

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ (ОБЗОР)

© 2018 г. С. В. Люлин¹*, А. Д. Глова¹, С. Г. Фалькович¹, В. А. Иванов², В. М. Назарычев¹,
А. В. Люлин¹, С. В. Ларин¹, С. В. Антонов³, Р. Гапан⁴, Ж. М. Кенпу¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

⁴Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia

*E-mail: s.v.lyulin@gmail.com

Поступила в редакцию 31.03.2018 г.

В обзоре рассмотрены теоретические подходы к изучению асфальтенов и систем, содержащих асфальтены, с помощью компьютерного моделирования при различной степени детализации – от квантово-химических расчетов до использования атомистических и крупнозернистых моделей. Дано описание используемых методов, обсуждены их достоинства и недостатки, связанные с ресурсоемкостью расчетов и временными и пространственными масштабами, доступными для моделирования. Приведены результаты исследований взаимодействия асфальтенов друг с другом и агрегационного поведения асфальтенов в низкомолекулярных средах. Определены наиболее перспективные подходы к компьютерному моделированию систем, содержащих асфальтены.

Ключевые слова: асфальтены, квантово-химические расчеты, компьютерное моделирование.

DOI: 10.1134/S002824211806014X

Сырая нефть, состоящая в основном из углеводородов (УВ) различных типов, – одна из самых сложных природных смесей [1]. Среди большого количества компонентов нефти, асфальтены (АСФ) представляют группу наиболее тяжелых полициклических ароматических УВ [2].

Асфальтены могут присутствовать в нефти в значительном количестве (до 20% в зависимости от источника) [3, 4] и являются побочным продуктом переработки сырой нефти. Они существенно влияют на увеличение вязкости нефти, а их осаждение часто приводит к загрязнению и выведению из строя оборудования, что в совокупности усложняет и удорожает добычу, транспортировку и переработку нефти [5]. В связи с этим, очистка нефти от АСФ для предотвращения негативных последствий и дальнейшая их утилизация представляют важную технологическую и экономическую проблему [5, 6].

Физической причиной такого поведения АСФ является их тенденция к самосборке и формированию наноразмерных агрегатов, как в нефти, так и в некоторых растворителях преимущественно за счет π – π -взаимодействий между плоскими участками молекул [2, 5]. Наиболее распространенное описание этапов иерархических процессов самосборки АСФ сформулировано в рамках феноменологической модели Йена–Муллинса (Yen–Mullins) [2, 7, 8]. При этом стабиль-

ность образующихся структур и возможность их осаждения зависят от температуры, давления и состава смеси. Экспериментально и теоретически установлено, что молекулы АСФ могут формировать наночастицы размером 2–5 нм, также называемые асфальтенами, стабильные даже при высоких температурах (до 400°C) [2, 7].

Одним из перспективных направлений использования АСФ является их добавление в полимерные связующие при создании нанокомпозиций. Общей тенденцией в современном материаловедении и науке о полимерах является разработка новых полимерных композиционных материалов, эксплуатационные свойства которых превосходят характеристики ненаполненных полимеров за счет взаимодействия связующего с наполнителем. Введение в связующие наночастиц позволяет достигать существенных изменений свойств конечных материалов из-за большой удельной площади поверхности нанонаполнителя [9]. В последнее время в качестве недорогих природных нанонаполнителей исследовались наночастицы монтмориллонита и оксида кремния. Однако, добавление таких наночастиц, как правило, не приводило к существенному улучшению свойств полимеров [10–13]. Перспективным является введение углеродных наночастиц [9, 14], однако их массовое использование ограничивается их высокой стоимостью [15, 16]. Благодаря

наличию в химической структуре АСФ плоских фрагментов, состоящих из нескольких ароматических циклов [2], их можно рассматривать как наноаполнители, близкие по структуре к графену, — одному из наиболее перспективных и используемых в настоящий момент углеродных наноаполнителей при производстве полимерных нанокомпозитов. При введении в полимерные связующие графен может выступать даже в качестве инициатора кристаллизации и приводить к сильному изменению структурных и механических характеристик конечных материалов по сравнению с ненаполненными полимерами [17, 18]. Однако практическое применение графена в качестве наполнителя при разработке промышленных нанокомпозитов значительно ограничено ввиду его высокой стоимости, составляющей порядка 100 евро за грамм [15]. Поэтому использование АСФ в качестве наполнителей при разработке полимерных нанокомпозитов может стать новым перспективным подходом к созданию современных полимерных нанокомпозитов [19–22].

Поведение отдельных АСФ в различных системах и структурные особенности их агрегатов остаются пока мало изученными. Сложности экспериментального изучения таких систем связаны с нанометровым размером асфальтенов и их агрегатов и большим разнообразием их химической структуры. Последние достижения аналитической химии, основанные, в первую очередь, на масс-спектрометрии, позволили обнаружить десятки тысяч разнообразных молекул АСФ [2]. Основу любого АСФ составляет один или несколько плоских фрагментов, состоящих из нескольких ароматических циклов, которые могут включать в себя различные гетероатомы. К плоским участкам АСФ ковалентно присоединены короткие алифатические цепи (в случае одного плоского участка в АСФ их архитектура называется “островной”), эти же цепочки могут соединять различные плоские участки одного АСФ (в этом случае его архитектуру относят к типу “архипелаг”) [2, 23, 24].

Поэтому наряду с экспериментальными методами изучения АСФ, значительный интерес представляет использование теоретических подходов, в первую очередь основанных на современном компьютерном моделировании. Такие методы могут служить как для описания свойств отдельных молекул АСФ и их агрегатов, так и для установления влияния наличия АСФ в различных системах на конечные свойства систем. Применяемые методы компьютерного моделирования можно условно разделить на три группы: 1) квантово-химические расчеты (из первых принципов или полуэмпирические, в зависимости от размера исследуемой системы); 2) моделирование, основанное на классической ньютоновской механике

и использовании детальных атомистических моделей; 3) моделирование, основанное на использовании мезоскопических (крупнозернистых) моделей. В настоящем обзоре будут приведены основы этих методов и описаны результаты известных работ по изучению систем, ключевым компонентом которых являются асфальтены.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АСФАЛЬТЕНОВ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты основаны на решении стационарного уравнения Шредингера, не зависящего от времени. Для решения данного уравнения наиболее широко используются методы самосогласованного поля Хартри–Фока [27] и функционала электронной плотности [28]. В методе самосогласованного поля предполагается, что каждый из электронов системы находится в эффективном поле, создаваемом ядрами и другими электронами. Электроны подчиняются принципу Паули, согласно которому в одной точке пространства в один момент времени не может находиться два электрона или более с одинаково направленными спинами. В результате приближенного решения уравнения Шредингера методом Хартри–Фока получают данные о плотности электронных облаков вблизи моделируемых молекул. Недостатки метода — сложность учета электронных корреляций и необходимость существенных вычислительных ресурсов для его реализации [25].

В методе функционала электронной плотности многоэлектронная волновая функция заменяется функционалом электронной плотности. Такая замена позволяет существенно сократить количество неизвестных, поэтому методы функционала электронной плотности характеризуются более высокой скоростью расчетов по сравнению с методом Хартри–Фока. Однако при их использовании крайне важно правильно выбрать тип обменно-корреляционного функционала электронной плотности [26].

Применение квантово-химических расчетов для исследования систем, содержащих АСФ, ограничивается, главным образом, большими затратами машинного времени, поскольку их молекулы содержат десятки атомов. Поэтому методами квантовой химии обычно имеет смысл изучать только относительно небольшие по размерам системы, состоящие из 1–2 молекул АСФ [29–33].

В работе Li с соавт. [29] было исследовано влияние химической модификации боковых групп молекул АСФ на их пространственную структуру. С помощью методов Хартри–Фока и функционала электронной плотности авторы рассчитали длины химических связей, величины валентных

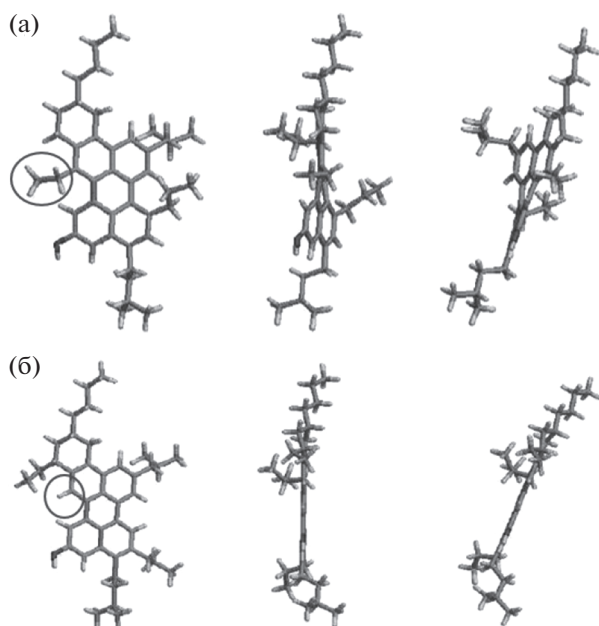


Рис. 1. Пространственная структура типичной молекулы асфальтена: с дополнительной боковой группой (а), без боковой группы (б) под разными углами зрения, исследованная в работе [29]. Искривление плоского ароматического остова обусловлено наличием дополнительной боковой группы, отмеченной кружком на левом рисунке. Использовано (адаптировано) с разрешения от [29]. Copyright 2011 American Chemical Society.

углов между атомами углерода в пятичленных циклах в зависимости от места пришивки боковых групп. Авторы показали, что пространственная конфигурация АСФ может отклоняться от плоской конфигурации в зависимости от положения боковых групп (рис. 1). Полученные результаты важны для понимания процессов, приводящих к агрегации асфальтенов.

С помощью теории функционала электронной плотности Wang с соавт. [30] исследовали влияние химической структуры АСФ на процесс их димеризации, т.е. слипания двух молекул вместе. В качестве объектов исследования были выбраны 6 различных молекул АСФ, отличающихся количеством плоских фрагментов, длиной и местом пришивки алифатических боковых цепей, а также количеством и типом гетероатомов в остове молекул (рис. 2). Такие исследования важны, поскольку одним из наиболее простых определений того, относится ли данная молекула к АСФ или нет, является тест на растворимость, т.е. происходит или не происходит слипание отдельных АСФ в присутствии растворителя: считается что АСФ растворяются в толуоле и бензоле и плохо растворяются в пентане и гептане [2, 5, 34].

В работе [30] получили оптимальную пространственную структуру димеров, образованных двумя идентичными молекулами одного из шести

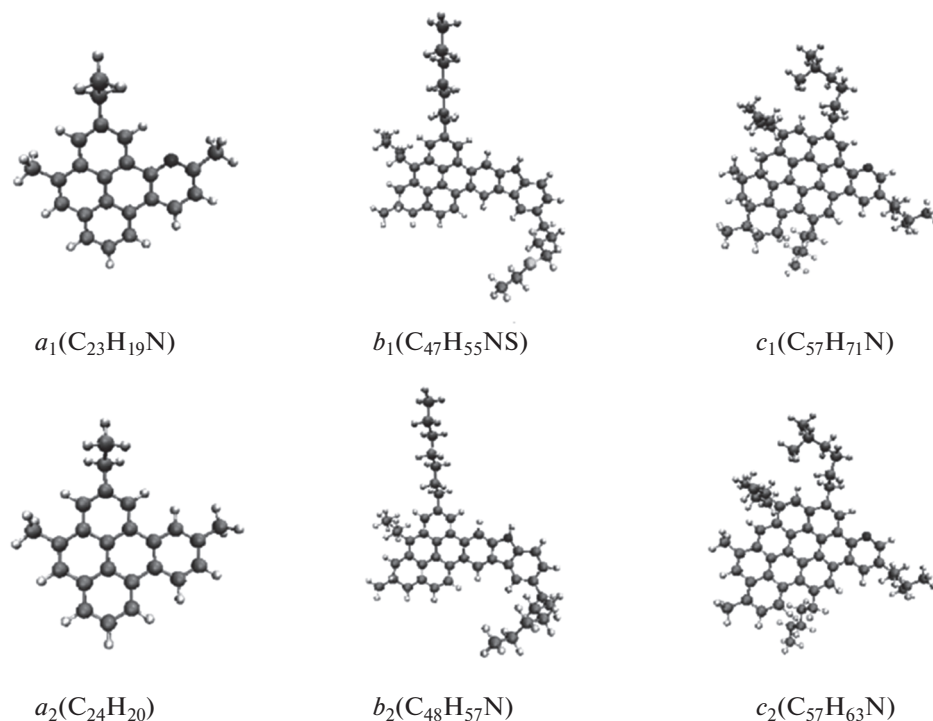


Рис. 2. Исследованные в работе [30] молекулы асфальтенов, отличающиеся количеством ароматических колец в остове, длиной и местом пришивки алифатических боковых цепей, а также количеством и типом гетероатомов в остове молекул. Использовано (адаптировано) с разрешения от [30]. Copyright 2017 American Chemical Society.

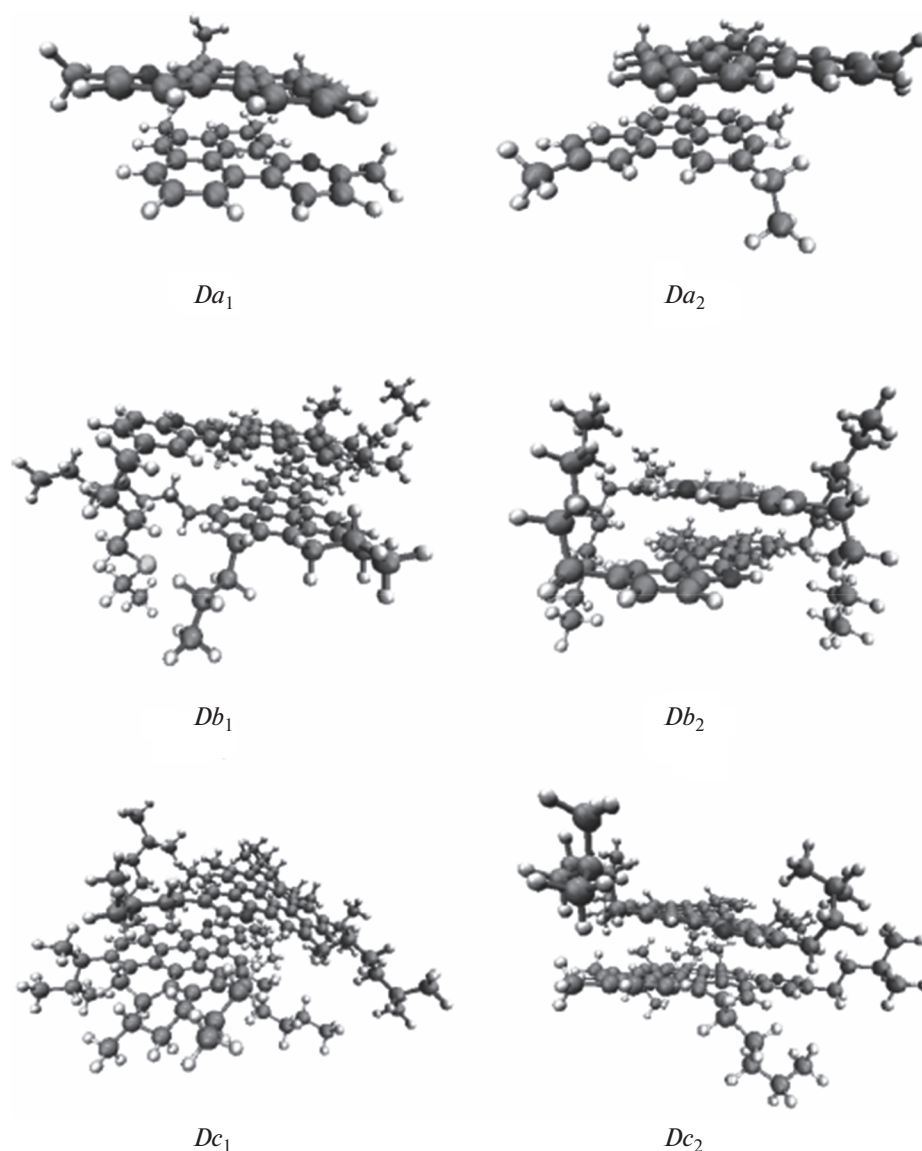


Рис. 3. Конфигурации димеров молекул асфальтенов, рассмотренных в работе [30], соответствующие минимуму потенциальной энергии. Использовано (адаптировано) с разрешения от [30]. Copyright 2017 American Chemical Society.

