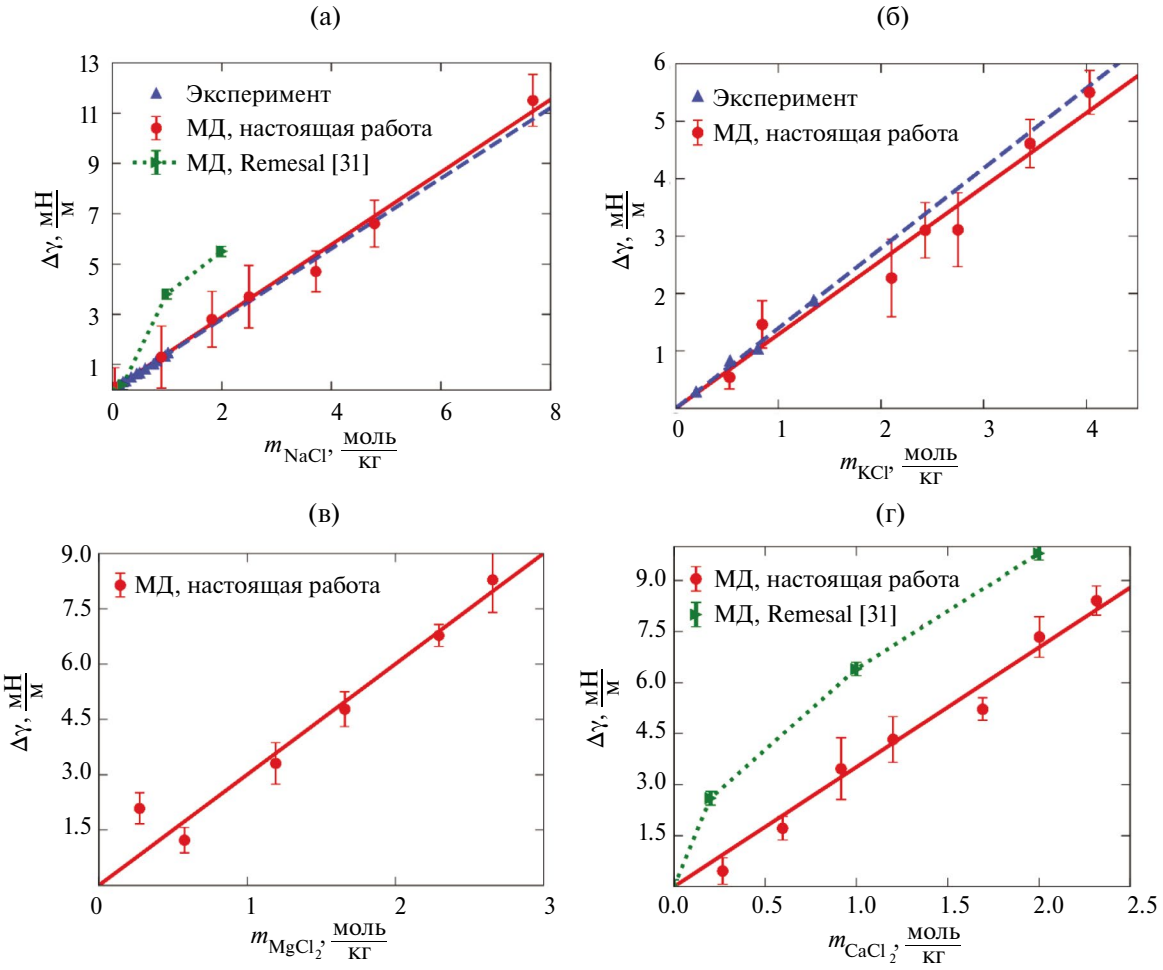


Рис. 3. Зависимости избыточного межфазного натяжения от моляльности раствора для хлоридов: (а) NaCl, (б) KCl, (в) $MgCl_2$ и (г) $CaCl_2$. Красным показаны результаты МД-расчетов настоящей работы и их линейные аппроксимации сплошными линиями. Для сравнения приведены экспериментальные данные [43] с линейной аппроксимацией синим пунктиром и МД-данными, полученными с использованием представления целочисленного заряда в рамках силового поля CVFF [31]

Fig. 3. Dependences of the excess interfacial tension on solution molality for the chlorides: (a) NaCl, (б) KCl, (в) $MgCl_2$, and (г) $CaCl_2$. Symbols show the MD results of the present work, and solid lines show their linear approximations. For comparison, experimental data [43] with linear approximation as a blue dashed line and MD data obtained using integer-charge ion representation within the CVFF force field [31] are shown

анионов. Рост ошибки при моделировании солей по типу их аниона видится прямым следствием недоучета адсорбции сильно поляризуемых ионов на границе раздела вода–углеводород и, как следствие, ее вклада в межфазное натяжение.

Показательно, что Барбоза и др. для системы *н*-гептан–солевой раствор, использовав методически более простой прием с масштабированием зарядов одновалентных ионов в рамках модели OPLS-AA до ±0.85 e без нового подбора параметров взаимодействий Леннард–Джонса, смогли качественно воспроизвести снижение межфазного натяжения для KI. Однако это сопровождалось заметным расхождением с экспериментом для NaCl. При этом оригинальный набор параметров OPLS-AA, напротив, хорошо описывал избыточное натяжение растворов NaCl, но не воспроизводил снижение натяжения для KI [51], что указывает на ограниченность одного лишь масштабирования зарядов.

Для анализа микроскопических причин расхождения результатов этой работы с экспериментом были рассмотрены пространственные распределения ионов в растворах. Массовые профили плотности для растворов KCl и KI приведены на рис. 5.

Экспериментальные исследования межфазных областей электролитов показывают, что концентрация ионов соли снижается в межфазной области [43, 52], вследствие чего образуется бессолевой слой. Несмотря на пространственную размытость профилей плотности,

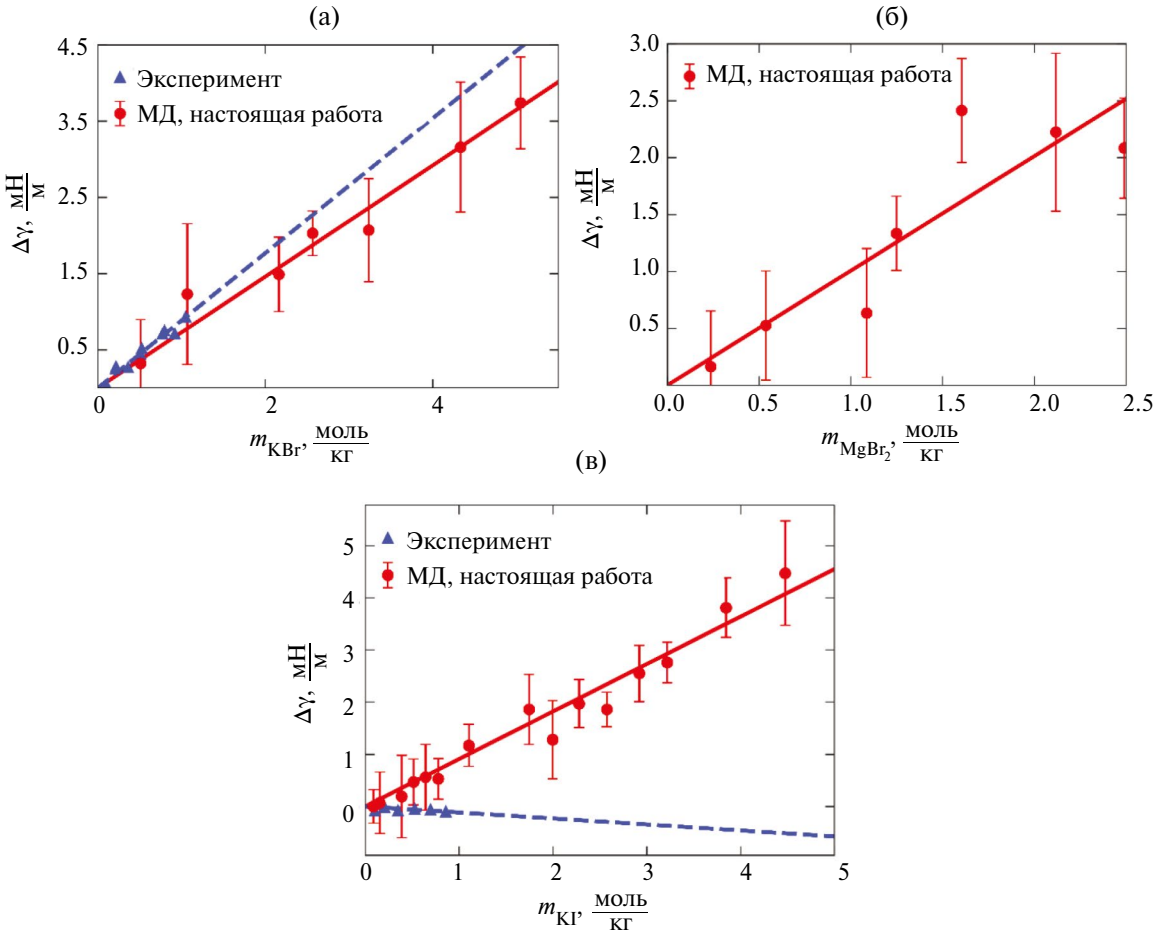


Рис. 4. Зависимости избыточного межфазного натяжения от моляльности раствора для: (а) KBr, (б) $MgBr_2$ и (в) KI. Красным показаны результаты МД-расчетов настоящей работы и их линейные аппроксимации сплошными линиями. Для сравнения синим представлены экспериментальные данные [43] с линейными аппроксимациями пунктиром

Fig. 4. Dependences of the excess interfacial tension on solution molality for (a) KBr, (б) $MgBr_2$, and (в) KI. Red symbols show the MD results of the present work, and their linear approximations are shown as solid lines. For comparison, blue shows the experimental data [43] with linear approximations as a dashed line

Таблица 2. Коэффициенты наклона k_{γ_i} зависимости избыточного межфазного натяжения от моляльности раствора m_i при температуре $T = 293$ K