выбранных типов, в вакууме, что типично для квантово-химических расчетов из-за отмеченных выше ограничений на количество атомов исследуемой системы. Также была рассчитана энергия димеризации образовавшихся комплексов (рис. 3).

На основе анализа энергий взаимодействия АСФ друг с другом и расстояния между их ароматическими кольцами авторы оценили стабильность образовавшихся димеров. Оказалось, что энергия связывания АСФ и их ориентация в комплексе зависят не только от количества ароматических колец в остане отдельной молекулы, но и от количества гетероатомов и длины привитых алифатических цепей, которые влияют на рас-

пределение электронной плотности на ван-дер-ваальсовой поверхности каждой молекулы. Анализ полученных в работе [30] данных показывает, что в системах, содержащих АСФ, выгодны взаимодействия между алифатической боковой цепью и полиароматическим ядром (так называемые θ - π -внутри- и межмолекулярные взаимодействия). Однако, причиной агрегации АСФ являются π - π -взаимодействия между ароматическими кольцами.

Растворитель может оказывать существенное влияние на образование димерных комплексов АСФ. В работе [31] Hernandez-Bravo с соавт. исследовали влияние количества ароматических циклов и длины боковых алифатических цепей

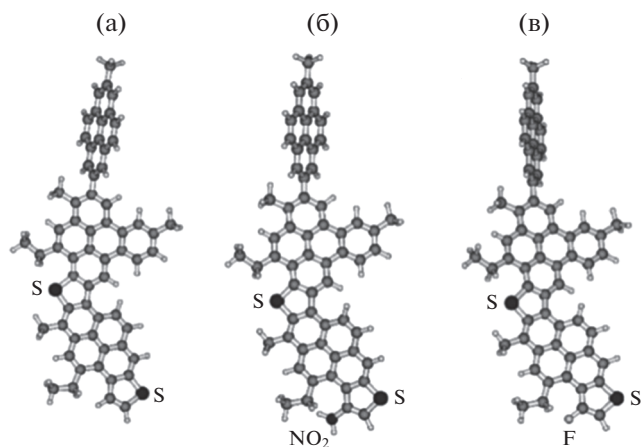


Рис. 4. Конфигурации молекул асфальтенов, рассмотренных в работе [32], соответствующие минимуму потенциальной энергии: исходная молекула асфальтена (а) и молекулы асфальтенов, модифицированные группами NO_2 (б) и F (в). Адаптировано/переведено с разрешения от Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Materials and Structures, [32], COPYRIGHT 2017.

АСФ на их растворимость в ионных жидкостях. На основе квантово-химических расчетов методом функционала электронной плотности с учетом корреляционных затуханий дисперсионной энергии было изучено изменение молекулярного объема и плотности АСФ в зависимости от их химического состава. Для определения термодинамических характеристик исследуемых систем полученные результаты были проанализированы с помощью программы COSMOtherm, входящей в пакет COSMO-RS [35, 36]. Было показано [31], что параметр растворимости Гильдебранда АСФ в ионных жидкостях постепенно уменьшается при увеличении длины боковых алифатических цепей, что может быть связано с уменьшением вклада π – π -взаимодействий в энергию взаимо-

действия ароматических колец ионных жидкостей и АСФ. Кроме того, наличие гетероатомов в химической структуре ионных жидкостей приводит к увеличению вклада в электростатические взаимодействия между ними и гетероатомами АСФ. На основе полученных результатов был сделан вывод, что наиболее существенный вклад в растворимость АСФ в ионных жидкостях вносят взаимодействия Ван-дер-Ваальса, π – π -взаимодействия, ионно– π -взаимодействия, обусловленные взаимодействиями p -орбиталей плоских фрагментов АСФ с ионами, и гидрофобные взаимодействия. Изменение химической структуры ионной жидкости может привести к изменению силы таких взаимодействий и, как следствие, к изменению растворимости, плотности и молекулярного объема АСФ.

В работе Јена с соавт. [32] использовались методы моделирования различных уровней: метод функционала электронной плотности и метод атомистической молекулярной динамики. Авторы исследовали характер взаимодействия молекул АСФ как друг с другом, так и с кварцевой подложкой. Было изучено влияние химической модификация структуры АСФ группами NO_2 и F (рис. 4) на значение энергии невалентных взаимодействий.

С помощью квантово-химических расчетов методом функционала электронной плотности B3LYP(6-31G*) авторы рассчитали энергии когезии между молекулами АСФ и адгезии между АСФ и поверхностью слоя кварца. Было установлено, что вблизи поверхности кварца молекулы АСФ стремятся принять более плоскую структуру по сравнению с первоначальной (рис. 5). Также было изучено влияние молекул воды на взаимодействие АСФ и подложки и показано, что добавление воды приводит к ослаблению электростатических взаимодействий между поверхностью кварца и АСФ.

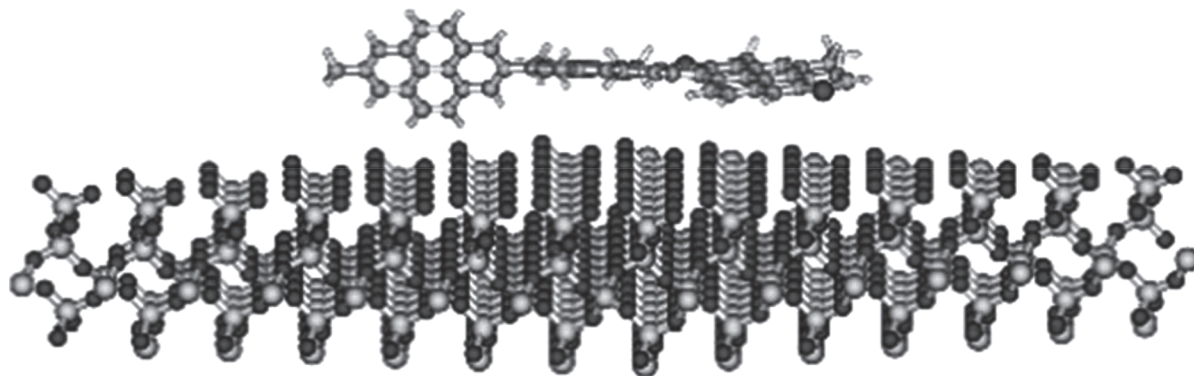


Рис. 5. Конфигурация выбранной молекулы асфальтена вблизи поверхности кварца, соответствующая минимуму потенциальной энергии. Рисунок взят из работы [32]. Адаптировано/переведено с разрешения от Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Materials and Structures, [32], COPYRIGHT 2017.

Авторы показали, что за взаимодействие между АСФ и поверхностью кварца в основном отвечают силы Ван-дер-Ваальса. Введение NO_2 -группы в химическую структуру АСФ приводит к улучшению адгезии с кварцем по сравнению с немодифицированной молекулой и молекулой, модифицированной фтором. Кроме того, изменение электростатических взаимодействий между молекулами АСФ и поверхностью кварца, обусловленных наличием парциальных зарядов, тоже имеет существенное влияние на значение энергии адгезии кварца и АСФ. При этом, в отличие от невалентных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, изменение электростатических взаимодействий может быть достигнуто путем введения в химическую структуру АСФ полярных групп, обладающих дипольным моментом. Такая модификация может также существенно сказываться на энергии когезии между молекулами АСФ. Аналогично, в работе Torges с соавт. [33] была установлена важность вклада дисперсионных взаимодействий в энергию взаимодействия молекулы АСФ и порфирина на поверхности α -кварца. Было показано [33], что как порфирин, так и исследованный АСФ имеют тенденцию адсорбироваться параллельно поверхности кварца. При этом увеличение длины боковых алифатических цепей АСФ приводит к повышению энергии их адсорбции на поверхности кварца, что, вероятно, связано со снижением энергетического вклада дисперсионных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Таким образом, в рассмотренных работах [29–33] с использованием квантово-химических методов расчета были изучены системы, содержащие 1–2 молекулы АСФ, в присутствии подложки или растворителя и получены фундаментальные сведения о структуре АСФ и их взаимодействиях друг с другом в различных системах. Несмотря на малый размер исследованных систем, можно сделать вывод, что межмолекулярные невалентные взаимодействия оказывают существенное влияние на димеризацию. При этом, если в химической структуре асфальтенов присутствуют гетероатомы азота, кислорода, серы и др., то, кроме π – π -взаимодействий между ароматическими кольцами и θ – π -взаимодействий между боковыми алифатическими цепями и ароматическими кольцами АСФ, существенную роль играют электростатические взаимодействия. Однако для изучения систем с большим количеством АСФ или более сложных систем, состоящих из десятков тысяч атомов, таких как фрагменты полимерных наноконфигуратов, наполненных АСФ, необходимо использовать методы компьютерного моделирования, в основе которых лежит менее детальное описание исследуемых систем. Это позволит преодолеть ограничения квантово-химических рас-

четов, связанные с размером систем и временем моделирования.

Такое изменение описания может быть осуществлено при переходе от электронно-ядерного уровня описания к атомистическому, где каждый атом описывается как отдельная движущаяся частица уравнениями классической механики. При этом для того, чтобы учесть анизотропию распределения электронной плотности в исследуемых молекулах, в атомистических методах атомам зачастую могут быть приписаны так называемые парциальные заряды. Эти заряды могут быть определены на основе данных распределения электронной плотности в результате квантово-химических расчетов [37–39]. Поэтому проведение квантово-химических расчетов может быть важно и при разработке атомистических моделей систем, содержащих асфальтены.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ АСФАЛЬТЕНОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Одним из наиболее широко используемых методов моделирования с использованием детальных атомистических моделей, т.е. моделей, в которых каждый атом учитывается явным образом, является метод молекулярной динамики (МД). Он основан на численном интегрировании системы дифференциальных уравнений движения Ньютона для всех атомов в системе. На каждом шаге моделирования система уравнений решается с использованием конечно-разностных схем. Каждый атом в системе описывается как материальная точка, а взаимодействие между атомами учитывается с помощью набора потенциальных функций, который называется силовым полем.

В обзоре Murgich [41] показано, что нет никаких оснований предполагать, что взаимодействия между молекулами, входящими в состав нефти, как-то отличаются от обычных взаимодействий между другими известными органическими молекулами. Основными типами взаимодействий между АСФ являются Ван-дер-Ваальсовы, кулоновские (типичный дипольный момент одного асфальтена чуть больше 1 Дб) [40]. Для некоторых химических структур АСФ может быть важным образование водородных связей. Это подтверждает возможность использования метода молекулярной динамики для исследования молекулярных систем на основе АСФ.

Результатом компьютерного МД-моделирования является так называемая траектория движения системы в фазовом пространстве, содержащая координаты и скорости всех атомов системы во все моменты времени. После получения траекторий на их основе можно рассчитывать различ-

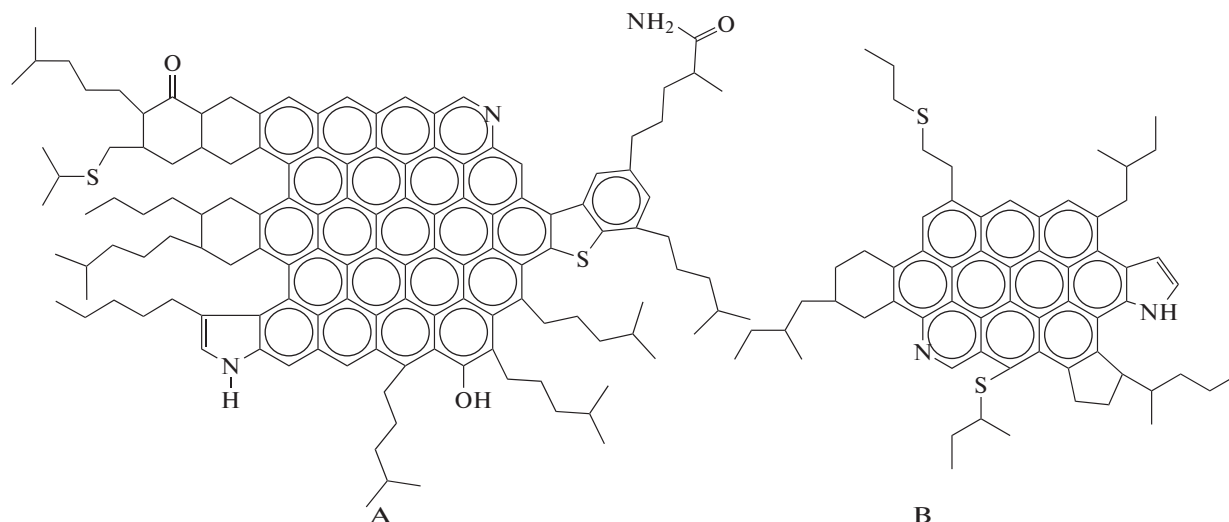


Рис. 6. Химическая структура молекул асфальтенов, изученных в работе [34]. Использовано из [34] с разрешения от Elsevier. Copyright 1995.

ные характеристики системы. При использовании описания на уровне отдельных атомов можно моделировать системы, состоящие из десятков и сотен тысяч атомов на временах от десятков наносекунд [23, 42–58] до микросекунд [59–62]. Обычный шаг моделирования (т.е. приращение по времени в уравнениях движения) составляет 1–2 фс, что является минимальным “шагом записи” траектории. Ниже приведен обзор статей, в которых системы, содержащие молекулы АСФ, изучены с помощью метода МД.