Table 2. Slope coefficients k_{γ_i} of the dependence of excess interfacial tension on solution molality m_i at a temperature of $T = 293$ K

Соль	Диапазон $m_{эксп}$, моль/кг	$k_{\gamma_эксп}, \frac{\text{мН}}{\text{м}}\left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}}\right)^{-1}$	Диапазон $m_{МД}$, моль/кг	$k_{\gamma_МД}, \frac{\text{мН}}{\text{м}}\left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}}\right)^{-1}$
NaCl	0.10–1.02	1.40 ± 0.01 [43]	0.05–7.68	1.44 ± 0.03
KCl	0.20–1.35	1.39 ± 0.01 [43]	0.52–4.03	1.29 ± 0.05
$MgCl_2$	0.0–1.0	~ 3.4 (*н*-гептан) [50]	0.27–2.66	3.00 ± 0.16
$CaCl_2$	0.0–1.0	~ 3.4 (*н*-гептан) [50]	0.27–2.32	3.52 ± 0.11
KBr	0.11–1.05	0.88 ± 0.01 [43]	0.51–5.05	0.73 ± 0.03
$MgBr_2$	–	–	0.24–2.49	1.01 ± 0.10
KI	0.10–0.86	–0.11 ± 0.01 [43]	0.09–4.48	0.94 ± 0.03

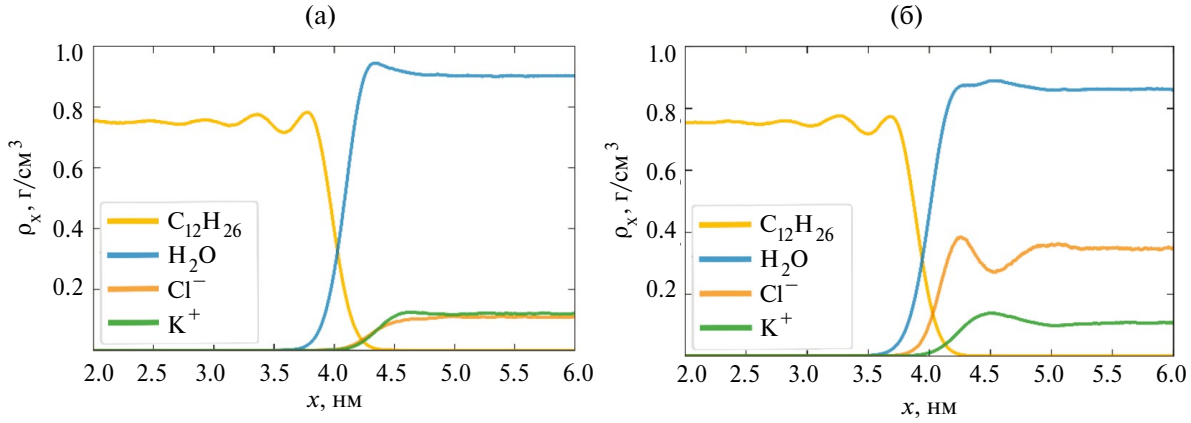


Рис. 5. Профили массовой плотности в системе *н*-додекан–водный раствор ρ_x при $T = 293$ K: (а) раствор KCl при моляльности 3.45 моль/кг и (б) раствор KI при моляльности 3.22 моль/кг

Fig. 5. Mass density profiles of the *n*-dodecane-aqueous solution system ρ_x at $T = 293$ K for (a) KCl solution at 3.45 mol/kg and (б) KI solution at 3.22 mol/kg

обусловленную тепловыми флуктуациями межфазной границы, в расчетах этот эффект резкого уменьшения концентрации ионов вблизи границы раздела фаз воспроизводится для всех рассмотренных растворенных солей.

При этом, как видно, профиль плотности раствора KI имеет более сложную форму: со стороны водной фазы наблюдается локальное увеличение концентрации I^- в непосредственной близости к межфазной области, приводящее к немонотонному распределению и формированию двойного электрического слоя. Такое поведение согласуется с ранее обсуждавшейся межфазной активностью иодида на границе солевой раствор–воздух [53]. Для границы солевой раствор–*н*-алкан близкая картина была также получена в работах Ваздара и др. [49] и Барбозы и др. [51], где использовались модели с масштабированными зарядами ионов. В первой работе рассматривалась система без ПАВ, а во второй – системы как без ПАВ, так и в присутствии неионных ПАВ. Они подтверждают качественную тенденцию к накоплению I^- вблизи межфазной области, хотя количественная выраженность эффекта зависит от выбранного силового поля и коэффициента масштабирования зарядов.

Для системы с *н*-додеканом экспериментальные данные о пространственном распределении и величине адсорбции отдельных ионов отсутствуют, поэтому для объяснения полученных профилей мы обращаемся к аналитической работе дос Сантоса и Левина [28]. Они связывают различное по солям поведение избыточного межфазного натяжения электролит–*н*-додекан с тем, что космотропные анионы, такие как Cl^-, остаются гидратированными вблизи границы раздела Гиббса, в то время как более хаотропные анионы Br^- и I^- теряют свою гидратационную оболочку и адсорбируются у межфазной границы за счет своей высокой поляризуемости и дисперсионного взаимодействия с углеводородной фазой. При этом для границы вода–углеводород дисперсионные силы играют более существенную роль, чем для границы солевой раствор–воздух. На рис. 6 показаны полученные нами профили плотности ионов вблизи границы раздела фаз и аналитически предсказанные профили из работы [28]. На оси абсцисс отложено $x_G = x - x_2$ – расстояние между текущей координатой x и положением второй эквимолекулярной по воде поверхности Гиббса x_2.

Следует учитывать, что аналитическая модель дос Сантоса и Левина использует ряд допущений, самым значимым из которых видится фиксированное положение границы раздела, и, как следствие, резкий переход между водой и *н*-додеканом. Несмотря на это, различия в распределении Br и I^- между МД-расчетом и аналитической моделью остаются существенными. В расчетах наблюдается лишь частичное накопление тяжелых галогенид-ионов, тогда как аналитическая модель предсказывает более выраженную адсорбцию с формированием слоя толщиной в несколько ангстремов, обогащенного Br^- и I^- и обедненного катионами. Но при этом профили катионов K^+ в растворах солей KCl, KBr и KI оказываются близки к аналитическому предсказанию.

Косвенно с аналитической картиной согласуются профили плотности, полученные в работе Ваздара и др. [49] для границы солевой раствор–*н*-декан. Авторами работы для более тяжелых галогенидов наблюдалось усиление склонности анионов к накоплению в межфазной области, что проявлялось в формировании локальных максимумов концентрации вблизи границы раздела. Однако количественная выраженность эффекта, вероятно, у них переоценена, поскольку расчетное избыточное натяжение у них оказывается занижено в сравнении с экспериментом.

Это демонстрирует, что правильное описание адсорбции сильно поляризуемых анионов, особенно анионов йода, может быть ключом к устранению расхождения между рассчитанными и экспериментальными

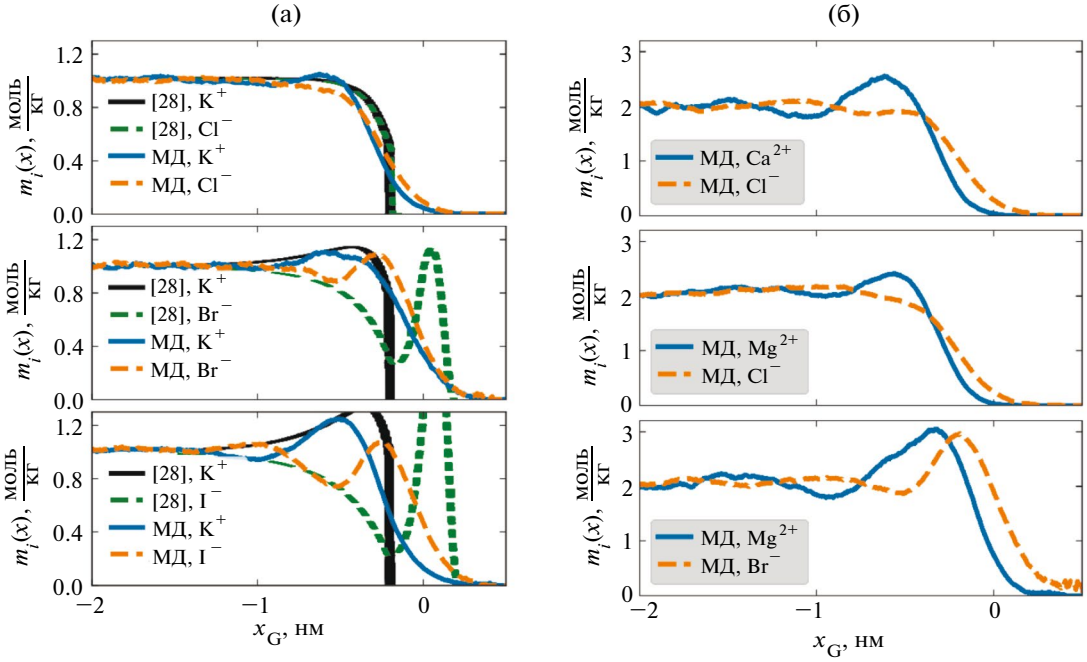


Рис. 6. Профили локальной моляльности ионов вблизи границы солевой раствор–*н*-додекан в зависимости от расстояния x_G до эквимолекулярной поверхности Гиббса по воде: (а) соли одновалентных катионов при моляльности 1 моль/кг; (б) соли двухвалентных катионов при моляльности 2 моль/кг, для которых значения профилей Cl^- и Br^- разделены на два для удобства представления. Для сравнения приведены аналитические профили дос Сантоса и Левина [28]

Fig. 6. Local molality profiles of the ions near the brine–*n*-dodecane interface as functions of the distance x_G from the water equimolar Gibbs dividing surface: (a) salts with monovalent cations at a molality of 1 mol/kg and (б) salts with divalent cations at a molality of 2 mol/kg, with the Cl^- and Br^- profile values divided by two for clarity. Analytical profiles from dos Santos and Levin [28] are shown for comparison

зависимостями избыточного межфазного натяжения, и подчеркивает разницу между воспроизводимостью объемных свойств, на которые традиционно делается упор при разработке новых моделей, и воспроизводимостью межфазных свойств. Вероятно, эффекты поляризации можно учесть путем оптимизации Леннард–Джонсовского взаимодействия ион-углеводород, как это сделано в работах [54, 55] для адсорбции ионов на графене. В настоящей работе при исследовании моделей мы полагались на простые правила смешения, поскольку интерес состоял в определении предсказательных способностей модели.