В одной из самых первых работ, посвященных атомистическому моделированию АСФ методом МД [34], изучалась агрегация АСФ. Были изучены две молекулы АСФ, условно названные в работе асфальтен А и асфальтен В; их структуры показаны на рис. 6.

На рис. 7 показаны структуры агрегатов, образованных двумя, тремя и четырьмя молекулами асфальтена А. Видно, что при агрегации молекулы ориентируются параллельно друг другу, причем плоские участки, состоящие из ароматических колец, располагаются друг напротив друга. Были выполнены расчеты энергий взаимодействий между молекулами в вакууме с помощью метода молекулярной механики. Этот метод заключается в минимизации потенциальной энергии исследуемой системы, что позволяет определить значения энергии взаимодействия в ее энергетическом минимуме. Установлено, что энергетический выигрыш от агрегации растет при увеличении числа молекул в агрегате.

Тот же метод использовался в работах [63, 64] для определения наиболее выгодной конфигурации молекул АСФ. В работе [65] методом молеку-

лярной механики показано, что агрегаты АСФ “островного” типа состоят только из нескольких молекул и дальнейший их рост энергетически не выгоден. Конфигурация агрегатов из АСФ типа “архипелаг” более сложна.

Кроме того, в работе [34] были рассчитаны средние значения параметра растворимости Гильдебранда для АСФ в составе агрегатов. Результаты показали уменьшение параметра растворимости с увеличением степени агрегации (среднего числа АСФ в агрегате), что согласуется с экспериментальными данными. Авторы рассмотрели поведение АСФ в различных растворителях и получили согласие результатов моделирования методом молекулярной динамики с экспериментальными данными. Моделирование проводилось с помощью коммерческого пакета Discover 2.0, BiosymTechnologies, Inc. [66], длительность моделирования составила всего 100 пс.

В недавней работе Lemarchand с соавт. [42] методом атомистической МД были промоделированы комплексные системы, включающие воду и модельный битум, содержащий смолы, насыщенные УВ, каменноугольное масло и АСФ. Отдельное внимание уделялось изучению подвижности воды в таких системах, что являлось преимуществом МД по сравнению с методом Монте-Карло (см., например, пакет Monte Carlo for Complex Chemical Systems (MCCCS) Towhee [67]), который тоже может быть использован при атомистическом моделировании, но в основном для создания начальных конфигураций исследуемых систем [29]. Структура изученных в работе [42] молекул АСФ показана на рис. 8. Были использованы параметры моделирования из работы [59] и

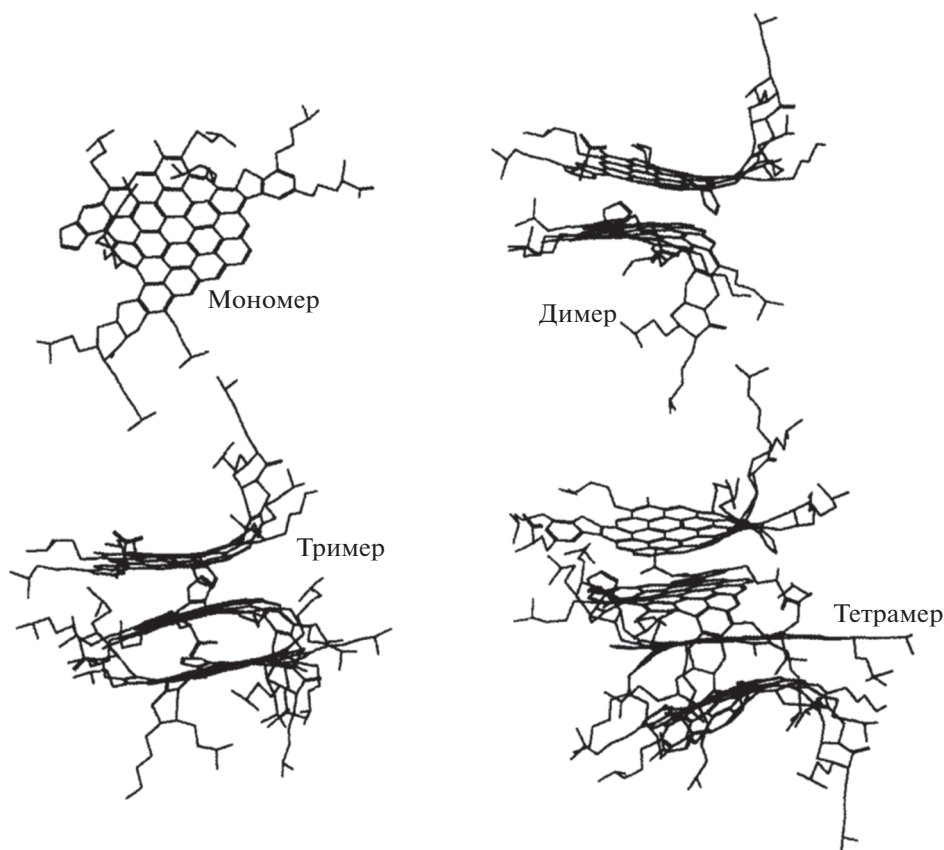


Рис. 7. Структура агрегатов асфальтена А после нахождения минимума энергии. Рисунок взят из работы [34]. Использовано из [34] с разрешения от Elsevier. Copyright 1995.

программное обеспечение RUMD [68]; длительность моделирования составила около 40 нс для каждой из рассмотренных систем.

На рис. 9 показано изменение числа ароматических молекул исследованных систем, включая АСФ, в агрегатах в зависимости от количества воды при различных температурах. Видно, что добавление незначительного количества воды

(до 5% объема) слабо влияет на число молекул в агрегате. Однако на рисунке видна существенная зависимость этого числа от температуры: наиболее выгодной для образования агрегатов оказалась температура 452 К, т.е. средняя из трех изученных (377 К, 452 К и 603 К). Такие результаты могут быть связаны с особенностями подвижности молекул воды при изменении температуры исследуемых систем.

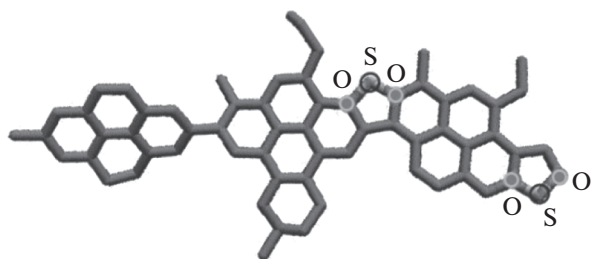


Рис. 8. Структура асфальтенов, исследованных в работе [42]. На рисунке указаны атомы серы S и атомы кислорода O, обладающие небольшими парциальными зарядами (-0.0814 и $+0.0407$ соответственно). Использовано (адаптировано) с разрешения от [42]. Copyright 2016 American Chemical Society.

На рис. 10 показана зависимость подвижности молекул АСФ от количества молекул воды. Видно, что увеличение количества воды в образце практически не влияет на их подвижность. Кроме того, из рис. 10 следует, что смещение молекул воды на расстояния порядка нанометра, сопоставимое с размером молекул АСФ, при $T = 377$ К занимает десятки наносекунд. За время моделирования удалось обнаружить все три диффузионных режима молекул асфальтенов: баллистический (когда наклон зависимости среднеквадратичного смещения центров масс молекул от времени в двойном логарифмическом масштабе близок к 2), субдиффузионный (наклон меньше 1) и самое начало режима нормальной диффузии (наклон близок к 1). Таким образом, поскольку для получе-

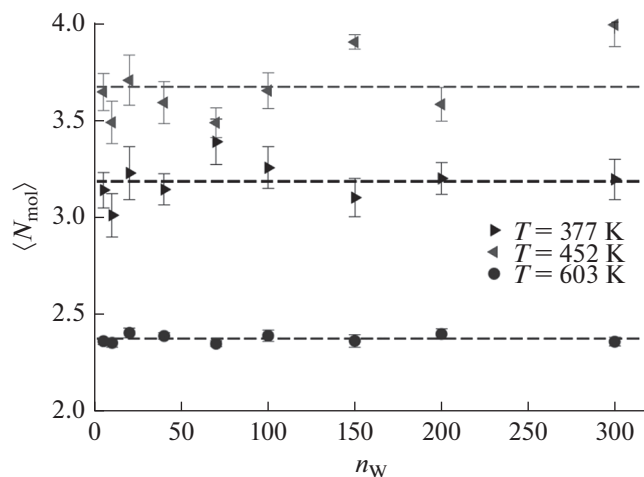


Рис. 9. Зависимость среднего числа ароматических молекул N_{mol} в агрегате от числа молекул воды n_W для разных температур. Пунктирные горизонтальные линии соответствуют значению числа ароматических молекул, усредненному по всем значениям n_W при выбранной температуре. Рисунок взят из работы [42].
Использовано (адаптировано) с разрешения от [42].
Copyright 2016 American Chemical Society.

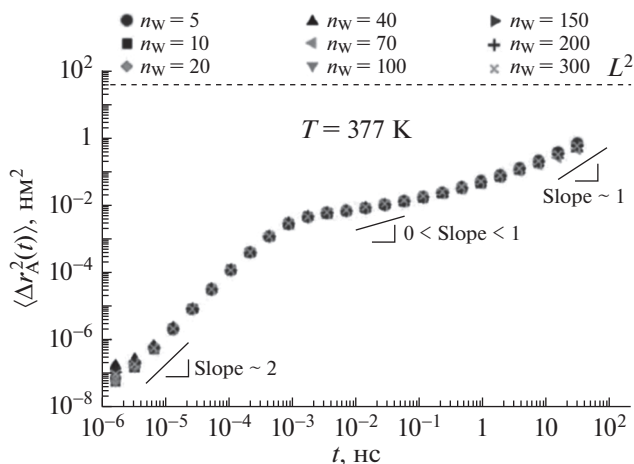


Рис. 10. Временная зависимость среднеквадратичного смещения центра масс молекул асфальтенов для разного количества молекул воды n_W при температуре $T = 377\text{ K}$. Вертикальные пунктирные линии отображают временные масштабы различных режимов диффузии: баллистический режим ($t < 10^{-3}$ нс, наклон ~ -2), режим субдиффузии ($10^{-3} \leq t < 10$ нс, наклон $\in (0, 1)$), режим нормальной диффузии ($t \geq 10$ нс, наклон ~ 1). Рисунок взят из [42].
Использовано (адаптировано) с разрешения от [42].
Copyright 2016 American Chemical Society..

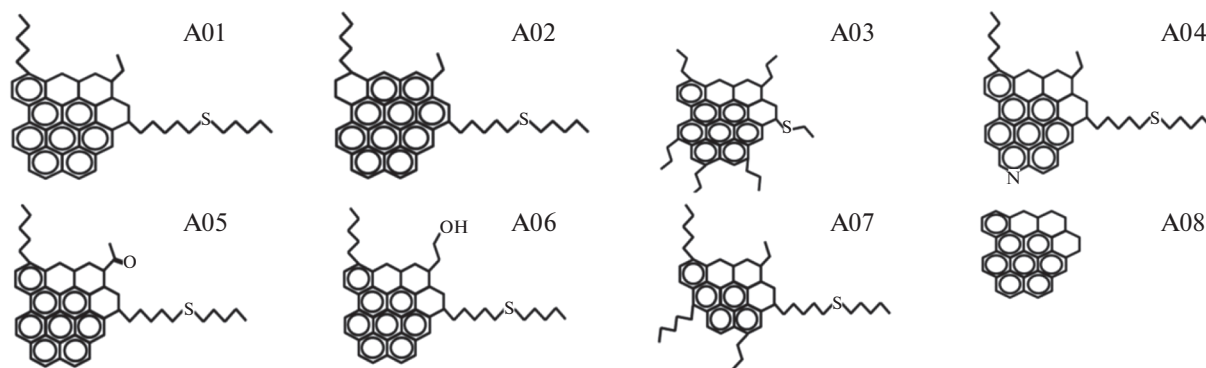


Рис. 11. Структуры молекул асфальтенов, изученные в работе [43].
Использовано (адаптировано) с разрешения от [43].
Copyright 2013 American Chemical Society.

ния достаточной статистики при изучении диффузии время моделирования должно на порядок превышать время смещения отдельных молекул на расстояния порядка собственных размеров, нижняя оценка времени моделирования при данной температуре составляет сотни наносекунд. Такая задача является весьма ресурсоемкой даже для современных суперкомпьютеров.

Влияние химической структуры АСФ на их ассоциацию и агрегацию было изучено методом атомистической МД в работе М. Sedghi с соавт. [43]. Моделирование проводилось при температуре 300 К и давлении 1 бар в силовом поле OPLS-AA [69, 70] с использованием одного из наиболее эф-

фективных на сегодняшний день пакетов моделирования – GROMACS версии 4.5.5 [71]; время моделирования составило 10 нс. В работе был изучен ряд молекул АСФ А01–А07, химические структуры которых представлены на рис. 11. Эти молекулы были выбраны на основе результатов работы [23].

В работе [43] был применен метод зонтичной выборки (“umbrella sampling”) для расчета изменения свободной энергии димеризации АСФ в толуоле и гептане. Результаты моделирования показали, что взаимодействие между ароматическими кольцами АСФ определяет их агрегацию. Сила взаимодействия АСФ зависит не только от числа

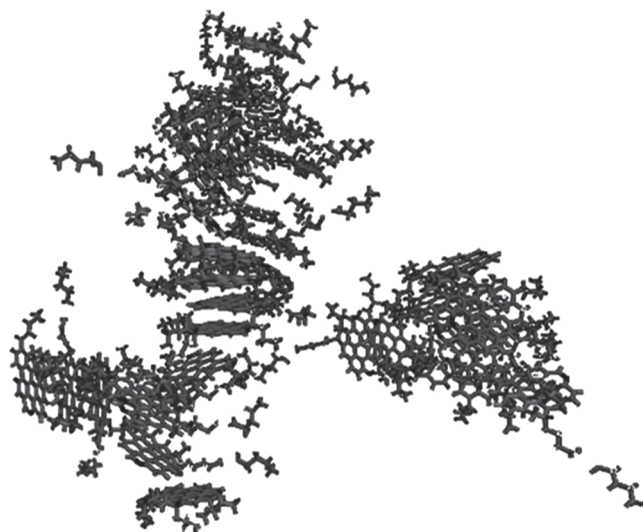


Рис. 12. Мгновенная конфигурация флоккулы, образованной асфальтенами типа А04 через 80 нс МД-моделирования в гептане. Рисунок взят из работы [43]. Использовано (адаптировано) с разрешения от [43]. Copyright 2013 American Chemical Society.

ароматических колец, но также и от присутствия гетероатомов в ароматическом ядре, которое может уменьшить электростатическое отталкивание. Свободная энергия агрегации АСФ в гептане ниже, чем в толуоле, ввиду ароматических взаимодействий между молекулами толуола и асфальтенами. Также показано, что размер и количество алифатических боковых цепей АСФ мало влияет на димеризацию, однако их наличие влияет на агрегацию АСФ вследствие стерического отталкивания, вызванного алифатическими боковыми цепями.

Кроме того, в работе [43] проводилось МД-моделирование 36 молекул АСФ в гептане. Получено согласие с предсказаниями феноменологической модели Йена–Муллинса и продемонстрировано наличие трех стадий агрегации АСФ: наноагрегация (число АСФ в наноагрегате или агрегационное число $g_z = 8–10$), кластеризация ($g_z = 14–16$) и флоккуляция ($g_z > 25$). Здесь под флоккуляцией подразумевают процесс образования крупных агрегатов АСФ, или так называемых флоккул, способных к фазовому разделению и выпадению в осадок.

Авторы отметили, что флоккуляция наблюдалась для АСФ с большей свободной энергией агрегации (А02, А04 и А06), а также для АСФ без алифатических боковых цепей (А08). АСФ со средней склонностью к агрегации (А01 и А05) формировали кластер, который не флоккулировал, тогда как АСФ со слабой склонностью к агрегации (А07) находились только в состоянии наноагрегата. Несмотря на то, что АСФ А01 и А03 имеют примерно равную свободную энергию агрегации,

они показали различную тенденцию к образованию агрегатов. Возможное объяснение этого состоит в том, что АСФ А03 не могут образовывать конфигурацию Т-формы из-за стерического отталкивания между шестью короткими алифатическими цепями и ароматическим ядром, поэтому присоединение новых молекул может происходить только на двух концах агрегата. Также показано, что процесс флоккуляции может происходить скачкообразно. На рис. 12 показана флоккула, образованная асфальтенами А04.

Кроме того, было изучено влияние дипольного момента АСФ и их ароматичности на свободную энергию димеризации. Установлено, что она практически не зависит от исследуемых параметров молекул АСФ.

Поскольку именно пространственное расположение АСФ играет ключевую роль в образовании агрегатов, остановимся на этом вопросе подробнее. Ароматические взаимодействия происходят из-за перекрывания π -электронных облаков расположенных друг над другом ароматических колец, а также из-за электростатического притяжения между отрицательным π -электронным облаком и положительной σ -структурой ароматических колец, когда атом с положительным парциальным зарядом оказывается над ароматическим кольцом [72, 73]. Для димеров бензола самой стабильной является конформация ребро-к-плоскости. Однако с ростом числа ароматических колец в молекуле формирование параллельного расположения молекул становится более выгодным ввиду ароматических взаимодействий. Это было показано, например, в работе [63], где методом молекулярной механики исследовали ароматические взаимодействия между молекулами коронена, химическая структура которых близка химической структуре молекул АСФ.

Агрегация разных типов АСФ в водном окружении была изучена с помощью ряда экспериментальных подходов, а также методом атомистической молекулярной динамики в работе [44]. Авторы выделили поверхностно активную субфракцию АСФ (interfacially active subfraction of asphaltenes, IAA) и прочие АСФ (remaining asphaltenes, RA) образца. Затем было проведено изучение их характеристик. Было показано, что молекулы IAA имеют более высокую по сравнению с молекулами RA молекулярную массу и более высокое содержание гетероатомов (например, содержание кислорода оказалось в три раза выше). Элементный анализ и данные ИК Фурье-спектроскопии показали, что в молекулах IAA содержится больше полярных сульфоксидных групп, чем в молекулах RA. Результаты экспериментов по масс-спектрометрии, ядерному магнитному резонансу, ИК Фурье-спектроскопии и элементному анализу были ис-

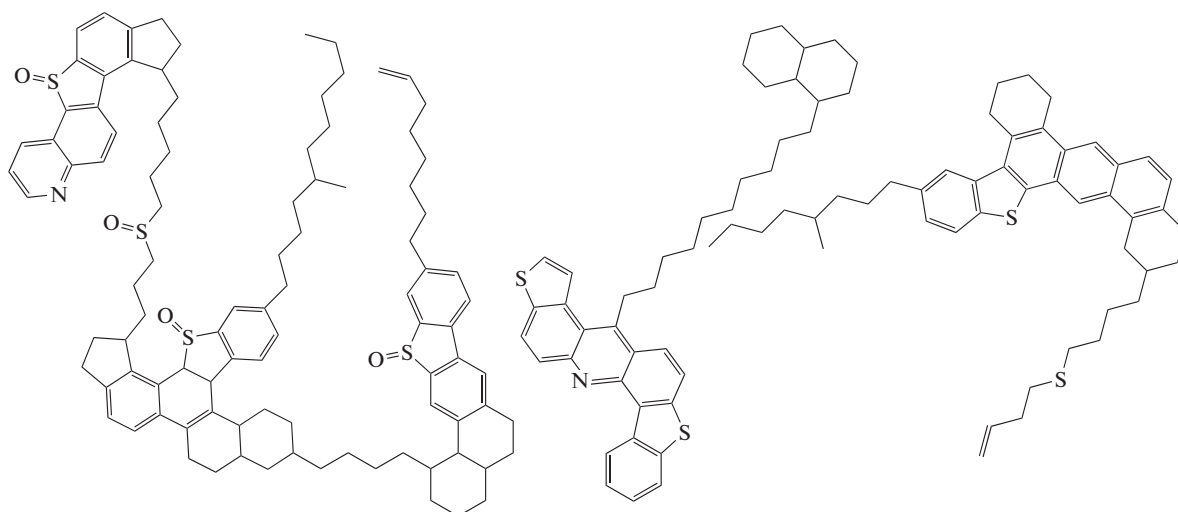


Рис. 13. Структуры асфальтенов IAA (слева) и RA (справа). Рисунок взят из работы [44]. Использовано (адаптировано) с разрешения от [44]. Copyright 2015 American Chemical Society.

пользованы для построения гипотетических моделей молекул типа IAA и RA (рис. 13).

Представленные на рис. 13 структуры АСФ были использованы в МД-моделировании для изучения межфазного и агрегационного поведения этих молекул. Моделирование проводилось с помощью пакета GROMACS [71] в силовом поле GROMOS96-53a6 с использованием модели объединенных атомов [45, 74–76] в NpT-ансамбле при температуре 298 К и давлении 1 бар. Методологические детали расчетов подробно изложены в работах [46, 47]. Общая длительность моделирования составила 100 нс. Последние 10 нс были использованы для построения профилей плотности, показанных на рис. 14. Из них видно, что более полярные молекулы IAA имеют максимумы плотности как в центре, так и на границах области, в которой находится толуол, тогда как менее полярные молекулы RA имеют единственный максимум плотности в центре области, заполненной толуолом.

Во время моделирования молекулы IAA показали способность к самоорганизации в растворителе, они образовали супрамолекулярные структуры и пористую систему на границе раздела толуол/вода. Молекулы RA образовывали агрегаты в толуоле путем укладки полиароматических колец друг на друга. Эти результаты дополняют понимание роли асфальтенов в стабилизации нефтяных эмульсий [44]. Результаты моделирования подтверждают полученные ранее экспериментальные данные о том, что молекулы IAA необратимо адсорбируются на поверхности раздела нефть/вода, образуя пористую систему. Существенные различия межфазных и агрегационных свойств IAA и RA связаны с наличием сульфоксидных групп, которые характеризуются высокой

полярностью и могут образовывать водородные связи различных типов.

В работе [48] методом атомистической МД была изучена агрегация АСФ. Было проведено моделирование систем, состоящих из ~50000 атомов, в течение 80 нс. Валентные и невалентные взаимодействия в исследуемых системах описывались с помощью силового поля OPLS-AA. Объектами исследования были выбраны четыре различные молекулы АСФ (А, С, D, E; молекулы С и D относятся к классу “остров”, А и Е – к классу “архипелаг”), модельная молекула смолы (В) и смеси молекул АСФ и смолы. Химические структуры изученных молекул представлены на рис. 15.

Моделирование проводили в явном растворителе: либо в толуоле, либо в гептане [48]. Как отмечалось выше, эти растворители представляют собой крайние случаи растворимости для АСФ и потому являются важными системами для моделирования и сравнения с экспериментальными данными. В результате исследования были сделаны следующие выводы. В хорошем растворителе наблюдается непрерывное распределение размеров агрегатов, при этом существенная часть АСФ является отдельными молекулами или димерами. Среднее агрегационное число лежит в диапазоне между 3.6 и 5.6; эти значения ниже, чем предсказывают некоторые косвенные экспериментальные оценки, однако данные результаты точно соответствуют оценке агрегационного числа, полученной из данных малоуглового рентгеновского рассеяния [48]. Анализ главных осей тензора инерции показал, что в среднем агрегаты обладают формой, близкой к сфере. Образование тонких дискообразных агрегатов, наличие которых следовало из результатов экспериментов по малоугловому рассеянию, не наблюдалось. Сделано

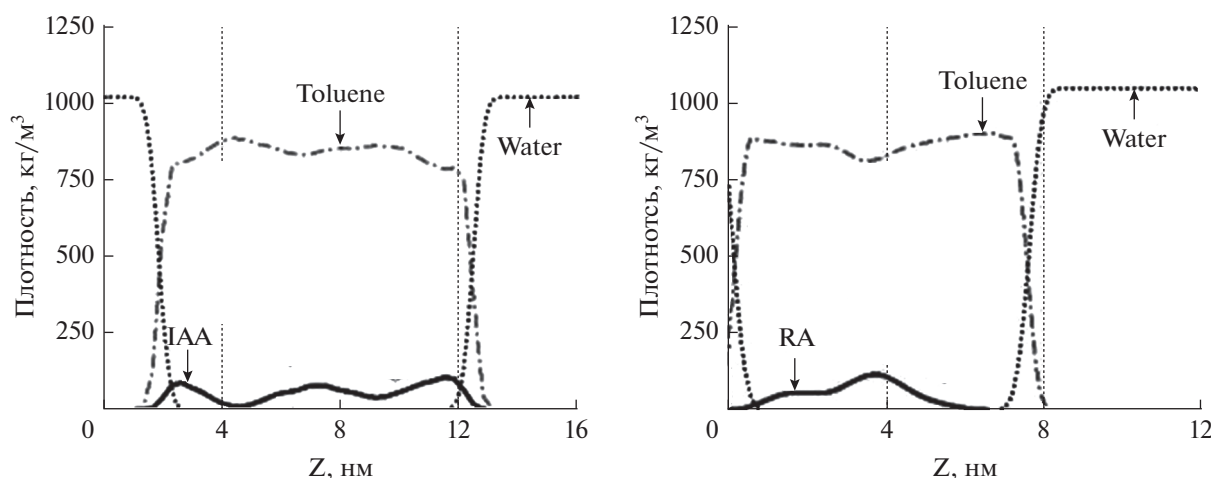


Рис. 14. Профили плотности систем толуол–вода, содержащих молекулы IAA (слева) и RA (справа), полученные по последним 10 нс моделирования. Рисунок взят из работы [44]. Использовано (адаптировано) с разрешения от [44]. Copyright 2015 American Chemical Society.

предположение, что полученное различие обусловлено структурой молекул АСФ (рис. 15): асфальтены типа “архипелаг” (молекулы А и Е), склонны образовывать более вытянутые структуры, тогда как асфальтены типа “остров”, (молекулы С и D), склонны образовывать “сплюснутые” агрегаты. Это согласуется с экспериментальными данными и данными, полученными в моделировании [77]. Оценка плотности агрегатов в ходе моделирования показала, что они содержат не менее 50% растворителя, что согласуется с экспериментальными данными [78]. Замена части молекул растворителя (7 мас. %) модельной смолой не изменяет формы агрегатов АСФ, их размера или плотности при растворении в толуоле. Однако в гептане добавление смолы приводит к уменьшению плотности агрегатов АСФ, по всей видимости за счет внедрения молекул смолы в агрегат. Эти результаты показывают, что смолы не играют роль поверхностно-активных веществ при образовании агрегатов АСФ. С помощью вычисления потенциала средней силы показано, что свободная энергия димеризации АСФ в толуоле ниже, чем в гептане. Не было обнаружено фундаментальных различий между агрегатами АСФ и кластерами АСФ, состоящими из нескольких агрегатов. Распределение агрегатов АСФ по размерам оказалось непрерывным, что находится в противоречии с моделью Йена–Муллинса [79]. Моделирование показало, что даже после 500 нс продолжается образование кластеров АСФ в гептане. То есть моделирование на таком временном масштабе достаточно для получения качественных результатов, но недостаточно для хорошего уравнивания системы. Авторы также указывают на эффект влияния выбора размера ячейки моделирования: как следует из результатов мало-

углового рассеяния, радиус инерции АСФ в толуоле составляет примерно 5 нм, поэтому для уменьшения влияния взаимодействий между периодическими образами исследуемых молекул на результаты моделирования необходимо проводить расчеты в ячейке с характерным размером, большим 5 нм, что требует существенных вычислительных ресурсов.

В работе [80] изучена агрегация ряда АСФ и смол. Длительность моделирования составила всего 100 пс. Показано, что силы Ван-дер-Ваальса (которые учитывают и ароматические взаимодействия [81]) вносят основной вклад в стабилизацию агрегатов АСФ. Изменения структуры АСФ при агрегации незначительны, а стабильность агрегатов зависит от химической структуры АСФ: более стабильны агрегаты на основе молекул с низким отношением количества атомов водорода к количеству атомов углерода и большей молекулярной массой.

В работе [82] провели моделирование 10 молекул АСФ, структуры которых были сгенерированы с помощью программы SIGNATURE [83–86] в соответствии с экспериментальными данными и существующими литературными представлениями о структуре АСФ, получаемых из нефти марки ArabianLight. Длительность моделирования составила всего 25 пс. Было показано, что в системе, состоящей из 10 сгенерированных молекул АСФ, при температуре около 800–850 К наблюдается изменение объема, которое происходит как фазовый переход второго рода. Это самые существенные результаты, полученные при моделировании на таких временных масштабах.