Для хлоридов двухвалентных катионов качественно сходный характер распределения ранее наблюдался Бадизадом и др. [56] для раствора $CaCl_2$ на границе водный раствор–толуол/*н*-гептан при использовании модели ионов целочисленного заряда и модели воды SPC/E. Как и в настоящей работе, профиль Ca^{2+} демонстрировал локальное повышение плотности вблизи межфазной области, тогда как распределение Cl^- оставалось более монотонным, без явного пика. Таким образом, подобная перестройка ионных профилей уже встречалась в МД-работах. Однако у Бадизада и др. не было приведено сопоставление зависимости избыточного межфазного натяжения от концентрации раствора $CaCl_2$ с экспериментом, поэтому эти данные можно рассматривать только как качественную аналогию, а не как подтверждение правильности распределения.

Дополнительно рассмотрим зависимости ионного поверхностного избытка от моляльности для растворов KCl и $CaCl_2$ для сопоставления адсорбции, рассчитанной методом МД, с термодинамической оценкой, основанной на экспериментальных значениях активности. При этом проверка внутренней термодинамической согласованности используемого силового поля остается задачей отдельного исследования. В рамках классического представления логарифм среднего ионного коэффициента активности описывается уравнением Дебая–Хюккеля для твердых сфер:

$$\ln(\chi_\pm) = -\frac{|z_+ z_-| A_m \sqrt{I_m}}{1 + B_m s \sqrt{I_m}}, \qquad (11)$$

где $I_m = \frac{1}{2}\left(m_{Ca^{2+}} z_+^2 + m_{Cl^-} z_-^2\right)$ – ионная сила раствора, z_+ и z_- – зарядовые числа ионов, A_m и B_m – константы Дебая–Хюккеля, s – диаметр твердой сферы. Для $CaCl_2$ $I_m = 3m$. Но в прикладных задачах описательной способности этого выражения зачастую недостаточно, и к нему добавляются дополнительные

полиномиальные члены. Так, Стэплз и Натталл для описания экспериментального среднего ионного коэффициента активности водного раствора $CaCl_2$ во всем диапазоне моляльностей при $T = 298.15$ K предложили корреляцию [47]:

$$\ln(\chi_{\pm}) = -\frac{|z_+ z_-| A_m \sqrt{I_m}}{1 + B\sqrt{I_m}} + Cm + Dm^2 + Em^3 + Fm^4 + Gm^5 + Hm^6 + Im^7, \quad (12)$$

где B, C, ... I – эмпирические параметры приближения. Поскольку температура моделирования составляла 293 K, корреляция использовалась как приближенная оценка. Сравнение зависимостей, рассчитанных в разных приближениях, с данными моделирования представлено на рис. 7.

Рассчитанные значения суммарного ионного поверхностного избытка KCl с высокой точностью описываются линейной зависимостью, соответствующей постоянному среднему ионному коэффициенту активности. Это указывает на слабое влияние концентрационной производной $\chi_{\pm}$ на величину $\Gamma_{\pm}$. Такой характер зависимости согласуется с экспериментальными данными Хеймера и У [48], согласно которым средний ионный коэффициент активности KCl при $T = 298.15$ K слабо изменяется при моляльностях от 1 до 4 моль/кг.

В сравнении, для $CaCl_2$ рассчитанные значения суммарного ионного поверхностного избытка отклоняются от зависимостей, соответствующих постоянному коэффициенту активности раствора и приближению Дебая–Хюккеля для твердых сфер. При этом они хорошо согласуются на рассмотренном диапазоне моляльностей с оценочными значениями, рассчитанными по экспериментальным коэффициентам активности [47]. Похоже, что модель будет завышать величину поверхностного избытка $\Gamma_{\pm}$ при моляльностях $m > 2.5$ моль/кг. В то же время она занижает $\Gamma_{\pm}$ при $m < 1.5$ моль/кг. Поскольку в этой области зависимость $\Gamma_{\pm}(m)$ близка к линейной, то это может вновь указывать на недооценку избыточного межфазного натяжения с моляльностью раствора, согласуясь с предшествующим сравнением поведения рассолов $CaCl_2$ и $MgCl_2$ на границе с *н*-гептаном. Другой потенциальной причиной занижения поверхностного избытка могло выступать завышение производной логарифма среднего ионного коэффициента активности $\chi_{\pm}$ по моляльности m, что видно по уравнению (9). Но это видится менее вероятным, поскольку ранее Барон и Панагиотопулос получили, что для простого водного раствора NaCl силовое поле Madrid-2019 недооценивает логарифм среднего ионного коэффициента активности $\chi_{\pm}$ [57]. Эти предположения тем не менее требуют отдельных проверок.

Наблюдаемое небольшое расхождение в молекулярной модели взаимосвязи между межфазным натяжением и адсорбцией, которая следует из экспериментальных данных для раствора $CaCl_2$, не является неожиданным. Параметры силового поля подбираются по ограниченному набору свойств и не способны с одинаковой точностью описывать все термодинамические и межфазные характеристики. Установить непосредственную причину расхождения невозможно без отдельных уточняющих расчетов, в том числе расчета коэффициента активности $CaCl_2$ для используемой

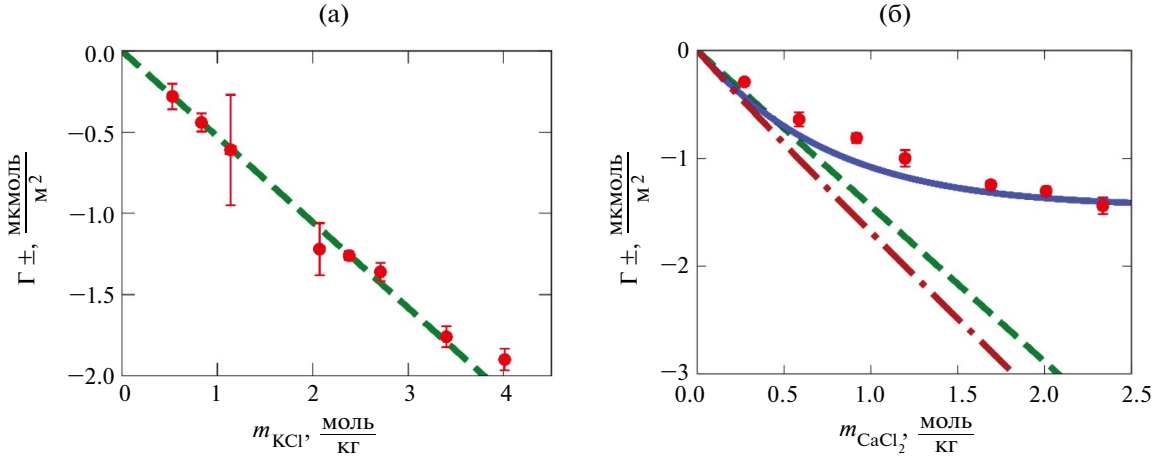


Рис. 7. Зависимости суммарного ионного поверхностного избытка от моляльности водных растворов: (а) KCl и (б) $CaCl_2$ при $T = 293$ K. Оранжевые точки соответствуют данным прямого расчета МД. Зеленый пунктир – оценке по уравнению (10), синяя линия – оценке по уравнениям (9) и (12) с использованием коэффициентов активности из работы [47], коричневый штрихпунктир – оценке по уравнению (9) и представлению ионов по Дебаю–Хюккелю (11)

Fig. 7. Dependences of the total ionic surface excess on molality for aqueous solutions of (a) KCl and (б) $CaCl_2$ at $T = 293$ K. The orange dots represent direct MD calculations. The green dashed line shows the estimate from Eq. (10), the blue line shows the estimate from Eqs. (9) and (12) using activity coefficients from Ref. [47], and the brown dash-dotted line shows the estimate from Eq. (9) using the Debye–Hückel ion representation, Eq. (11)

модели. Однако полученный результат выглядит перспективным, оставляя возможность для дальнейшего уточнения описания межфазных эффектов.

Наконец, были рассмотрены системы с двухсолевым раствором NaCl и $CaCl_2$. Реальные пластовые и морские воды являются многокомпонентными системами, зачастую со значительными концентрациями сразу нескольких солей. Поэтому интерес представляет изучение эффектов состава раствора и взаимного влияния разнородных солей на межфазные свойства системы.

Аггелопулос и др. в своей работе по межфазному натяжению между CO_2 и солевыми растворами NaCl и $CaCl_2$ отмечали, что при наличии нескольких солей в рассоле их вклады в значение натяжения складываются [58]. В настоящей работе для солевого раствора суммарной моляльности 2 моль/кг были рассчитаны зависимости избыточного межфазного натяжения и адсорбции отдельных компонентов от состава раствора. Полученные данные представлены на рис. 8.

В пределах статистической погрешности полученная зависимость избыточного межфазного натяжения от доли NaCl близка к линейной, а значит, вклады солей складываются. Аналогичная тенденция наблюдается и в рассчитанных зависимостях адсорбции компонентов, прямо пропорциональных их концентрации в растворе. Однако анализ локальной структуры межфазной области показывает, что микроскопическое распределение ионов может не сводиться к простой суперпозиции профилей индивидуальных солей.

Как видно из профилей плотности на рис. 9, в смешанном растворе, как и для индивидуального раствора $CaCl_2$, наблюдается схожее немонотонное распределение с образованием слоя повышенной концентрации катионов у межфазной области. Хотя изначально образование данного слоя было связано с повышением концентраций катионов Ca^{2+} и Na^+, накопление Na^+ оказалось проявлением исходной неравновесности системы. При достаточном времени моделирования избыток катионов в данном слое формируется за счет ионов Ca^{2+}, которые постепенно занимают этот слой.