Агрегация АСФ и смол в толуоле и гептане была также изучена методом атомистической МД в работе [23]. Моделирование было выполнено с

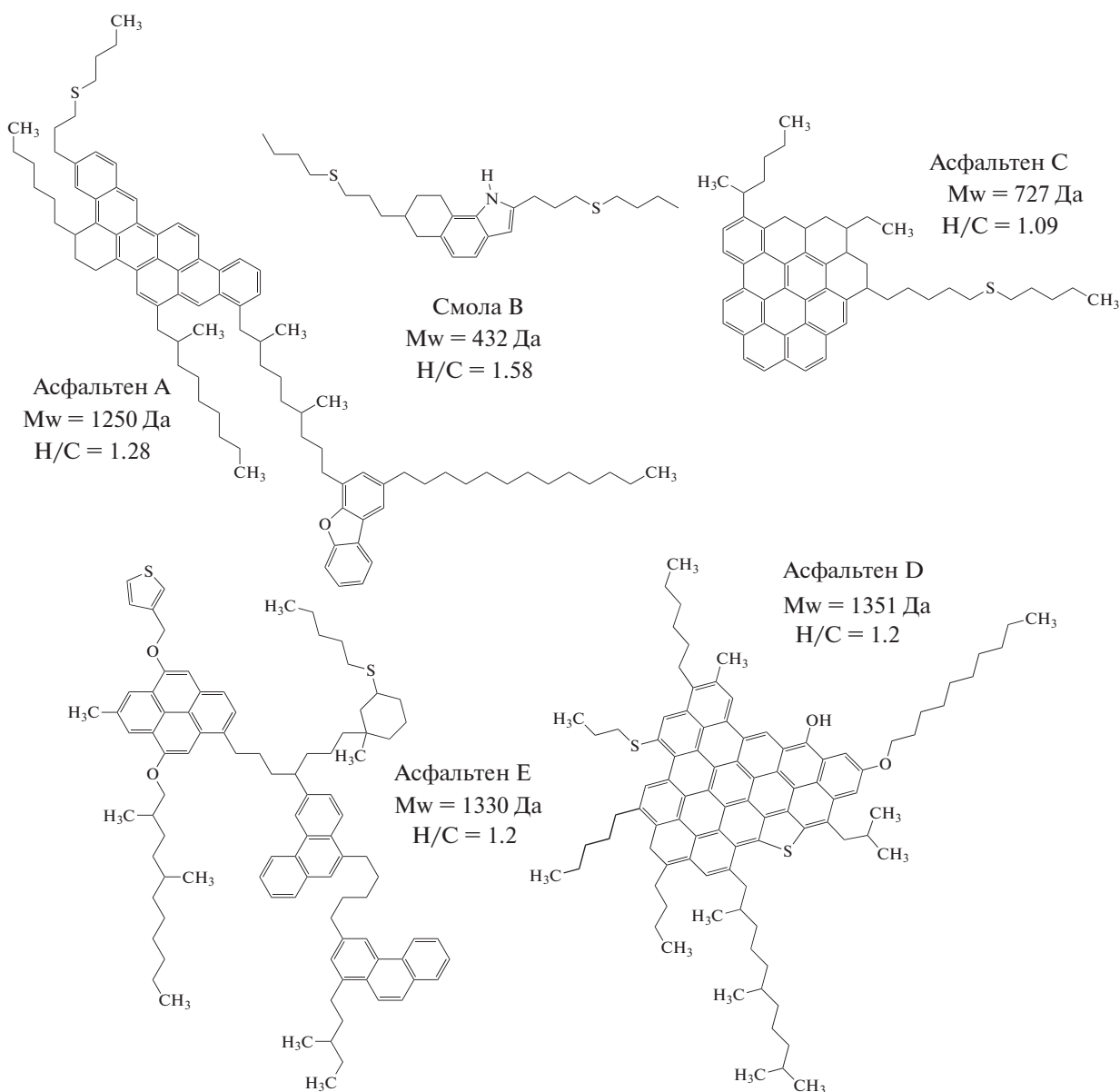


Рис. 15. Химические структуры асфальтенов, изученные в работе [48]. Структуры А–С взяты из работы [23], структуры D и E – из работы [49]. Использовано (адаптировано) с разрешения от [48]. Copyright 2017 American Chemical Society.

помощью пакета GROMACS в силовом поле OPLS-AA, его применимость проверяли из сравнения с экспериментальными данными значений плотности и энтальпии испарения 1-метилнафталина. Длительность моделирования составила 20 нс. Показано образование димеров и тримеров АСФ как в толуоле, так и в гептане. При этом установлено, что в гептане агрегаты существуют несколько дольше, чем в толуоле. Однако свободная энергия образования димеров АСФ как в гептане, так и в толуоле оказалась близкой друг к другу и составила от -6.6 до -12.1 кДж/моль. Возможно это связано с не вполне корректным выбором силового поля или процедуры моделирова-

ния. Показано, что ориентация асфальтенов в агрегатах преимущественно параллельная (рис. 16), а присутствующие в исследуемых системах смолы не образуют агрегатов в толуоле и слабо агрегируют в гептане.

В работе [50] были изучены динамические свойства АСФ различной химической структуры, входящие в состав исследуемого асфальта. Моделирование было выполнено с помощью пакета Lammmps 2001, с использованием силового поля OPLS. После уравнивания в течение 0.3 нс основное время моделирования составило 4–6.3 нс. Показано, что энергия активации диффузии, полученная из Аррениусовой зависимости, была

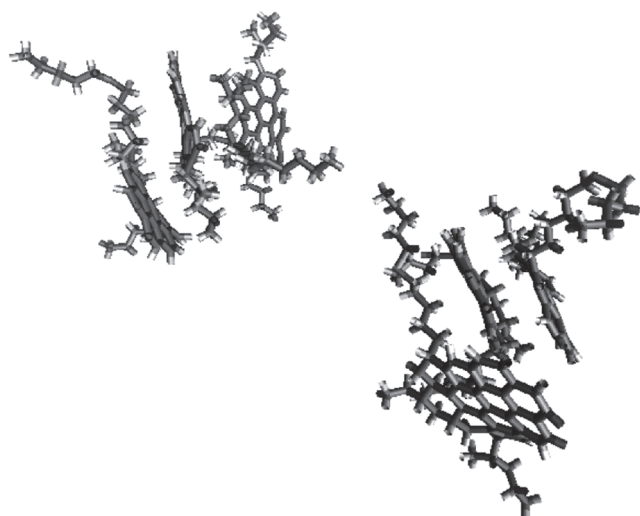


Рис. 16. Конфигурации тримеров, образованных параллельно расположенными молекулами асфальтенов, в толуоле. Рисунок взят из работы [23]. Использовано (адаптировано) с разрешения от [23]. Copyright 2009 American Chemical Society.

примерно одинаковой для всех изученных молекул. Были определены времена вращательной релаксации АСФ, которые составили при 19°C 0.15–1.1 нс, что находится в неплохом согласии с экспериментальными данными. Отмечено, что эти времена для асфальтенов, выделенных из разных сортов нефти, могут отличаться в 1.5–2.7 раза.

В работе [51] изучали агрегацию АСФ, структуры которых показаны на рис. 17, в воде, толуоле и на границе раздела фаз между водой и толуолом. Моделирование было выполнено с помощью программы LAMMPS с использованием силового поля CVFF. Начальные конфигурации были сгенерированы с использованием пакета Accelrys Materials Studio 4.4. Время моделирования составило 20 нс.

Показано, что в толуоле АСФ оказываются неупорядоченными, тогда как на границе раздела фаз толуол–вода они образуют агрегаты, в которых молекулы ориентированы перпендикулярно поверхности раздела (рис. 18). Вступая в контакт с водой, агрегаты АСФ ориентируются перпендикулярно друг другу и связываются, формируя защитную пленку.

В работе [53] были исследованы свойства молекул АСФ (рис. 19) на границе раздела нефть–вода. В работе было использовано силовое поле GROMOS 53A6, моделирование проводилось в NpT-ансамбле при температуре $T = 298$ К и давлении $P = 1$ бар. Длительность моделирования составила 100 нс.

Показано, что плоские участки АСФ укладываются не параллельно друг другу, а под различными углами. Сделан вывод, что только таким образом

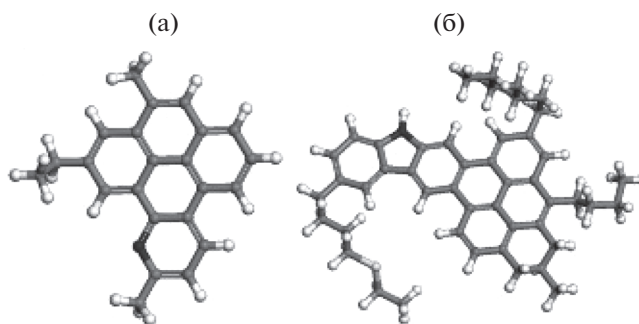


Рис. 17. Структуры асфальтенов, полученных из угля (а) и нефти (б) и изученных в работе [51]. Использовано (адаптировано) с разрешения от [51]. Copyright 2015 American Chemical Society.

АСФ могут снижать стерическое отталкивание алкильных цепей, возникающее при агрегации. Установлено, что между водой и полярными группами АСФ образуются водородные связи, которые влияют на стабильность пленки на основе АСФ. Эти водородные связи заставляют молекулы АСФ оставаться на границе раздела фаз нефть–вода. Данный результат может являться справедливым только для конкретной молекулы АСФ, изученной в работе [53], однако он позволяет предполагать возможность образования сложных структур, возникающих в агрегатах АСФ на границах раздела различных фаз.

В работе [54] было изучено поведение расплава на основе различных АСФ при стекловании. С этой целью, в работе варьировался размер полиароматического ядра и длина/количество алифатических боковых групп рассматриваемых молекул. Начальные конфигурации АСФ типа Zajas и модифицированных обрезанием алифатических боковых групп были сгенерированы с использованием пакета MAPS® (Materials and Processes Simulation) [87]), после этого с помощью метода Хартри–Фока с использованием программы Gaussian [88] и базисного набора волновых функций 6-31G* для решения уравнения Шредингера были получены конфигурации сгенерированных молекул с минимальной энергией, необходимые для расчета парциальных зарядов, которые были рассчитаны методом RESP [89]. В начале МД-моделирования 100 молекул АСФ были помещены в кубическую ячейку с длиной ребра 10 нм с использованием программы Amorphous Builder, входящей в пакет MAPS®. Моделирование выполнено в силовом поле GAFF с использованием пакета GROMACS 4.0.7. Для определения температуры стеклования проводилось ступенчатое охлаждение исследуемых систем от 573 до 298 К. Длительность моделирования при каждой температуре составила 15 нс. Авторы изучили влияние алифатических и ароматических

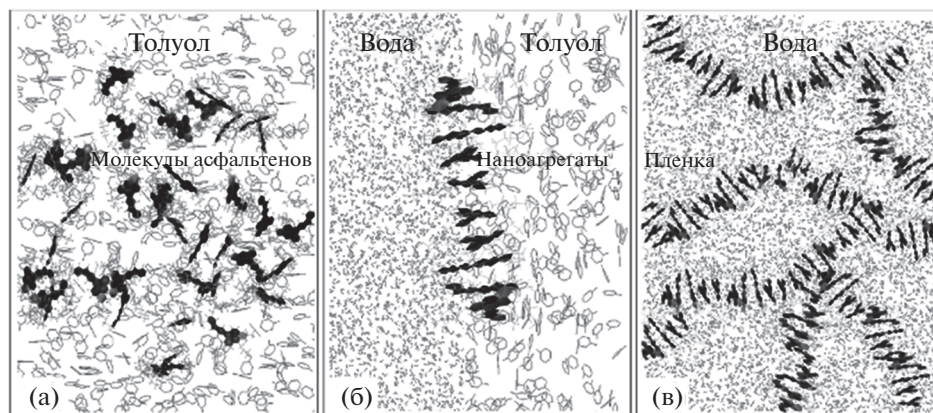


Рис. 18. Молекулы асфальтенов в толуоле (а), на границе толуола и воды (б) и в воде (в). Рисунок взят из работы [51]. Использовано (адаптировано) с разрешения от [51]. Copyright 2015 American Chemical Society.

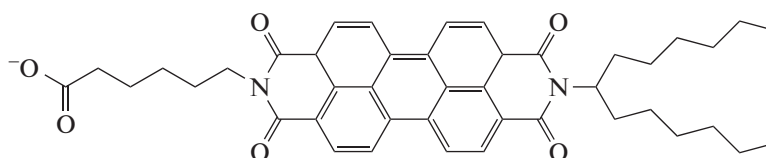


Рис. 19. Химическая структура молекулы асфальтена, рассмотренная в работе [53]. Использовано (адаптировано) с разрешения от [51]. Copyright 2015 American Chemical Society.

областей молекул АСФ на структурные свойства систем при температурах, близких к температуре стеклования. Как известно, скорость охлаждения в МД моделировании на много порядков превышает экспериментальную, что приводит к существенному завышению температуры стеклования в моделировании [60, 61, 90]. Экспериментальные значения температуры стеклования АСФ, полученных из турецкого нефтяного сырья, составляют 200–220°C [91], для АСФ, полученных из нефти марки Мауа, температура стеклования составляет 120–130°C [92]. В зависимости от типа АСФ в работе [54] была получена температура стеклования от 60 до 180°C, что с учетом завышенной скорости охлаждения не вполне соответствует приведенным экспериментальным данным. Показано, что алифатические цепи в значительной степени влияют на изменение объема в области перехода в стеклообразное состояние и накладывают ограничения на разрешенные для системы взаимные ориентации молекул. Переход в стеклообразное состояние сопровождался разрушением укладки молекул АСФ, обусловленной π – π -взаимодействиями.

В работе [55] была изучена агрегация полиароматических соединений, в том числе АСФ. Моделирование проводилось в пакете GROMACS 5.1.2, в силовом поле GROMOS53A6 при температуре 298 К, длительность моделирования для каждой системы составила 30 нс. Показано, что в

основном агрегация рассмотренных АСФ обусловлена π – π -взаимодействиями между ароматическими частями молекул, тогда как алифатические пришивки мешают агрегации.

В работе [56] была исследована адсорбция синтетического полиароматического соединения, представленного на рис. 20, на поверхности кремнезема в толуоле и гептане. Результаты показали, что изученные молекулы АСФ склонны быстро адсорбироваться на поверхности кремнезема в гептане и образовывать протяженные агрегаты, тогда как в толуоле они формируют агрегаты, которые остаются в основном в жидкой фазе и не адсорбируются на поверхности.

В работе [57] было изучено взаимодействие АСФ с полимерами, содержащими как ароматические, так и сильно полярные группы, которые, согласно приведенным экспериментальным данным, могут препятствовать осаждению АСФ [93–95]. Использовалось силовое поле OPLS-AA, моделирование методом МД проводилось в пакете GROMACS 5.1.1 при температуре 300 К. Длительность моделирования составила 200 нс. В работе были рассмотрены молекулы АСФ, различающихся наличием О-, ОН-, N- и NH-групп в составе ароматического ядра. Также варьировался тип полимерных молекул. Были рассмотрены три модельных полимера: два полимера на основе сукцинимиды и один полимер на основе малеинового ангидрида. Основной вывод работы состоит

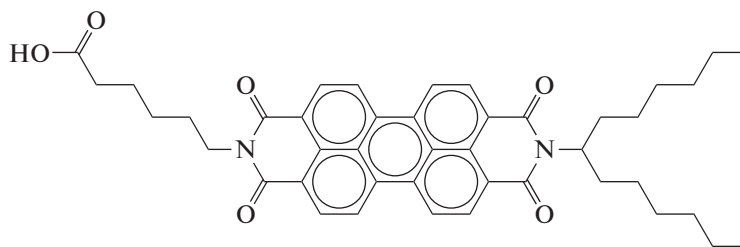


Рис. 20. Химическая структура асфальтена, изученного в работе [56]. Использовано (адаптировано) с разрешения от [56]. Copyright 2017 American Chemical Society.

в том, что высокие энергии взаимодействия АСФ и полимеров, а также слишком большое количество внутримолекулярных водородных связей в полимерах могут препятствовать взаимодействию полимер–АСФ.

В работе [58] было изучено взаимодействие между различными соединениями, встречающимися в асфальтах, в том числе АСФ. Было использовано силовое поле COMPASS, имплементированное в пакете Materials Studio (Accelrys). Моделирование проводили при 298 К, длительность моделирования составила 0,5 нс. Показано, что полярные ароматические молекулы не только формируют структурный скелет системы из агрегатов АСФ, но также выступают в роли стабилизаторов, которые могут усиливать взаимодействия между АСФ и другими молекулами.

Таким образом, рассмотрение работ, посвященных изучению АСФ с помощью компьютерного моделирования методом атомистической МД, позволяет сделать следующие выводы. Атомистическая МД – актуальный и эффективный подход к исследованию АСФ, благодаря использованию которого можно получить много важных данных об их агрегационном поведении. Атомистическая МД успешно применяется для изучения систем, включающих АСФ, и позволяет воспроизводить свойства, которые согласуются с экспериментальными данными. При этом основной задачей рассмотренных работ являлось изучение агрегации АСФ в различных условиях: в расплаве, в воде, в неполярном растворителе и на границе раздела фаз, а также изучение структурных свойств АСФ при взаимодействии с другими молекулами, в том числе АСФ. Времена моделирования систем, включающих АСФ, с использованием атомистических моделей постоянно растут, но пока редко превышают 100 нс, а именно такие времена необходимы для получения релевантных данных, поскольку время моделирования должно существенно превышать времена смещения асфальтенов на расстояния, сравнимые с собственными размерами. Следовательно, можно полагать, что перестройки в агрегатах АСФ и в системах полимер–АСФ могут требовать проведения моделирования на больших времен-

ных масштабах. Поэтому весьма перспективным и соответствующим передовому уровню является проведение моделирования с использованием атомистических моделей на временах порядка сотен наносекунд или даже нескольких микросекунд. Наконец, не существует единого мнения о методологии атомистического моделирования АСФ. В работах, в которых время моделирования составляло десятки и сотни наносекунд, для проведения расчетов в основном использовались высокопроизводительные программные пакеты, такие как GROMACS и LAMMPS. При этом, для описания взаимодействий использовались стандартные параметры, предустановленные в таких типах силовых полей, как GROMOS и OPLS, а также параметры силовых полей семейства GAFF, для которых проводится дополнительная параметризация, связанная с квантово-химическим расчетом парциальных зарядов. Некоторые полученные результаты (например, температура стеклования или агрегационное поведение в толуоле) не всегда хорошо согласуются с экспериментальными данными, что говорит о необходимости аккуратного подхода как к выбору силового поля, так и определению минимально необходимого времени моделирования.

МЕЗОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ И КРУПНОЗЕРНИСТЫЕ МОДЕЛИ

Существенный интерес с точки зрения результатов теоретического анализа, в том числе, выполненного с помощью компьютерного моделирования, представляет получение термодинамического уравнения состояния (УС), которое связывает между собой термодинамические параметры исследуемой системы (температуру, давление и объем) и получение фазовой диаграммы (ФД), которая показывает области устойчивости различных термодинамических фаз в системе в зависимости от значений двух термодинамических параметров (например, температуры и давления), выбранных в качестве независимых внешних параметров. Для систем, в состав которых входят АСФ, один из наиболее важных вопросов – будут ли агре-

гировать молекулы АСФ в выбранном растворителе при данной температуре и давлении, в том числе, в условиях сильных пространственных ограничений, например в порах малых размеров.

Хорошо известны уравнения состояния реальных жидкостей и газов, которые включены в классические учебники и справочные пособия по термодинамике [96–102]. По сути своей они являются модификациями уравнения Ван-дер-Ваальса для реальных газов для случая молекул, более сложных, чем простая сферическая частица, и включают дополнительные слагаемые, имеющие численные параметры, которые чаще всего (в частности, для инженерных задач) подбираются на основе сравнения с экспериментальными данными. Термодинамическое уравнение Пенга–Робинсона [100, 101], например, позволяет получить достоверные результаты для коротких углеводородных цепей и их смесей и часто используется для расчетов фазового равновесия в нефтегазовой промышленности [102], так как позволяет построить фазовые диаграммы, то есть получить ответ на вопрос, какая фаза будет устойчива при данных внешних условиях (в частности, будет ли выбранная углеводородная жидкость в растворенном состоянии или выпадет в осадок в данном конкретном растворителе при данных температуре и давлении). Однако, молекулы АСФ обладают слишком сложной химической структурой для того, чтобы можно было построить из простых термодинамических соотношений фазовую диаграмму, которая надежно предсказывала бы фазовое состояние в широком диапазоне параметров внешних условий. По той же самой причине для АСФ плохо работают полуэмпирические методы, в частности, метод инкрементов А.А. Аскадского [103, 104].

Известны два подхода для построения моделей систем, содержащих сложные молекулы. Первый из них состоит в том, чтобы (полу)эмпирическим путем получить уравнение состояния, опираясь на известные уравнения состояния и известные особенности систем на основе асфальтенов, и вычислить коэффициенты для различных слагаемых в этом уравнении, используя атомистические модели асфальтенов. Второй подход состоит в получении уравнений состояния с помощью подходов многомасштабного компьютерного моделирования систем частиц, в которых детали химического строения молекул включены в силовое поле взаимодействий между крупнозернистыми частицами.

Первый подход является намного более быстрым с точки зрения времени моделирования и менее ресурсоемким с точки зрения необходимых вычислительных ресурсов [2, 8, 105–107]. В работе [107] был введен новый метод изучения АСФ с использованием уравнения состояния PC-SAFT (EOS), а также разработана модель влияния не-

ионных диспергаторов на термодинамическое поведение АСФ, в частности, на количество и начало осаждения АСФ при различных значениях давления, температуры и при различном составе рассматриваемой системы. Параметры ассоциации для молекул АСФ были определены путем приравнивания энергии Гиббса для ассоциации, рассчитанной с помощью нового уравнения состояния PC-SAFT, к той, которая получена из МД-моделирования. Была установлена взаимосвязь параметра энергии ассоциации АСФ с молярной массой их ароматических ядер. Предложенная модель показала, что энергия ассоциации АСФ зависит от температуры и типа растворителя и обратно пропорциональна параметру растворимости среды. Среднее агрегационное число асфальтеновых наноагрегатов рассчитывалось с использованием теории ассоциации Вертгейма. Эта модель была применена для прогнозирования осаждения АСФ для трех различных типов сырой нефти и показала хорошее согласие с экспериментальными данными, известными в литературе. Кроме того, с помощью данной модели удалось предсказать количественные характеристики осаждения АСФ при добавлении неионных диспергаторов.

Таким образом, первый подход может удовлетворительно воспроизводить макроскопические характеристики систем на основе АСФ, хотя обычно не дает существенной информации о микроскопических деталях процессов их агрегации. Кроме того, уравнения состояния справедливы только для систем, находящихся в термодинамическом равновесии. Однако, микроскопические детали таких процессов и их неравновесный характер могут быть весьма важными для направленного поиска параметров систем с нужными свойствами, поэтому использование данного подхода зачастую не является оправданным.

Более перспективным с точки зрения надежности и достоверности представляется второй подход – построение уравнения состояния и фазовых диаграмм на основе компьютерного моделирования систем, состоящих из частиц, которыми могут являться отдельные атомы или группы атомов (так называемые “крупнозернистые” частицы). Такой уровень описания называют мезоскопическим, а соответствующие подходы и модели – мезоскопическими [108–111]. Данный способ позволяет изучать как равновесные, так и неравновесные состояния, включая процессы перехода между ними, на мезоскопическом уровне описания. Применение мезоскопических методов моделирования может существенно ускорить расчет параметров уравнения состояния и облегчить построение фазовых диаграмм.

В моделях с “крупнозернистыми” частицами одно микросостояние системы является ее кон-

фигурацией в данный момент времени, т.е. набор мгновенных значений координат и импульсов для всех частиц в системе. Совокупность всех возможных микросостояний (конфигураций) системы образует ее фазовое пространство. Задача перебора всех микросостояний, решение которой необходимо для получения полной информации о системе, оказывается невыполнимой даже для двумерной модели Изинга на решетке 20×20 спинов (невозможно перебрать все 2^{400} микросостояний такой системы на современном суперкомпьютере за время существования Вселенной), и тем более это невозможно сделать для любой молекулярной системы. Тем не менее, необходимо перебрать как можно больше конфигураций при каждом наборе значений параметров моделей, характеризующих внешние условия (температуру, давление, качество растворителя). Существует два класса методик, позволяющих этого достичь: либо необходимо достаточно равномерно перебирать микросостояния (конфигурации) системы в фазовом пространстве, либо необходимо увеличить скорость движения системы по траектории в фазовом пространстве и увеличить длину траектории. К первому классу методик относится, в частности, использование методов “равномерных гистограмм” Монте-Карло [112], ко второму классу – методики, в которых увеличивают шаг по времени в разностной схеме решения уравнений движения за счет использования “мягких” потенциалов взаимодействия (см. ниже подробное описание метода диссипативной динамики частиц). В методе “равномерных гистограмм” важным является использование алгоритма Ванга–Ландау [113, 114], который успешно применялся в некоторых работах по расчету фазового состояния асфальтенов (см. ниже).

Необходимо отметить, что какую бы из этих методик мы не применяли, уменьшение числа частиц за счет перехода от атомистических моделей к крупнозернистым всегда позволяет увеличить исследуемые в моделировании размеры систем и время наблюдения за системой. Это особенно важно именно для АСФ, где, как отмечалось выше, агрегация может происходить достаточно медленно, а сами возникающие агрегаты могут быть очень большими.

Построение крупнозернистых моделей на основе данных, полученных при использовании атомистических моделей, включает два этапа. На первом этапе делается выбор процедуры разбиения атомистической модели на группы атомов, каждая из которых заменяется на огрубленную частицу (“крупное зерно”, coarse grain) крупнозернистой модели. Чаще всего на одну частицу крупнозернистой модели заменяется одно мономерное звено макромолекулы, но иногда оказывается возможным объединить несколько мономерных звеньев в одну частицу. Однако, если мономерное звено является очень большим (порядка

нескольких десятков атомов), возникает необходимость ввести несколько огрубленных частиц модели вместо одного мономерного звена атомистической модели. С точки зрения количества частиц в модели все равно происходит выигрыш (например, 30 атомов заменяются на 3 огрубленные частицы). Такие варианты замены используются и для молекул АСФ. При разбиении реальной молекулы на “крупные зерна” важно избегать большой диспропорции между размерами отдельных частиц (см. [115]).

Обычно, мезоскопические модели являются частью так называемого многомасштабного подхода, объединяющего моделирование с разной степенью детализации для одной и той же исследуемой системы. Многомасштабный подход к моделированию АСФ был успешно применен в работе [116]. Так, были определены молекулярные структуры АСФ, содержащиеся в образцах сырой нефти, а их поведение в растворе изучено на атомистическом уровне путем комбинирования квантово-механических расчетов и моделирования на основе атомистических силовых полей. Авторы ввели понятие “средней” молекулы АСФ, т.е. молекулы, химическая структура которой отражает наиболее общие особенности образцов АСФ. Определение “средней” молекулы для каждого образца АСФ проводилось путем моделирования вероятных молекулярных структур с использованием методов теории функционала плотности и сравнения с имеющимися экспериментальными данными. Затем две выбранные модели были использованы при моделировании агрегации АСФ в четырех различных растворителях, после чего с помощью классической молекулярной динамики в периодических граничных условиях было исследовано спонтанное образование супрамолекулярных кластеров в концентрированных растворах асфальтенов. Параметр растворимости Гильдебранда был рассчитан для всего набора структур АСФ, как практический пример получения важных физико-химических свойств из молекулярного моделирования.

Крупнозернистые модели АСФ были разработаны также в работах [117–119].

Определение данных равновесия пар–жидкость является ключевым параметром для расчета условий стабильности или осаждения АСФ. В работе [117] с использованием атомистического моделирования методом молекулярной динамики, было параметризовано крупнозернистое силовое поле для ряда соединений алкилдипирена, которые часто используются в качестве модельных соединений для АСФ и предсказывают их термодинамические свойства. Авторы объединили подход Ванга–Ландау [113] с гибридным моделированием методом Монте-Карло в изотермо-изобарическом ансамбле для всестороннего анализа конфигураций

исследуемых систем в широком диапазоне плотностей. Это позволило получить условия сосуществования и установить влияние наличия алкильной цепи на термодинамические свойства АСФ. В частности, была обнаружена квазилинейная зависимость между температурой кипения этих соединений и длиной алкильной цепи.

Молекулы АСФ, состоящие из различных гидрированных полиароматических ядер и боковых алкильных цепей разного размера, привитых с различной плотностью, были промоделированы в смеси растворителей гептана и тетралина с использованием крупнозернистых силовых полей [118]. В ходе моделирования молекулы АСФ агрегировали из-за притяжения между их полиароматическими ядрами, но размеры и формы агрегатов были различными. Средний размер агрегата уменьшался с увеличением гидрированного полициклического ядра, длины боковой цепи и концентрации тетралина, что согласуется с экспериментальными результатами, полученными в процессе гидрокрекинга [120]. Показано, что количество боковых цепей также влияет на размер агрегата, но только в присутствии тетралина. В частности, эффект добавления тетралина оказывается более значительным для молекул АСФ с большим количеством боковых цепей, потому что боковые цепи стерически блокируют межмолекулярные взаимодействия между полиароматическими ядрами, что облегчает связывание ароматического кольца тетралина с полиароматическим ядром АСФ. Такое влияние боковых цепей приводит к возникновению агрегатов различной формы, в которых наблюдается параллельная укладка (лицом к лицу) ароматических ядер со многими боковыми цепями и Т-образная (при которой, как отмечалось выше, сближаются край и плоская поверхность двух асфальтенов) или офсетная параллельная укладка для тех АСФ, у которых меньше боковых цепей. Эти результаты [118] согласуются с экспериментальными данными о влиянии тетралина на растворимость АСФ и указывают на то, что влияние тетралина на агрегацию АСФ зависит от количества боковых алкильных цепей.

В работе [119] выполнено крупнозернистое МД-моделирование молекул АСФ с целью установления фазовой диаграммы, отображающей существование самоорганизованных структур в зависимости от значений температуры, давления и соотношения *n*-гептана и толуола в смешанном растворителе, что позволяет оценивать возможность контроля агрегации АСФ путем регулирования условий обработки. Затем данные моделирования были объединены с методами сравнения (сопоставления) графов и алгоритмами нелинейного уменьшения размерности многообразия для определения низкоразмерных поверхностей свободной энергии, управляющих самосборкой

АСФ. Оказалось, что увеличение давления слабо влияет на ландшафт свободной энергии и приводит к дестабилизации только крупнейших агрегатов. Повышение температуры и доли толуола в растворителе стабилизирует небольшие размеры кластеров и межмолекулярные взаимодействия. Хотя лежащие в основе самосборки молекулярные механизмы отличаются, сходное влияние указанных факторов на ландшафт свободной энергии позволяет предположить, что увеличение концентрации толуола действует на самосборку АСФ также, как повышение температуры.