Таким образом, в смешанном растворе сохраняются основные особенности межфазного распределения катионов, выявленные для индивидуальных растворов. Совместное присутствие солей не приводит к появлению нового качественного механизма межфазной перестройки.

В заключение были рассмотрены температурные зависимости избыточного межфазного натяжения и поверхностного избытка катионов Γ_+ для бинарных растворов NaCl–$CaCl_2$ с различными соотношениями солей и адсорбции катионов Na^+ и Ca^{2+}. Полученные результаты представлены на рис. 10.

В исследованном температурном диапазоне статистически значимой в пределах достигнутой точности зависимости избыточного межфазного натяжения от температуры обнаружено не было. Абсолютная величина суммарной адсорбции катионов хоть и уменьшается с температурой, меняется незначительно на рассмотренном диапазоне, не обладая достаточной статистической значимостью. Изменения избыточного межфазного натяжения для рассмотренных соотношений NaCl и $CaCl_2$ оказались сопоставимы со статистической неопределенностью и существенно меньше различий, обусловленных изменением солевого состава.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе проведена оценка методом МД-моделирования межфазного натяжения на границе *н*-додекан–солевой раствор с высокой концентрацией солей. Для описания фаз взяты жесткая модель воды TIP4P/2005, огрубленная модель TraPPE-UA для

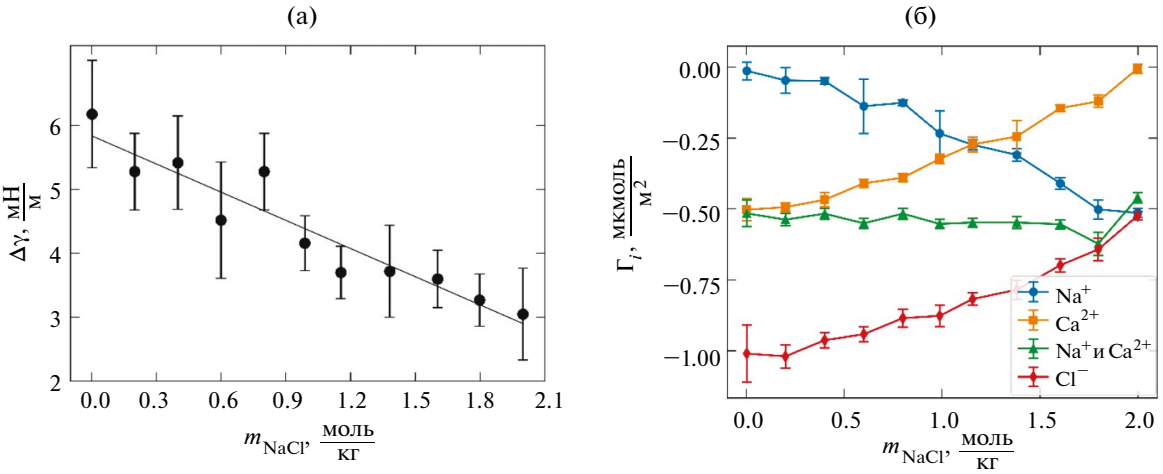


Рис. 8. Зависимости: (а) избыточного межфазного натяжения и (б) поверхностного избытка компонентов Γ_i от моляльности NaCl в двухсолевом растворе NaCl–$CaCl_2$ постоянной суммарной моляльности 2 моль/кг при $T = 293$ K

Fig. 8. Dependences of (a) excess interfacial tension and (б) surface excess of components Γ_i on NaCl molality in a binary NaCl–$CaCl_2$ solution at a fixed total molality of 2 mol/kg at $T = 293$ K

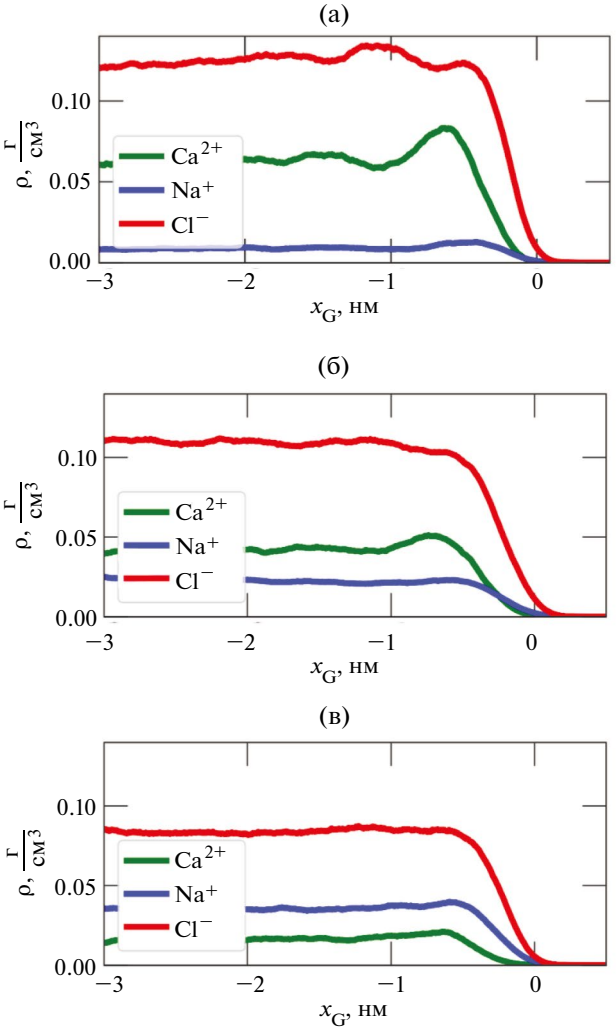


Рис. 9. Профили плотности вблизи межфазной границы в системе *н*-додекан–солевой раствор при температуре $T = 293$ K и соотношениях солей NaCl:$CaCl_2$: (а) 1:1, (б) 1:4, (в) 4:1

Fig. 9. Density profiles near the interface in the *n*-dodecane–aqueous salt solution system at $T = 293$ K for NaCl:$CaCl_2$ salt ratios of (а) 1:1, (б) 1:4, and (в) 4:1

углеводорода и модель Madrid-2019 для ионов. Полученные результаты показывают, что данные модели хорошо воспроизводят концентрационную зависимость избыточного межфазного натяжения $\gamma(m)$ для растворов NaCl и KCl, количественно и качественно согласуясь с экспериментом. Для $MgCl_2$ и $CaCl_2$ рассчитанные значения демонстрируют ожидаемое более сильное влияние двухвалентных хлоридов на межфазное натяжение по сравнению с одновалентными хлоридами, однако из-за отсутствия прямых экспериментальных данных для системы водный раствор–*н*-додекан их проверка остается косвенной. Для KCl концентрационная зависимость суммарного ионного поверхностного избытка количественно согласуется с термодинамической оценкой и приближением постоянного среднего ионного коэффициента активности, тогда как для $CaCl_2$ модель хорошо воспроизводит концентрационную зависимость поверхностного избытка на исследованном диапазоне моляльностей, занижая величину избытка при моляльностях раствора менее 1.5 моль/кг, в сравнении с оценкой, основанной на экспериментальном коэффициенте активности.

Для солей с более поляризуемыми анионами выявлены существенные ограничения рассматриваемого неполяризуемого подхода. Для KBr модель занижает экспериментальный наклон зависимости $\gamma(m)$, а для KI не воспроизводит качественный характер экспериментального поведения: вместо уменьшения межфазного натяжения с ростом моляльности раствора расчет предсказывает положительный наклон. Анализ профилей плотности показывает, что модель воспроизводит лишь частичное межфазное накопление Br^- и I^-, но недооценивает выраженность адсорбции тяжелых галогенид-ионов на границе вода–углеводород. Полученные результаты указывают на необходимость дальнейшей проверки влияния электронной поляризации ионов и других вторичных потенциальных источников ошибки, вроде описания дисперсионного притяжения высокополяризуемых анионов к углеводородной фазе.

Для бинарного раствора NaCl–$CaCl_2$ при суммарной моляльности 2 моль/кг установлено, что зависимость избыточного межфазного натяжения от соотношения солей в пределах статистической неопределенности близка к линейной. Это указывает на то, что вклады NaCl и $CaCl_2$ в γ складываются. Профили плотности смешанного раствора сохраняют особенности, характерные для индивидуальных растворов, и не выявляют отдельного структурного эффекта смешения солей.

Температурные зависимости, рассчитанные для бинарных растворов NaCl–$CaCl_2$ в диапазоне 293–373 K, не выявили статистически значимого влияния температуры на избыточное межфазное натяжение в пределах достигнутой точности. Для рассмотренных систем основным фактором, определяющим избыточное межфазное натяжение, являлся состав раствора, тогда как температурный вклад в исследованном диапазоне оставался второстепенным.

Таким образом, силовое поле Madrid-2019 в сочетании с TraPPE-UA воспроизводит межфазное натяжение растворов одновалентных хлоридов (NaCl, KCl) и качественно передает более сильное влияние двухвалентных хлоридов, однако его переносимость на другие межфазные термодинамические свойства ограничена. Для систем, содержащих тяжелые и высокополяризуемые галогенид-ионы, особенно I^-, применимость модели также ограничена. Получение однозначного вывода о возможности описания таких систем без привлечения поляризуемых моделей является интересным направлением для дальнейших научных работ. Так, например, возможна попытка эмпирического подбора специальных наборов параметров, явно ориентированных на воспроизведение межфазной адсорбции и дисперсионных взаимодействий модельных ионов с углеводородной фазой.

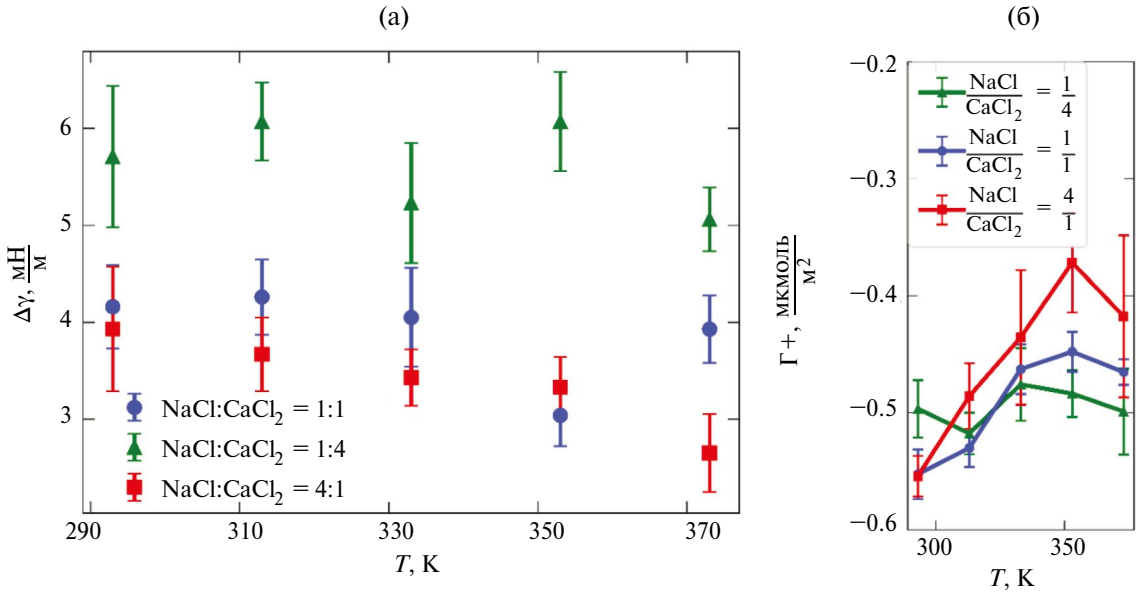


Рис. 10. Температурные зависимости: (а) избыточного межфазного натяжения Δγ и (б) поверхностного избытка катионов Γ+ для системы *н*-додекан–раствор NaCl–$CaCl_2$ постоянной суммарной моляльности 2 моль/кг при соотношениях солей NaCl:$CaCl_2$ равных 1:4, 1:1 и 4:1

Fig. 10. Temperature dependences of (a) the excess interfacial tension Δγ and (б) surface excess of cations Γ+ for the *n*-dodecane–aqueous NaCl–$CaCl_2$ solution system at a constant total molality of 2 mol/kg and NaCl:$CaCl_2$ salt ratios of 1:4, 1:1, and 4:1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юнусов Т.И., Давлетшина Л.Ф. Исследование межфазных процессов между нефтью и интенсифицирующими жидкостями в разных условиях контакта. *Коллоидный журнал*. 2025. Т. 87. № 3. С. 261–274. https://doi.org/10.7868/S3034543X25030082
2. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Османова Б.К. Моделирование объемных свойств нефтей в условиях разработки их месторождений методом закачки водяного пара в пласт. *Вестник Объединенного института высоких температур*. 2025. Т. 19. № 3. С. 12–18.
3. Мирская В.А., Ибавов Н.В., Назаревич Д.А. Фазовые равновесия и критические свойства системы $[xH_2O + (1 - x)C_7H_{16}]$, $x = 0.355$ мол. долей. *Теплофизика высоких температур*. 2021. Т. 59. № 2. С. 178–182. https://doi.org/10.31857/S0040364421020083
4. Копаничук И.В., Вишняков А.М., Сизова А.А. и др. Влияние поверхностно-активных веществ на подвижность углеводорода в узких порах в присутствии воды. *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84. № 4. С. 488–496. https://doi.org/10.31857/S0023291222040139
5. Волков Н.А., Ерошкин Ю.А., Щекин А.К. и др. Молекулярная динамика солюбилизации декана и диффузии агрегатов из молекул ПАВ и декана в водных растворах. *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 4. С. 382–393. https://doi.org/10.31857/S0023291221040157
6. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem*. 1987. Vol. 91. no. 24. Pp. 6269–6271. https://doi.org/10.1021/j100308a038
7. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys*. 1983. Vol. 79. no. 2. Pp. 926–935. https://doi.org/10.1063/1.445869
8. Abascal J.L.F., Vega C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys*. 2005. Vol. 123. no. 23. P. 234505. https://doi.org/10.1063/1.2121687
9. Dang L.X. The nonadditive intermolecular potential for water revised. *J. Chem. Phys*. 1992. Vol. 97. no. 4. Pp. 2659–2660. https://doi.org/10.1063/1.463054

10. Lamoureux G., MacKerell A.D. Jr, Roux B. A simple polarizable model of water based on classical Drude oscillators. *J. Chem. Phys*. 2003. Vol. 119. no. 10. Pp. 5185–5197. https://doi.org/10.1063/1.1598191
11. Lamoureux G., Harder E., Vorobyov I.V. et al. A polarizable model of water for molecular dynamics simulations of biomolecules. *Chem. Phys. Lett*. 2006. Vol. 418. nos. 1–3. Pp. 245–249. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.135
12. Kiss P.T., Baranyai A. A systematic development of a polarizable potential of water. *J. Chem. Phys*. 2013. Vol. 138. no. 20. P. 204507. https://doi.org/10.1063/1.4807600
13. Jun Soo Kim, Zhe Wu, Morrow A.R. et al. Self-diffusion and viscosity in electrolyte solutions. *J. Phys. Chem. B*. 2012. Vol. 116. no. 39. Pp. 12007–12013. https://doi.org/10.1021/jp306847t
14. Shuwen Yue, Panagiotopoulos A.Z. Dynamic properties of aqueous electrolyte solutions from non-polarisable, polarisable, and scaled-charge models. *Mol. Phys*. 2019. Vol. 117. nos. 23–24. Pp. 3538–3549. https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1645901
15. Zeron I.M., Abascal J.L.F., Vega C. A force field of Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, and SO_4^{2-} in aqueous solution based on the TIP4P/2005 water model and scaled charges for the ions. *J. Chem. Phys*. 2019. Vol. 151. no. 13. P. 134504. https://doi.org/10.1063/1.5121392
16. van der Vegt N.F.A., Haldrup K., Roke S. et al. Water-mediated ion pairing: occurrence and relevance. *Chem. Rev*. 2016. Vol. 116. no. 13. Pp. 7626–7641. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00742
17. Yao Y., Kanai Y. Free energy profile of NaCl in water: First-principles molecular dynamics with SCAN and ωB97X-V exchange–correlation functionals. *J. Chem. Theory Comput*. 2018. Vol. 14. no. 2. Pp. 884–893. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00846
18. Giri A.K., Spohr E. Cluster formation of NaCl in bulk solutions: Arithmetic vs. geometric combination rules. *J. Mol. Liq*. 2017. Vol. 228. Pp. 63–70. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.089
19. Mester Z., Panagiotopoulos A.Z. Mean ionic activity coefficients in aqueous NaCl solutions from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys*. 2015. Vol. 142. P. 044507. https://doi.org/10.1063/1.4906320
20. Yun Ding, Hassanali A.A., Parrinello M. Anomalous water diffusion in salt solutions. *Proc. Natl. Acad. Sci*. 2014. Vol. 111. no. 9. Pp. 3310–3315. https://doi.org/10.1073/pnas.1400675111
21. Kiss P.T., Baranyai A. A new polarizable force field for alkali and halide ions. *J. Chem. Phys*. 2014. Vol. 141. no. 11. P. 114501. https://doi.org/10.1063/1.4895129
22. Hao Jiang, Mester Z., Moultos O.A. et al. Thermodynamic and transport properties of H_2O + NaCl from polarizable force fields. *J. Chem. Theory Comput*. 2015. Vol. 11. no. 8. Pp. 3802–3810. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00421
23. Kolafa J. Solubility of NaCl in water and its melting point by molecular dynamics in the slab geometry and a new BK3-compatible force field. *J. Chem. Phys*. 2016. Vol. 145. no. 20. P. 204509. https://doi.org/10.1063/1.4968045
24. Leontyev I.V., Stuchebrukhov A.A. Electronic continuum model for molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys*. 2009. Vol. 130. no. 8. P. 085102. https://doi.org/10.1063/1.3060164
25. Leontyev I.V., Stuchebrukhov A.A. Electronic polarizability and the effective pair potentials of water. *J. Chem. Theory Comput*. 2010. Vol. 6. no. 10. Pp. 3153–3161. https://doi.org/10.1021/ct1002048
26. Hess B., Kutzner C., van der Spoel D. et al. GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J. Chem. Theory Comput*. 2008. Vol. 4. no. 3. Pp. 435–447. https://doi.org/10.1021/ct700301q
27. Blazquez S., Conde M.M., Abascal J.L.F. et al. The Madrid-2019 force field for electrolytes in water using TIP4P/2005 and scaled charges: extension to the ions F^-, Br^-, I^-, Rb^+, and Cs^+. *J. Chem. Phys*. 2022. Vol. 156. no. 4. P. 044505. https://doi.org/10.1063/5.0077716
28. dos Santos A.P., Levin Y. Ions at the water–oil interface: Interfacial tension of electrolyte solutions. *Langmuir*. 2012. Vol. 28. no. 2. Pp. 1304–1308. https://doi.org/10.1021/la204036e
29. Martin M.G., Siepmann J.I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of *n*-alkanes. *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102. no. 14. Pp. 2569–2577. https://doi.org/10.1021/jp972543+
30. Underwood T.R., Greenwell H.C. The water-alkane interface at various NaCl salt concentrations: a molecular dynamics study of the readily available force fields. *Sci. Rep*. 2018. Vol. 8. no. 1. P. 352. https://doi.org/10.1038/s41598-017-18633-y

31. Remesal E.R., Suárez J.A., Márquez A.M. et al. Molecular dynamics simulations of the role of salinity and temperature on the hydrocarbon/water interfacial tension. *Theor. Chem. Acc*. 2017. Vol. 136. no. 6. P. 66. https://doi.org/10.1007/s00214-017-2096-9

32. Zeron I.M., Gonzalez M.A., Errani E. et al. "*In silico*" seawater. *J. Chem. Theory Comput*. 2021. Vol. 17. no. 3. Pp. 1715–1725. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00072

33. Le Breton G., Joly L. Molecular modeling of aqueous electrolytes at interfaces: Effects of long-range dispersion forces and of ionic charge rescaling. *J. Chem. Phys*. 2020. Vol. 152. no. 24. P. 241102. https://doi.org/10.1063/5.0011058

34. Blazquez S., Zeron I.M., Conde M.M. et al. Scaled charges at work: Salting out and interfacial tension of methane with electrolyte solutions from computer simulations. *Fluid Ph. Equilib*. 2020. Vol. 513. P. 112548. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112548

35. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R. et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput. Phys. Commun*. 2022. Vol. 271. P. 108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171

36. Shinoda W., Shiga M., Mikami M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. no. 13. P. 134103. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134103

37. Байдаков В.Г., Черных Г.Г., Проценко С.П. Равновесие жидкость–пар и поверхностное натяжение в Леннард–Джонсовских системах. *Журнал физической химии*. 2000. Т. 74. № 8. С. 1382–1386.