Моделирование систем на основе АСФ методом диссипативной динамики частиц (ДДЧ, DPD) проводилось в работах [121–127].

ДДЧ (DPD) позволяет существенно увеличить временные и пространственные масштабы, достижимые в компьютерном эксперименте [126, 127], и зарекомендовал себя как весьма эффективный мезоскопический метод для моделирования концентрированных полимерных растворов и расплавов, имеющих большую вязкость и медленно релаксирующих к термодинамическому равновесию [128]. Метод основан на численном решении уравнений Ньютона для системы молекул, состоящих из эффективных частиц, каждая из которых представляет собой группу малых молекул или фрагмент макромолекулы, т.е. есть частицы представляют собой довольно “крупные зерна” в сравнении с мезоскопическими моделями, используемыми в методе МД. Особенностью метода ДДЧ является использование “мягких” эффективных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, что позволяет выбрать достаточно большой шаг по времени в разностной схеме решения уравнений движения Ньютона [126–130]. Термостат ДДЧ описывает канонический (NVT) ансамбль, обеспечивая сохранение импульса и момента импульса в системе, что позволяет качественно воспроизводить гидродинамические свойства дискретного растворителя (в отличие, например, от метода броуновской динамики [131–133], в котором внешний растворитель заменяется на однородную среду, что приводит к неоднородному распределению импульса частиц по величине и направлению). Метод ДДЧ позволяет проводить моделирование на существенно больших, по сравнению с МД, пространственных (порядка 0.1 мкм) и временных (порядка 0.001 с) масштабах и позволяет получить более полную картину процессов самоорганизации в молекулярных системах за счет больших временных траекторий. Поэтому метод ДДЧ является многообещающим для изучения систем на основе АСФ.

Этот метод был использован в работе [121] для исследования влияния DBSA (додецилбензолсульфокислоты) и линейной амфифильной молекулы на агрегацию АСФ. Результаты моделирования по-

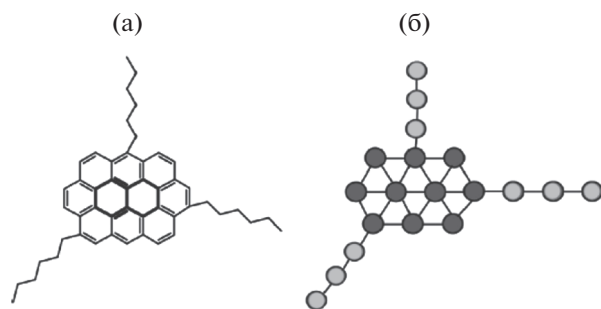


Рис. 21. Атомистическая (а) и крупнозернистая (б) модели молекулы асфальтена. Огрубленные частицы различных типов отображены градациями серого. Рисунок взят из работы [122]. Использовано (адаптировано) с разрешения от [122]. Copyright 2015 American Chemical Society.

казали, что без ингибитора агрегация АСФ с ограничением диффузии может быть инициирована кинетическим/диффузионным процессом захвата между группами полярных боковых цепей, а не взаимодействием между полиароматическими ядрами. Наиболее вероятная причина этого состоит в том, что боковые цепи имеют более высокую диффузионную подвижность, чем более массивные ароматические структуры. Группы кислотной “головки” DBSA прилипали к полярным группам боковой цепи АСФ (основные функциональные группы), что приводило к снижению подвижности комплексов боковой цепи и DBSA, тем самым подавляя инициирование агрегации АСФ. Более подвижный амфифильный ингибитор без ароматического кольца дает более высокую скорость агрегации АСФ. Адсорбция АСФ на твердой поверхности была подавлена с помощью DBSA из-за адсорбированного монослоя DBSA, который занимал значительную часть площади поверхности.

В работе [122] с помощью крупнозернистого моделирования методом ДДЧ исследовалась предпочтительная ориентация АСФ на границе раздела нефть–вода. Модель молекулы АСФ включала центральное полициклическое ароматическое углеводородное ядро и периферические алканы (рис. 21).

В работе [122] подробно обсуждается как сама процедура разбиения молекул на “крупные зерна”, так и влияние использования различных параметров растворимости при построении потенциала взаимодействия между частицами крупнозернистой модели. Была изучена ориентация молекул АСФ с периферийными кислородными остатками на границе раздела нефть–вода. Для опитаски нефти в исследуемых системах авторы использовали молекулы толуола. Подобный подход применялся и в работах [123, 124]. В качестве исходных конфигураций были использованы три

различные ориентации модели АСФ: горизонтальная — по отношению к границе раздела толуол–вода, перпендикулярная границе раздела толуол–вода, и наклоненная на 45° относительно поверхности толуол–вода. Подробная методическая часть делает работу [122] полезным источником информации для построения и верификации крупнозернистых моделей при исследовании различных систем, содержащих АСФ. Было установлено, что во всех случаях молекулы АСФ находятся на границе раздела толуол–вода в такой предпочтительной ориентации, в которой ароматическая область лежит в плоскости границы раздела толуол–вода, а алифатические цепи перпендикулярны границе раздела и находятся в области толуола. Такая молекулярная ориентация сохраняется и при увеличении концентрации молекул АСФ на границе раздела. Из-за стерических препятствий некоторые АСФ вытесняются в объем толуола, но некоторые остаются на границе между толуолом и водой. Обнаружено, что основной вклад во взаимодействие АСФ между собой в объеме толуола вносят π – π -взаимодействия между ароматическими ядрами. Для случая наноагрегата, где ароматический центр окружен алкильными цепями, наблюдается, что агрегат выходит в объем толуола; таким образом, эти наноагрегаты не высаживаются на поверхности раздела толуол–вода. В случае крупнозернистой модели АСФ с периферийными кислородными группами обнаружено, что кислородсодержащие части ориентируются в плоскости на границе раздела толуол–вода, а полициклическое ароматическое углеводородное ядро ориентируется вне плоскости и находится в области толуола. Полученные результаты моделирования согласуются с обширными экспериментальными данными. На примере данной работы видно, что комбинация крупнозернистой модели и метода ДДЧ (при условии сохранения основных структурных характеристик АСФ в их крупнозернистой модели) представляет собой мощный инструмент для изучения эмульсий нефть–вода, содержащих АСФ.

Исследование эмульсий с поверхностно-активными компонентами на границе нефть–вода имеют фундаментальную и практическую важность во многих областях. В работе [123] были исследованы межфазные пленки АСФ и смесей АСФ/полиакриламид (ПАМ) на границе раздела толуол–вода. С помощью сравнения данных моделирования методом ДДЧ с экспериментальными данными выполнен детальный анализ молекулярных взаимодействий в АСФ и в смесях АСФ/ПАМ на границе толуол–вода. Показано, что жесткая механическая пленка АСФ получается из-за жесткой структуры полициклических ароматических углеводородных ядер и π – π -взаимодействий между ними. При более высокой концентрации АСФ их наноагрегаты, действуя

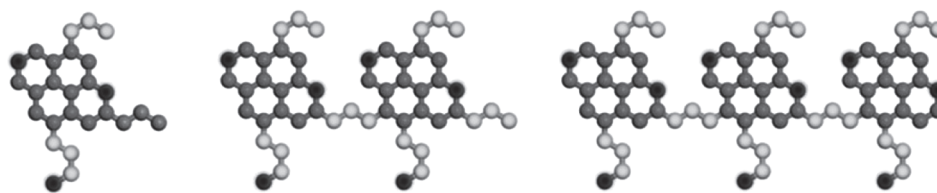


Рис. 22. Модельные молекулы асфальтенов с различной химической структурой, исследованные в работе [124]. Опубликовано The Royal Society of Chemistry. Огрубленные частицы различных типов отображены градациями серого.

как стабильный слой на поверхности раздела толуол–вода, затрудняют слияние капель. Кроме того, была обнаружена поэтапно собранная пленка АСФ/ПАМ, образованная на границе раздела толуол–вода, причем внутренний слой состоит из ПАМ с сетевой структурой, а внешний слой – из жестких АСФ. В то время как жесткость и стабильность этой пленки объясняются вязкоупругостью и реологией ПАМ и “синергетическим эффектом”, связанным со взаимодействиями между АСФ и ПАМ, присутствие ПАМ значительно повышает стабильность эмульсий вода–в–масле. Был сделан вывод, что ПАМ с более высокими концентрациями и молекулярными массами может генерировать более упорядоченную структуру сетки, что приводит к созданию более стабильной пленки АСФ/ПАМ на границе толуол–вода.

Известно, что молекулы АСФ играют значительную роль в стабилизации эмульсий воды в сырой нефти или в разбавленных растворах битума. В работе [124] использовался метод ДДЧ для исследования агрегационного и ориентационного поведения молекул АСФ на границе эмульсий толуол–вода на мезоскопических масштабах. В этой работе были использованы три вида модельных молекул АСФ с различной химической структурой (рис. 22).

Было обнаружено [124], что первоначально неупорядоченные АСФ быстро самоорганизуются в упорядоченные наноагрегаты, состоящие из нескольких молекул, в которых ароматические кольца переориентированы с образованием наноагрегатных структур. Что еще более важно, структура получаемых наноагрегатов указывает на то, что большинство входящих в него полициклических ароматических плоскостей АСФ с “островной” архитектурой предпочитают быть ориентированы перпендикулярно поверхности раздела толуол–вода. Однако большинство полициклических ароматических плоскостей АСФ с архитектурой “архипелаг”, ориентированы параллельно поверхности раздела. Наноагрегаты АСФ, ориентированные как перпендикулярно, так и параллельно, образуют устойчивую защитную пленку, “обертывающую” капли воды, которая препятствует коалесценции таких капель. Возрастающее число алифатических цепей АСФ

препятствует π – π -взаимодействиям между полициклическими ароматическими углеводородными ядрами, поэтому АСФ предпочитают ориентироваться параллельно друг другу на поверхности раздела толуол–вода. Результаты работы [124] вносят существенный вклад в фундаментальное понимание механизмов самосборки АСФ на поверхности раздела толуол–вода и стабилизации поведения эмульсий “вода–в–масле” с помощью АСФ.

В работе [125] конденсированные ароматические кольца рассматривались как твердые тела, и модифицированный метод ДДЧ был использован для изучения систем, содержащих АСФ. Были определены коэффициенты диффузии АСФ, значения которых оказались близки к определенным экспериментально. Была исследована агрегационная устойчивость АСФ в гептане и показано, что результаты моделирования согласуются с результатами, полученными с помощью модели Йена–Муллинса [79]. Мономеры, наноагрегаты и кластеры наблюдались в моделировании при разных концентрациях.

Обзор теоретических методов, посвященных применению крупнозернистых моделей, позволяет сформулировать плюсы и минусы мезоскопических методов в приложении к задачам по изучению АСФ. Основной плюс этих методов – выигрыш в скорости эволюции (движения) системы по траектории в фазовом пространстве, что позволяет увеличить пространственные и временные масштабы, доступные для изучения систем, состоящих из АСФ, и существенно сокращает время моделирования для достижения равновесия из начального состояния. Основной минус таких методов состоит в том, что в крупнозернистых моделях могут не учитываться важные детали химического строения молекул АСФ, которые являются наиболее критическими и обуславливают физические свойства той или иной конкретной системы; потеря таких “ключевых” особенностей химического строения АСФ при переходе к более грубым моделям может привести к неправильному описанию свойств исследуемых систем.

ВЫВОДЫ

В известных работах по моделированию систем на основе АСФ успешно используют методы квантово-химического, атомистического и мезоскопического моделирования. Значительная часть работ посвящена моделированию АСФ в низкомолекулярных средах и выявлению основных структурных характеристик исследуемых молекул, тогда как число работ, посвященных моделированию асфальтенов в смеси с полимерами сравнительно невелико. Однако, работы по моделированию АСФ в низкомолекулярных средах заложили значительную методологическую основу для перехода к моделированию полимерных нанокомпозитов, наполненных АСФ, что является важным и перспективным направлением.

Кроме того, большинство работ, посвященных исследованию систем на основе АСФ, выполнены с использованием только одного из рассмотренных методов моделирования. Однако наилучший результат достигается при использовании алгоритмов многомасштабного моделирования, когда результаты, полученные на одном уровне моделирования, передаются на более высокий уровень; например, расчет парциальных зарядов атомов, выполненный квантово-химическими методами, используется в атомистическом моделировании методом молекулярной динамики, на основе данных которого разрабатываются крупнозернистые модели. Кроме того, сравнение данных атомистического и крупнозернистого моделирования позволяет верифицировать и интерпретировать результаты, полученные в крупнозернистом моделировании на больших, чем в атомистическом моделировании, временных и пространственных масштабах. Используя процедуру обратного отображения на атомистические модели можно восстановить детальное описание системы и уравновесить локальные степени свободы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.613.21.0069, уникальный идентификатор проекта RFMEFI61317X0069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schuler B., Meyer G., Peña D., Mullins O.C., Gross L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 31. P. 9870.
- Mullins O.C. // *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2011. V. 4. P. 393.
- Melendez L.V., Lache A., Orrego-Ruiz J.A., Pachon Z., Mejía-Ospino E. // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2012. V. 90–91. P. 56.
- Ilyin S.O., Arinina M.P., Polyakova M.Y., Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. // *Fuel.* 2016. V. 186. P. 157.
- Fávero C.V.B., Maqbool T., Hoepfner M., Haji-Akbari N., Fogler H.S. // *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2017. V. 244. P. 267.
- Rogel E., Ovalles C., Moir M. // *Energy&Fuels.* 2010. V. 24. № 8. P. 4369.
- Rakotondradany F., Fenniri H., Rahimi P., Gawrys K.L., Kilpatrick P.K., Gray M.R. // *Energy & Fuels.* 2006. V. 20. № 6. P. 2439.
- Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A., Barré L., Andrews A., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkiewicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R., Edwards J., Zare R. // *Energy&Fuels.* 2012. V. 26. № 7. P. 3986.
- Kumar S.K., Krishnamoorti R. // *Annu. Rev. Chem. Biomol.* 2010. V. 1. P. 37.
- Gonzalez L., Lafleur P., Lozano T., Morales A.B., Garcia R., Angeles M., Sanchez S. // *Polym. Composite.* 2014. V. 35. № 1. P. 1.
- Allison P.G., Moser R.D., Chandler M.Q., Caminero-Rodriguez J.A., Torres-Cancel K., Rivera O.G., Gore E.R. // *J. Nanomater.* 2015. V. 16. № 1. P. 135.
- Bhattacharya M. // *Materials.* 2016. V. 9. № 4. P. 262.
- Zou H., Wu S., Shen J. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. № 9. P. 3893.
- Winey K.I., Vaia R.A. // *MRS Bulletin.* 2007. V. 32. № 4. P. 314.
- Sigma-Aldrich // URL: <http://www.sigmaaldrich.com>.
- Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. // *Science.* 2002. V. 297. № 5582. P. 787.
- Falkovich S.G., Nazarychev V.M., Larin S.V., Kenny J.M., Lyulin S.V. // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. № 12. P. 6771.
- Falkovich S.G., Larin S.V., Lyulin A.V., Yudin V.E., Kenny J.M., Lyulin S.V. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 89. P. 48606.
- Siddiqui M.N. // *Macromol. Symp.* 2015. V. 354. № 1. P. 184.
- Siddiqui M.N. // *Polym. Composite.* 2015. V. 38. № 9. P. 1957.
- Wu H., Thakur V.K., Kessler M.R. // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. № 5. P. 2394.
- Wu H., Kessler M.R. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 31. P. 24264.
- Headen T.F., Boek E.S., Skipper N.T. // *Energy & Fuels.* 2009. V. 23. № 3. P. 1220.
- Alvarez-Ramírez F., Ruiz-Morales Y. // *Energy & Fuels.* 2013. V. 27. № 4. P. 1791.
- Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry.* UK: John Wiley & Sons, 2013.
- Young D. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems.* NY: John Wiley & Sons, 2004.
- Fock V. // *Zeitschrift für Physik.* 1930. V. 61. № 1–2. P. 126.
- Hohenberg P., Kohn W. // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. № 3B. P. 864.
- Li D.D., Greenfield M.L. // *Energy&Fuels.* 2011. V. 25. № 8. P. 3698.
- Wang H., Xu H., Jia W., Liu J., Ren S. // *Energy&Fuels.* 2017. V. 31. № 3. P. 2488.
- Hernández-Bravo R., Miranda A.D., Martínez-Mora O., Domínguez Z., Martínez-Magadán J.M., García-