38. Корочкова Е.А., Болтачев Г.Ш., Байдаков В.Г. Влияние дальних взаимодействий на поверхностное натяжение. *Журнал физической химии*. 2006. Т. 80. № 3. С. 528–531.

39. Товбин Ю.К. Поверхностное натяжение: механика, термодинамика и времена релаксации. *Журнал физической химии*. 2018. Т. 92. № 6. С. 853–870. https://doi.org/10.7868/S004445371806002X

40. Irving J.H., Kirkwood J.G. The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics. *J. Chem. Phys*. 1950. Vol. 18. no. 6. Pp. 817–829. https://doi.org/10.1063/1.1747782

41. Trokhymchuk A., Alejandre J. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard–Jones fluids: some questions and answers. *J. Chem. Phys*. 1999. Vol. 111. no. 18. Pp. 8510–8523. https://doi.org/10.1063/1.480192

42. Смирнов О.М., Ленев Д.Ю., Писарев В.В. Исследование транспортных свойств *н*-нонана в модели SAFT-γ Mie. *Вестник Объединенного института высоких температур*. 2022. Т. 8. № 2. С. 18–21. https://doi.org/10.33849/2022204

43. Aveyard R., Saleem S.M. Interfacial tensions at alkane-aqueous electrolyte interfaces. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1976. Vol. 72. Pp. 1609–1617. https://doi.org/10.1039/F19767201609

44. Ленев Д.Ю., Захаров С.А., Писарев В.В. Поверхностное натяжение и адсорбция на границе пар–жидкость в системе метан–этан. *Журнал физической химии*. 2024. Т. 98. № 12. С. 127–133. https://doi.org/10.31857/S0044453724120189

45. Salomons E., Mareschal M. Surface tension, adsorption and surface entropy of liquid-vapour systems by atomistic simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991. Vol. 3. no. 20. Pp. 3645–3661. https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/20/025

46. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem*. 1973. Vol. 77. no. 2. Pp. 268–277. https://doi.org/10.1021/j100621a026

47. Staples B.R., Nuttall R.L. The activity and osmotic coefficients of aqueous calcium chloride at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1977. Vol. 6. no. 2. Pp. 385–408. https://doi.org/10.1063/1.555551

48. Hamer W.J., Yung-Chi Wu. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1972. Vol. 1. no. 4. Pp. 1047–1100. https://doi.org/10.1063/1.3253108

49. Vazdar M., Pluhařová E., Mason P.E. et al. Ions at hydrophobic aqueous interfaces: Molecular dynamics with effective polarization. *J. Phys. Chem. Lett*. 2012. Vol. 3. Pp. 2087–2091. https://doi.org/10.1021/jz300805b

50. Lima E.R.A., de Melo B.M., Baptista L.T. et al. Specific ion effects on the interfacial tension of water/hydrocarbon systems. *Braz. J. Chem. Eng*. 2013. Vol. 30. no. 1. Pp. 55–62. https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000100007

51. Barbosa G.D., Luz A.M., Camargo C.L.M. et al. Molecular simulation of the structural and thermodynamic properties of *n*-alkane/brine interfacial systems with nonionic surfactants. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2022. Vol. 655. P. 130301. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130301

52. Weissenborn P.K., Pugh R.J. Surface tension of aqueous solutions of electrolytes: relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence. *J. Colloid Interface Sci*. 1996. Vol. 184. no. 2. Pp. 550–563. https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0651

53. Jungwirth P., Tobias D.J. Ions at the air/water interface. *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. no. 25. Pp. 6361–6373. https://doi.org/10.1021/jp020242g

54. Williams C.D., Dix J., Troisi A. et al. Effective polarization in pairwise potentials at the graphene–electrolyte interface. *J. Phys. Chem. Lett*. 2017. Vol. 8. no. 3. Pp. 703–708. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02783

55. McCaffrey D.L., Nguyen S.C., Cox S.J. et al. Mechanism of ion adsorption to aqueous interfaces: graphene/water vs. air/water. *Proc. Natl. Acad. Sci*. 2017. Vol. 114. no. 51. Pp. 13369–13373. https://doi.org/10.1073/pnas.1702760114

56. Badizad M.H., Koleini M.M., Hartkamp R. et al. How do ions contribute to brine-hydrophobic hydrocarbon interfaces? An *in silico* study. *J. Colloid Interface Sci*. 2020. Vol. 575. Pp. 337–346. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.060

57. Baron P.B., Panagiotopoulos A.Z. Efficient calculation of crystal–solution coexistence lines for aqueous electrolytes. *J. Chem. Phys*. 2025. Vol. 163. P. 224117. https://doi.org/10.1063/5.0304180

58. Aggelopoulos C.A., Robin M., Vizika O. Interfacial tension between CO_2 and brine ($NaCl + CaCl_2$) at elevated pressures and temperatures: The additive effect of different salts. *Adv. Water Resour*. 2011. Vol. 34. no. 4. Pp. 505–511. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2011.01.007

REFERENCES

1. Yunusov T.I., Davletshina L.F. Investigation of interfacial processes between oil and well stimulation fluids under different contact conditions. *Colloid J*. 2025;**87**(3):396–407. https://doi.org/10.1134/S1061933X25600216

2. Bazaev A.R., Bazaev E.A., Osmanova B.K. Modelirovanie obieemnykh svoistv neftei v usloviiakh razrabotki ikh mestorozhdenii metodom zakachki vodianogo para v plast [Modeling of volumetric properties of oils under conditions of development of their fields by method of water steam injection into reservoirs]. *Vestnik Obieedinennogo instituta vysokikh temperature* [*Bulletin of the Joint Institute for High Temperatures*]. 2025;**19**(3):12–18. (In Russ.)

3. Mirskaya V.A., Ibavov N.V., Nazarevich D.A. Phase equilibrium and critical properties of the system $[xH_2O + (1-x)C_7H_{16}]$, $x = 0.355$. *High Temp*. 2021;**59**(2):174–178. https://doi.org/10.1134/S0018151X21020085

4. Kopanichuk I.V., Vishnyakov A.M., Sizova A.A. et al. Influence of surfactants on hydrocarbon mobility in narrow pores in the presence of water. *Colloid J*. 2022;**84**(4):477–484. https://doi.org/10.1134/S1061933X22040135

5. Volkov N.A., Eroshkin Y.A., Shchekin A.K. et al. Molecular dynamics of decane solubilization and diffusion of aggregates consisting of surfactant and decane molecules in aqueous solutions. *Colloid J*. 2021;**83**(4):406–417. https://doi.org/10.1134/S1061933X21040141

6. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem*. 1987;**91**(24):6269–6271. https://doi.org/10.1021/j100308a038

7. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys*. 1983;**79**(2):926–935. https://doi.org/10.1063/1.445869

8. Abascal J.L.F., Vega C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys*. 2005;**123**(23):234505. https://doi.org/10.1063/1.2121687

9. Dang L.X. The nonadditive intermolecular potential for water revised. *J. Chem. Phys*. 1992;**97**(4):2659–2660. https://doi.org/10.1063/1.463054

10. Lamoureux G., MacKerell A.D. Jr, Roux B. A simple polarizable model of water based on classical Drude oscillators. *J. Chem. Phys*. 2003;**119**(10):5185–5197. https://doi.org/10.1063/1.1598191

11. Lamoureux G., Harder E., Vorobyov I.V. et al. A polarizable model of water for molecular dynamics simulations of biomolecules. *Chem. Phys. Lett*. 2006;**418**(1–3):245–249. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.135

12. Kiss P.T., Baranyai A. A systematic development of a polarizable potential of water. *J. Chem. Phys*. 2013;**138**(20):204507. https://doi.org/10.1063/1.4807600

13. Jun Soo Kim, Zhe Wu, Morrow A.R. et al. Self-diffusion and viscosity in electrolyte solutions. *J. Phys. Chem. B*. 2012;**116**(39):12007–12013. https://doi.org/10.1021/jp306847t

14. Shuwen Yue, Panagiotopoulos A.Z. Dynamic properties of aqueous electrolyte solutions from non-polarisable, polarisable, and scaled-charge models. *Mol. Phys*. 2019;**117**(23–24):3538–3549. https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1645901
15. Zeron I.M., Abascal J.L.F., Vega C. A force field of Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, and SO_4^{2-} in aqueous solution based on the TIP4P/2005 water model and scaled charges for the ions. *J. Chem. Phys*. 2019;**151**(13):134504. https://doi.org/10.1063/1.5121392
16. van der Vegt N.F.A., Haldrup K., Roke S. et al. Water-mediated ion pairing: occurrence and relevance. *Chem. Rev*. 2016;**116**(13):7626–7641. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00742
17. Yao Y., Kanai Y. Free energy profile of NaCl in water: First-principles molecular dynamics with SCAN and ωB97X-V exchange–correlation functionals. *J. Chem. Theory Comput*. 2018;**14**(2):884–893. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00846
18. Giri A.K., Spohr E. Cluster formation of NaCl in bulk solutions: Arithmetic vs. geometric combination rules. *J. Mol. Liq*. 2017;**228**:63–70. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.089
19. Mester Z., Panagiotopoulos A.Z. Mean ionic activity coefficients in aqueous NaCl solutions from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys*. 2015;**142**:044507. https://doi.org/10.1063/1.4906320
20. Yun Ding, Hassanali A.A., Parrinello M. Anomalous water diffusion in salt solutions. *Proc. Natl. Acad. Sci*. 2014;**111**(9):3310–3315. https://doi.org/10.1073/pnas.1400675111
21. Kiss P.T., Baranyai A. A new polarizable force field for alkali and halide ions. *J. Chem. Phys*. 2014;**141**(11):114501. https://doi.org/10.1063/1.4895129
22. Hao Jiang, Mester Z., Moultos O.A. et al. Thermodynamic and transport properties of H_2O + NaCl from polarizable force fields. *J. Chem. Theory Comput*. 2015;**11**(8):3802–3810. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00421
23. Kolafa J. Solubility of NaCl in water and its melting point by molecular dynamics in the slab geometry and a new BK3-compatible force field. *J. Chem. Phys*. 2016;**145**(20):204509. https://doi.org/10.1063/1.4968045
24. Leontyev I.V., Stuchebrukhov A.A. Electronic continuum model for molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys*. 2009;**130**(8):085102. https://doi.org/10.1063/1.3060164
25. Leontyev I.V., Stuchebrukhov A.A. Electronic polarizability and the effective pair potentials of water. *J. Chem. Theory Comput*. 2010;**6**(10):3153–3161. https://doi.org/10.1021/ct1002048
26. Hess B., Kutzner C., van der Spoel D. et al. GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J. Chem. Theory Comput*. 2008;**4**(3):435–447. https://doi.org/10.1021/ct700301q
27. Blazquez S., Conde M.M., Abascal J.L.F. et al. The Madrid-2019 force field for electrolytes in water using TIP4P/2005 and scaled charges: extension to the ions F^-, Br^-, I^-, Rb^+, and Cs^+. *J. Chem. Phys*. 2022;**156**(4):044505. https://doi.org/10.1063/5.0077716
28. dos Santos A.P., Levin Y. Ions at the water–oil interface: Interfacial tension of electrolyte solutions. *Langmuir*. 2012;**28**(2):1304–1308. https://doi.org/10.1021/la204036e
29. Martin M.G., Siepmann J.I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of *n*-alkanes. *J. Phys. Chem. B*. 1998;**102**(14):2569–2577. https://doi.org/10.1021/jp972543+
30. Underwood T.R., Greenwell H.C. The water-alkane interface at various NaCl salt concentrations: a molecular dynamics study of the readily available force fields. *Sci. Rep*. 2018;**8**(1):352. https://doi.org/10.1038/s41598-017-18633-y
31. Remesal E.R., Suárez J.A., Márquez A.M. et al. Molecular dynamics simulations of the role of salinity and temperature on the hydrocarbon/water interfacial tension. *Theor. Chem. Acc*. 2017;**136**(6):66. https://doi.org/10.1007/s00214-017-2096-9
32. Zeron I.M., Gonzalez M.A., Errani E. et al. "*In silico*" seawater. *J. Chem. Theory Comput*. 2021;**17**(3):1715–1725. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00072
33. Le Breton G., Joly L. Molecular modeling of aqueous electrolytes at interfaces: Effects of long-range dispersion forces and of ionic charge rescaling. *J. Chem. Phys*. 2020;**152**(24):241102. https://doi.org/10.1063/5.0011058
34. Blazquez S., Zeron I.M., Conde M.M. et al. Scaled charges at work: Salting out and interfacial tension of methane with electrolyte solutions from computer simulations. *Fluid Ph. Equilib*. 2020;**513**:112548. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112548
35. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R. et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput. Phys. Commun*. 2022;**271**:108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171

36. Shinoda W., Shiga M., Mikami M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Phys. Rev. B*. 2004;**69**(13):134103. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134103

37. Baidakov V.G., Chernykh G.G., Protsenko S.P. Effect of the cut-off radius of the intermolecular potential on phase equilibrium and surface tension in Lennard–Jones systems. *Chem. Phys. Lett*. 2000;**321**(3–4):315–320. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00217-7

38. Korochkova E.A., Boltachev G.Sh., Baidakov V.G. Effect of long-range interactions on the surface tension. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2006;**80**(3):445–448. https://doi.org/10.1134/S003602440603023X

39. Tovbin Yu.K. Surface tension: mechanics, thermodynamics, and relaxation times. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018;**92**(6):1045–1059. https://doi.org/10.1134/S0036024418060201

40. Irving J.H., Kirkwood J.G. The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics. *J. Chem. Phys*. 1950;**18**(6):817–829. https://doi.org/10.1063/1.1747782

41. Trokhymchuk A., Alejandre J. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard–Jones fluids: some questions and answers. *J. Chem. Phys*. 1999;**111**(18):8510–8523. https://doi.org/10.1063/1.480192

42. Smirnov O.M., Lenev D.Iu., Pisarev V.V. Issledovanie transportnykh svoistv n-nonana v modeli SAFT-γ Mie [Study of transport properties of *n*-nonane in the SAFT-γ Mie model]. *Vestnik Obieedinennogo instituta vysokikh temperatur* [*Bulletin of the United Institute of High Temperatures*]. 2022;**8**(2):18–21. (In Russ.) https://doi.org/10.33849/2022204

43. Aveyard R., Saleem S.M. Interfacial tensions at alkane-aqueous electrolyte interfaces. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1976;**72**:1609–1617. https://doi.org/10.1039/F19767201609

44. Lenev D.Yu., Zakharov S.A., Pisarev V.V. Surface tension and adsorption at the vapor–liquid interface in a methane–ethane system. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2024;**98**(12):2816–2822. https://doi.org/10.1134/S0036024424702066

45. Salomons E., Mareschal M. Surface tension, adsorption and surface entropy of liquid-vapour systems by atomistic simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991;**3**(20):3645–3661. https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/20/025

46. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem*. 1973;**77**(2):268–277. https://doi.org/10.1021/j100621a026

47. Staples B.R., Nuttall R.L. The activity and osmotic coefficients of aqueous calcium chloride at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1977;**6**(2):385–408. https://doi.org/10.1063/1.555551

48. Hamer W.J., Yung-Chi Wu. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1972;**1**(4):1047–1100. https://doi.org/10.1063/1.3253108

49. Vazdar M., Pluhařová E., Mason P.E. et al. Ions at hydrophobic aqueous interfaces: Molecular dynamics with effective polarization. *J. Phys. Chem. Lett*. 2012;**3**:2087–2091. https://doi.org/10.1021/jz300805b

50. Lima E.R.A., de Melo B.M., Baptista L.T. et al. Specific ion effects on the interfacial tension of water/hydrocarbon systems. *Braz. J. Chem. Eng*. 2013;**30**(1):55–62. https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000100007

51. Barbosa G.D., Luz A.M., Camargo C.L.M. et al. Molecular simulation of the structural and thermodynamic properties of *n*-alkane/brine interfacial systems with nonionic surfactants. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2022;**655**:130301. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130301

52. Weissenborn P.K., Pugh R.J. Surface tension of aqueous solutions of electrolytes: relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence. *J. Colloid Interface Sci*. 1996;**184**(2):550–563. https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0651

53. Jungwirth P., Tobias D.J. Ions at the air/water interface. *J. Phys. Chem. B*. 2002;**106**(25):6361–6373. https://doi.org/10.1021/jp020242g

54. Williams C.D., Dix J., Troisi A. et al. Effective polarization in pairwise potentials at the graphene–electrolyte interface. *J. Phys. Chem. Lett*. 2017;**8**(3):703–708. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02783

55. McCaffrey D.L., Nguyen S.C., Cox S.J. et al. Mechanism of ion adsorption to aqueous interfaces: graphene/water vs. air/water. *Proc. Natl. Acad. Sci*. 2017;**114**(51):13369–13373. https://doi.org/10.1073/pnas.1702760114

56. Badizad M.H., Koleini M.M., Hartkamp R. et al. How do ions contribute to brine-hydrophobic hydrocarbon interfaces? An *in silico* study. *J. Colloid Interface Sci*. 2020;**575**:337–346. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.060

57. Baron P.B., Panagiotopoulos A.Z. Efficient calculation of crystal–solution coexistence lines for aqueous electrolytes. *J. Chem. Phys*. 2025;**163**:224117. https://doi.org/10.1063/5.0304180

58. Aggelopoulos C.A., Robin M., Vizika O. Interfacial tension between CO_2 and brine (NaCl + $CaCl_2$) at elevated pressures and temperatures: The additive effect of different salts. *Adv. Water Resour*. 2011;**34**(4):505–511. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2011.01.007

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица S1. Параметры потенциала Леннард–Джонса (ε_{ii} и σ_{ii}); массы m_i и заряды q_i центров взаимодействия; равновесная длина связей r_0 и равновесный валентный угол θ_0; коэффициенты жесткости связи $K_{b,}$ валентного угла K_θ и торсионного потенциала (K_1, K_2, K_3, K_4) для *н*-додекана в модели TraPPE-UA

Table S1. Parameters of the Lennard–Jones potential (ε_{ii} and σ_{ii}), masses m_i and charges q_i of the interaction sites, equilibrium bond length r_0 and bond angle θ_0, and force constants for bonds K_b, bond angles K_θ, and the torsional potential (K_1, K_2, K_3, K_4) for *n*-dodecane in the TraPPE-UA model

Центр, *i*	CH_3	CH_2	r_0, Å			1.54	
Масса m_i, г/моль	15.03452	14.02668	K_b, кДж/(моль·Å^2)			1121.312	
Заряд, q_i, е	0	0	θ_0, град			114	
ε_i, кДж/моль	0.814290	0.382208	K_0, кДж/моль	K_1, кДж/моль	K_2, кДж/моль	K_3, кДж/моль	K_4, кДж/моль
σ_i, Å	3.75	3.95	259.655	5.89986	−1.13319	13.1503	0