- Chávez R., Domínguez-Esquivel J.M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 17. P. 5107.
32. *Jena N.K., Lyne A.L., Arul Murugan N., Ågren H., Birgisson B.* // *Mater. Struct.* 2017. V. 50. № 1. P. 99.
33. *Torres A., Amaya Suárez J., Remesal E.R., Márquez A.M., Fernández Sanz J., Rincón Cañibano C.* // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. № 2. P. 618.
34. *Rogel E.* // *Colloid. Surface. A.* 1995. V. 104. № 1. P. 85.
35. *Klamt A., Schuurmann G.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1993. V. 2. № 5. P. 799.
36. *Klamt A.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 7. P. 2224.
37. *Nazarychev V.M., Larin S.V., Yakimansky A.V., Lukashcheva N.V., Gurtovenko A.A., Gofman I.V., Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Kenny J.M., Lyulin S.V.* // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2012. V. 50. № 13. P. 1757.
38. *Lukashcheva N.V., Tolmachev D.A., Nazarychev V.M., Kenny J.M., Lyulin S.V.* // *Soft Matter.* 2017. V. 13. № 2. P. 474.
39. *Borzdu N.I., Larin S.V., Falkovich S.G., Nazarychev V.M., Volgin I.V., Yakimansky A.V., Lyulin A.V., Negi V., Bobbert P.A., Lyulin S.V.* // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2016. V. 54. № 23. P. 2448.
40. *Murgich J.* // *Petrol. Sci. Technol.* 2002. V. 20. № 9–10. P. 983.
41. *Leach A.R.* *Molecular Modelling.* UK: Pearson, 2001.
42. *Lemarchand C.A., Greenfield M.L., Hansen J.S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 120. № 24. P. 5470.
43. *Sedghi M., Goual L., Welch W., Kubelka J.* // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. № 18. P. 5765.
44. *Yang F., Tchoukov P., Dettman H., Teklebrhan R.B., Liu L., Dabros T., Czarnecki J., Masliyah J., Xu Z.* // *Energy&Fuels.* 2015. V. 29. № 8. P. 4783.
45. *Kuznicki T., Masliyah J.H., Bhattacharjee S.* // *Energy&Fuels.* 2009. V. 23. № 10. P. 5027.
46. *Teklebrhan R.B., Ge L., Bhattacharjee S., Xu Z., Sjöblom J.* // *J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 118. № 4. P. 1040.
47. *Teklebrhan R.B., Ge L., Bhattacharjee S., Xu Z., Sjöblom J.* // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. № 20. P. 5907.
48. *Headen T.F., Boek E.S., Jackson G., Totton T.S., Muller E.A.* // *Energy&Fuels.* 2017. V. 31. № 2. P. 1108.
49. *Ungerer P., Rigby D., Leblanc B., Yiannourakou M.* // *Mol. Simul.* 2014. V. 40. № 1–3. P. 115.
50. *Li D.D., Greenfield M.L.* // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. № 3. P. 034507.
51. *Liu J., Zhao Y., Ren S.* // *Energy&Fuels.* 2015. V. 29. № 2. P. 1233.
52. *Zhu X., Chen D., Wu G.* // *Chemosphere.* 2015. V. 138. P. 412.
53. *Lv G., Fengfeng G., Gao F., Liu G., Yuan S.* // *Colloid. Surface. A.* 2017. V. 515. P. 34.
54. *Venkataraman P., Zygourakis K., Chapman W.G., Wellington S.L., Shammai M.* // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31. № 2. P. 1182.
55. *Liu L., Zhang R., Wang X., Simon S., Sjöblom J., Xu Z., Jiang B.* // *Energy&Fuels.* 2017. V. 31. № 4. P. 3465.
56. *Xiong Y., Cao T., Chen Q., Li Z., Yang Y., Xu S., Yuan S., Sjöblom J., Xu Z.* // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 9. P. 5020.
57. *Lowry E., Sedghi M., Goual L.* // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 230. P. 589.
58. *Dong Z., Liu Z., Wang P., Gong X.* // *Fuel.* 2017. V. 189. P. 155.
59. *Hansen J.S., Lemarchand C.A., Nielsen E., Dyre J.C., Schroder T.B.* // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. № 9. P. 094508.
60. *Lyulin S.V., Gurtovenko A.A., Larin S.V., Nazarychev V.M., Lyulin A.V.* // *Macromolecules.* 2013. V. 46. № 15. P. 6357.
61. *Lyulin S.V., Larin S.V., Gurtovenko A.A., Nazarychev V.M., Falkovich S.G., Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Gofman I.V., Lyulin A.V.* // *Soft Matter.* 2014. V. 10. № 8. P. 1224.
62. *Larin S.V., Glova A.D., Serebryakov E.B., Nazarychev V.M., Kenny J.M., Lyulin S.V.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 64. P. 51621.
63. *Rodríguez J., Sanchez-Marin J., Torrens F., Ruette F.* // *J. Mol. Struct.* 1992. V. 254. P. 429.
64. *Murgich J., Abanero J.A., Strausz O.P.* // *Energy&Fuels.* 1999. V. 13. № 8. P. 278.
65. *Murgich J.* // *Mol. Simul.* V. 29. № 6–7. P. 451.
66. *Polymer, Biosym Technologies, Inc., San Diego, USA, 1994.*
67. *Martin M.G.* Monte Carlo for Complex Chemical Systems (MCCCS) Towhee; <http://towhee.sourceforge.net>.
68. *Bailey N.P., Ingebrigtsen T.S., Hansen J.S., Veldhorst A.A., Böhling L., Lemarchand C.A., Olsen A.E., Bacher A.K., Costigliola L., Pedersen U.R., Larsen H., Dyre J.C., Schroder T.B.* // *SciPost Phys.* 2017. V. 3. P. 038.
69. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 45. P. 11225.
70. *Jorgensen W.L., Laird E.R., Nguyen T.B., Tirado-Rive J.* // *J. Comp. Chem.* 1993. V. 14. № 2. P. 206.
71. *Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E.* // *J. Chem.Theor. Comp.* 2008. V. 4. № 3. P. 435.
72. *Hunter C.A., Lawson K.R., Perkins J., Urch C.J.* // *J. Chem. Soc.* 2001. V. 0. P. 651.
73. *Hunter C.A., Sanders J.K.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 14. P. 5525.
74. *Berendsen H., van der Spoel D., van Drunen R.* // *Comp. Phys. Comm.* 1995. V. 91. № 1–3. P. 43.
75. *Lindahl E., Hess B., van der Spoel D.* // *J. Mol. Model.* 2001. V. 7. № 8. P. 306.
76. *Oostenbrink C., Villa A., Mark A., van Gunsteren W.* // *J. Comp. Chem.* 2004. V. 25. № 13. P. 1656.
77. *Boek E.S., Padding J.T., Headen T.* // *Faraday Discuss.* 2010. V. 144. P. 271.
78. *Gawrys K.L., Blankenship G.A., Kilpatrick P.K.* // *Langmuir.* 2006. V. 22. № 10. P. 4487.
79. *Mullins O.C.* // *Energy&Fuels.* 2010. V. 24. № 4. P. 2179.
80. *Rogel E.* // *Energy & Fuels.* 2000. V. 14. № 3. P. 566.
81. *Nazarychev V.M., Larin S.V., Lyulin A.V., Dingemans T., Kenny J.M., Lyulin S.V.* // *Polymers.* 2017. V. 9. № 10. P. 548.
82. *Diallo M.S., Strachan A., Faulon J.-L., Goddard III W.A.* // *Petrol. Sci. Technol.* 2004. V. 22. № 7–8. P. 877.
83. *Diallo M.S., Cagin T., Faulon J.L., Goddard III W.A.* // *Dev. Petrol. Sci.* 2000. V. 40. P. 103.

84. *Diallo M.S., Simpson A., Gassman P., Faulon J.L., Johnson J.H., Goddard W.A., Hatcher P.G.* // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. № 9. P. 1783.
85. *Faulon J.L.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1994. V. 34. № 5. P. 1204.
86. *Kowalewski J., Vandenbroucke M., Huc A.Y.* // Energy&Fuels. 1996. V. 10. № 1. P. 97.
87. Scienomics SARL, Materials and Processes Simulations (MAPS), version 3.1, 2012.
88. *Frisch M., Trucks G., Schlegel H., Scuseria G., Robb M., Cheeseman J., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.* // Gaussian Soft Ware, Version 09 Revision D01. Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
89. *Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W., Kollman P.A.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 40. P. 10269.
90. *Pan R., Zhao W., Zhou T., Zhang A.* // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2010. V. 48. № 5. P. 595.
91. *Yasar M., Akmaz S., Gurkaynak M.A.* // Fuel. 2007. V. 86. № 12. P. 1737.
92. *Zhang Y., Takanoashi T., Sato S., Saito I., Tanaka R.* // Energy & Fuels. 2004. V. 18. № 1. P. 283.
93. *Ghaffar A.M.A., Kabel K.I., Farag R.K., Maysour N.E., Zahran M.A.H.* // Res. Chem. Intermed. 2013. V. 41. № 1. P. 443.
94. *Kabel K.I., Abdelghaffar A.M., Farag R.K., Maysour N.E., Zahran M.A.H.* // Res. Chem. Intermed. 2014. V. 41. № 1. P. 457.
95. *Castro L.V., Flores E.A., Vazquez F.* // Energy&Fuels. 2011. V. 25. № 2. P. 539544.
96. Колесников И.М. Термодинамика физико-химических процессов. М.: Нефть и газ, 2005.
97. Базаров И.П. Термодинамика. СПб.—М.—Краснодар: Лань, 2010.
98. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 432 с.
99. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 539 с.
100. *Peng D.Y., Robinson D.B.* // Ind. Eng. Chem.: Fund. 1976. V. 15. № 1. P. 59.
101. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982.
102. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
103. Аскадский А.А. Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомный и молекулярный уровни. М.: Научный Мир, 1999. 544 с.
104. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing, 2001.
105. *Al Hammadi A.A., Chapman W.G.* // Energy&Fuels. 2017. V. 31. № 6. P. 6019.
106. *Gonzalez D.L., Ting P.D., Hirasaki G.J., Chapman W.G.* // Energy & Fuels. 2005. V. 19. № 4. P. 1230.
107. *Sedghi M., Goual L.* // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 369. P. 86.
108. *Lyulin S.V., Larin S.V., Nazarychev V.M., Fal'kovich S.G., Kenny J.M.* // Polym. Sci., Ser. C. 2016. V. 58. № 1. P. 2.
109. *Kirchner D., Vrabec J.* Multiscale Molecular Methods in Applied Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
110. *Elliott J.A.* // Int. Mater. Rev. 2011. V. 56. № 4. P. 207.
111. *Suter J.L., Groen D.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 6. P. 966.
112. *Janke W., Paul W.* // Soft Matter. 2016. V. 12. № 3. P. 642.
113. *Wang F., Landau D.P.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 10. P. 2050.
114. *Wang F., Landau D.P.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 056101.
115. *Volgin I.V., Larin S.V., Lyulin A.V., Lyulin S.V.* // Polymer. 2018. V. 145. P. 80.
116. *Frigerio F., Molinari D.* // Comp.Theor. Chem. 2011. V. 975. № 1–3. P. 76.
117. *Desgranges C., Delhommelle J.* // Energy&Fuels. 2017. V. 31. № 10. P. 10699.
118. *Lee H., Lee Y.-K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 21. P. 13931.
119. *Wang J., Gayatri M.A., Ferguson A.L.* // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. № 18. P. 4923.
120. *Kim S.-H., Kim K.-D., Lee H., Lee Y.-K.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 314. P. 1.
121. *Skartlien R., Simon S., Sjöblom J.* // J. Dispers. Sci. Technol. 2017. V. 38. № 3. P. 440.
122. *Ruiz-Morales Y., Mullins O.C.* // Energy & Fuels. 2015. V. 29. № 3. P. 1597.
123. *Dua M., Song X., Zhao S., Fang S., Wang F., Zhong C., Luo Z.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 8. P. 4332.
124. *Chen J., Zhong C., Chen S., Chen B., Fang S., Xiang W.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 61. P. 38193.
125. *Wang S., Xu J., Wen H.* // Comp. Phys. Comm. 2014. V. 185. № 12. P. 3069.
126. *Hoogerbrugge P.J., Koelman J.M.V.A.* // Europhys. Lett. 1992. V. 19. № 3. P. 155.
127. *Koelman J.M.V.A., Hoogerbrugge P.J.* // Europhys. Lett. 1993. V. 21. № 3. P. 363.
128. *Español P., Warren P.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 15. P. 150901.
129. *Groot R.D., Warren P.B.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 11. P. 4423.
130. *Español P., Warren P.* // Europhys. Lett. 1995. V. 30. P. 191.
131. *Lyulin S.V., Evers L.J., van der Schoot P., Darinskii A.A., Lyulin A.V., Michels M.A.J.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 8. P. 3049.
132. *Lyulin S.V., Darinskii A.A., Lyulin A.V., Michels M.A.J.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 12. P. 4676.
133. *Lyulin S.V., Darinskii A.A., Lyulin A.V.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 9. P. 3990.