Угловой потенциал U_{angle}, зависящий от угла θ между валентными связями, в LAMMPS задается выражением:

$$U_{angle} = K_\theta\left[\theta - \theta_0\right].$$

Торсионный потенциал U_{dih}, зависящий от торсионного угла ф, в LAMMPS задается выражением:

$$U_{dih} = \sum_{dihedrals}\left\{\frac{K_1}{2}\left[1+\cos\phi\right] + \frac{K_2}{2}\left[1-\cos\left(2\phi\right)\right] + \frac{K_3}{2}\left[1+\cos\left(3\phi\right)\right] + \frac{K_4}{2}\left[1-\cos\left(4\phi\right)\right]\right\}.$$

Таблица S2. Параметры модели воды TIP4P/2005: параметры потенциала Леннард–Джонса (ε_{ii} и σ_{ii}); массы m_i и заряды q_i центров взаимодействия; фиксированные длина связи O–H r_{O-H} и угол H–O–H θ_0; расстояние r_{O-M} O–M до виртуального M-центра на биссектрисе угла H–O–H

Table S2. Parameters of the TIP4P/2005 water model: Lennard–Jones potential parameters (ε_{ii} and σ_{ii}); masses m_i and charges q_i of the interaction sites; fixed O–H bond length r_{O-H} and H–O–H bond angle θ_0; and the distance r_{O-M} from atom O to the virtual M site located on the bisector of the H–O–H angle

Центр, *i*	O_w	H	M	r_{O-H}, Å	0.9572
Масса m_i, г/моль	15.9994	1.008	–	r_{O-M}, Å	0.1546
Заряд, q_i, е	0	+0.5564	−1.1128	θ_0, град	104.52
ε_{ii}, кДж/моль	0.774908	–	–	–	–
σ_{ii}, Å	3.1589	–	–	–	–

Таблица S3. Параметры потенциала Леннард–Джонса для ионов в модели Madrid-2019. ЛБ означает, что авторами силового поля для параметров взаимодействия разнородных ионов были предложены правила смешения Лоренца–Бертло

Table S3. Lennard–Jones potential parameters for ions in the Madrid-2019 model. ЛБ denotes the Lorentz–Berthelot mixing rules proposed by the force-field authors for unlike-ion interaction parameters

Таблица значений σ_{ij} для ионов

Table of σ_{ij} values for ions

σ_{ij}, Å	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	Br^-	I^-	O_w
Na^+	2.21737	ЛБ	ЛБ	ЛБ	3.00512	3.38500	3.64658	2.60838
K^+		2.30140	ЛБ	ЛБ	3.39700	3.79879	4.00550	2.89040
Mg^{2+}			1.16290	ЛБ	3.00000	2.65519	2.82707	1.81000
Ca^{2+}				2.66560	3.15000	3.67052	3.94181	2.40000
Cl^-					4.69906	ЛБ	ЛБ	4.23867
Br^-						4.82525	ЛБ	4.19850
I^-							5.04975	4.34950
O_w								3.15890

Таблица значений ε_{ij} для ионов

Table of ε_{ij} values for ions

ε_{ij}, кДж/моль	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	Br^-	I^-	O_w
Na^+	1.472356	ЛБ	ЛБ	ЛБ	1.438894	0.35677	0.513387	0.793388
K^+		1.985740	ЛБ	ЛБ	1.40000	0.425940	0.536590	1.400430
Mg^{2+}			3.651900	ЛБ	3.00000	0.641807	0.808534	12.00000
Ca^{2+}				0.507200	1.00000	0.239185	0.301320	7.25000
Cl^-					0.076923	ЛБ	ЛБ	0.061983
Br^-						0.112795	ЛБ	0.10000
I^-							0.17901	0.10000
O_w								0.774908

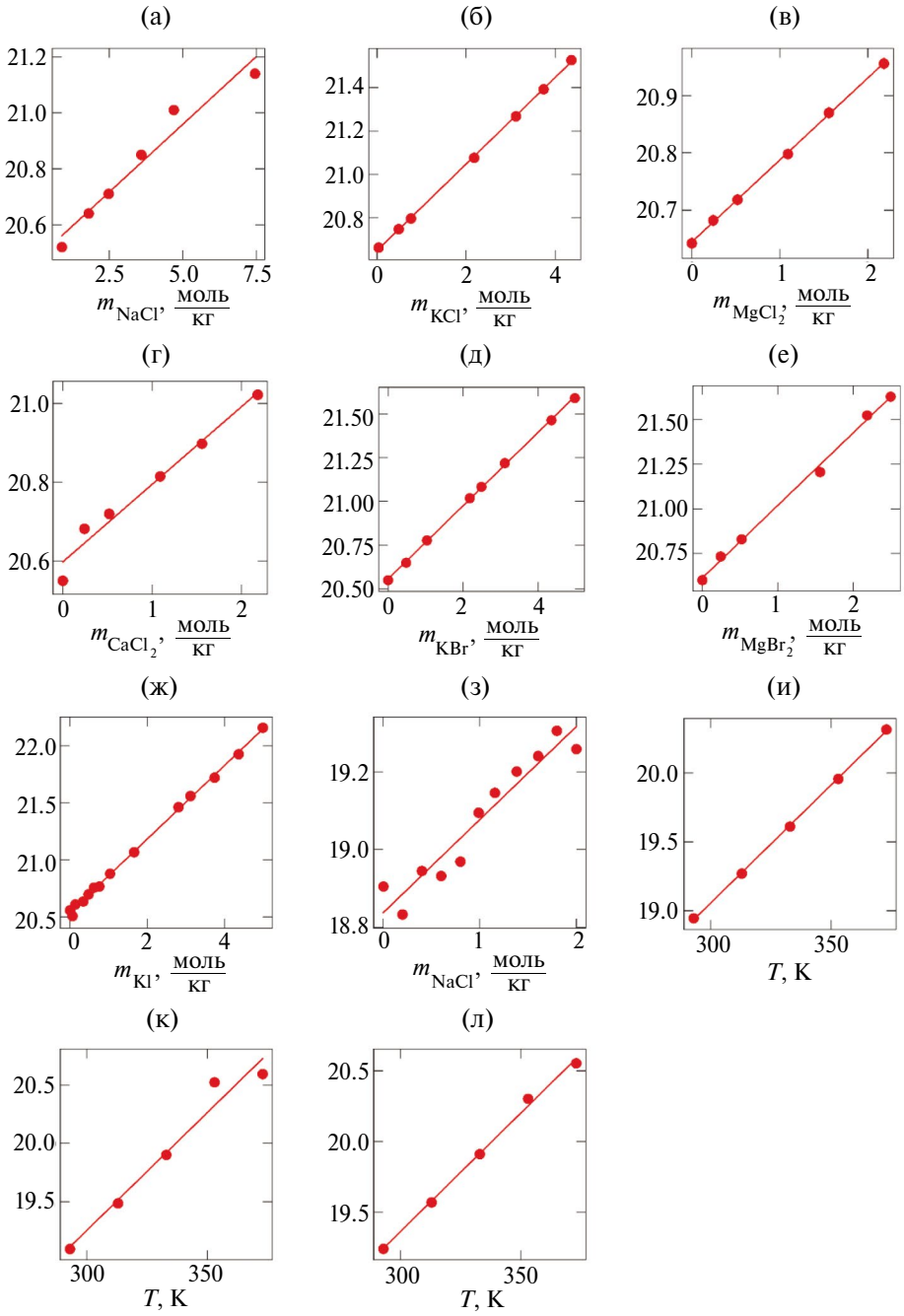


Рисунок S4. Равновесная длина моделируемой ячейки L_x для системы *н*-додекан–солевой раствор в зависимости от моляльности m при $T = 293$ K для растворов: (а) NaCl, (б) KCl, (в) $MgCl_2$, (г) $CaCl_2$, (д) KBr, (е) $MgBr_2$, (ж) KI; а также для двухсолевого раствора NaCl–$CaCl_2$ постоянной суммарной моляльности 2 моль/кг (з) в зависимости от моляльности компонента NaCl m_{NaCl} при $T = 293$ K; и в зависимости от температуры при соотношениях солей NaCl:$CaCl_2$, равных (и) 1:4, (к) 1:1, (л) 4:1

Fig. S4. Equilibrium length L_x of the simulation cell for the *n*-dodecane–salt solution system as a function of molality m at $T = 293$ K for (а) NaCl, (б) KCl, (в) $MgCl_2$, (г) $CaCl_2$, (д) KBr, (е) $MgBr_2$, and (ж) KI solutions; for a binary NaCl–$CaCl_2$ solution with a fixed total molality of 2 mol/kg as a function of NaCl molality m_{NaCl} at $T = 293$ K, (з); and as a function of temperature at NaCl:$CaCl_2$ ratios of (и) 1:4, (к) 1:1, and (л) 4:1

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Смирнов Олег Максимович – мл. науч. сотр., Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: smirnov.om@phystech.su
https://orcid.org/0009-0006-0570-5001

Писарев Василий Вячеславович – канд. физ.-мат. наук; вед. науч. сотр., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Российская Федерация
E-mail: vpisarev@hse.ru
https://orcid.org/0000-0002-9004-1839

Поступила в редакцию 20.07.2026 г.
После доработки 22.08.2026 г.
Принята к публикации 23.08.2026 г.

ABOUT THE AUTHORS

Smirnov, Oleg M. – Research Assistant, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: smirnov.om@phystech.su
https://orcid.org/0009-0006-0570-5001

Pisarev, Vasily V. – Cand. Sc. (Physics and Mathematics); Head Scientist Researcher, National Research University Higher School of Economics, Moscow, Russian Federation
E-mail: vpisarev@hse.ru
https://orcid.org/0000-0002-9004-1839

Received July 20, 2026
Revised August 22, 2026
Accepted August 23, 2026